



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΕΛΟΠΟΝΝΗΣΟΥ**

*Σχολή Ανθρωπιστικών Επιστημών και Πολιτισμικών Σπουδών  
Τμήμα Ιστορίας, Αρχαιολογίας και Διαχείρισης Πολιτισμικών Αγαθών*

**ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ ΚΑΙ ΠΑΘΟΛΟΓΙΑ  
ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΙΚΟΥ ΓΥΑΛΙΟΥ  
ΚΑΙ ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΙΚΩΝ ΥΑΛΩΔΩΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ**

**ΕΛΕΝΗ ΠΑΛΑΜΑΡΑ**

**ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

Συμβουλευτική Επιτροπή:

Νικόλαος Ζαχαριάς

Ευστράτιος Καμίτσος

Ανδρέας Γερμανός Καρύδας

ΚΑΛΑΜΑΤΑ 2017

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΕΛΟΠΟΝΝΗΣΟΥ**

*Σχολή Ανθρωπιστικών Επιστημών και Πολιτισμικών Σπουδών  
Τμήμα Ιστορίας, Αρχαιολογίας και Διαχείρισης Πολιτισμικών Αγαθών*

**ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ ΚΑΙ ΠΑΘΟΛΟΓΙΑ  
ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΙΚΟΥ ΓΥΑΛΙΟΥ  
ΚΑΙ ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΙΚΩΝ ΥΑΛΩΔΩΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ**

**ΕΛΕΝΗ ΠΑΛΑΜΑΡΑ**

**ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

ΚΑΛΑΜΑΤΑ 2017

## **ΣΥΜΒΟΥΛΕΥΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ**

### **Επόπτης:**

Νικόλαος Ζαχαριάς, Καθηγητής του Τμήματος Ιστορίας, Αρχαιολογίας και Διαχείρισης Πολιτισμικών Αγαθών του Πανεπιστημίου Πελοποννήσου

### **Μέλη:**

Ευστράτιος Καμίτσος, Ερευνητής Α΄ στο Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών

Ανδρέας Γερμανός Καρύδας, Ερευνητής Α΄ στο Εθνικό Κέντρο Έρευνας Φυσικών Επιστημών «Δημόκριτος»

## Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επόπτη της Διατριβής μου Καθ. Νικόλαο Ζαχαριά (Τμήμα Ιστορίας, Αρχαιολογίας και Διαχείρισης Πολιτισμικών Αγαθών του Πανεπιστημίου Πελοποννήσου), ο οποίος με ενθάρρυνε να ασχοληθώ με τη μελέτη των αρχαιολογικών υαλωδών υλικών. Η επιστημονική βοήθεια, η συμπαράσταση και η εμπιστοσύνη που μου προσέφερε υπήρξαν καθοριστικές στην εκπόνηση και την ολοκλήρωση της παρούσας μελέτης. Παράλληλα, οι πολλαπλές ευκαιρίες που μου παρείχε για ενεργό συμμετοχή σε διάφορους τομείς της ακαδημαϊκής ζωής, όπως για παράδειγμα η επικουρική συμμετοχή σε εργαστηριακά μαθήματα και η συμμετοχή στην οργανωτική επιτροπή διεθνών συνεδρίων, συνέβαλαν καθοριστικά στο να αποκτήσω μια πιο ολοκληρωμένη ακαδημαϊκή εμπειρία.

Ευχαριστώ επίσης θερμά τον Δρ. Ευστράτιο Καμίτσο, Ερευνητή Α΄ του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών, μέλος της τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής της παρούσας διατριβής, για το διαρκές ενδιαφέρον του για την πορεία της έρευνας και την καθοδήγηση του σε θέματα φασματοσκοπίας Raman και IR. Τον ευχαριστώ επίσης για τις διευκολύνσεις που μου παρείχε ώστε να εργάζομαι με άνεση στο εργαστήριο του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών.

Επίσης, ευχαριστώ τον Δρ. Ανδρέα-Γερμανό Καρύδα, Ερευνητή Α΄ στο Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. Δημόκριτος, μέλος της τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής της διατριβής μου, για τη γενικότερη βοήθεια του και τις συμβουλές του σχετικά με τις χημικές αναλύσεις και ιδίως τη Φασματοσκοπία Ακτίνων Χ.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες οφείλω να εκφράσω στην Επικ. Καθ. Μαρία Ξανθοπούλου, στην τέως Προϊστάμενη της Εφορείας Αρχαιοτήτων Αχαΐας κα. Λαμπρινή Παπακώστα και στις Αρχαιολόγους της Εφορείας Αρχαιοτήτων Μεσσηνίας Δρ. Σοφία Γερμανίδου και Δρ. Κωνσταντίνα Γερολύμου, οι οποίες παρείχαν τις άδειες μελέτης των αρχαιολογικών συλλογών από την Κόρινθο, την Πάτρα και την Κυπαρισσία αντίστοιχα. Παράλληλα, μου προσέφεραν πρόσβαση στα αποτελέσματα της αρχαιολογικής μελέτης των ανωτέρω συλλογών, καθώς και σημαντική βοήθεια στην προσέγγιση και κατανόηση των ιστορικών παραμέτρων της εκάστοτε περιόδου, συμβάλλοντας καθοριστικά στην ολοκλήρωση της έρευνας.

Επίσης, ευχαριστώ θερμά τον Dr. Imre Kovács, Wigner Research Centre for Physics, Hungarian Academy of Sciences, και την Dr. Josefina Pérez-Arantegui,

University of Zaragoza, οι οποίοι προσέφεραν ανοιχτή πρόσβαση στον εκάστοτε εργαστηριακό εξοπλισμό, επιτρέποντας την πραγματοποίηση των αναλύσεων PIXE και LDI-ToF-MS, αντίστοιχα. Επιπλέον, ευχαριστώ τον Δρ. Δημήτριο Παλλέ, Επιστημονικό Τεχνικό Προσωπικό στο Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών, για τις διευκολύνσεις κατά την εργασία μου στο εργαστήριο του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών και τις πολύτιμες συμβουλές του για τη χρήση και αξιολόγηση των δεδομένων των φασματοσκοπικών τεχνικών Raman και IR. Επίσης, ευχαριστίες οφείλω στην Dr. Doris Möncke για την εν γένει βοήθειά της και τις γόνιμες συζητήσεις για την επίλυση φασματοσκοπικών προβλημάτων.

Θέλω να ευχαριστήσω όλους τους συνεργάτες και επισκέπτες συνεργάτες του Εργαστηρίου Αρχαιομετρίας του Πανεπιστημίου Πελοποννήσου, για τη συμβολή τους στη διαμόρφωση ενός ζωντανού, σύγχρονου και ενδιαφέροντος χώρου έρευνας και εργασίας. Η δυνατότητα που μου δόθηκε να συμμετάσχω σε ερευνητικά προγράμματα υπήρξε καθοριστική για να αποκτήσω εμπειρία στην αρχαιομετρική ανάλυση διάφορων αρχαιολογικών υλικών και μια πιο συνολική κατανόηση της επιστήμης της Αρχαιομετρίας. Ιδιαίτερες ευχαριστίες οφείλω στην κα. Σύλια Βαλάντου, τον κ. Γιώργο Μαλαπέρδα και την κα. Βάγια Παναγιωτίδη, στενούς συνεργάτες κατά τη διάρκεια των τελευταίων πέντε ετών, για τη διαρκή βοήθεια και υποστήριξη που μου παρείχαν.

Τέλος, αποφασιστικής σημασίας για τη διενέργεια και ολοκλήρωση της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής υπήρξε η υποτροφία ΠΕΛΟΠΑΣ που μου παρείχε το Πανεπιστήμιο Πελοποννήσου για τα ακαδημαϊκά έτη 2012-2015.

# Περιεχόμενα

<b>1</b>	<b>Εισαγωγή .....</b>	<b>1</b>
1.1	Αρχαιομετρική ανάλυση γυαλιού και υαλωδών επιφανειών.....	1
1.2	Στόχοι Διδακτορικής Διατριβής .....	3
1.3	Δομή Διδακτορικής Διατριβής .....	4
<b>2</b>	<b>Αρχαιομετρική έρευνα υαλωδών υλικών.....</b>	<b>8</b>
2.1	Αρχαιολογικό και ιστορικό γυαλί.....	8
2.1.1	Φυσικές και χημικές ιδιότητες γυαλιού .....	9
2.1.2	Πρώτες ύλες.....	11
2.1.3	Πρωτογενής και δευτερογενής παραγωγή .....	16
2.1.4	Ιστορική επισκόπηση.....	18
2.2	Υαλώδη υλικά.....	23
2.2.1	Ιστορική επισκόπηση υαλώματος.....	23
2.2.2	Πρώτες ύλες υαλώματος.....	25
2.3	Διάβρωση γυαλιού .....	26
2.3.1	Περιβάλλον διάβρωσης .....	27
2.3.1.1	Διάβρωση στο έδαφος .....	27
2.3.1.2	Βιοδιάβρωση.....	27
2.3.2	Μηχανισμοί διάβρωσης .....	28
2.3.2.1	Έκπλυση αλκαλίων (de-alkalization/leaching).....	28
2.3.2.2	Διαλυτοποίηση πλέγματος (network dissolution).....	30
2.3.3	Παράγοντες που επηρεάζουν τη διάβρωση .....	30
2.3.4	Τύποι διάβρωσης γυαλιού.....	31
2.3.5	Βασικές επιπτώσεις διάβρωσης.....	34
2.4	Αρχαιομετρική μελέτη γυαλιού και υαλωδών υλικών .....	35
2.5	Τεχνικές ανάλυσης.....	37
2.5.1	Προτεινόμενη μεθοδολογία ανάλυσης .....	37
2.5.2	Οπτική Μικροσκοπία Διόδων Εκπομπής Φωτός (LED) .....	38
2.5.3	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης με Φασματόμετρο Ενεργειακής Διασποράς (SEM/EDS).....	39
2.5.3.1	Κύρια μέρη ηλεκτρονικού μικροσκοπίου.....	39
2.5.3.2	Αλληλεπιδράσεις μεταξύ ηλεκτρονίων και δείγματος .....	40

2.5.3.3	Χρησιμοποιούμενη διάταξη και συνθήκες λειτουργίας .....	42
2.5.3.4	Προετοιμασία δειγμάτων .....	43
2.5.4	Φθορισμομετρία ακτίνων X (XRF) .....	44
2.5.4.1	Βασική αρχή λειτουργίας XRF .....	44
2.5.4.2	Φάσμα ακτίνων X στην τεχνική XRF .....	46
2.5.4.3	Μειονεκτήματα μεθόδου p-XRF .....	47
2.5.4.4	Χρησιμοποιούμενη διάταξη και συνθήκες λειτουργίας .....	48
2.5.5	Φασματοσκοπία PIXE .....	51
2.5.6	Φασματοσκοπία Raman .....	53
2.5.6.1	Βασική αρχή λειτουργίας Raman .....	53
2.5.6.2	Κύριες κορυφές Raman σε υαλώδη υλικά .....	53
2.5.6.3	Χρησιμοποιούμενη διάταξη και συνθήκες λειτουργίας .....	55
2.5.7	Φασματοσκοπία IR .....	56
<b>3</b>	<b>Συλλογή γυαλιού από τη Θήβα (7<sup>ος</sup>-1<sup>ος</sup> αι. π.Χ.) .....</b>	<b>58</b>
3.1	Αρχαϊκό, κλασικό και ελληνιστικό γυαλί .....	58
3.1.1	Ιστορική αναδρομή .....	58
3.1.2	Το γυαλί στον ελλαδικό χώρο (7 <sup>ος</sup> – 1 <sup>ος</sup> αι π.Χ.) .....	60
3.1.3	Πρώτες ύλες .....	61
3.1.4	Τεχνολογία παραγωγής .....	62
3.2	Θήβα (7 <sup>ος</sup> – 1 <sup>ος</sup> αι. π.Χ.) .....	63
3.3	Δείγματα .....	65
3.3.1	Αρχαιολογικές θέσεις .....	65
3.3.2	Περιγραφή δειγμάτων .....	66
3.3.3	Προγενέστερες χημικές αναλύσεις .....	68
3.4	Μεθοδολογία ανάλυσης .....	71
3.5	Ανάλυση σώματος γυαλιού .....	72
3.5.1	Ανάλυση Raman .....	72
3.5.2	Κορυφή στα 671 cm <sup>-1</sup> .....	75
3.5.3	Ανάλυση IR .....	76
3.6	Ανάλυση εγκλεισμάτων .....	78
3.6.1	Ανθρακικό ασβέστιο (CaCO <sub>3</sub> ) .....	80
3.6.2	Αντιμονικό ασβέστιο .....	81
3.6.3	Κίτρινο της Νάπολης (αντιμονικός μόλυβδος) .....	84
3.6.4	Χαλαζίας .....	85

3.6.5	Θειικά άλατα αλκαλίων .....	86
3.6.6	Οργανικές ενώσεις.....	87
3.6.7	Εγκλείσματα που δεν έχουν προσδιοριστεί.....	90
3.7	Ανάλυση διάβρωσης.....	91
3.8	Συμπεράσματα .....	94
<b>4</b>	<b>Συλλογή γυαλιού από την Πάτρα (2<sup>ος</sup>-3<sup>ος</sup> αι. μ.Χ.).....</b>	<b>96</b>
4.1	Ρωμαϊκό γυαλί .....	96
4.1.1	Πρώτες ύλες.....	97
4.1.2	Τεχνολογία παραγωγής.....	100
4.1.3	Κέντρα παραγωγής και δίκτυα διανομής.....	100
4.2	Πάτρα (2 <sup>ος</sup> -3 <sup>ος</sup> αι. μ.Χ.).....	103
4.3	Δείγματα .....	104
4.3.1	Αρχαιολογικός χώρος .....	105
4.3.2	Περιγραφή δειγμάτων.....	105
4.4	Μεθοδολογία ανάλυσης.....	108
4.4.1	Επιτόπιες αναλύσεις.....	108
4.4.2	Αναλύσεις εργαστηρίου.....	110
4.5	Σύσταση γυαλιού .....	112
4.5.1	Σύγκριση αγγείων και θραυσμάτων.....	112
4.5.2	Συγκέντρωση κύριων οξειδίων.....	113
4.5.3	Χρήση τέφρας φυτών.....	114
4.5.4	Χρωματιστές.....	116
4.5.5	Αποχρωματιστές .....	117
4.6	Προέλευση αγγείων .....	120
4.7	Χρήση/περιεχόμενο .....	126
4.8	Φαινόμενα διάβρωσης .....	128
4.8.1	Διάβρωση γυαλιών νάτρου.....	128
4.8.2	Διάβρωση του δείγματος με τέφρα φυτών.....	129
4.8.3	Διάβρωση λόγω περιεχομένου.....	133
4.8.4	Διάβρωση λόγω της ρόδινης κρούστας .....	137
4.9	Συμπεράσματα .....	138
<b>5</b>	<b>Συλλογή γυαλιού από την Κυπαρισσία (15<sup>ος</sup>-19<sup>ος</sup> αι. μ.Χ.).....</b>	<b>142</b>
5.1	Γυαλί 15 <sup>ου</sup> -19 <sup>ου</sup> αι. μ.Χ. ....	142
5.1.1	Ισλαμικό γυαλί.....	143



5.1.2	Βενετικό γυαλί .....	145
5.1.3	Façon de Venice.....	147
5.1.4	Ύαλος δασών ('Forest glass').....	147
5.1.5	HLLA.....	148
5.1.6	Κρύσταλλο και γυαλί Βοημίας .....	148
5.1.7	Γυαλί μικτών αλκαλίων .....	149
5.1.8	Γυαλί μολύβδου .....	150
5.2	Κυπαρισσία (15 <sup>ος</sup> -19 <sup>ος</sup> αι.).....	151
5.3	Δείγματα .....	151
5.3.1	Αρχαιολογικός χώρος .....	152
5.3.2	Περιγραφή δειγμάτων .....	154
5.4	Μεθοδολογία ανάλυσης.....	155
5.5	Σύσταση γυαλιού .....	157
5.5.1	Πηγή αλκαλίων .....	160
5.5.2	Συγκέντρωση ασβεστίου, αργιλίου και πυριτίου.....	162
5.5.3	Γυαλί μολύβδου .....	164
5.5.4	Αποχρωματιστές .....	164
5.5.5	Χρωματιστές .....	167
5.5.6	Διάκριση σε χημικές ομάδες.....	167
5.6	Προέλευση .....	170
5.6.1	Γυαλί νατρίου και μικτών αλκαλίων .....	171
5.6.2	Γυαλί καλίου .....	174
5.6.3	Γυαλί μολύβδου .....	175
5.7	Χρήση Raman .....	177
5.8	Φαινόμενα διάβρωσης .....	180
5.9	Συμπεράσματα .....	184
<b>6</b>	<b>Συλλογή υαλωμάτων από την Κόρινθο (10<sup>ος</sup>-14<sup>ος</sup> αι. μ.Χ.) .....</b>	<b>187</b>
6.1	Υαλώματα .....	187
6.2	Κόρινθος (10 <sup>ος</sup> -14 <sup>ος</sup> αι. μ.Χ.) .....	189
6.2.1	Ιστορική επισκόπηση.....	189
6.2.2	Εφυαλωμένη κεραμική στην Κόρινθο .....	190
6.3	Δείγματα .....	192
6.3.1	Αρχαιολογικός χώρος .....	192
6.3.2	Περιγραφή δειγμάτων .....	193

6.4	Μεθοδολογία ανάλυσης.....	197
6.4.1	Μεθοδολογία ανάλυσης.....	198
6.4.2	Κύρια ερευνητικά ερωτήματα .....	200
6.4.3	Μελέτη κεραμικού σώματος.....	200
6.5	Χημική σύσταση υαλωμάτων .....	201
6.6	Χρωματιστές .....	206
6.7	Τεχνολογία παραγωγής υαλωμάτων μολύβδου .....	208
6.7.1	Σύσταση διαλύματος μολύβδου.....	209
6.7.2	Άψητο/Προψημένο κεραμικό σώμα .....	211
6.7.3	Θερμοκρασία ψησίματος.....	215
6.8	Μεταβολή στην παραγωγή στις αρχές του 13 <sup>ου</sup> αι. μ.Χ. ....	219
6.9	Συμπεράσματα .....	222
<b>7</b>	<b>Συμπεράσματα.....</b>	<b>224</b>
7.1	Προτεινόμενη αναλυτική μεθοδολογία .....	224
7.2	Βασικά συμπεράσματα .....	227
7.2.1	Γυάλινα δείγματα της Αρχαϊκής/Κλασικής/Ελληνιστικής περιόδου από τη Θήβα	227
7.2.2	Γυάλινα δείγματα της Ρωμαϊκής περιόδου από την Πάτρα.....	228
7.2.3	Γυάλινα δείγματα της Οθωμανικής περιόδου από την Κυπαρισσία	230
7.2.4	Εφυσωμένη κεραμική της Βυζαντινής περιόδου από την Κόρινθο	231
7.3	Ερωτήματα για μελλοντική έρευνα .....	233
	<b>Βιβλιογραφία .....</b>	<b>235</b>
	<b>Παράρτημα Α .....</b>	<b>258</b>
	<b>Παράρτημα Β.....</b>	<b>263</b>
	<b>Παράρτημα Γ.....</b>	<b>297</b>
	<b>Παράρτημα Δ.....</b>	<b>311</b>
	<b>Παράρτημα Ε.....</b>	<b>317</b>

# 1 Εισαγωγή

Στο παρόν εισαγωγικό κεφάλαιο παρουσιάζεται συνοπτικά η σκοπιμότητα υλοποίησης της παρούσας μελέτης, βάσει και των κύριων παραμέτρων που χαρακτηρίζουν γενικά την αρχαιομετρική ανάλυση του γυαλιού και των υαλωδών υλικών. Επίσης, παρατίθενται οι κύριοι ερευνητικοί στόχοι και τα βασικά επιστημονικά ερωτήματα που καλείται να απαντήσει η μελέτη. Τέλος, παρουσιάζεται η κεντρική δομή της Διδακτορικής Διατριβής.

## 1.1 Αρχαιομετρική ανάλυση γυαλιού και υαλωδών επιφανειών

Το γυαλί αποτέλεσε κατά την αρχαιότητα ένα υλικό με ιδιαίτερη συμβολική σημασία, που χρησιμοποιήθηκε τόσο για την παραγωγή αντικείμενων καθημερινής χρήσης, από επιτραπέζια σκεύη έως υαλοπίνακες, όσο και αντικείμενων υψηλής οικονομικής και αισθητικής αξίας. Η διαφάνεια του γυαλιού, η λαμπρότητα, η δυνατότητα δημιουργίας ενός μεγάλου πλήθους χρωμάτων (σε ορισμένες περιπτώσεις προσομοιάζοντας πολύτιμους λίθους), η σκληρότητα ως υλικό, καθώς και το γεγονός ότι δεν αντιδρά χημικά με άλλες ουσίες είναι μερικά μόνο από τα σημαντικά του προτερήματα. Είναι χαρακτηριστική η ρήση του Πετρώνιου, αυλικού του Νέρωνα, ο οποίος αναφέρει πως αν το γυαλί δεν έσπαγε θα ήταν προτιμότερο από τα υπόλοιπα μέταλλα, ακόμα κι από το χρυσάφι (Σατυρικών 50, 91). Ενώ, ο Πλίνιος ο Πρεσβύτερος αναφέρει πως στην εποχή του δεν υπήρχε κανένα άλλο υλικό τόσο εύπλαστο και τόσο ευπροσάρμοστο (Φυσική Ιστορία XXXVI, LXVII, 157).

Η σύνθετη μοριακή δομή και χημική σύσταση του γυαλιού, η υψηλή θερμοκρασία ψησίματος που απαιτείται για την παρασκευή του, η πολυπλοκότητα των φαινομένων διάβρωσης, καθώς και η σύνθετη διαδικασία παραγωγής του είναι μερικοί μόνο από τους λόγους για τους οποίους η αρχαιομετρική μελέτη του γυαλιού και άλλων υαλωδών υλικών παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον αλλά και σημαντικές δυσκολίες. Η αρχαιομετρική μελέτη εστιάζει συνήθως στον προσδιορισμό των πρώτων υλών και της πιθανής προέλευσης τους, καθώς και στη διερεύνηση της τεχνολογίας παραγωγής. Σύμφωνα με τον Henderson (2013, 84), οι κυριότεροι λόγοι για τη διεξαγωγή αρχαιομετρικών αναλύσεων σε συλλογές αρχαιολογικού και ιστορικού γυαλιού είναι οι ακόλουθοι:

- Να προσδιοριστεί η προέλευση του γυαλιού και να διερευνηθεί η πιθανότητα να έχει πραγματοποιηθεί ανακύκλωση.
- Να μελετηθεί το εμπόριο και η ανταλλαγή πρώτων υλών, υαλοπλινθωμάτων και τελικών προϊόντων, ώστε να προσδιοριστούν οι σχέσεις μεταξύ των πρωτογενών και δευτερογενών κέντρων παραγωγής, των εμπορικών κέντρων και των περιοχών χρήσης.
- Να προσδιοριστούν οι τεχνολογικές επιλογές που συμπεριλαμβάνονται στον κύκλο ζωής του γυάλινου αντικειμένου (*chaîne opératoire*), οι οποίες περιλαμβάνουν: τον προσδιορισμό των πρώτων υλών (πηγή αλκαλίων, πυριτίου, μολύβδου, χρωματιστών, αποχρωματιστών, αδιαφανοποιητών) και την πιθανή προέλευσή τους, τη μελέτη των κλιβάνων που χρησιμοποιήθηκαν κατά την πρωτογενή και δευτερογενή παραγωγή, τον προσδιορισμό του τύπου της καύσιμης ύλης και τη διερεύνηση των τυπολογικών χαρακτηριστικών των αντικειμένων που παράγονταν. Οι τεχνολογικές επιλογές σχετίζονται με -και δίνουν πληροφορίες για- την οργάνωση των εργαστηρίων και τον απαιτούμενο βαθμό εξειδίκευσης κατά τη διάρκεια της πρωτογενούς και δευτερογενούς παραγωγής.
- Να διερευνηθούν οι δεσμοί μεταξύ των τεχνολογικών χαρακτηριστικών και του θρησκευτικού, κοινωνικού και οικονομικού υπόβαθρου της κοινωνίας στην οποία το γυαλί παράχθηκε και χρησιμοποιήθηκε.
- Να επιχειρηθεί η διασύνδεση των τεχνολογικών παρατηρήσεων με εθνογραφικές μελέτες παραγωγής γυαλιού, για την καλύτερη κατανόηση ορισμένων τεχνολογικών επιλογών οι οποίες δεν συνδέονται με την αντικειμενική βελτιστοποίηση της διαδικασίας, αλλά σχετίζεται με την προϋπάρχουσα παράδοση, τελετουργικούς ή θρησκευτικούς παράγοντες κ.ά.

Για την αρχαιομετρική μελέτη του γυαλιού και των υαλωδών επιφανειών έχει στο παρελθόν χρησιμοποιηθεί ένας μεγάλος αριθμός από τεχνικές, εκ των οποίων οι πιο συνηθισμένες είναι οι ακόλουθες: Οπτική Μικροσκοπία, Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM/EDS), Φθορισμομετρία Ακτίνων Χ (XRF), Φασματοσκοπία PIXE, Φασματοσκοπία PIGE, Ανάλυση Ενεργοποίησης Νετρονίων (NAA), Φασματομετρία Ατομικών Μαζών σε Επαγωγικά Συζευγμένο Πλάσμα (ICP-MS), Φασματοσκοπία Raman, Φασματοσκοπία IR και Ισοτοπικές Αναλύσεις.

## 1.2 Στόχοι Διδακτορικής Διατριβής

Την τελευταία εικοσαετία η τεχνολογική ανάλυση του αρχαιολογικού γυαλιού έχει σημειώσει σημαντική άνοδο, τόσο από άποψης ποσότητας των συλλογών που αναλύονται, όσο και σε σχέση με την ποιότητα των αναλυτικών και στατιστικών προσεγγίσεων που χρησιμοποιούνται σε κάθε περίπτωση. Συγκεκριμένα στην Ελλάδα η μελέτη του αρχαιολογικού και ιστορικού γυαλιού περνάει περίοδο ακμής, με τη σημαντική συμβολή αρχαιολόγων και αρχαιομετρών στην ανάλυση πλήθους συλλογών από διάφορες περιόδους και περιοχές της χώρας. Είναι ενδεικτικό ότι τα τελευταία πέντε χρόνια έχουν υλοποιηθεί και υποστηριχθεί σε Ελληνικά Πανεπιστήμια τρεις διδακτορικές διατριβές με αντικείμενο την τυπολογική ή/και αρχαιομετρική ανάλυση γυαλιού διάφορων περιόδων από τον Ελλαδικό χώρο (Οικονόμου 2012, Παπαγεωργίου 2014, Καπαρού 2017), καθώς και μία σχετικά με τη φθορά και προστασία του αρχαιολογικού γυαλιού (Μωραΐτου 2014).

Μέσα σε αυτό το επιστημονικό πλαίσιο, η παρούσα Διδακτορική Διατριβή (ΔΔ) αποτελεί την άμεση συνέχεια στον χώρο της αρχαιομετρικής έρευνας του γυαλιού, έχοντας τους ακόλουθους βασικούς στόχους:

- Να προτυποποιήσει μια μεθοδολογία ανάλυσης γυαλιού και υαλωδών επιφανειών, η οποία αφενός να λειτουργεί μη καταστροφικά, με τον συνδυασμό καθιερωμένων αναλυτικών τεχνικών με λιγότερο χρησιμοποιούμενες φασματοσκοπικές τεχνικές, αφετέρου να υποστηρίζεται κατά κύριο λόγο από τον εξοπλισμό του Εργαστηρίου Αρχαιομετρίας του Πανεπιστημίου Πελοποννήσου.
- Ζητούμενο της μεθοδολογίας είναι να μπορεί να οδηγήσει στην πλήρη μελέτη ολόκληρου του κύκλου ζωής (*chaîne opératoire*) γυάλινων αντικειμένων και υαλωδών επιφανειών: από την επιλογή των πρώτων υλών, την τεχνολογία παραγωγής, τη χρήση και τη φθορά από την απόρριψη των αντικειμένων. Ο σκοπός αυτός υλοποιείται μέσω της διερεύνησης των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών και της παθολογίας του γυαλιού. Έμφαση δίνεται προφανώς στην κατά το δυνατόν περιορισμένη φθορά των αντικειμένων, ενώ ιδιαίτερη προσπάθεια καταβάλλεται στη βέλτιστη χρήση φορητών τεχνικών.
- Να ελέγξει την αποτελεσματικότητα της προτεινόμενης αναλυτικής μεθοδολογίας σε μια σειρά από διαφορετικές συλλογές γυαλιού και

υαλωδών υλικών, κάθε μία από τις οποίες έχει καθορισμένα αρχαιολογικά ερωτήματα και συγκεκριμένες ιδιαιτερότητες.

- Να διερευνήσει περαιτέρω τα ζητήματα διάβρωσης. Η διάβρωση του γυαλιού είναι μια ιδιαίτερα σύνθετη διαδικασία, με ένα πλήθος από διαφορετικές επιπτώσεις στα οπτικά και χημικά χαρακτηριστικά των αντικειμένων. Η ελλιπής κατανόηση των παρατηρούμενων φαινομένων διάβρωσης μπορεί να οδηγήσει σε σημαντικά λάθη κατά τον προσδιορισμό της χημικής σύστασης και των πρώτων υλών του γυαλιού. Από την άλλη, η ανάλυση της καθαρής επιφάνειας του γυαλιού απαιτεί την αφαίρεση της εξωτερικής διαβρωμένης επίστρωσης (με λήψη μικροδείγματος ή εξωτερική λείανση), διαδικασίες δηλαδή καταστροφικές για το αντικείμενο.
- Να υπογραμμίσει τον διαχρονικά σημαντικό ρόλο της νοτίου Ελλάδας στην παραγωγή και διακίνηση γυαλιού και εφυαλωμένης κεραμικής, μέσω της μελέτης συλλογών διαφορετικής προέλευσης και χρονολογίας. Πιο συγκεκριμένα, οι τέσσερις συλλογές που παρουσιάζονται προέρχονται από τις πόλεις της Θήβας, της Πάτρας, της Κορίνθου και της Κυπαρισσίας. Ανήκουν αντίστοιχα στην Αρχαϊκή/Κλασική/Ελληνιστική περίοδο, στη Ρωμαϊκή, στη Βυζαντινή και στην Οθωμανική περίοδο, καλύπτοντας έτσι ένα χρονικό διάστημα άνω των 2 χιλιετιών. Κάθε μία από αυτές τις περιόδους παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον στην ιστορία του γυαλιού. Η παρούσα μελέτη έρχεται να προσθέσει σημαντικές τεχνολογικές πληροφορίες και να συνδέσει τη διεθνή με την ελληνική βιβλιογραφία.

### **1.3 Δομή Διδακτορικής Διατριβής**

Η μελέτη που πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια της εκπόνησης της παρούσας ΔΔ παρουσιάζεται αναλυτικά στα επόμενα 6 κεφάλαια. Στο Κεφάλαιο 2 παρουσιάζεται μια σύντομη ιστορική επισκόπηση του γυαλιού και των υαλωδών υλικών, με έμφαση στις συνήθεις πρώτες ύλες και την τεχνολογία παραγωγής. Επιπλέον, δίνονται οι βασικές αρχές λειτουργίας των τεχνικών που χρησιμοποιήθηκαν: Οπτική Μικροσκοπία Διόδων Εκπομπής Φωτός (LED), Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM/EDS), Φθορισμομετρία Ακτίνων Χ (XRF), Φασματοσκοπία PIXE, Φασματοσκοπία Raman και Φασματοσκοπία IR. Ιδιαίτερη έμφαση δίνεται στις ιδιαιτερότητες κάθε τεχνικής, στο είδος της πληροφορίας που μπορεί να προκύψει από τη χρήση τους και στα συνήθη

αναλυτικά προβλήματα που παρουσιάζονται σε κάθε περίπτωση. Τέλος, στο κεφάλαιο αυτό γίνεται μια σύντομη παρουσίαση των βασικών φαινομένων διάβρωσης και των μακροσκοπικών και χημικών επιπτώσεων που έχουν στο γυαλί και τα υαλώδη υλικά.

Στα Κεφάλαια 3 έως 6 παρουσιάζονται αναλυτικά τα αποτελέσματα της μελέτης των εκάστοτε συλλογών. Σε κάθε περίπτωση, τα κεφάλαια ακολουθούν παρόμοια δομή:

- Περιγραφή των κοινωνικών, οικονομικών και τεχνολογικών χαρακτηριστικών της εποχής, σε σχέση πάντα με την παραγωγή του γυαλιού, και παράθεση των σημαντικότερων ερωτημάτων που σχετίζονται με κάθε συλλογή.
- Σύντομη παρουσίαση των ιδιοτεροτήτων της εφαρμογής της αναλυτικής μεθοδολογίας, δεδομένων των χαρακτηριστικών της εκάστοτε συλλογής (προσβασιμότητα στα δείγματα, δυνατότητα λήψης μικροδειγμάτων, γεωμετρία δειγμάτων, κατάσταση συντήρησης δειγμάτων κτλ.).
- Παρουσίαση των αναλυτικών αποτελεσμάτων και προσπάθεια απάντησης των επί μέρους αρχαιολογικών ερωτημάτων.
- Σύνοψη των βασικότερων συμπερασμάτων και επισήμανση επιμέρους προβλημάτων που παρατηρήθηκαν κατά την αναλυτική διαδικασία.

Πιο συγκεκριμένα, στο Κεφάλαιο 3 παρουσιάζεται η ανάλυση δύο συλλογών γυάλινων αγγείων και χανδρών από τη Θήβα, τα οποία χρονολογούνται από την Αρχαϊκή έως και την Ελληνιστική περίοδο. Στις συλλογές αυτές η μελέτη εστίασε κυρίως στον προσδιορισμό των πρώτων υλών και στη διερεύνηση σύνθετων φαινομένων διάβρωσης.

Στο Κεφάλαιο 4 παρουσιάζεται η ανάλυση μιας συλλογής γυάλινων αγγείων από την Πάτρα, τα οποία χρονολογούνται στη Ρωμαϊκή περίοδο, και πιο συγκεκριμένα στον 2<sup>ο</sup> με 3<sup>ο</sup> αι. μ.Χ. Έγινε προσπάθεια να διερευνηθούν όλες οι πτυχές του κύκλου ζωής των αντικειμένων (επιλογή πρώτων υλών, τεχνολογία παραγωγής, περιεχόμενο αγγείων, διάβρωση). Επιπλέον, διερευνήθηκε η πιθανή προέλευση των πρώτων υλών.

Στο Κεφάλαιο 5 παρουσιάζεται η ανάλυση μιας συλλογής γυάλινων αγγείων από την Κυπαρισσία, τα οποία ανήκουν στην Οθωμανική περίοδο (μεταξύ 15<sup>ου</sup> και 19<sup>ου</sup> αι. μ.Χ.). Η μελέτη εστίασε κυρίως στον προσδιορισμό της χημικής σύστασης και συνεπώς των πρώτων υλών. Η κατηγοριοποίηση των αντικειμένων σε συγκεκριμένες ομάδες γυαλιού επέτρεψε τον προσδιορισμό της πιθανής προέλευσης, καθώς και την έμμεση χρονολόγηση των αντικειμένων.

Στο Κεφάλαιο 6 παρουσιάζεται η ανάλυση μιας συλλογής βυζαντινής εφυαλωμένης κεραμικής από την Κόρινθο, η οποία καλύπτει την περίοδο από τον 10<sup>ο</sup> έως τις αρχές του 14<sup>ου</sup> αι. μ.Χ. Η μελέτη εστίασε στον προσδιορισμό των πρώτων υλών των υαλωμάτων και κυρίως στη διερεύνηση σημαντικών τεχνολογικών παραμέτρων (όπως είναι η θερμοκρασία ψησίματος, η χρησιμοποιούμενη συνταγή του υαλώματος και η εφαρμογή του υαλώματος σε άψητο ή προψημένο κεραμικό σώμα).

Τέλος, στο Κεφάλαιο 7 συνοψίζονται τα σημαντικότερα συμπεράσματα της ΔΔ, με έμφαση τόσο στα επιμέρους συμπεράσματα εκάστοτε αρχαιολογικής συλλογής, όσο και στη συνολική αξιολόγηση της χρήσης της προτεινόμενης αναλυτικής μεθοδολογίας. Επιπλέον, επισημαίνονται κατευθύνσεις για μελλοντική έρευνα.

Η μελέτη ολοκληρώνεται με 5 παραρτήματα, στα οποία συμπεριλαμβάνονται οι φωτογραφικοί κατάλογοι των δειγμάτων, οι πίνακες των αναλυτικών δεδομένων και άλλες συμπληρωματικές πληροφορίες. Πιο συγκεκριμένα, στα παραρτήματα περιέχονται:

- Παράρτημα Α: Σύγκριση των τεχνικών XRF και SEM/EDS για γυαλί και υαλώματα βάσει του διαθέσιμου εξοπλισμού του Εργαστηρίου Αρχαιομετρίας του Πανεπιστημίου Πελοποννήσου, προτυποποίηση των συνθηκών λειτουργίας για κάθε τεχνική και διερεύνηση της επιτυγχανόμενης ορθότητας και ακρίβειας.
- Παράρτημα Β: Φωτογραφικός κατάλογος των δειγμάτων από όλες τις συλλογές. Εκτός από τις φωτογραφίες παρουσιάζονται και ορισμένα βασικά τυπολογικά και μορφολογικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων.
- Παράρτημα Γ: Αναλυτικά δεδομένα XRF και SEM/EDS της συλλογής από την Πάτρα (Κεφάλαιο 4). Επίσης, παρουσιάζονται τα βιβλιογραφικά δεδομένα αντίστοιχων συλλογών που χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη προέλευσης των αντικειμένων, καθώς και λεπτομέρειες της στατιστικής ανάλυσης της μελέτης προέλευσης. Τέλος, παρουσιάζονται συνοπτικά τα αναλυτικά δεδομένα από τη μελέτη του περιεχομένου των αγγείων.
- Παράρτημα Δ: Αναλυτικά δεδομένα SEM/EDS της συλλογής από την Κυπαρισσία (Κεφάλαιο 5). Επίσης, παρουσιάζονται τα βιβλιογραφικά δεδομένα αντίστοιχων συλλογών που χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη προέλευσης των αντικειμένων.



- Παράρτημα Ε: Αναλυτικά δεδομένα SEM/EDS της συλλογής των υαλωμάτων από την Κόρινθο (Κεφάλαιο 6). Επίσης, παρουσιάζονται για λόγους πληρότητας τα βασικά αναλυτικά δεδομένα από τη μελέτη των κεραμικών σωμάτων.

## **2 Αρχαιομετρική έρευνα υαλωδών υλικών**

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται συνοπτικά βασικές θεωρητικές πληροφορίες σχετικά με την αρχαιομετρική έρευνα των υαλωδών υλικών. Περιγράφονται τα βασικά φυσικοχημικά και τεχνολογικά χαρακτηριστικά των υαλωδών υλικών, με έμφαση στο γυαλί και το υάλωμα, και αναφέρονται οι συνήθεις πρώτες ύλες τους. Επιπλέον, παρατίθενται ξεχωριστά οι βασικές αρχές που διέπουν τη διάβρωση του γυαλιού. Για λόγους πληρότητας, δίνεται μια σύντομη ιστορική επισκόπηση της παραγωγής και χρήσης του γυαλιού και του υαλώματος, από την εφευρέσή τους κατά την Εποχή του Χαλκού μέχρι και τις αρχές του 20<sup>ου</sup> αι. μ.Χ. Πρέπει να τονιστεί ότι η επισκόπηση του γυαλιού και των υαλωμάτων που παρουσιάζεται στο παρόν κείμενο αφορά αποκλειστικά την παραγωγή που έλαβε χώρα στην Ευρώπη και τη Μέση Ανατολή. Η υαλοποιία της Ασίας, αν και ιδιαίτερα σημαντική, ξεπερνά τους περιορισμούς της παρούσας μελέτης. Τέλος, περιγράφονται συνοπτικά οι βασικές αρχές λειτουργίας των αναλυτικών τεχνικών που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα ΔΔ και παρατίθενται με λεπτομέρεια οι τεχνικές προδιαγραφές και οι συνθήκες λειτουργίας των εκάστοτε αναλυτικών συσκευών.

### **2.1 Αρχαιολογικό και ιστορικό γυαλί**

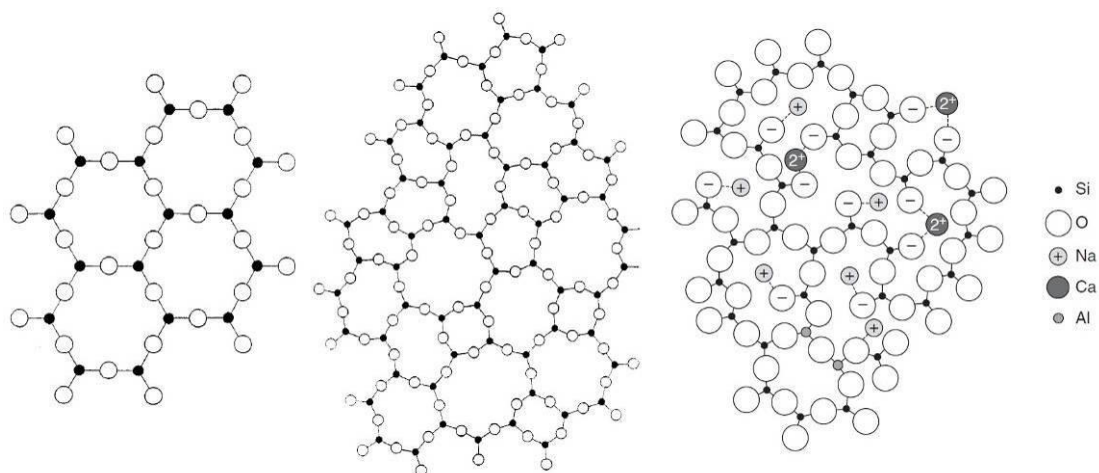
Το γυαλί είναι ένα σύνθετο υλικό με ιδιαίζουσα μοριακή δομή, η οποία ευθύνεται για τα ιδιαίτερα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά του. Αν και ο άνθρωπος επεξεργαζόταν το φυσικό γυαλί, όπως ο οψιδιανός, ήδη από την παλαιολιθική εποχή, η παραγωγή τεχνητού γυαλιού ξεκίνησε περίπου του 2300 π.Χ. Ο όρος ‘αρχαιολογικό γυαλί’, στα αγγλικά ‘ancient glass’, χρησιμοποιήθηκε από τον Turner το 1956 για να περιγράψει τα πυριτικά γυαλιά που παρασκευάστηκαν πριν οι υαλοποιοί αποκτήσουν μια σχετικά σαφή κατανόηση των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων του γυαλιού, δηλαδή πριν τα μέσα του 17<sup>ου</sup> αι. μ.Χ. (Davison 2003, 1). Το μεταγενέστερο γυαλί μπορεί να περιγραφεί ως ‘ιστορικό’ γυαλί. Πάντως, κατά το μεγαλύτερο μέρος της ιστορίας του, το γυαλί παραγόταν με τη χρήση πολύ περιορισμένου αριθμού κύριων πρώτων υλών, παρά τη μεγάλη ποικιλία στις τεχνικές μορφοποίησης και διακόσμησης που χρησιμοποιήθηκαν ανά περίοδο, ενώ μόνο τα τελευταία τριακόσια χρόνια παρατηρήθηκε έντονος πειραματισμός με τη χρήση διαφορετικών πρώτων υλών. Στο σημείο αυτό πρέπει να σημειωθεί ότι η ελληνική ορολογία που χρησιμοποιήθηκε στην

παρούσα ΔΔ βασίστηκε σε μεγάλο βαθμό στο λεξικό όρων σχετικών με την υαλουργία από τους Ιγνατιάδου και Αντωνάρα (2008).

### 2.1.1 Φυσικές και χημικές ιδιότητες γυαλιού

Από τα μέσα του προηγούμενου αιώνα και ύστερα έχουν δοθεί πλήθος διαφορετικών ορισμών για το γυαλί. Η δυσκολία της εύρεσης ενός κοινά αποδεκτού όρου, σχετίζεται τόσο με την πολυπλοκότητά του ως υλικό, όσο και με τη σύγχρονη έρευνα, η οποία έχει καταστήσει εφικτή την παραγωγή γυαλιών τελείως διαφορετικών συστάσεων από το 'παραδοσιακό' γυαλί. Για παράδειγμα, σύμφωνα με τον ορισμό που δίνει η Αμερικανική Εταιρεία Δοκιμών και Υλικών (American Society for Testing and Materials - ASTM): «Γυαλί είναι ένα ανόργανο προϊόν τήξης, το οποίο έφτασε στη στερεή κατάσταση κατόπιν ψύξης, χωρίς να κρυσταλλωθεί». Ο όρος αυτός, αν και αρκεί για να περιγράψει τα αρχαιολογικά γυαλιά, δεν μπορεί να καλύψει όλο το εύρος των υαλωδών υλικών, αλλά ούτε περιγράφει το πλήθος των σύγχρονων μεθόδων που μπορούν να αξιοποιηθούν για την παρασκευή γυαλιού (Pollard and Heron 1996, 150).

Εναλλακτικά, σύμφωνα με τον ορισμό του U.S. National Research Council «το γυαλί είναι ένα στερεό υλικό το οποίο στερείται τάξη ευρείας έκτασης των ατόμων του και παρουσιάζει το φαινόμενο της υαλώδους μετάβασης» (Rawson 1980, 1). Τα κρυσταλλικά στερεά χαρακτηρίζονται από τάξη ευρείας έκτασης των ατομικών τους συστατικών (long range order). Στο γυαλί, αν και δεν παρατηρείται τάξη ευρείας έκτασης, η τοπική δομή είναι καλά καθορισμένη (Εικόνα 2-1). Ο Holland έδωσε το 1964 τον ακόλουθο ενδεικτικό ορισμό: «υαλώδης κατάσταση θεωρείται αυτή κατά την οποία ένα στερεό παρουσιάζει την έλλειψη μοριακής δομής ενός υγρού, εφόσον αυτό είχε παγώσει» (όπως αναφέρεται από τους Pollard and Heron (1996, 150)). Αυτός ο ιδιαίτερος χαρακτήρας της δομής του γυαλιού οδηγεί στην εμφάνιση ιδιοτήτων που συνδυάζουν χαρακτηριστικά στοιχεία της κρυσταλλικής στερεάς και της υγρής κατάστασης (Ζαχαριάς και Οικονόμου 2010, 128). Για παράδειγμα, το γυαλί παρουσιάζει μηχανικές ιδιότητες και ελαστικότητα που προσομοιάζουν κρυσταλλικά στερεά, δεν διαθέτει όμως καθορισμένο σημείο τήξης. Αντίστοιχα, σε σύγκριση με τα υγρά, το γυαλί είναι και αυτό ισότροπο, δεν είναι όμως ρευστό στις συνήθεις συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης. Τέλος, πρέπει να σημειωθεί ότι η δυνατότητα παρασκευής γυαλιού σε μια ευρεία και συνεχή περιοχή συστάσεων οδηγεί παράλληλα και στη δυνατότητα συνεχούς μεταβολής των φυσικών του ιδιοτήτων (Ζαχαριάς και Οικονόμου 2010, 129).

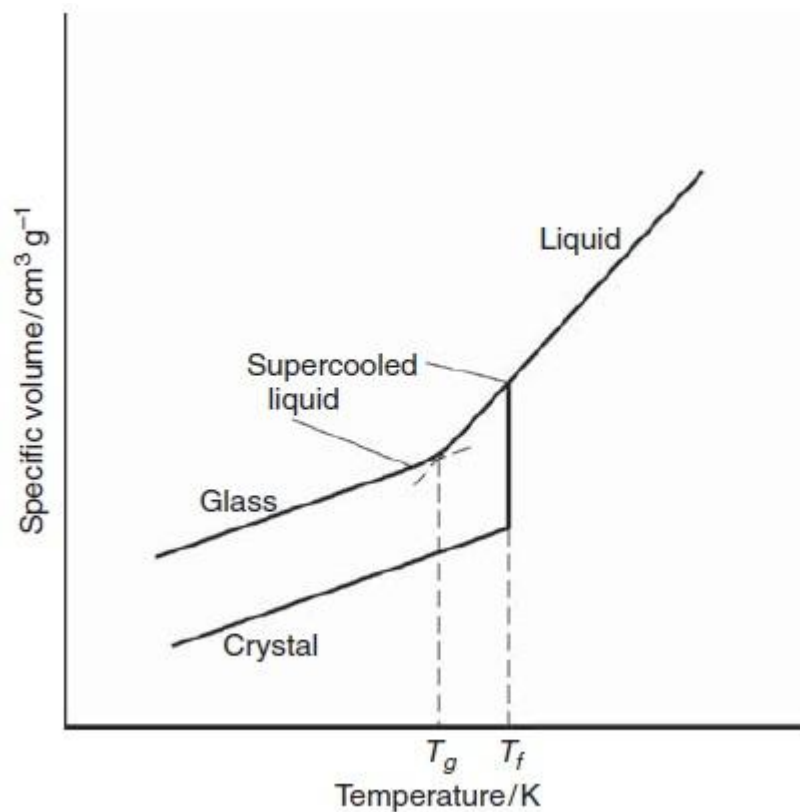


**Εικόνα 2-1.** Δυσδιάστατη σχηματική αναπαράσταση της μοριακής δομής κρυστάλλου οξειδίου του πυριτίου (αριστερά), υαλοποιημένου οξειδίου του πυριτίου (κέντρο), και αρχαιολογικού γυαλιού τύπου σόδας-ασβεστίου-πυριτίου (δεξιά) (Αριστερά και κέντρο: Zachariasen 1932, εικόνα 1a και 1b, σελίδα 3845 και 3846 αντίστοιχα. Δεξιά: Fernández-Navarro and Villegas 2013, εικόνα 1.1.4, σελίδα 9).

Η συνηθέστερη (αλλά όχι μοναδική) μέθοδος παρασκευής του γυαλιού βασίζεται στην ταχεία ψύξη του τήγματος. Στην Εικόνα 2-2 παρουσιάζεται η εξάρτηση του γραμμομοριακού όγκου από τη θερμοκρασία για έναν υποθετικό κρύσταλλο. Η αύξηση της θερμοκρασίας του κρυστάλλου προκαλεί τη διαστολή του ως το σημείο τήξης ( $T_f$ ), όπου και παρατηρείται θερμοδυναμική ισορροπία με το τήγμα του. Όταν το τήγμα ψύχεται και προσεγγίσει την  $T_f$  υπάρχουν δύο διαφορετικές πιθανότητες. Αν ο ρυθμός ψύξης είναι αρκετά αργός ώστε να λάβει χώρα αναδιάταξη των δομικών μονάδων προς σχηματισμό περιοδικού κρυσταλλικού πλέγματος, τότε το τήγμα θα κρυσταλλώσει. Κατά τη διαδικασία αυτή ο όγκος υφίσταται απότομη μεταβολή.

Αντιθέτως, αν ο ρυθμός ψύξης του τήγματος είναι μεγάλος ή αν το ιξώδες του τήγματος είναι τέτοιο που δεν επιτρέπει την κρυστάλλωση, το τήγμα εξακολουθεί να ψύχεται και συνεπώς βρίσκεται σε μετασταθή και υπέρψυκτη κατάσταση (supercooled liquid). Στην περιοχή υπερψύξεως εξακολουθεί να αποκαθίσταται θερμική ισορροπία κατά τη μεταβολή της θερμοκρασίας. Συνεπώς, ο όγκος του τήγματος εξακολουθεί να μειώνεται με ρυθμό που εξαρτάται από τον συντελεστή θερμικής διαστολής του. Η συνεχής μείωση της θερμοκρασίας προκαλεί αύξηση του ιξώδους του συστήματος, με αποτέλεσμα να μην μπορεί πλέον να αποκριθεί με την ίδια επιτυχία στον ρυθμό ψύξης του και να διατηρήσει την κατάσταση της θερμοδυναμικής του ισορροπίας. Στο σημείο αυτό οι ατομικές κινήσεις ‘παγώνουν’ και τα άτομα ή μόρια ‘παγιδεύονται’ σε

καθορισμένες θέσεις, δεδομένου ότι δεν διαθέτουν αρκετό χρόνο για να αναδιαταχθούν. Τελικά η περαιτέρω ψύξη οδηγεί σε στερεοποίηση και σχηματισμό του γυαλιού, όταν το τήγμα αποκτήσει ιξώδες της τάξης των  $10^{13}$  poises. Η διαδικασία της υάλωσης με ψύξη μπορεί να πραγματοποιηθεί σε μια στενή περιοχή θερμοκρασιών, που είναι γνωστή ως θερμοκρασία υάλωσης ( $T_g$ ).



Εικόνα 2-2. Διάγραμμα γραμμομοριακού όγκου - θερμοκρασίας για έναν υποθετικό κρύσταλλο που αρχικά τήκεται και κατόπιν ψύχεται για την παραγωγή γυαλιού (Fernández-Navarro and Villegas 2013, εικόνα 1.1.1, σελίδα 2).

## 2.1.2 Πρώτες ύλες

Για την παραγωγή του γυαλιού κατά την αρχαιότητα ήταν απαραίτητα τα ακόλουθα τρία συστατικά:

1. Υαλοσχηματιστής (glass former). Ο υαλοσχηματιστής λειτουργεί ως βάση δημιουργίας του γυαλιού και αποτελεί το κύριο συστατικό κάθε τύπου γυαλιού. Στο αρχαιολογικό και ιστορικό γυαλί βασικός υαλοσχηματιστής ήταν το οξείδιο του πυριτίου ( $\text{SiO}_2$ ), το οποίο μπορούσε να εισαχθεί με τις ακόλουθες μορφές: (1) κονιοροποιημένων πυριτιούχων βότσαλων,

(2) παραποτάμιας ή παραλιακής πυριτιούχας άμμου, (3) γεωλογικών ιζημάτων της ενδοχώρας, και (4) πυριτόλιθου (μόνο από τους Βενετούς, μεταξύ 14<sup>ου</sup> και 17<sup>ου</sup> αι. μ.Χ.) (Henderson 2013, 56). Στο γυαλί μολύβδου, εκτός από το οξείδιο του πυριτίου, ρόλο υαλοσχηματιστή παίζει και το οξείδιο του μολύβδου (PbO), όταν αυτό βρίσκεται σε μεγάλες συγκεντρώσεις (Feller et al. 2010, 304). Στη σύγχρονη εποχή έχει παραχθεί ένας μεγάλος αριθμός διαφορετικών χημικών τύπων γυαλιού βασισμένων σε διαφορετικούς υαλοσχηματιστές, όπως το οξείδιο του βορίου (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), το οξείδιο του φωσφόρου (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) και το οξείδιο του γερμανίου (GeO<sub>2</sub>).

2. Ευτηκτική ουσία (flux). Το σημείο τήξης του καθαρού οξειδίου του πυριτίου είναι ιδιαίτερα υψηλό (1720°C), θερμοκρασία που δεν ήταν δυνατό να επιτευχθεί στους κλιβάνους της αρχαιότητας. Για τον λόγο αυτό, ήταν απαραίτητη η προσθήκη κάποιας ευτηκτικής ουσίας, η οποία θα μείωνε το σημείο τήξης του οξειδίου του πυριτίου. Με την προσθήκη αλκαλίων στο οξείδιο του πυριτίου επιτυγχάνεται η μείωση του σημείου τήξης περίπου στους 1000-1100°C, δηλαδή θερμοκρασία ανάλογη ή και μικρότερη με την απαιτούμενη θερμοκρασία για τη μεταλλουργία.

Τα δύο οξείδια των αλκαλίων που χρησιμοποιήθηκαν κυρίως για τον σκοπό αυτό είναι το οξείδιο του νατρίου και το οξείδιο του καλίου. Το οξείδιο του νατρίου (Na<sub>2</sub>O) μπορούσε να εισαχθεί είτε με τη μορφή φυσικής σόδας (ανθρακικό νάτριο), είτε με τη μορφή τέφρας φυτών. Σύμφωνα με τους Sayre και Smith (1961) ανάλογα με την πηγή του νατρίου το γυαλί ‘σόδας-ασβεστίου-πυριτίου’ μπορεί να διαχωριστεί σε δύο ομάδες. Η πρώτη ομάδα, στην οποία χρησιμοποιήθηκε ορυκτό νάτρο, χαρακτηρίζεται από χαμηλή συγκέντρωση σε οξείδια του μαγνησίου και του καλίου (χαμηλότερη από 1,5% κ.β.). Η δεύτερη ομάδα, στην οποία χρησιμοποιήθηκε τέφρα φυτών με υψηλή συγκέντρωση σε νάτριο, χαρακτηρίζεται από υψηλότερες συγκεντρώσεις οξειδίων του μαγνησίου και καλίου (υψηλότερη από 1,5% κ.β.). Η παρουσία αυτών των δύο ομάδων κατά την αρχαιότητα ήταν χρονικά διακριτή. Η ομάδα χαμηλού καλίου-μαγνησίου κυριαρχούσε στη Μέση Ανατολή μέχρι τον 7<sup>ο</sup> αι. π.Χ., οπότε και διακόπηκε απότομα η παρουσία της. Μετά από μεγάλο χρονικό διάστημα απουσίας, η ομάδα αυτή επανεμφανίστηκε κατά τον 9<sup>ο</sup> αι. μ.Χ. στον ισλαμικό κόσμο και αργότερα, κατά τον 12<sup>ο</sup> αι. μ.Χ., και στην Ευρώπη.

Αντιθέτως, η ομάδα υψηλού καλίου-μαγνησίου κυριαρχούσε μεταξύ των μισών της 1<sup>ης</sup> χιλιετίας π.Χ. και μέχρι τον 9<sup>ο</sup> αι. μ.Χ. (Henderson 2013, 85).

Το οξειδίο του καλίου ( $K_2O$ ) εισαγόταν κατά κύριο λόγο με τη μορφή τέφρας φυτών ή δέντρων πλούσιων σε κάλιο. Σε μεταγενέστερες χρονικές περιόδους, η πηγή του οξειδίου του καλίου ήταν η ποτάσα ή το νιτρικό κάλιο. Η προσθήκη οξειδίου του καλίου στο τήγμα, εκτός από τη μείωση του σημείου τήξης, προσδίδει περισσότερη λάμψη και πιο έντονο χρώμα στο γυαλί (Ζαχαριάς και Οικονόμου 2010, 131).

3. Τροποποιητής (modifier). Η προσθήκη των αλκαλίων, αν και απαραίτητη ώστε να μειωθεί η θερμοκρασία τήξης του οξειδίου του πυριτίου, καθιστά το τήγμα που προκύπτει υδατοδιαλυτό και επιρρεπές στη διάβρωση. Για αυτόν τον λόγο είναι απαραίτητη η προσθήκη κάποιας ουσίας που να δρα ως σταθεροποιητής του πλέγματος. Τον ρόλο αυτό στα αρχαιολογικά και ιστορικά γυαλιά τον έπαιζαν οι αλκαλικές γαίες, και κυρίως το ανθρακικό ασβέστιο ( $CaCO_3$ ). Παρ' όλα αυτά, προσθήκη ανθρακικού ασβεστίου σε μεγαλύτερη ποσότητα από 15 mol %, δημιουργεί αντίστροφο αποτέλεσμα, μειώνοντας δραστικά τη σταθερότητα του γυαλιού και καθιστώντας το ιδιαίτερα ευάλωτο στη διάβρωση. Έχει ενδιαφέρον ότι, αν και το ανθρακικό ασβέστιο ήταν απαραίτητο για την παρασκευή σταθερού γυαλιού, η εισαγωγή του κατά την αρχαιότητα δεν ήταν συνειδητή, αλλά γινόταν τυχαία μέσω της άμμου (πηγής του πυριτίου) ή της τέφρας φυτών (πηγής των αλκαλίων). Αντίστοιχη λειτουργία με το ανθρακικό ασβέστιο έχει και το μαγνήσιο (Mg) το οποίο επίσης εισαγόταν τυχαία και σε μικρότερες ποσότητες, κυρίως μέσω της τέφρας φυτών.

Εκτός από τα παραπάνω συστατικά, στο αρχαιολογικό και ιστορικό γυαλί περιέχονται πάντα μικρές ποσότητες οξειδίου του αργιλίου ( $Al_2O_3$ ). Το οξειδίο του αργιλίου βελτιώνει την αντοχή του γυαλιού στη διάβρωση, όμως και αυτό εισαγόταν στο σύνολο των περιπτώσεων τυχαία, ως πρόσμειξη στις πρώτες ύλες, κυρίως στην άμμο αλλά και στην τέφρα φυτών, ή ακόμα και μέσω διάχυσης από το κεραμικό χωνευτήρι στο οποίο πραγματοποιούνταν η τήξη του γυαλιού (Davison 2003, 177).

Επιπρόσθετα, οι υαλοποιοί της αρχαιότητας προσέθεταν στο τήγμα του γυαλιού διάφορα οξείδια με σκοπό να επιτύχουν τον χρωματισμό, αποχρωματισμό ή την αδιαφανοποίηση του γυαλιού. Ήδη από την αρχή της ιστορίας του γυαλιού οι τεχνίτες πειραματίστηκαν με την προσθήκη διάφορων χρωματιστών, επιτυγχάνοντας μεγάλη

ποικιλία χρωμάτων. Άλλωστε, μέχρι την Ελληνιστική περίοδο σχεδόν όλα τα παραγόμενα γυάλινα αντικείμενα ήταν έντονα χρωματισμένα, κυρίως με μπλε, κίτρινο και λευκό χρώμα. Μάλιστα, σύμφωνα με τον Duckworth (όπως αναφέρεται από τον Henderson (2013, 18)), ο χρωματισμός του γυαλιού αποτέλεσε την κύρια κινητήριο δύναμη για τις περισσότερες από τις καινοτομίες των πρώτων αιώνων της ιστορίας του γυαλιού. Οι χρωματιστές μπορούσαν να εισαχθούν στο τήγμα σε διάφορες μορφές, οι πιο συνηθισμένες εκ των οποίων είναι οι ακόλουθες (Ζαχαριάς και Οικονόμου 2010, 132):

- Ως ακατέργαστο ορυκτό, το οποίο περιέχει ποσότητα του επιθυμητού χρωματιστή σε συνδυασμό με άλλα στοιχεία.
- Ως κατεργασμένο μεταλλικό ορυκτό, το οποίο έχει πρώτα καθαριστεί, κονιορτοποιηθεί, πλυθεί και πυρωθεί.
- Ως μείγμα άμμου με άλλα ευτηκτικά συστατικά, το οποίο έχει πρώτα πυρωθεί, και περιέχει τον επιθυμητό χρωματιστή.
- Ως απόρριμμα γυαλιού ή έτοιμο χρωματισμένο γυαλί σε μορφή ράβδων ή πλακών.

Οι πιο συνηθισμένοι χρωματιστές στην αρχαιότητα ήταν το κοβάλτιο (μπλε χρώμα), ο χαλκός (μπλε, πράσινο ή κόκκινο χρώμα), ο σίδηρος (πράσινο ή κίτρινο χρώμα) και το μαγγάνιο (ιώδες, καφέ, μαύρο). Περισσότερες πληροφορίες για τους συνήθεις χρωματιστές του γυαλιού δίνονται από τους Polard and Heron (1996, 164) και από τους Ζαχαριά και Οικονόμου (2010, 134). Εκτός από τη σύσταση του χρωματιστή, ιδιαίτερη σημασία για το τελικό χρώμα του γυαλιού έχουν οι συνθήκες που επικρατούν στον φούρνο, όπως για παράδειγμα η ατμόσφαιρα, ο χρόνος πύρωσης και ο τύπος του καυσίμου (Ζαχαριάς και Οικονόμου 2010, 133). Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί ο χαλκός, ο οποίος δίνει κόκκινο χρώμα στο γυαλί. Όμως, υπό οξειδωτικές συνθήκες, και ανάλογα και με τα άλλα στοιχεία με τα οποία συνυπάρχει, ο χαλκός μπορεί να προσδώσει μπλε ή πράσινη χροιά στο γυαλί.

Ακόμα και χωρίς την σκόπιμη προσθήκη χρωματιστών, το άχρωμο γυαλί έχει μια πράσινη απόχρωση, εξαιτίας μικροποσοτήτων δισθενούς σιδήρου, ο οποίο εισάγεται στο τήγμα ως πρόσμειξη της άμμου. Η προσεκτική επιλογή των πρώτων υλών, και κυρίως της άμμου, μπορεί να οδηγήσει στην παραγωγή πλήρως άχρωμου γυαλιού. Οι υαλοποιοί της αρχαιότητας σταδιακά ανακάλυψαν ότι ο αποχρωματισμός των δισθενών ιόντων του σιδήρου είναι επίσης εφικτός με τη μεταβολή των συνθηκών



τήξης, ή και με την προσθήκη οξειδωτικών ουσιών στην υαλόμαζα (Ζαχαριάς και Οικονόμου 2010, 137).

Οι δύο κύριοι αποχρωματιστές στην αρχαιότητα ήταν το αντιμόνιο και το μαγγάνιο. Η χρήση του αντιμονίου ως αποχρωματιστής εμφανίστηκε τον 7<sup>ο</sup> αι. π.χ. και συνεχίστηκε αδιάλειπτα μέχρι το τέλος της πρώτης χιλιετίας. Περί τον 1<sup>ο</sup> αι μ.Χ., όμως, παρατηρήθηκε στα άχρωμα γυαλιά αύξηση του ποσοστού του μαγγανίου, το οποίο τελικά, ύστερα από αιώνες συνδυασμένης χρήσης, αντικατέστησε πλήρως το αντιμόνιο κατά το τέλος του 4<sup>ου</sup> αι. μ.Χ., τουλάχιστον μέσα στα όρια της Ρωμαϊκής Αυτοκρατορίας. Αξίζει να σημειωθεί ότι η ιδιότητα του μαγγανίου ως αποχρωματιστή ίσως ανακαλύφθηκε στην Αίγυπτο στα τέλη του 1<sup>ου</sup> αι. π.Χ. κατά τη διάρκεια παρασκευής μαύρου γυαλιού (Παπαγεωργίου 2014, 37). Τέλος, πιο περιορισμένη χρονικά και γεωγραφικά ήταν η χρήση του τριοξειδίου του αρσενικού ( $As_2O_3$ ), το οποίο αξιοποιήθηκε ως αποχρωματιστής από τον 17<sup>ο</sup> αι. μ.Χ. στη Βενετία και την κεντρική Ευρώπη (Verità 2013, 527; Kunicki-Goldfinger et al. 2003a, 226).

Η τελευταία σημαντική ομάδα προστιθέμενων συστατικών στο τήγμα είναι οι αδιαφανοποιητές. Η παρουσία κρυστάλλων στο γυαλί οδηγεί στην αντανάκλαση του φωτός, με αποτέλεσμα το γυαλί να φαίνεται αδιάφανο. Μερική ή πλήρης αδιαφανοποίηση του γυαλιού μπορεί να προκύψει τυχαία εφόσον παραμείνουν στην υαλόμαζα αδιάλυτα σωματίδια οξειδίου του πυριτίου ή συσσωρευτούν φυσαλίδες αερίων. Σκόπιμη αδιαφανοποίηση μπορεί να προκύψει με την εισαγωγή συγκεκριμένων συστατικών, που αποκαλούνται αδιαφανοποιητές, ή μέσω ειδικής διαδικασίας θερμικής επεξεργασίας (Henderson 2013, 77).

Οι δύο πιο κοινοί αδιαφανοποιητές στην αρχαιότητα ήταν το αντιμόνιο και ο κασσίτερος. Το αντιμόνιο εμφανίζεται σε υψηλές συγκεντρώσεις (1-2% κ.β.) σε αδιάφανο γυαλί της Αιγύπτου, του Αιγαίου και της Μεσοποταμίας ήδη από τη 2<sup>η</sup> χιλιετία π.Χ. (Ζαχαριάς και Οικονόμου 2010, 136). Το αντιμόνιο εισαγόταν στην υαλόμαζα με την προσθήκη του ορυκτού στιβνίτης ( $Sb_2S_3$ ). Ανάλογα και με τη σύσταση του γυαλιού, δημιουργούνταν κρύσταλλοι αντιμονικού ασβεστίου ( $Ca_2Sb_2O_7$  και  $CaSb_2O_6$ ) ή αντιμονικού μολύβδου ( $Pb_2Sb_2O_7$ ), με αποτέλεσμα την παραγωγή αδιάφανου λευκού ή κίτρινου γυαλιού αντίστοιχα (Henderson 2013, 77). Η χρήση του συνεχίστηκε μέχρι και τον 4<sup>ο</sup> αι. π.Χ., οπότε και αντικαταστάθηκε πλήρως από τον κασσίτερο (Turner and Rooksby 1961, 5; Foster and Jackson 2005, 332). Αντίστοιχα, ο κασσίτερος μπορεί να οδηγήσει στην παραγωγή αδιάφανου λευκού (στη μορφή  $SnO_2$ ) ή κίτρινου γυαλιού (στη μορφή  $Pb_2Sn_2O_7$ ). Άλλοι λιγότερο διαδεδομένοι

αδιαφανοποιητές ήταν το φωσφορικό ασβέστιο, ο αρσενικούχος μόλυβδος ( $3\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)\cdot\text{PbO}$ ), το φωσφορικό νάτριο, αλλά και οι κόκκοι χαλαζία (Henderson 2013, 77; Verità et al. 2002, 268).

Τέλος, αξίζει να επισημανθεί ότι επειδή οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιούσαν οι υαλοποιοί στην αρχαιότητα ήταν χαμηλής καθαρότητας, αν και τα συστατικά που προσέθεταν σκόπιμα στο τήγμα ήταν ελάχιστα, στο τελικό γυαλί συνήθως ανιχνεύονται πάνω από 20 στοιχεία (Verità 2013, 516). Ορισμένα από αυτά τα στοιχεία μπορούν να επηρεάσουν τη σταθερότητα του γυαλιού, ακόμα και σε μικρές ποσότητες. Για παράδειγμα, ο φώσφορος βελτιώνει την αντοχή του γυαλιού στη διάβρωση (Davison 2003, 177), ενώ αντιθέτως ο σίδηρος και το μαγγάνιο αυξάνουν την πιθανότητα βιοδιάβρωσης (Perez y Zorba et al. 1980, 1642).

### **2.1.3 Πρωτογενής και δευτερογενής παραγωγή**

Η διαδικασία της παραγωγής γυάλινων αντικειμένων διαχωρίζεται σε δύο ξεχωριστά στάδια: την πρωτογενή παραγωγή ή υαλοποιία, και τη δευτερογενή παραγωγή ή υαλουργία (Lankton et al. 2016, 268). Για μεγάλο τμήμα της ιστορίας του γυαλιού τα δύο αυτά στάδια λάμβαναν χώρα σε διαφορετικά εργαστήρια, τα οποία σε πολλές περιπτώσεις απείχαν μεγάλες αποστάσεις, και από διαφορετικούς εξειδικευμένους τεχνίτες.

Στη φάση της υαλοποιίας γίνεται η παραγωγή του γυαλιού ύστερα από την τήξη των εκάστοτε πρώτων υλών. Το παραγόμενο γυαλί, το οποίο προορίζεται για περαιτέρω κατεργασία, ονομάζεται ‘αργή ύαλος’ (raw glass). Δεδομένων των υψηλών θερμοκρασιών που απαιτούνται για την τήξη του γυαλιού (μεταξύ 1000-1100°C), στην προρωμαϊκή περίοδο η πρωτογενής παραγωγή λάμβανε χώρα σε μικρούς κλιβάνους με δυνατότητα παραγωγής μικρών ποσοτήτων αργής ύαλου σε κάθε χρήση. Μετά τη Ρωμαϊκή περίοδο, και με δεδομένη τη ραγδαία αύξηση στη ζήτηση γυάλινων αντικειμένων, δημιουργήθηκε η ανάγκη της δημιουργίας κλιβάνων που να επιτρέπουν την παραγωγή μεγάλων όγκων γυαλιού. Η εφεύρεση των αντανάκλαστικών κλιβάνων (reverberatory furnace) άλλαξε ριζικά την υαλοποιία, επιτρέποντας την παραγωγή τόνων γυαλιού σε κάθε χρήση. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η τεράστια ενιαία πλάκα γυαλιού, βάρους 9 τόνων, που βρέθηκε σε εργαστήριο υαλοποιίας στο Bet She’arim, στο Ισραήλ (Freestone and Gorin-Rosen 1999, 105).

Μετά την παραγωγή της αργής ύαλου, αυτή μεταφερόταν στα εργαστήρια δευτερογενούς παραγωγής όπου και γινόταν η τελική μορφοποίηση του αντικειμένου.

Η μεταφορά γινόταν κυρίως μέσω θαλάσσης, αρχικά σε μορφή υαλοπλινθωμάτων και στη συνέχεια θραυσμάτων γυαλιού. Από τη Ρωμαϊκή περίοδο και ύστερα σημαντική ήταν και η ανακύκλωση γυαλιού, με αποτέλεσμα την παράλληλη μεταφορά και παλαιών αντικειμένων, ενίοτε σε μεγάλες αποστάσεις. Στα εργαστήρια υαλουργίας, η αργή ύαλος λειωνόταν εκ νέου, επιτρέποντας τη μορφοποίηση και τη διακόσμηση των τελικών αντικειμένων. Στη συνέχεια ακολουθούσε η διαδικασία της ανόπτησης, δηλαδή της σταδιακής ψύξης του αντικειμένου. Η ανόπτηση είναι απαραίτητη ώστε να ελευθερωθούν οι τάσεις που δημιουργούνται κατά την απότομη ψύξη του τήγματος και την κατεργασία του υλικού, αλλά και εξαιτίας της διαφοράς στη συστολή μεταξύ της εξωτερικής και εσωτερικής επιφάνειας του γυαλιού. Μέσω της διαδικασίας αυτής αποφεύγεται η δημιουργία ρηγματώσεων (Ιγνατιάδου και Αντωνάρας 2008, 25). Σε ορισμένες περιόδους ο χρωματισμός ή ο αποχρωματισμός του γυαλιού γινόταν στο στάδιο της δευτερογενούς παραγωγής. Για παράδειγμα οι ρωμαίοι υαλουργοί πιθανώς να προσέθεταν οι ίδιοι χρωματιστές σε άχρωμο ή φυσικά χρωματισμένο γυαλί (Henderson 2013, 232), ενώ οι βενετοί υαλουργοί, φαίνεται ότι προσέθεταν τον αποχρωματιστή σε σταδιακά βήματα απευθείας στο γυάλινο τήγμα ώστε να έχουν καλύτερο έλεγχο της απαιτούμενης ποσότητας για τον αποχρωματισμό (Verità 2014, 56).

Πριν την εφεύρεση της τεχνικής του φουσητού γυαλιού, οι πιο συνηθισμένες τεχνικές διαμόρφωσης γυάλινων αντικειμένων ήταν η κοκκοσύνδεση (sintering), η τεχνική του πυρήνα (core-forming), η περιέλιξη (rod forming), η κάμψη (sagging) και η εμπίεση σε μήτρα (mold pressing). Μετά τον 1<sup>ο</sup> αι. π.Χ. η τεχνική της ελεύθερης εμφύσησης (free blowing) και στη συνέχεια της εμφύσησης σε μήτρα (mold blowing) κυριάρχησαν για την παρασκευή γυάλινων αντικειμένων. Πιο αναλυτική περιγραφή των συνηθισμένων τεχνικών διαμόρφωσης και διακόσμησης είναι διαθέσιμη στη διεθνή βιβλιογραφία (ενδεικτικά: Lierke 2009, Grossmann 2002, Hess and Wight 2005, Αντωνάρας 2009).

Τέλος, ορισμένες τεχνικές διακόσμησης μπορούσαν να εφαρμοστούν στο τελικό αντικείμενο μετά και την ολοκλήρωση της ανόπτησης, αποτελώντας έτσι ένα τρίτο διακριτό στάδιο παραγωγής. Στις τεχνικές αυτές συμπεριλαμβάνεται η στίλβωση εν ψυχρώ (cold painting), η επισμάλτωση (enamelling), η επιχρύσωση (gilding), η εγχάραξη (engraving), η κοπή (cutting) και η έγκαιση (etching) (Whitehouse 2012, 13).

## 2.1.4 Ιστορική επισκόπηση

Η παραγωγή του πρώτου γυαλιού τοποθετείται από τους αρχαιολόγους περίπου στο 2300 π.Χ. στη Μεσοποταμία, στην περιοχή του σημερινού Ιράκ και της βόρειας Συρίας. Τα γυάλινα ευρήματα των πρώτων αιώνων είναι ελάχιστα και αντιπροσωπεύονται κυρίως από γυάλινες μάζες χωρίς ξεκάθαρο σχήμα. Ως αποτέλεσμα, οι πληροφορίες για την πρώτη περίοδο της παραγωγής γυαλιού είναι ιδιαίτερα περιορισμένες (Whitehouse 2012, 17).

Τα πρώτα γυάλινα αγγεία, παρασκευασμένα με την τεχνική του πυρήνα, χρονολογούνται στα μέσα του 16<sup>ου</sup> αι. π.Χ. στη βόρεια Μεσοποταμία. Την ίδια περίοδο, οι υαλοουργοί της Μεσοποταμίας πειραματίζονταν με το χρώμα (με την προσθήκη οξειδίων για την παρασκευή έντονα χρωματισμένου γυαλιού), αλλά και με φόρμες και διακοσμητικά μοτίβα (όπως για παράδειγμα η παραγωγή μωσαϊκού γυαλιού, ή πλακιδίων και περιάπτων με χρήση ανοιχτών καλουπιών). Αυτήν την περίοδο ξεκίνησε η παραγωγή γυαλιού και στην Αίγυπτο, αρχικά με την παρασκευή χανδρών και περιάπτων και στη συνέχεια αγγείων της τεχνικής του πυρήνα. Τα γυάλινα αντικείμενα της περιόδου είχαν υψηλή αξία και σε πολλές περιπτώσεις φτιάχνονταν με σχήμα ή/και χρώμα που να προσομοιάζει σε μέταλλα ή πολύτιμους λίθους. Η παραγωγή τους απαιτούσε υψηλή εξειδίκευση, ενώ ενδεχομένως να λάμβανε χώρα αποκλειστικά στα βασιλικά εργαστήρια (Whitehouse 2012, 18). Από τον 14<sup>ο</sup> έως και τον 12<sup>ο</sup> αι. π.Χ. γινόταν παρασκευή γυάλινων μικροαντικειμένων (αγγεία, χάνδρες, περιάπτα) με διακριτά διακοσμητικά σχέδια τόσο στην Κύπρο, όσο και σε Μυκηναϊκά κέντρα στην Ελλάδα. Στην ανατολική Μεσόγειο φαίνεται να υπήρχε αποκλειστικά δευτερογενής παραγωγή γυαλιού, δηλαδή τα αντικείμενα παρασκευάζονταν με χρήση αργής υάλου που εισαγόταν από τα κέντρα υαλοποιίας της Μεσοποταμίας και της Αιγύπτου (Polikreti et al. 2011, 2894).

Από τις αρχές του 10<sup>ου</sup> αι. π.Χ. επικράτησε στον ευρύτερο χώρο της Μεσογείου μια περίοδος παρακμής των μεγάλων πολιτισμών που κυριαρχούσαν τους προηγούμενους αιώνες και έντονης μετακίνησης πληθυσμών. Την περίοδο αυτή, που αποκαλείται και 'Σκοτεινοί Αιώνες', η παραγωγή και χρήση γυαλιού είτε περιορίστηκε σε σημαντικότατο βαθμό ή και διακόπηκε εντελώς.

Από το 900 π.Χ. περίπου στη Μεσόγειο εμφανίστηκαν νέα ισχυρά κράτη, επέστρεψε η κανονικότητα στα μεγάλα αστικά κέντρα και άκμασε εκ νέου το εμπόριο. Παράλληλα, έκανε την επανεμφάνισή του και το γυαλί, αποτελώντας και πάλι είδος

πολυτελείας, ως ένθετο διακοσμητικό στοιχείο σε πλακίδια από ελεφαντοστό και πολύτιμα έπιπλα. Την περίοδο αυτή την πρωτοκαθεδρία στην παραγωγή γυαλιού την είχαν οι Φοίνικες, οι οποίοι εξήγαν τα πολύτιμα γυάλινα αντικείμενα μέχρι το Ιράν, το Ιράκ και τη Συρία. Τα πιο αντιπροσωπευτικά δείγματα της φοινικικής υαλουργίας ήταν ανθρωπόμορφες και ζώομορφες χάνδρες και περιάπτα, τα οποία είχαν πιθανώς αποτρεπτικό χαρακτήρα και εμφανίστηκαν μεταξύ του 7<sup>ου</sup> και του 3<sup>ου</sup> αι. π.Χ. (Whitehouse 2012, 23).

Από τα μέσα του 6<sup>ου</sup> αι. π.Χ. έκαναν την επανεμφάνισή τους και τα γυάλινα αγγεία της τεχνικής του πυρήνα, τα οποία χρησιμοποιούνταν για τη φύλαξη αρωματικών ελαίων και άλλων καλλυντικών. Αν και η τεχνολογία παρασκευής τους ήταν πανομοιότυπη με τα παλαιότερα αγγεία αυτού του τύπου, οι τύποι και τα διακοσμητικά σχέδια ήταν διαφοροποιημένα. Ο μεγάλος αριθμός των αγγείων της περιόδου που έχει βρεθεί σε όλη τη Μεσόγειο υποδηλώνει ότι αν και το γυαλί είχε ακόμα υψηλή αξία, είχε πάψει να είναι αποκλειστικά είδος πολυτελείας. Την εποχή αυτή η Ρόδος αποτελεί σημαντικό κέντρο υαλουργίας στον χώρο της Μεσογείου, ενώ τους επόμενους αιώνες είναι πολύ πιθανό στο νησί να λάμβανε χώρα και πρωτογενής παραγωγή γυαλιού (Τριανταφυλλίδης 2002α, 43; Τριανταφυλλίδης 2006, 258) .

Από τον 5<sup>ο</sup> αι. π.Χ. σημαντική παραγωγή γυαλιού λάμβανε χώρα και στην επικράτεια της νέας δυναστείας των Αχαιμενιδών (Ιράν, Αίγυπτος, δυτική και κεντρική Ασία). Τα κυρίαρχα δείγματα της υαλουργίας των Αχαιμενιδών ήταν πολυτελή επιτραπέζια σκεύη από άχρωμο, καθαρό γυαλί, τα οποία παρασκευάζονταν με χύτευση και χάραξη και μιμούνταν αγγεία πολύτιμων μετάλλων (Τριανταφυλλίδης 2002β, 81).

Κατά τη διάρκεια της Ελληνιστικής περιόδου η παραγωγή γυάλινων αντικειμένων πέρασε νέα περίοδο ακμής με την ανακάλυψη και χρήση νέων τεχνικών επεξεργασίας του γυαλιού, αλλά και νέων τύπων γυάλινων αντικειμένων. Η τεχνική του μωσαϊκού γυαλιού επανέκαμψε ύστερα από σχεδόν μια χιλιετία και αναπτύχθηκε περαιτέρω για την παρασκευή πλακιδίων και ένθετων διακοσμητικών σχεδίων με πολύπλοκα μοτίβα. Παράλληλα, την εποχή αυτή ανακαλύφθηκε η τεχνική παρασκευής διάχρυσων αντικειμένων (sandwich gold-glass), μέσω της πάκτωσης ενός περίτμητου φύλλου χρυσού ανάμεσα σε δύο στρώσεις διαφανούς γυαλιού (Whitehouse 2012, 27).

Στη Ρωμαϊκή περίοδο το γυαλί αξιοποιήθηκε για πρώτη φορά ως πρώτη ύλη για αντικείμενα καθημερινής χρήσης και η χρήση του επεκτάθηκε στην παρασκευή ενός εντυπωσιακού πλήθους αντικειμένων, από επιτραπέζια σκεύη, αγγεία και κοσμήματα, μέχρι υαλοπίνακες και ψηφιδωτά. Η μεγάλη διάδοση της χρήσης του γυαλιού οφείλεται

στην εφεύρεση της τεχνικής της εμφύσησης, η οποία έλαβε χώρα τον 1<sup>ο</sup> αι. π.Χ. στην ανατολική ακτή της Μεσογείου (Stern 1999, 443). Η νέα τεχνική επέτρεπε την παραγωγή γυάλινων αντικειμένων διαφορετικών σχημάτων, πιο γρήγορα και χρησιμοποιώντας μικρότερη ποσότητα πρώτων υλών, ανοίγοντας παράλληλα το δρόμο για εκτενή ανακύκλωση παλαιότερων γυάλινων αντικειμένων. Τον 1<sup>ο</sup> αι. μ.Χ. εφευρέθηκε και η εμφύσηση σε μήτρα, επεκτείνοντας περαιτέρω το πλήθος των σχημάτων και διακοσμητικών σχεδίων που μπορούσαν να επιτευχθούν. Παράλληλα, οι ρωμαίοι υαλοουργοί παρήγαγαν πολύτιμα αγγεία υψηλής αισθητικής αξίας, χρησιμοποιώντας πλήθος νέων τεχνικών για τη διαμόρφωση και τη διακόσμηση. Οι πιο χαρακτηριστικές από αυτές τις τεχνικές είναι η τεχνική καμέο, τα διάτρητα, τα εγχάρακτα και τα διάχρυσα αγγεία. Επίσης, την περίοδο αυτή έγινε στροφή προς την εκτεταμένη χρήση άχρωμου γυαλιού, εν αντιθέσει με την προτίμηση στα έντονα χρωματισμένα γυαλιά που επικρατούσε στο παρελθόν.

Μετά από τον διαχωρισμό της Ρωμαϊκής Αυτοκρατορίας το 340 μ.Χ. η παράδοση της ρωμαϊκής υαλοποιίας και υαλοουργίας συνεχίστηκε στις επαρχίες της Δυτικής Ρωμαϊκής Αυτοκρατορίας. Το καλύτερο μεσαιωνικό γυαλί ήταν άχρωμο ή φυσικά χρωματισμένο. Οι μεγαλύτερες ποσότητες του παραγόμενου γυαλιού ανήκουν σε έναν τύπο φυσικά χρωματισμένου γυαλιού, που ονομάζεται 'ύαλος δασών', όνομα που οφείλεται στο γεγονός ότι η πρώτη ύλη των αλκαλίων ήταν τέφρα δασικών φυτών. Ύαλος δασών χρησιμοποιούνταν τόσο για την παραγωγή αντικειμένων καθημερινής χρήσης όσο και υαλοπινάκων σε μικρά τοπικά εργαστήρια σε όλη την κεντρική και βόρεια Ευρώπη (Whitehouse 2012, 47). Την εποχή αυτή τα πιο πολυτελή γυάλινα αντικείμενα εισάγονταν από τον ισλαμικό κόσμο, όπως θα αναφερθεί και στη συνέχεια. Κατά τον 12<sup>ο</sup> και 13<sup>ο</sup> αι. μ.Χ. το γυαλί άρχισε να χρησιμοποιείται σε τομείς της επιστήμης και της ιατρικής που άρχισαν τότε να αναπτύσσονται. Η δυνατότητα παρασκευής άχρωμων δοχείων που δεν αντιδρούν με το περιεχόμενο τους ήταν ιδιαίτερα σημαντική σε πειράματα αληθιμείας αλλά και στην παρασκευή φαρμακευτικών ουσιών (Whitehouse 2012, 46). Τέλος, τον 13<sup>ο</sup> αι. μ.Χ. έγιναν αντιληπτές οι οπτικές ιδιότητες των γυάλινων φακών, με αποτέλεσμα αρχικά την κατασκευή των πρώτων γυαλιών όρασης και μερικώς αιώνες αργότερα την εφεύρεση του τηλεσκοπίου και του μικροσκοπίου.

Την ίδια περίοδο στη Βυζαντινή Αυτοκρατορία συνεχίστηκε ανεξάρτητα η παραγωγή γυαλιού. Σε βιβλιογραφικές αναφορές της εποχής αναφέρεται μεγάλο πλήθος πολυτελών γυάλινων αντικειμένων, παρ' όλο που μέχρι στιγμής έχουν βρεθεί πολύ λίγα

βυζαντινά γυάλινα αντικείμενα, όπως για παράδειγμα αυτά που περιλαμβάνονται στο θησαυροφυλάκιο του Καθεδρικού του Αγίου Μάρκου στη Βενετία και τα οποία μεταφέρθηκαν από την Κωνσταντινούπολη το 1204 (Whitehouse 2012, 48). Η μόνη παράμετρος της βυζαντινής υαλουργίας για την οποία υπάρχουν αρκετές πληροφορίες είναι η παρασκευή γυάλινων ψηφιδών για ψηφιδωτά και μικρό-εικόνες. Οι βυζαντινοί εξειδικευμένοι τεχνίτες των ψηφιδωτών ήταν περιζήτητοι και έξω από τα όρια της Βυζαντινής Αυτοκρατορίας και είναι γνωστό ότι κλήθηκαν να κατασκευάσουν ψηφιδωτά σε διάφορες εκκλησίες στη δυτική και κεντρική Ευρώπη (Moropoulou et al. 2016, 181).

Την ίδια περίοδο ο ισλαμικός κόσμος άρχισε να επεκτείνεται και να ακμάζει. Από τον 7<sup>ο</sup> αι. μ.Χ. άρχισαν να διαμορφώνονται ενιαία διακοσμητικά μοτίβα σε όλη την επικράτεια του ισλαμικού κόσμου, γεγονός που είχε άμεσα επίδραση και στην υαλουργία. Τον 9<sup>ο</sup> αι. μ.Χ. το νάτρο, που χρησιμοποιούνταν ως πηγή αλκαλίων, αντικαταστάθηκε από την τέφρα φυτών. Η τεχνολογική αυτή μεταβολή συνέπεσε χρονικά και με την εμφάνιση των πρώτων διακριτά ισλαμικών τύπων γυάλινων αγγείων (Henderson 2013, 259). Τα μεγάλα κέντρα παραγωγής ισλαμικού γυαλιού, που βρίσκονταν στη Συρία, την Αίγυπτο και το Ιράν, εκμεταλλεύθηκαν τη μακρά παράδοση των περιοχών αυτών, καθιερώνοντας παράλληλα νέες τεχνικές διακόσμησης, με αποτέλεσμα την μεγάλη ακμή του ισλαμικού γυαλιού κυρίως μεταξύ του 9<sup>ου</sup> και του 14<sup>ου</sup> αι. μ.Χ. Τα πιο πολύτιμα ισλαμικά γυάλινα αντικείμενα διακοσμούσαν με ψυχρή επεξεργασία, με εγχάραξη, επιχρύσωση, επισμάλτωση, ή επιζωγράφιση με μεταλλικά χρώματα. Μετά τον 15<sup>ο</sup> αι. μ.Χ. η ισλαμική υαλουργία πέρασε σε περίοδο παρακμής, και πλέον τα πιο πολύτιμα γυάλινα αντικείμενα αποτελούσαν εισαγωγή από την Ευρώπη. Στην Κωνσταντινούπολη, στην περιοχή Beykoz, ξεκίνησε και πάλι η παραγωγή υψηλής ποιότητας γυάλινων αντικειμένων στα τέλη του 18<sup>ου</sup> αι. μ.Χ., χρησιμοποιώντας αργή ύαλο που προσομοίαζε χημικά το γυαλί της Βενετίας και της Βοημίας (Whitehouse 2012, 59).

Στο τέλος του μεσαίωνα η Ευρώπη απέκτησε κυρίαρχο ρόλο στην παραγωγή γυαλιού υψηλής ποιότητας. Η αυστηρή επιλογή των πρώτων υλών, τις οποίες εισήγαγαν από τη Συρία, την Αίγυπτο, την Ισπανία κ.α., καθώς και η επιβολή αυστηρών περιορισμών στη μετακίνηση των υαλοποιών και την αποκάλυψη των χρησιμοποιούμενων συνταγών, καθιέρωσαν τη Βενετία παγκοσμίως. Τον 15<sup>ο</sup> αι. μ.Χ. οι βενετοί τεχνίτες του γυαλιού, όπως για παράδειγμα ο φημισμένος Angelo Barovier, κατασκεύαζαν περίτεχνα γυάλινα αντικείμενα παρασκευασμένα κυρίως από έναν

πλήρως άχρωμο τύπο γυαλιού, το ονομαζόμενο *cristallo*. Αν και το *cristallo* είναι το πιο γνωστό βενετικό γυαλί, την εποχή αυτή παρασκευάζονταν στη Βενετία και διάφορα έντονα χρωματισμένα γυαλιά, όπως τα *latimo*, *chalcedony*, *girasole* κ.ά., τα οποία συχνά μιμούνταν ημιπολύτιμους ή πολύτιμους λίθους (Verità 2013, 531). Όσον αφορά τη διακόσμηση, οι Βενετοί χρησιμοποιούσαν την τεχνική του μωσαϊκού γυαλιού, με διαφορετική όμως διαδικασία παρασκευής από ότι οι υαλουργοί στην αρχαιότητα, καθώς και την τεχνική της συρματερής (*vetro a filigrana*), για την παραγωγή εντυπωσιακών αντικειμένων με συνδυασμούς από άχρωμο διάφανο και έντονα χρωματισμένο αδιάφανο γυαλί. Παράλληλα, χρησιμοποιούνταν εκτενώς η επιχρύσωση και η επισμάλτωση του γυαλιού.

Τον 16<sup>ο</sup> αι. μ.Χ. αρκετοί βενετοί τεχνίτες αφήφισαν τους περιορισμούς μετακίνησης από το Μουράνο και κατέφυγαν σε άλλα ευρωπαϊκά αστικά κέντρα (Janssens et al. 2013, 538). Παράλληλα, το 1612 δημοσιεύτηκε από τον Antonio Neri μια συλλογή 133 βενετικών συνταγών για την παραγωγή γυαλιού και άλλων υαλωδών υλικών, με τίτλο ‘L’ *Arte Vetraria*. Ως αποτέλεσμα, το βενετικό μονοπάλιο στην παραγωγή άχρωμου γυαλιού υψηλής ποιότητας έπαψε να υφίσταται. Σε όλη την Ευρώπη, και κυρίως στο Βέλγιο, την Ολλανδία και την Αγγλία, ιδρύθηκαν εργαστήρια που παρήγαγαν γυαλί τύπου *cristallo* (*façon de Venise*), ακολουθώντας τις ίδιες συνταγές και με ίδιες ή παρόμοιες πρώτες ύλες.

Ο 17<sup>ος</sup> αι. μ.Χ. χαρακτηρίστηκε από πλήθος καινοτομιών και κυρίως την εφεύρεση πλήθους χημικά διαφορετικών τύπων γυαλιού, με αποτέλεσμα τη μεταβολή ουσιαστικά για πρώτη φορά από την αρχική εφεύρεση του γυαλιού της βασικής του σύστασης. Στην κεντρική Ευρώπη εφευρέθηκαν οι τύποι του γυαλιού Βοημίας και του κρυστάλλου, και τα δύο γυαλιά άχρωμα με έντονη διαύγεια (Kunicki-Goldfinger et al. 2005, 258; Kunicki-Goldfinger et al. 2003a, 226). Οι υαλουργοί εκμεταλλεύτηκαν την ιδιαίτερη σκληρότητα αυτών των τύπων γυαλιού και χρησιμοποίησαν με πρωτόγνωρη αρτιότητα τις διακοσμητικές τεχνικές της κοπής και της εγχάραξης. Παράλληλα, στην Αγγλία εφευρέθηκε το άχρωμο γυαλί μολύβδου, για το οποίο ο George Ravenscroft απέκτησε την πατέντα το 1674. Τα πρώτα χρόνια της δοκιμαστικής παρασκευής αυτού του τύπου, το παραγόμενο γυαλί ήταν ιδιαίτερα επιρρεπές στη διάβρωση, πρόβλημα που διορθώθηκε μετά από περίπου μία εικοσαετία πειραματισμών με διαδοχικές μεταβολές στην αναλογία μολύβδου και καλίου (Dungworth and Brain 2013, 574).

Τον 19<sup>ο</sup> αι. μ.Χ. οι παραγωγοί γυαλιού της Ευρώπης έπρεπε να ικανοποιήσουν τις πρακτικές και αισθητικές ανάγκες της ανερχόμενης μεσαίας τάξης. Σημαντικά



εργαστήρια στην Τσεχία, την Ιταλία, τη Γαλλία και την Αγγλία παρήγαγαν πλήθος γυάλινων αντικειμένων ακολουθώντας εξειδικευμένες συνταγές για κάθε τύπο και χρώμα γυαλιού. Οι τεχνικές διακόσμησης ήταν έντονα επηρεασμένες από μοτίβα παλαιότερων αιώνων (ισλαμικά διακοσμητικά μοτίβα, ελληνοισλαμικά/ρωμαϊκά μωσαϊκά γυαλιά, ρωμαϊκά γυαλιά με την τεχνική καμέο) (Whitehouse 2012, 85). Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι την περίοδο αυτή ξεκίνησε η παραγωγή εντυπωσιακών πολυελαίων με γυάλινα πρίσματα, ενώ από τα μέσα του 19<sup>ου</sup> αι. μ.Χ. παρήχθησαν γυάλινα έπιπλα, από τραπέζια μέχρι πολυθρόνες και θρόνους, τα οποία απευθύνονταν αποκλειστικά στις πλούσιες βασιλικές οικογένειες της Ευρώπης (Whitehouse 2012, 82).

## **2.2 Υαλώδη υλικά**

Στα υαλώδη υλικά συγκαταλέγονται εκτός του γυαλιού διάφορα υλικά, όπως η φαγεντιανή, το αιγυπτιακό μπλε και το υάλωμα. Κοινό χαρακτηριστικό όλων αυτών των υλικών είναι η χρήση των ίδιων πρώτων υλών για την παρασκευή τους (πυρίτιο, αλκάλια, ασβέστιο και οξειδία μετάλλων), αλλά σε διαφορετικές αναλογίες και με διαφορετική διαδικασία παρασκευής. Επίσης, τα υαλώδη υλικά έχουν παρόμοια μακροσκοπικά χαρακτηριστικά, με έντονα χρώματα και στιλπνότητα. Σε πολλές περιπτώσεις, τα υαλώδη υλικά χρησιμοποιήθηκαν ως υποκατάστατα πολύτιμων λίθων, όπως ο αχάτης, το τουρκουάζ, η κορναλίνη και το λάπις λάζουλι (λαζουρίτης), ενώ συχνά είχαν αποτρεπτικές, θεραπευτικές ή μαγικές ιδιότητες (Παναγιωτάκη 2010, 166). Στις παραγράφους που ακολουθούν θα γίνει μια σύντομη περιγραφή της ιστορικής εξέλιξης αποκλειστικά για το υάλωμα, με έμφαση στις χρησιμοποιούμενες πρώτες ύλες και την τεχνολογία παραγωγής.

### **2.2.1 Ιστορική επισκόπηση υαλώματος**

Με τον όρο υάλωμα περιγράφεται μια λεία υαλοποιημένη επιφανειακή επίστρωση, η οποία έχει ενωθεί ύστερα από τήξη με το (συνήθως) κεραμικό σώμα στο οποίο έχει εφαρμοστεί. Ο σκοπός της εφύαλωσης είναι κυρίως λειτουργικός, καθώς συμβάλλει στη στεγανοποίηση του πορώδους κεραμικού σώματος (Παπανικόλα-Μπακιρτζή 2005, 25). Παράλληλα, η εφαρμογή ενός διάφανου ή αδιάφανου υαλώματος μπορεί να βελτιώσει την όψη του κεραμικού αντικειμένου, ενώ παράλληλα δίνεται η δυνατότητα του έντονου χρωματισμού της εξωτερικής επιφάνειας του αντικειμένου με την προσθήκη μεταλλικών οξειδίων στο υάλωμα.

Το υάλωμα αποτελεί τον πρώτο τύπο υαλώδους υλικού που παρασκευάστηκε. Εφευρέθηκε στα τέλη της 5<sup>ης</sup> χιλιετίας π.Χ. στη Μεσοποταμία, την Αίγυπτο και την Κοιλιάδα του Ινδού ποταμού. Αν και δεν είναι γνωστό το κατά πόσο η τεχνική κατασκευής του αναπτύχθηκε ανεξάρτητα ή η τεχνογνωσία μεταφέρθηκε από την μία περιοχή στην άλλη, θεωρείται πιθανότερο να υπήρξε ανεξάρτητη ανάπτυξη τουλάχιστον στην Αίγυπτο και την Κοιλιάδα του Ινδού ποταμού (Tite et al. 2008, 208). Αρχικά το υάλωμα χρησιμοποιήθηκε για να δώσει λάμψη και χρώμα σε χάντρες από στεατίτη ώστε να προσομοιάζουν ημιπολύτιμους λίθους, όπως ο αχάτης και του τουρκουάζ. Στην πορεία οι πυροτεχνουργοί ανακάλυψαν ότι η εφυάλωση του χαλαζία οδηγεί στη δημιουργία μιας ιδιαίτερα λαμπερής επιφάνειας. Για να γίνει πιο εύκολη η επεξεργασία του χαλαζία, ο οποίος είναι ιδιαίτερα σκληρός σαν υλικό, επινοήθηκε μια διαδικασία κονιορτοποίησης του χαλαζία, ανάμειξης με νερό και επικάλυψης της επιθυμητής επιφάνειας (Παναγιωτάκη 2010, 146).

Στα μέσα περίπου της 2<sup>ης</sup> χιλιετίας π.Χ. τα υαλώματα άρχισαν να χρησιμοποιούνται και για την επικάλυψη κεραμικών αντικειμένων. Τα παλαιότερα δείγματα εφυαλωμένης κεραμικής έχουν βρεθεί στην πόλη Alalakh της σημερινής Τουρκίας και χρονολογούνται περίπου στο 1600 π.Χ., ενώ τους επόμενους δύο αιώνες η διάδοσή τους στη Μεσοποταμία ήταν ευρεία (Peltenburg 1971, 8). Τα υαλώματα της περιόδου αυτής ήταν αλκαλικά και είχαν συνήθως έντονο μπλε ή πράσινο χρώμα. Η εφαρμογή του υαλώματος στο κεραμικό σώμα μπορούσε να επιτευχθεί με διάφορες τεχνικές, κυρίως με τρίψιμο ή εμβάπτιση (Al-Saad 2002, 805).

Τα αλκαλικά υαλώματα επικράτησαν μέχρι και τον 1<sup>ο</sup> αι. π.Χ., οπότε και διαδόθηκε στην Ευρώπη η παραγωγή διάφανων υαλωμάτων μολύβδου (Pace et al. 2008, 592). Την ίδια περίπου εποχή τα υαλώματα μολύβδου εφευρέθηκαν ανεξάρτητα και στην Κίνα (Tite et al. 1998, 242). Τα υαλώματα μολύβδου επικράτησαν στην παραγωγή εφυαλωμένης κεραμικής αλλά και στην εφυάλωση δομικών υλικών από τη Ρωμαϊκή περίοδο μέχρι και τον Μεσαίωνα, τόσο στη βυζαντινή όσο και στην ισλαμική επικράτεια και η χρήση τους συνεχίζεται χωρίς διακοπή μέχρι και σήμερα (White 2009, 7).

Κατά την Ισλαμική περίοδο εφευρέθηκαν τα υαλώματα κασσιτέρου, γνωστά στη διεθνή βιβλιογραφία ως 'tin opacified lead glazes'. Τα υαλώματα αυτά χρησιμοποιήθηκαν ευρέως και στη μεσαιωνική Ευρώπη, και κυρίως στην Ιταλία και την Ισπανία (Mason and Tite 1997, 48).

## 2.2.2 Πρώτες ύλες υαλώματος

Όπως αναφέρθηκε και στην προηγούμενη παράγραφο, στην αρχαιότητα υπήρχαν τρεις βασικοί τύποι υαλωμάτων: τα αλκαλικά υαλώματα, τα υαλώματα μολύβδου και τα υαλώματα κασσιτέρου. Τα αλκαλικά υαλώματα παρασκευάζονταν με τη μείξη τέφρας φυτών με κονιορτοποιημένα χαλίκια ή πυριτιούχο άμμο. Το υάλωμα που προέκυπτε ήταν πλούσιο σε νάτριο και κάλιο, ενώ παράλληλα είχε και υψηλές συγκεντρώσεις ασβεστίου και μαγνησίου (Simpson 1997, 75). Πιο συγκεκριμένα, τα αλκαλικά υαλώματα περιείχαν οξείδιο του νατρίου σε συγκέντρωση μεταξύ 10 και 18% κ.β. και οξείδιο του καλίου μεταξύ 3 και 5% κ.β. (Pace et al. 2008, 591). Ως χρωματιστής χρησιμοποιούνταν συνήθως ο σίδηρος και ορισμένες φορές ο χαλκός, για την παραγωγή πράσινων και μπλε υαλωμάτων.

Τα υαλώματα μολύβδου αποτελούνταν από οξείδιο του πυριτίου, οξείδιο του μολύβδου σε συγκέντρωση μεταξύ 45 και 60% κ.β. και πολύ χαμηλή συγκέντρωση οξειδίων αλκαλίων (μικρότερη από 2% κ.β.) (Pace et al. 2008, 592). Τα υαλώματα μολύβδου μπορούν να παραχθούν με τη χρήση διάφορων συνταγών, εκ των οποίων οι πιο συνηθισμένες είναι οι ακόλουθες (Tite et al. 1998, 248):

1. Αποκλειστική χρήση ένωσης μολύβδου, συνήθως με τη μορφή εναιωρήματος σε νερό. Συνηθισμένα ορυκτά μολύβδου που χρησιμοποιούνταν για την παραγωγή υαλωμάτων είναι ο λιθάργυρος ( $PbO$ ), το μίνιο ( $Pb_3O_4$ ), το ψιμύθιο ( $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ ) και ο γαληνίτης ( $PbS$ ).
2. Χρήση εναιωρήματος ένωσης μολύβδου με πυρίτιο στη μορφή χαλαζιακής άμμου, κονιορτοποιημένου χαλαζία ή πυριτικής αργίλου.
3. Σύμφωνα με την τρίτη συνταγή, απαιτείται πρώτα το ψήσιμο της μολυβδούχας ένωσης με το οξείδιο του πυριτίου ώστε να παραχθεί ένα αυτούάλωμα, το οποίο στη συνέχεια κονιορτοποιείται και διαλύεται σε νερό πριν την εφαρμογή στο κεραμικό σώμα.

Τα υαλώματα κασσιτέρου έχουν χαμηλότερη συγκέντρωση  $PbO$  συγκριτικά με τα υαλώματα μολύβδου (μεταξύ 20 και 40% κ.β.), ενώ περιέχουν επίσης οξείδιο του πυριτίου και οξείδια αλκαλίων (μεταξύ 5 και 12% κ.β.) (Pace et al. 2008, 591).

Τέλος, πρέπει να σημειωθεί ότι σε όλους τους παραπάνω τύπους γυαλιού ήταν συνηθισμένη η προσθήκη χρωματιστών ή αδιαφανοποιητών για την παραγωγή έντονα χρωματισμένων ή αδιάφανων επιφανειών αντίστοιχα. Για τον χρωματισμό και την

αδιαφανοποίηση των υαλωμάτων χρησιμοποιούνταν σε κάθε περίοδο αντίστοιχα μεταλλικά οξειδία όπως και στην υαλοποιία (Παράγραφος 2.1.2).

### **2.3 Διάβρωση γυαλιού**

Η διάβρωση του γυαλιού ορίζεται ως: «Η αλλαγή της ύλης του γυαλιού, στην επιφάνεια και στη συνέχεια σε βάθος, λόγω επίδρασης περιβαλλοντικών παραγόντων» (Ιγνατιάδου και Αντωνάρας 2008, 36). Πρόκειται για μια ιδιαίτερα πολύπλοκη διαδικασία, η οποία επηρεάζεται από πλήθος διαφορετικών παραμέτρων. Είναι ενδεικτικό ότι ακόμα και σήμερα η επίδραση ορισμένων παραμέτρων δεν έχει προσδιοριστεί πλήρως (Davison 2003, 169). Η μελέτη της διάβρωσης του γυαλιού ξεκίνησε ήδη από τον 17<sup>ο</sup> αι. μ.Χ., ενώ καινούρια ώθηση δόθηκε στα μέσα του προηγούμενου αιώνα εξαιτίας της διερεύνησης της αντοχής του γυαλιού στη ραδιενέργεια, αποσκοπώντας στην αξιοποίηση γυάλινων αποθηκευτικών δοχείων για τη φύλαξη ραδιενεργών αποβλήτων (ενδεικτική βιβλιογραφία αναφέρεται από τη Verney-Carron (2017)). Οι πιο πρόσφατες μελέτες της διάβρωσης του αρχαιολογικού και ιστορικού γυαλιού συνήθως συνδυάζουν μεγάλο πλήθος διαφορετικών τεχνικών, αποσκοπώντας στην κατά το δυνατό συνολική επισκόπηση των φαινομένων διάβρωσης, καθώς και των πιθανών τρόπων συντήρησης και προστασίας των γυάλινων αντικειμένων. Ενδεικτικά αναφέρεται η διερεύνηση της επίδρασης του περιβάλλοντος στα φαινόμενα διάβρωσης αρχαιολογικού γυαλιού από την Ιταλία (Silvestri et al. 2005a), η μελέτη διάβρωσης και συντήρησης αρχαιολογικού γυαλιού από την Ισπανία (Doménech-Carbó et al. 2006) και ιστορικών υαλοστασίων από τη Βρετανία (Cagno et al. 2011), η μελέτη της εμφάνισης κρούστας μαγγανίου λόγω διάβρωσης σε δείγματα ιστορικών υαλοστασίων από το Βέλγιο (Schalm et al. 2011), και η διερεύνηση της διάβρωσης αρχαιολογικού γυαλιού που βρίσκεται σε όξινο περιβάλλον ταφής (Jackson et al. 2012).

Μέχρι στιγμής, η μεγαλύτερη έμφαση έχει δοθεί στη μελέτη διάβρωσης ευρωπαϊκών μεσαιωνικών υαλοστασίων, ενώ το αρχαιολογικό γυαλί που έχει διαβρωθεί σε περιβάλλον ταφής στο έδαφος έχει λάβει περιορισμένο ενδιαφέρον (Pollard and Heron 1996, 186). Τέλος, να σημειωθεί ότι στις επόμενες παραγράφους θα συζητηθούν αποκλειστικά τα φαινόμενα διάβρωσης που σχετίζονται με τη χημική φθορά του γυαλιού, και όχι με τη μηχανική/φυσική φθορά ή τη φθορά που μπορεί να προκληθεί εξαιτίας εγγενών ατελειών στην κατασκευή ενός γυάλινου αντικειμένου.

### **2.3.1 Περιβάλλον διάβρωσης**

Ανάλογα με το είδος του περιβάλλοντος στο οποίο βρίσκεται το γυαλί, παρατηρούνται διαφορετικοί μηχανισμοί και διαφορετικά αποτελέσματα διάβρωσης. Συνεπώς, η διάβρωση του γυαλιού μπορεί να διακριθεί στους ακόλουθους βασικούς τύπους (Μωραΐτου 2014, 26): (1) διάβρωση σε υδάτινο περιβάλλον (γλυκό νερό), (2) διάβρωση σε θαλασσινό νερό, (3) διάβρωση στον αέρα, (4) διάβρωση στο έδαφος, (5) διάβρωση με καυσαέρια ή θερμά αέρια, (6) διάβρωση σε χημικό περιβάλλον, (7) διάβρωση σε πυρηνικό περιβάλλον, και (8) διάβρωση σε βιολογικό περιβάλλον (βιοδιάβρωση). Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας ενδιαφέρον παρουσιάζουν μόνο η διάβρωση στο έδαφος και η βιοδιάβρωση, στις οποίες θα γίνει αποκλειστική αναφορά στη συνέχεια.

#### **2.3.1.1 Διάβρωση στο έδαφος**

Η διάβρωση του γυαλιού στο έδαφος είναι μια πολυπαραγοντική διαδικασία κατά την οποία αλληλεπιδρούν το γυαλί, το έδαφος και η υδάτινη φάση, και η οποία μπορεί να διαφοροποιείται σημαντικά ανάλογα με τη σύσταση του εδάφους και τη σύσταση του γυαλιού (Μωραΐτου 2014, 34). Καθώς η χημική αλλοίωση προκαλείται από την παρουσία υγρασίας, το γυαλί διατηρείται καλύτερα σε ξηρά περιβάλλοντα, ενώ ο μεγαλύτερος βαθμός διάβρωσης παρατηρείται σε υγρό και αλκαλικό περιβάλλον (Davison 2003, 182). Τα αρχαιολογικά γυαλιά που βρίσκονται θαμμένα στο χώμα παρουσιάζουν κυρίως θόλωμα, αλλοίωση χρώματος, ιριδισμούς και γαλακτώδη διάβρωση, ενώ σε αρκετές περιπτώσεις δημιουργούνται επάλληλα στρώματα διάβρωσης (Newton and Davison 1996, 155). Πιο αναλυτικά οι βασικές επιπτώσεις της διάβρωσης περιγράφονται στην Παράγραφο 2.3.5.

#### **2.3.1.2 Βιοδιάβρωση**

Μια σειρά από μελέτες κυρίως κατά τη δεκαετία του 1990 εστίασαν στη μελέτη της βιοδιάβρωσης του γυαλιού και ανέδειξαν τη σημασία των επιπτώσεών της σε αρχαιολογικά δείγματα. Ενδεικτικά, αναφέρονται οι μελέτες των Mellor (1923), Perez Y Jorba et al. (1980), Callot et al. (1987), Krumbein et al. (1991), Thorseth et al. (1992), Drewello και Weissmann (1997), Gorbushina και Palinska (1999), καθώς και οι πιο πρόσφατες μελέτες των Carmona et al. (2006) και Piñar et al. (2013).

Βακτήρια, μύκητες, άλγη, πρωτόζωα και βρυόζωα εγκαθιδρύουν και διατηρούν διαφορική επίδραση στο γυάλινο υπόστρωμα στο οποίο αναπτύσσονται. Οι

μικροοργανισμοί παράγουν όξινα ή βασικά προϊόντα κατά τη διαδικασία του μεταβολισμού τους, τα οποία ενδέχεται να μεταβάλλουν το pH του διαβρωτικού διαλύματος. Πιο συγκεκριμένα, βακτήρια και μύκητες παράγουν οργανικά οξέα, όπως για παράδειγμα το οξαλικό, κιτρικό, σουξινικό, φουμαρικό, γλυκονικό και κητογλουταρικό οξύ. Σε αερόβιες συνθήκες τα θειοοξειδωτικά βακτήρια παράγουν θειικό οξύ, ενώ πολλοί μικροοργανισμοί παράγουν στοιχειακό θείο, υδρόθειο, μερκαπτάνια και αμμωνία (Μωραΐτου 2014, 34). Παράλληλα, τα αναερόβια και ετεροτροφικά θειοαναγωγικά βακτήρια έχουν την ικανότητα να ανάγουν τα θειικά τους σε θειώδη, ενώ τα σιδηροβακτήρια είναι υπεύθυνα για τη μεταβολή του δισθενούς σιδήρου σε τρισθενή (Μωραΐτου 2014, 35).

Η διάβρωση μπορεί να είναι τοπική ή ομοιόμορφη. Στην πρώτη περίπτωση, εμφανίζεται με μαύρα στίγματα ή κρατήρες (βελονισμούς). Στη δεύτερη περίπτωση, οι μικροοργανισμοί μπορούν να σχηματίσουν ομοιόμορφη χρωματική αλλοίωση ή και επίπαγο ασβεστίτη, απατίτη, γουεγουελίτη, γουεντελίτη ή και γύψου (Μωραΐτου 2014, 35).

### **2.3.2 Μηχανισμοί διάβρωσης**

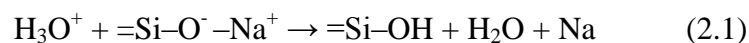
Η χημική διάβρωση του γυαλιού, η οποία προϋποθέτει την αλληλεπίδραση του γυαλιού με νερό ή κάποιο άλλο υδατικό διάλυμα, μπορεί να πραγματοποιηθεί με δύο βασικούς μηχανισμούς: την έκπλυση αλκαλίων και τη διαλυτοποίηση του πλέγματος. Οι δύο αυτοί μηχανισμοί έχουν διαφορετικές συνέπειες και δρουν ανταγωνιστικά μεταξύ τους. Το περιβάλλον του γυαλιού, και κυρίως το pH, επηρεάζει καθοριστικά τόσο το ποιος μηχανισμός επικρατεί κατά τη διάβρωση, όσο και τον ρυθμό με τον οποίο πραγματοποιείται η διάβρωση.

#### **2.3.2.1 Έκπλυση αλκαλίων (de-alkalization/leaching)**

Τα αλκαλικά κατιόντα, καθώς και άλλα μεταλλικά κατιόντα έχουν τη δυνατότητα να κινούνται ελεύθερα μέσα στο πυριτικό πλέγμα. Όταν το γυαλί βρεθεί σε περιβάλλον με υγρασία τα αλκαλικά κατιόντα απομακρύνονται με το νερό από το γυαλί, προς σχηματισμό διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου (ή του καλίου). Στη συνέχεια, και για να διατηρηθεί η ηλεκτρική ισορροπία του γυαλιού, ιόντα υδρονίου ( $H_3O^+$ ) από το νερό ανταλλάσσουν πρωτόνια ( $H^+$ ) με τα αλκαλικά κατιόντα που απομακρύνονται από το πλέγμα. Η διαδικασία αυτή οδηγεί στον σχηματισμό ενός αυτόχθονου στρώματος στην εξωτερική επιφάνεια του γυαλιού, το οποίο είναι

εκπλυμένο από αλκάλια και πλούσιο σε πυρίτιο (Davison 2003, 175). Στη διεθνή βιβλιογραφία έχουν προταθεί διάφορες ονομασίες για αυτό το στρώμα (ενδεικτικά αναφέρονται τα ‘alkali-deficient glass’, ‘silica-rich layer’, ‘hydrogen glass’, ‘hydrated glass’ και ‘leached glass’ (Newton & Davison 1996, 136)). Σύμφωνα με τη Μωραΐτου (2014, 27) ο όρος μπορεί να αποδοθεί στα ελληνικά ως ‘ενυδατωμένο γυαλί’.

Μόρια νερού αντιδρούν με τα αγεφύρωτα άτομα οξυγόνου (non-bridging oxygen atoms) στο γυαλί παράγοντας ιόντα υδροξυλίου, τα οποία στη συνέχεια απομακρύνονται από το πλέγμα μαζί με τα αλκαλικά κατιόντα. Ως αποτέλεσμα, το νερό περιλαμβάνει διαρκώς αυξανόμενο πλήθος από ιόντα υδροξυλίου, τα οποία αυξάνουν συνεχώς την αλκαλικότητά του και συνεπώς και τον ρυθμό της διάβρωσης. Συνεπώς, το νερό γίνεται ολοένα και πιο δραστικό ως προς το γυαλί. Η συνολική διαδικασία της έκπλυσης αλκαλίων περιγράφεται χημικά βάσει της εξίσωσης (2.1):



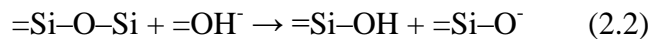
Το ενυδατωμένο στρώμα δεν διαφοροποιείται από το υγιές γυαλί δια γυμνού οφθαλμού και για αυτό έχει χαρακτηριστεί και ως ‘αόρατη αλλοίωση’. Τα πρωτόνια που αντικαθιστούν τα εκπλυμένα αλκάλια είναι μικρότερα από τα αλκαλικά κατιόντα, με αποτέλεσμα το στρώμα ενυδατωμένου γυαλιού να έχει μικρότερο όγκο. Η μείωση του όγκου στο ενυδατωμένο γυαλί οδηγεί σε συρρίκνωση, με αποτέλεσμα την εμφάνιση φαινομένων μικρορηγμάτωσης (Μωραΐτου 2014, 27).

Η χρονική εξέλιξη του μηχανισμού έκπλυσης έχει αρχικά παραβολικό χαρακτήρα, στη συνέχεια όμως η ταχύτητα έκπλυσης μειώνεται (γίνεται γραμμική) για λόγους που έχουν σχέση με τη νέα επιφάνεια. Πιο συγκεκριμένα, τα ιόντα πρέπει να διαχυθούν πρώτα δια μέσω του στρώματος ενυδατωμένου γυαλιού για να φτάσουν στην καθαρή επιφάνεια του γυαλιού και να συνεχιστεί η ανταλλαγή των αλκαλίων (Davison 2003, 175).

Τέλος, πρέπει να τονιστεί ότι τα γυαλιά καλίου έχουν περίπου τη μισή αντοχή σε σχέση με τα γυαλιά νατρίου (Newton and Davison 1996, 136). Αυτό συμβαίνει επειδή τα ιόντα καλίου έχουν σημαντικά μεγαλύτερο μέγεθος από τα ιόντα νατρίου και συνεπώς, μετά την απομάκρυνσή τους από το πλέγμα του γυαλιού, γίνεται εφικτή η εισαγωγή μεγαλύτερου αριθμού μορίων νερού.

### 2.3.2.2 Διαλυτοποίηση πλέγματος (network dissolution)

Σε έντονα βασικό περιβάλλον ( $\text{pH} > 9$ ) οι δεσμοί οξυγόνου του ίδιου του πυριτικού πλέγματος μπορεί να σπάσουν, με αποτέλεσμα την πλήρη αποδόμηση του πλέγματος του πυριτίου. Η διαδικασία αυτή μπορεί να περιγραφεί από τη χημική εξίσωση (2.2):



Η διαλυτοποίηση του πλέγματος εξαρτάται έντονα από το  $\text{pH}$  του υδάτινου διαλύματος με το οποίο έρχεται σε επαφή το γυαλί. Με εξαίρεση ορισμένες πολύ εξειδικευμένες περιπτώσεις (όπως για παράδειγμα γυαλί σόδας-ασβεστίου-πυριτίου με υψηλή συγκέντρωση σε ασβέστιο) σε διαλύματα με  $\text{pH}$  χαμηλότερο του 9 δεν παρατηρείται διαλυτοποίηση του πλέγματος. Όμως, από το σημείο αυτό και ύστερα, ο βαθμός της διαλυτοποίησης αυξάνει δραστικά.

### 2.3.3 Παράγοντες που επηρεάζουν τη διάβρωση

Τόσο ο μηχανισμός όσο και ο ρυθμός της διάβρωσης του γυαλιού εξαρτώνται από ένα πλήθος παραγόντων, που σχετίζονται κατά κύριο λόγο με τη σύσταση του γυαλιού και το περιβάλλον στο οποίο βρίσκεται (Newton and Davison 1996, 135). Οι σημαντικότεροι εξ αυτών συνοψίζονται στον Πίνακα 2-1 (κατά τους Clark, Pantano και Hench, όπως παρουσιάζεται από την Μωραΐτου (2014, 40)), ενώ πιο αναλυτικές πληροφορίες δίνονται από τους Newton και Davison (1996, 140).

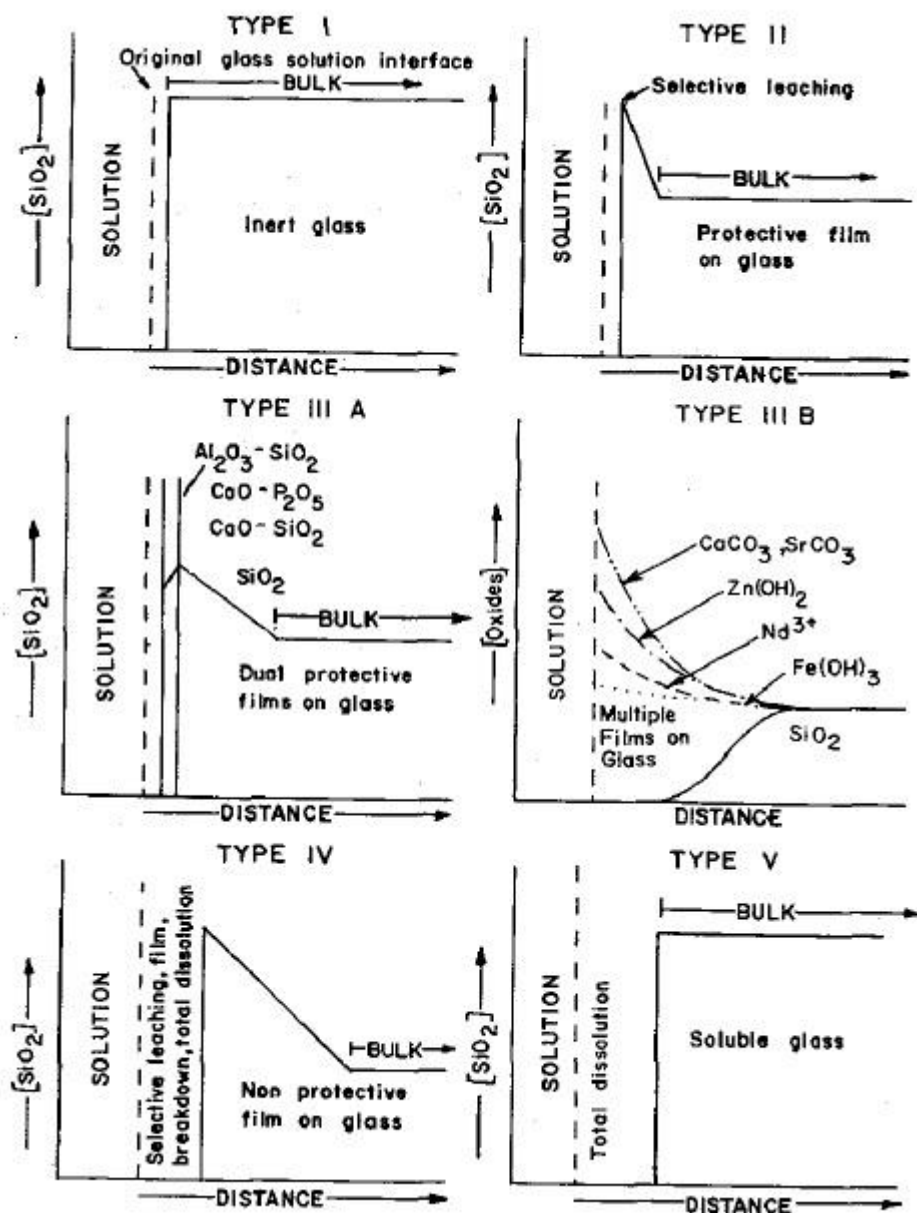


Πίνακας 2-1. Σημαντικότεροι παράγοντες που επηρεάζουν τον μηχανισμό και ρυθμό διάβρωσης του γυαλιού (κατά τους Clark, Pantano και Hench 1979, όπως παρουσιάζεται από την Μωραΐτου (2014, 40)).

<b>Εξωγενείς Παράγοντες (Περιβαλλοντικοί):</b> <ul style="list-style-type: none"><li>• Θερμοκρασία</li><li>• Χρόνος έκθεσης (συνεχής ή εναλλασσόμενος)</li><li>• Σχετική υγρασία (στον αέρα)</li><li>• pH διαλύματος</li><li>• Παρουσία αναστολέων στο διαβρωτικό διάλυμα</li><li>• Εξωτερικά εφαρμοσμένη μηχανική καταπόνηση</li><li>• Ακτινοβολία</li><li>• Σύσταση διαλύματος</li></ul>
<b>Φυσικοί παράγοντες:</b> <ul style="list-style-type: none"><li>• Καιρική αλλοίωση ή διάβρωση σε νερό</li><li>• Δυναμική ή στατική διάβρωση</li><li>• Λόγος εκτεθειμένης επιφάνειας προς όγκο διαλύματος (SA/V)</li></ul>
<b>Ενδογενείς Παράγοντες (Κατάσταση γυαλιού):</b> <ul style="list-style-type: none"><li>• Σύσταση κυρίου όγκου γυαλιού</li><li>• Θερμική ιστορία (βαθμός ανόπτησης, διαχωρισμός φάσης, % κρυστάλλωση (αφυάλωση))</li><li>• Μορφολογία και σύσταση της επιφάνειας</li><li>• Ομοιογένεια γυαλιού</li><li>• Επιφανειακή κατεργασία</li></ul>

### 2.3.4 Τύποι διάβρωσης γυαλιού

Οι Hench και Clark μελέτησαν πειραματικά τις πιθανές επιπτώσεις που μπορεί να υπάρξουν στις εξωτερικές επιφάνειες γυαλιού ύστερα από διάβρωση σε υδατικό διάλυμα (Hench 1977, Hench and Clark 1978; Hench et al. 1980). Κατέληξαν στην περιγραφή 6 γενικών τύπων διάβρωσης, οι οποίοι παρουσιάζονται στην Εικόνα 2-3 και περιγράφονται συνοπτικά ακολούθως. Οι τύποι που μπορούν να σχετιστούν με τη μελέτη διάβρωσης αρχαιολογικού και ιστορικού γυαλιού είναι οι II, IV και V, ενώ σε εξειδικευμένες περιπτώσεις μπορεί να εμφανιστεί και ο τύπος IIIA.



Εικόνα 2-3. Βασικοί τύποι διάβρωσης γυαλιού σύμφωνα με τους Hench και Clark (Hench 1982, εικόνα 1, σελίδα 626).

- Τύπος I: Η εξωτερική επιφάνεια του γυαλιού παρουσιάζει ένα πολύ λεπτό ενδατωμένο στρώμα (μικρότερο από 5 nm), το οποίο δεν παρουσιάζει σημαντική αλλαγή στη σύσταση. Αντιπροσωπεύει ιδιαίτερα σταθερό γυαλί (όπως είναι για παράδειγμα η υαλώδης πυριτία), που έχει επιπλέον εκτεθεί σε διάλυμα ουδέτερου pH. Συνεπώς, είναι μάλλον απίθανο να βρεθούν αρχαιολογικά γυαλιά που να παρουσιάζουν αυτόν τον τύπο διάβρωσης.
- Τύπος II: Η εξωτερική επιφάνεια του γυαλιού παρουσιάζει ένα προστατευτικό στρώμα πλούσιο σε πυρίτιο, από το οποίο έχει εκπλυθεί το

αλκάλιο χωρίς να έχει προσβληθεί το πυριτικό πλέγμα. Γυαλί με διάβρωση αυτού του τύπου θεωρείται πολύ σταθερό.

- Τύπος III-A: Στην εξωτερική επιφάνεια του γυαλιού δημιουργείται ένα διπλό προστατευτικό στρώμα, το οποίο οφείλεται στην προσθήκη  $Al_2O_3$  ή  $P_2O_5$  στο γυαλί. Η προσβολή του γυαλιού σε υδατικό διάλυμα οδηγεί στον σχηματισμό ενός στρώματος πλούσιου σε πυριτικό αργίλιο ή φωσφορικό ασβέστιο, το οποίο διαδέχεται ένα υπόστρωμα πλούσιο σε  $SiO_2$ . Γυαλιά που παρουσιάζουν διάβρωση αυτού του τύπου επιδεικνύουν εξαιρετική αντοχή σε όξινα και αλκαλικά διαλύματα. Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν ορισμένα μεσαιωνικά υαλοστάσια με υψηλή συγκέντρωση αργιλίου και φωσφόρου, τα οποία παρουσιάζουν ιδιαίτερα σύνθετη χημική διάβρωση (Davison 2003, 196).

Πρέπει να τονιστεί ότι αρχαιολογικά γυαλιά που εμφανίζουν διάβρωση τύπου II και III-A έχουν διαυγή εμφάνιση, χωρίς σημάδια διάβρωσης, και μπορεί να θεωρηθούν ως μη διαβρωμένα βάσει μακροσκοπικής παρατήρησης (Newton and Davison 1996, 139).

- Τύπος III-B: Προστέθηκε σαν ξεχωριστή υποκατηγορία το 1982, και δεν αφορά άμεσα την παρούσα έρευνα, καθώς αναφέρεται σε γυαλιά πυρηνικών αποβλήτων. Η εξωτερική επιφάνεια του γυαλιού παρουσιάζει πολλαπλά προστατευτικά στρώματα από οξειδία, υδροξειδία και ενυδατωμένο  $SiO_2$ .
- Τύπος IV: Η εξωτερική επιφάνεια παρουσιάζει και σε αυτήν την περίπτωση ένα στρώμα εμπλουτισμένο σε  $SiO_2$ , το οποίο όμως δεν επαρκεί για να προστατεύσει το γυαλί από περαιτέρω έκπλυση αλκαλίων ή τη διαλυτοποίηση του πλέγματος του γυαλιού. Σε αυτήν την κατηγορία ανήκουν πολλά μεσαιωνικά γυαλιά με χαμηλή περιεκτικότητα σε υαλοσχηματιστή (Newton and Davison 1996, 139).
- Τύπος V: Σε αυτόν τον τύπο διάβρωσης η απώλεια αλκαλίων συνοδεύεται από απώλεια πυριτίου και είναι ιδιαίτερα συνηθισμένη η εμφάνιση βελονισμών. Αντιστοιχεί σε γυαλιά που είναι υδατοδιαλυτά και έχει αναγνωριστεί σε ρωμαϊκά γυαλιά από την Αγγλία (Newton and Davison 1996, 139).

### 2.3.5 Βασικές επιπτώσεις διάβρωσης

Οι βασικές ορατές επιπτώσεις της χημικής διάβρωσης παρουσιάζονται στον Πίνακα 2-2, με έμφαση στα φαινόμενα που παρουσιάζονται σε περιβάλλον ταφής ή σχετίζονται με τη βιοδιάβρωση. Οι συνοπτικοί ορισμοί που δίνονται στον πίνακα προέρχονται από το λεξικό υαλουργικών όρων των Ιγνατιάδου και Αντωνάρα (2008). Πιο εκτενής αναφορά σε κάθε μορφή διάβρωσης δίνεται από τη Μωραΐτου (2014, 45) και τους Ζαχαριά και Οικονόμου (2010, 140).

Πίνακας 2-2. Συνοπτική περιγραφή κύριων επιπτώσεων χημικής διάβρωσης γυαλιού (σε περιβάλλον ταφής και κατά τη βιοδιάβρωση).

<b>Θόλωμα (dulling)</b> Το είδος διάβρωσης που επιφέρει απώλεια της διαφάνειας του γυαλιού.
<b>Αλλοίωση χρώματος (discoloration)</b> Η αλλαγή σθένους των χρωματιστών του γυαλιού (μεταλλικών οξειδίων) με συνέπεια την αλλαγή χρώματος του γυάλινου αντικειμένου.
<b>Γαλακτώδης διάβρωση (milky weathering/enamel-like weathering)</b> Ο σχηματισμός αδιαφανών περιοχών στην επιφάνεια του γυαλιού. Μπορεί να επεκταθεί οριζόντια ή σε βάθος και να οδηγήσει σε άλλες μορφές διάβρωσης.
<b>Ιριδισμοί (iridescence)</b> Το φαινόμενο της παρουσίας χρωμάτων σε αλλοιωμένη επιφάνεια γυαλιού. Προκαλείται από τη διάθλαση του φωτός από τα στρώματα της φυλλώδους διάβρωσης και μεταβάλλεται ανάλογα με την οπτική γωνία ή τη γωνία πρόσπτωσης του φωτός.
<b>Φυλλώδης διάβρωση (lamination)</b> Η δημιουργία αλληπάλληλων στρωμάτων στην επιφάνεια του γυαλιού. Συνδέεται με τα φαινόμενα του ιριδισμού και της απολέπισης.
<b>Εφίδρωση (weeping/sweating)</b> Η δημιουργία υγρασίας στην επιφάνεια του γυαλιού. Εκδηλώνεται ως ολισθηρότητα (ίδρωμα) ή σταγόνες (δάκρυσμα).
<b>Όργωμα (plowing)</b> Το είδος της διάβρωσης που παρουσιάζεται με τη μορφή ακανόνιστων αυλακώσεων στην επιφάνεια του γυαλιού.

<p><b>Βελονισμοί (pitting)</b></p> <p>Το είδος της διάβρωσης που σχηματίζει μικρές (0,2-4 mm) κυκλικές κοιλότητες στην επιφάνεια του γυαλιού. Η παρουσία βελονισμών συνεπάγεται με τη δημιουργία επιπάγου.</p>
<p><b>Επίπαγος/Κρούστα (crust)</b></p> <p>Οι επικαθήσεις συστατικών του γυαλιού στην επιφάνειά του. Η μετακίνηση αυτή των διαλυτών συστατικών του γυαλιού από τη μάζα στην επιφάνειά του συνδέεται με την παρουσία βελονισμών.</p>
<p><b>Αρχόμενη μικρορηγμάτωση (incipient crizzling)</b></p> <p>Το πρώτο στάδιο της μικρορηγμάτωσης. Οι ρωγμές είναι ορατές μόνο υπό μεγέθυνση.</p>
<p><b>Μικρορηγμάτωση (crazing/crizzling)</b></p> <p>Το είδος διάβρωσης κατά την οποία δημιουργείται στη μάζα του γυαλιού ένα πυκνό δίκτυο μικρών ρηγμάτων. Οφείλεται σε ελαττωματική σύνθεση του γυαλιού και οδηγεί αρχικά σε απώλεια της διαύγειας και στη συνέχεια σε αποσύνθεσή του.</p>
<p><b>Σακχάρωση (sugaring)</b></p> <p>Ο ολικός θρυμματισμός, σε πολύ μικρά τμήματα, ενός γυάλινου αντικειμένου λόγω πλήρους επικράτησης της μικρορηγμάτωσης.</p>
<p><b>Ρηγμάτωση λόγω καταπόνησης (strain fracturing)</b></p> <p>Η ρηγμάτωση που προκαλείται λόγω της δημιουργίας εντάσεων στη μάζα του γυαλιού, συνήθως εξαιτίας διάβρωσης ή ελαττωματικής κατασκευής.</p>
<p><b>Αυθόρμητη ρηγμάτωση (spontaneous fracturing)</b></p> <p>Η χωρίς εμφανή λόγο ρηγμάτωση της επιφάνειας του γυαλιού.</p>
<p><b>Απώλεια υαλώδους φύσης (loss of vitreous nature)</b></p> <p>Η μετατροπή του γυαλιού σε άμορφη μάζα των συστατικών του. Είναι η έσχατη μορφή διάβρωσης και συνεπάγεται την απώλεια όλων των αναγνωριστικών χαρακτηριστικών του γυαλιού.</p>

## 2.4 Αρχαιομετρική μελέτη γυαλιού και υαλωδών υλικών

Η πρώτη προσπάθεια χημικής διερεύνησης του αρχαιολογικού γυαλιού πραγματοποιήθηκε ήδη από το 1798 από τον Μ. Η. Klaproth, ο οποίος επιχείρησε να προσδιορίσει τις χρωστικές ουσίες τριών έγχρωμων ψηφίδων ενός ρωμαϊκού μωσαϊκού (Οικονόμου 2012, 1). Η μεθοδική και εκτενής αρχαιομετρική μελέτη του γυαλιού και

των υπόλοιπων υαλωδών υλικών ξεκίνησε ουσιαστικά μετά τα μέσα του 20<sup>ου</sup> αι. μ.Χ. και συνεχίζεται με διαρκώς αυξανόμενο ενδιαφέρον έως σήμερα. Τα κύρια ερευνητικά ερωτήματα σχετίζονται με τις ακόλουθες παραμέτρους: (1) τον χαρακτηρισμό του τύπου του γυαλιού, (2) τον προσδιορισμό τυχόν χρωματιστών, αποχρωματιστών και αδιαφανοποιητών, (3) τον εντοπισμό των πρωτογενών και δευτερογενών κέντρων παραγωγής, και (4) τη διερεύνηση της πιθανής προέλευσης των πρώτων υλών. Οι πληροφορίες αυτές μπορούν να συνεισφέρουν σημαντικά στην κατανόηση της τεχνολογίας του γυαλιού, την οργάνωση της εργαστηριακής παραγωγής, τη διασύνδεση του γυαλιού με άλλα τέχνηρα και χρηστικά αντικείμενα, τη μελέτη των εμπορικών οδών, καθώς και των κοινωνικών και εμπορικών παραγόντων που το διαμορφώνουν (Ζαχαριάς και Henderson 2010, 184).

Η αρχαιομετρική μελέτη του γυαλιού αποτελεί μια σύνθετη διαδικασία, καθώς η χημική σύσταση του τελικού αντικειμένου επηρεάζεται από ένα πλήθος παραγόντων, οι σημαντικότεροι εκ των οποίων είναι οι ακόλουθοι (Ζαχαριάς και Henderson 2010, 184):

- Η σύσταση και οι αναλογίες ανάμειξης των πρώτων υλών, καθώς και η ενδεχόμενη εφαρμογή τεχνικών προετοιμασίας των πρώτων υλών (όπως για παράδειγμα καθαρισμός, κονιορτοποίηση κτλ.).
- Η ενδεχόμενη προσθήκη υπολειμμάτων γυαλιού ή γυαλιού ανακύκλωσης.
- Το γεωλογικό αποτύπωμα της περιοχής προέλευσης της πηγής του οξειδίου του πυριτίου και της πηγής των αλκαλίων. Στην περίπτωση χρήσης τέφρας φυτών επιδρά το γένος των φυτών, αλλά και το τμήμα του φυτού που χρησιμοποιήθηκε σε κάθε περίπτωση.
- Τα είδη, οι αναλογίες και οι ποσότητες των χρωματιστών, αποχρωματιστών και αδιαφανοποιητών.
- Ο τύπος και οι συνθήκες που επικρατούν στον κλίβανο κατά την τήξη (θερμοκρασία, διάρκεια όπτησης κτλ.)
- Ο τύπος, τα επιχρίσματα και οι συνθήκες όπτησης στα χωνευτήρια.
- Η τεχνική της πυροσυσσωμάτωσης, στην περίπτωση που αυτή έχει εφαρμοσθεί.

## **2.5 Τεχνικές ανάλυσης**

Όπως συζητήθηκε στην προηγούμενη παράγραφο, η αρχαιομετρική μελέτη του γυαλιού και των υαλωδών υλικών είναι ιδιαίτερα σύνθετη. Για τον λόγο αυτό, η σύγχρονη έρευνα έχει επιχειρήσει την εφαρμογή ενός μεγάλου πλήθους αναλυτικών τεχνικών, ενώ το σύνολο των μελετών αξιοποιεί σύνθετες μεθοδολογίες που βασίζονται στην παράλληλη χρήση πολλαπλών τεχνικών. Στις πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες αναλυτικές τεχνικές συγκαταλέγονται οι μη-καταστροφικές τεχνικές της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης με Φασματόμετρο Ενεργειακής Διασποράς (SEM/EDS) και της Φθορισμομετρίας Ακτίνων Χ (XRF). Παράλληλα, εκτεταμένη είναι η χρήση των ελάχιστα καταστροφικών τεχνικών του Επαγωγικού Πλάσματος Σύζευξης (ICP) και της Φασματοσκοπίας LIBS. Επικουρικά, τα τελευταία χρόνια έχει αυξηθεί η χρήση της Φασματοσκοπίας Raman και IR, αλλά και της Θερμοφωταύγειας και της Οπτικής Φωταύγειας. Τέλος, τεχνικές όπως οι PIXE/PIGE και RBS έχουν χρησιμοποιηθεί σε περιορισμένη κλίμακα, με σημαντική όμως επιτυχία. Συνοπτική περιγραφή των τεχνικών που έχουν χρησιμοποιηθεί στην αρχαιομετρική μελέτη του γυαλιού δίνεται από τον Henderson (2013, 373).

### **2.5.1 Προτεινόμενη μεθοδολογία ανάλυσης**

Στην παρούσα μελέτη επιλέχθηκε η χρήση των τεχνικών της Οπτικής Μικροσκοπίας Διόδων Εκπομπής Φωτός (LED), της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης με Φασματόμετρο Ενεργειακής Διασποράς (SEM/EDS), της Φθορισμομετρίας Ακτίνων Χ (XRF), της Φασματοσκοπίας Raman και IR, ενώ σε περιορισμένο βαθμό χρησιμοποιήθηκε και η Φασματοσκοπία PIXE. Λαμβάνοντας υπόψη τις ιδιαιτερότητες της αρχαιομετρικής ανάλυσης του γυαλιού και των υαλωδών υλικών, καθώς και τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα εκάστοτε αναλυτικής τεχνικής διαμορφώθηκε το ακόλουθο αναλυτικό πρωτόκολλο, το οποίο χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας ΔΔ. Οι βασικές αρχές λειτουργίας κάθε τεχνικής, οι διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν και οι λεπτομερείς συνθήκες λειτουργίας περιγράφονται στις επόμενες παραγράφους. Έμφαση δόθηκε στην κατά το δυνατόν περιορισμένη φθορά των αντικειμένων, ενώ ιδιαίτερη προσπάθεια καταβλήθηκε για τη μέγιστη χρήση φορητών τεχνικών. Το πρωτόκολλο αυτό μορφοποιήθηκε αναλόγως για να καλύψει τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά εκάστοτε συλλογής, σε κάθε περίπτωση όμως αποτελείται από τα ακόλουθα βασικά βήματα:

- Φωτογραφική απεικόνιση και μελέτη της κατάστασης φθοράς των αντικειμένων, με χρήση φορητού μικροσκοπίου FOM.
- Χημική ανάλυση των αντικειμένων ως έχουν, με χρήση της φορητής και μη-καταστροφικής τεχνικής p-XRF. Πέρα από τη δυνατότητα ανάλυσης αντικειμένων για τα οποία δεν είναι εφικτή η δειγματοληψία, η τεχνική αυτή επέτρεψε τον ποιοτικό προσδιορισμό των ιχνοστοιχείων. Στην περίπτωση της συλλογής υαλωμάτων, η χρήση της p-XRF αντικαταστάθηκε από την τεχνική PIXE.
- Λήψη και χημική ανάλυση μικροδειγμάτων με χρήση της τεχνικής SEM/EDS, με σκοπό τον προσδιορισμό της σύστασης των κύριων οξειδίων. Παράλληλα, η τεχνική χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη των φαινομένων διάβρωσης και την ταυτοποίηση εσωτερικών υπολειμμάτων, ενώ στα υαλώματα προσέφερε σημαντικές πληροφορίες για την τεχνολογία παραγωγής.
- Φασματοσκοπική ανάλυση, είτε ολόκληρων αντικειμένων είτε μικροδειγμάτων, με τις τεχνικές Raman ή/και IR, με σκοπό τη διερεύνηση της πυριτικής δομής του γυαλιού, τον προσδιορισμό των αδιάλυτων σωματιδίων και τη μελέτη των φαινομένων διάβρωσης. Παράλληλα, στη μελέτη των υαλωμάτων, η φασματοσκοπική ανάλυση προσέφερε σημαντικές πληροφορίες για την τεχνολογία παραγωγής.

### **2.5.2 Οπτική Μικροσκοπία Διόδων Εκπομπής Φωτός (LED)**

Η μικροσκοπική παρατήρηση αποτελεί ένα πολύ χρήσιμο πρώτο βήμα στην αρχαιομετρική μελέτη του γυαλιού και άλλων υαλωδών υλικών. Επιτρέπει την γρήγορη καταγραφή της κατάστασης συντήρησης των αντικειμένων, την παρατήρηση ιχνών που σχετίζονται με τις τεχνικές μορφοποίησης ή διακόσμησης και τη μελέτη των φαινομένων διάβρωσης. Παράλληλα, διευκολύνει την επιλογή κατάλληλων περιοχών για την περαιτέρω ανάλυση με μη-καταστροφικές αναλυτικές τεχνικές.

Στην παρούσα μελέτη η μικροσκοπική παρατήρηση όλων των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με χρήση φορητού οπτικού μικροσκοπίου I-Scope της Moritex. Στη συγκεκριμένη συσκευή η πηγή φωτός αποτελείται από διάταξη Διόδων Εκπομπής Φωτός (LED- Light Emitting Diodes), οι οποίοι αποτελούνται από έναν ημιαγωγό που εκπέμπει φωτεινή ακτινοβολία στενού φάσματος όταν του παρέχεται μία τάση ηλεκτρικού ρεύματος κατά τη φορά ορθής πόλωσης. Το μικροσκόπιο έχει τρεις



μεγεθυντικούς φακούς (x10, x50 και x200). Ο δεύτερος φακός (x50) έχει τη δυνατότητα χρήσης πολωμένου φωτός για να αναιρεί τις διαθλάσεις του φυσικού φωτός.

### **2.5.3 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης με Φασματόμετρο Ενεργειακής Διασποράς (SEM/EDS)**

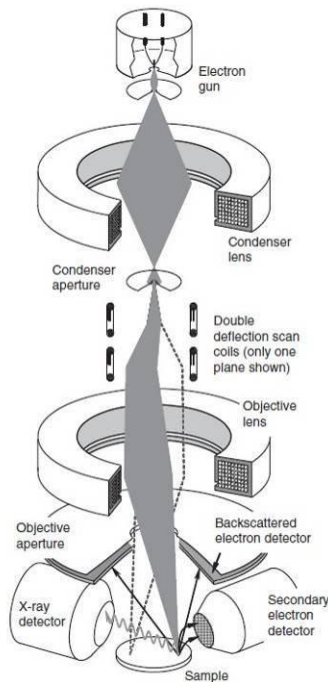
Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης είναι μία από τις πλέον χρησιμοποιημένες τεχνικές ανάλυσης αρχαιολογικών υλικών και έχει χρησιμοποιηθεί εκτενώς για τη μελέτη γυαλιού και άλλων υαλωδών υλικών. Το κύριο πλεονέκτημα του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου είναι ότι παρέχει ταυτόχρονα τη δυνατότητα μικροσκοπικής παρατήρησης υπό πολύ μεγάλες μεγεθύνσεις ( $\times 10^5$ - $10^6$ ) και χημικής ανάλυσης του εκάστοτε υλικού (Janssens 2013a, 130). Παρ' όλα αυτά, πρέπει να τονιστεί ότι το SEM/EDS έχει χαμηλή ευαισθησία, με όρια ανίχνευσης περίπου στο 0,1% κ.β., ανάλογα φυσικά και με το εκάστοτε εξεταζόμενο στοιχείο (Lankton et al. 2016, 274). Συνεπώς, το SEM/EDS μπορεί να χρησιμοποιηθεί αποκλειστικά για την ανάλυση των κύριων στοιχείων του γυαλιού, χωρίς να μπορεί να δώσει πληροφορίες για τα ιχνοστοιχεία.

#### **2.5.3.1 Κύρια μέρη ηλεκτρονικού μικροσκοπίου**

Όπως φαίνεται και στη σχηματική διάταξη της Εικόνας 2-4, οι βασικές διατάξεις ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου είναι το σύστημα παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων, το σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης, το σύστημα πληροφοριών και το σύστημα κενού. Η δέσμη ηλεκτρονίων παράγεται από ένα όπλο ηλεκτρονίων (electron gun), κύριο στοιχείο του οποίου είναι το νήμα βολφραμίου. Στο σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης, ένας συνδυασμός από μεταλλικά ανοίγματα, ηλεκτρομαγνητικούς φακούς και πηνία σάρωσης επιτυγχάνουν την επιτάχυνση και εστίαση της δέσμης των ηλεκτρονίων. Τα περισσότερα ηλεκτρονικά μικροσκόπια μπορούν να παράγουν μία δέσμη ηλεκτρονίων στην επιφάνεια του δείγματος με διάμετρο μικρότερη των 10 nm.

Η αλληλεπίδραση των προσπιπτόντων ηλεκτρονίων με την επιφάνεια του δείγματος οδηγεί στην εκπομπή σημάτων, τα οποία χρησιμοποιούνται για το σχηματισμό εικόνας καθώς επίσης και για την ποιοτική και ποσοτική χημική ανάλυση του δείγματος. Η προσπίπτουσα δέσμη υφίσταται ελαστικές και ανελαστικές σκεδάσεις, με αποτέλεσμα την παραγωγή χαρακτηριστικών ακτίνων X, καθώς και δευτερογενών

(secondary) και οπισθοσκεδαζόμενων (backscattered) ηλεκτρονίων που συλλέγονται από ειδικούς ανιχνευτές.



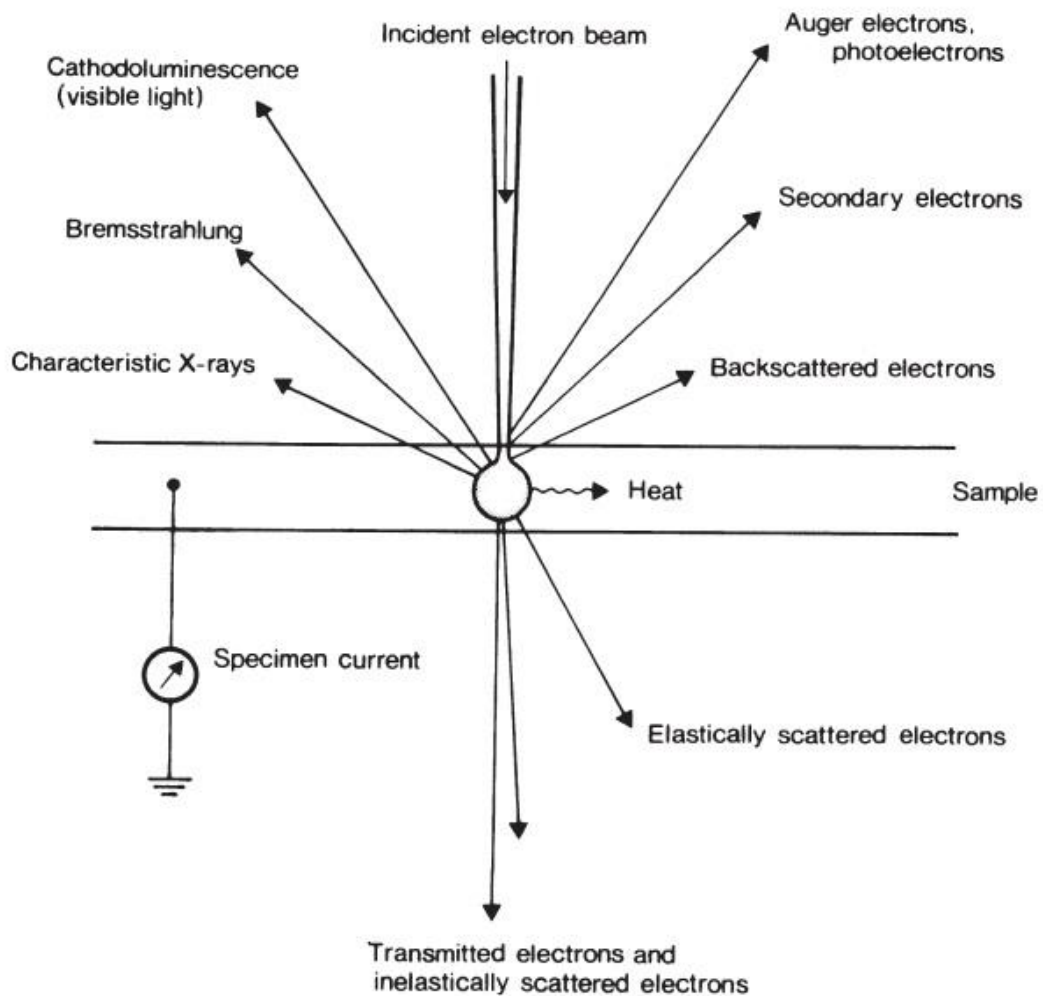
**Εικόνα 2-4.** Αριστερά: Σχηματική διάταξη SEM/EDS (Janssens 2013a, εικόνα 2.2.1, σελίδα 131). Δεξιά: Φωτογραφία της διάταξης SEM/EDS του Εργαστηρίου Αρχαιομετρίας του Πανεπιστημίου Πελοποννήσου.

### 2.5.3.2 Αλληλεπιδράσεις μεταξύ ηλεκτρονίων και δείγματος

Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ του δείγματος και των προσπιπτόντων ηλεκτρονίων μπορούν να δώσουν πλήθος πληροφοριών για το εξεταζόμενο δείγμα, όπως σύσταση, τοπογραφία, κρυσταλλογραφία, ηλεκτρικό δυναμικό, τοπικό μαγνητικό πεδίο και άλλες ιδιότητες. Οι αλληλεπιδράσεις χωρίζονται σε δύο κύριες κατηγορίες: στην ελαστική και στην ανελαστική σκέδαση (Εικόνα 2-5).

Η ελαστική σκέδαση επηρεάζει την τροχιά της δέσμης των ηλεκτρονίων χωρίς να αλλάζει την κινητική τους ενέργεια. Στην ελαστική σκέδαση οφείλεται και το φαινόμενο των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, βάσει των οποίων δημιουργείται η μία εκ των δύο δυνατών τρόπων απεικόνισης στο SEM. Πιο συγκεκριμένα, η απεικόνιση αυτή προσφέρει πληροφορίες σχετικά με τη σύσταση του εξεταζόμενου δείγματος.

Κατά την ανελαστική σκέδαση τα ηλεκτρόνια της δέσμης προσφέρουν ενέργεια στα άτομα του δείγματος, με αποτέλεσμα την εκπομπή δευτερευόντων ηλεκτρονίων, ηλεκτρονίων Auger, bremsstrahlung ακτίνων X, χαρακτηριστικών ακτίνων X, την εκπομπή υπεριώδους, ορατής και υπέρυθρης ακτινοβολίας και δόνησης δικτύου (θερμότητα). Από αυτές τις μορφές ακτινοβολίας, ενδιαφέρον παρουσιάζει η εκπομπή δευτερευόντων ηλεκτρονίων, τα οποία δημιουργούν απεικόνιση με τοπογραφική πληροφορία, και των ακτίνων X, βάσει των οποίων γίνεται ο ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός της χημικής σύστασης.



Εικόνα 2-5. Σχηματική αναπαράσταση των πιθανών σημάτων τα οποία παράγονται από την αλληλεπίδραση της αρχικής δέσμης ηλεκτρονίων και του δείγματος στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Pollard et al. 2007, εικόνα 5.6, σελίδα 110).

### 2.5.3.3 Χρησιμοποιούμενη διάταξη και συνθήκες λειτουργίας

Στην παρούσα ΔΔ χρησιμοποιήθηκε το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης του Εργαστηρίου Αρχαιομετρίας του Πανεπιστημίου Πελοποννήσου (Εικόνα 2-4). Πρόκειται για ηλεκτρονικό μικροσκόπιο της JEOL (τύπου JSM-6510LV) συνδυασμένο με φασματόμετρο ενεργειακής διασποράς της Oxford Instruments. Τα αναλυτικά δεδομένα λήφθηκαν με το λογισμικό INCA, βάσει της προϋπάρχουσας εσωτερικής βαθμονόμησης της διάταξης.

Οι αναλύσεις τόσο των γυάλινων δειγμάτων όσο και των υαλωμάτων πραγματοποιήθηκαν σε υψηλό κενό αέρος και υπό τάση 20 kV. Εκτός κι αν αναφέρεται διαφορετικά, τα φάσματα λήφθηκαν σε περιοχές 300x400 μm (μεγέθυνση x100). Κατόπιν δοκιμών διαπιστώθηκε ότι η αύξηση του χρόνου ανάλυσης βελτιώνει σημαντικά τόσο την ορθότητα (πόσο κοντά κατανεμημένες στην πραγματική τιμή είναι οι πειραματικές τιμές) όσο και την ακρίβεια των αναλύσεων (πόσο στενά κατανεμημένες στη μέση τιμή είναι οι πειραματικές τιμές) (Πίνακας 1 του Παραρτήματος Α). Συνεπώς, όλα τα φάσματα λήφθηκαν με χρόνο ανάλυσης 300 sec. Δεν επιχειρήθηκε περαιτέρω αύξηση του χρόνου ανάλυσης, καθώς διαπιστώθηκε ότι σε ορισμένες περιπτώσεις παρουσιάζεται φθορά του δείγματος, ειδικά στην επιφάνεια των υαλωμάτων.

Η χρησιμοποιούμενη διάταξη και οι συνθήκες λειτουργίας που περιγράφηκαν ελέγχθηκαν με την ανάλυση πρότυπων δειγμάτων γυαλιού (NIST610, NIST612, NIST614, NIST616, NIST620, NIST621, NIST1412, NIST1831, SvE1, SvF1). Τα αποτελέσματα παρουσιάζουν συνολικά πολύ καλή ακρίβεια. Για τα περισσότερα κύρια οξείδια η ορθότητα είναι υψηλή, με αποκλίσεις μικρότερες του 10% από την πραγματική τιμή. Εξάιρεση αποτελούν κυρίως ορισμένες περιπτώσεις χαμηλών συγκεντρώσεων (<1% κ.β.), οι οποίες αποδίδονται στη χαμηλή ευαισθησία ανάλυσης της τεχνικής (Πίνακας 2 του Παραρτήματος Α). Πιο συγκεκριμένα:

- Για το Na<sub>2</sub>O (σε συγκέντρωση <20% κ.β.) η πλειοψηφία των αναλύσεων παρουσιάζει απόκλιση μικρότερη του 5%, ενώ δύο μόνο δείγματα παρουσιάζουν υψηλότερη απόκλιση (20%). Η ιδιαίτερα υψηλή απόκλιση που παρουσιάζει το δείγμα SvF1 μπορεί να αποδοθεί στη χαμηλή συγκέντρωση του νατρίου (1% κ.β.).

- Για το MgO οι αναλύσεις που αφορούν συγκέντρωση στο δείγμα >1% κ.β. παρουσιάζουν απόκλιση μικρότερη του 5%. Αντιθέτως, για συγκέντρωση MgO < 1% κ.β. οι αναλύσεις παρουσιάζουν ιδιαίτερα υψηλή υπερεκτίμηση.
- Για το Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και το SiO<sub>2</sub> η απόκλιση είναι χαμηλότερη από το 5% σε όλο το εύρος των συγκεντρώσεων (<10% κ.β. και μεταξύ 40 και 80% κ.β. αντίστοιχα).
- Το K<sub>2</sub>O, με εξαίρεση μία ανάλυση, παρουσιάζει υποεκτίμηση που κυμαίνεται μεταξύ 10 και 30% για όλο το εύρος των συγκεντρώσεων (μεταξύ 0 και 20% κ.β.).
- Το CaO παρουσιάζει σταθερά υποεκτίμηση για όλο το εύρος των συγκεντρώσεων (μεταξύ 2 και 15% κ.β.), η οποία τις περισσότερες φορές είναι χαμηλότερη ή ίση του 15%, αν και σε δύο δείγματα φτάνει το 40%.

Η συγκέντρωση των πρότυπων δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν δεν επιτρέπουν τη διερεύνηση άλλων οξειδίων με ιδιαίτερο ενδιαφέρον για τη μελέτη των αρχαιολογικών υαλωδών υλικών, όπως ο σίδηρος, το μαγγάνιο, το αντιμόνιο και ο μόλυβδος.

#### 2.5.3.4 Προετοιμασία δειγμάτων

Η μελέτη των δειγμάτων με χρήση της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας έγινε κατ' αρχήν εισάγοντας τα υπό μελέτη δείγματα ακέραια και χωρίς προγενέστερη επεξεργασία. Η ανάλυση αυτή επέτρεψε σε κάθε περίπτωση τον προσδιορισμό της κατάστασης διατήρησης των δειγμάτων και τη μελέτη των φαινομένων διάβρωσης. Όμως, για τον προσδιορισμό της χημικής σύστασης του καθαρού γυαλιού, χωρίς την επίδραση των εξωτερικών διαβρωμένων επιφανειών, κρίθηκε απαραίτητη η λήψη μικροδειγμάτων και η ανάλυση τους κατόπιν κατάλληλης προετοιμασίας.

Τα ληφθέντα μικροδείγματα είχαν τις μικρότερες δυνατές διαστάσεις, με επιφάνεια συνήθως 2 x 2 mm, η οποία σε καμία περίπτωση δεν ξεπέρασε τα 5 x 5 mm. Η κοπή πραγματοποιήθηκε κατά περίπτωση με ειδικό κόπτη ή με ηλεκτρονικό πριόνι χειρός. Στη συνέχεια, τα μικροδείγματα εγκιβωτίστηκαν σε εποξική ρητίνη (CaldoFix-2 της Struers). Για τη στερεοποίηση της ρητίνης απαιτείται η θέρμανση στους 75°C σε κλίβανο για μιάμιση ώρα, θερμοκρασία πολύ χαμηλή για να επηρεάσει με κάποιο τρόπο τη χημική σύσταση του γυαλιού. Στη συνέχεια, τα εγκιβωτισμένα πλακίδια λειάνθηκαν σε συσκευή λείανσης Laborol-2, χρησιμοποιώντας γυαλόχαρτα καρβιδίου του

πυριτίου, με διαδοχικά μειούμενο μέγεθος κόκκων (Struers #180, 320, 400, 800, 1200 και 2000), για χρόνο που κυμαινόταν ανάλογα με το δείγμα από 60 έως 120 sec. Η στίλβωση πραγματοποιήθηκε με τη χρήση υφασμάτων στίλβωσης της Struers και αντίστοιχης κατάλληλης πάστας στίλβωσης (κόκκοι διαμαντιού με διάμετρο 6, 3 και 1 μm αντίστοιχα). Στο τελικό στάδιο της στίλβωσης χρησιμοποιήθηκε εναιώρημα διαμαντιού (διάμετρος κόκκου 0,04 μm). Τέλος, προς αποφυγή φόρτισης ηλεκτρονίων, εφαρμόστηκε ανθρακοταινία στις υπό μελέτη επιφάνειες.

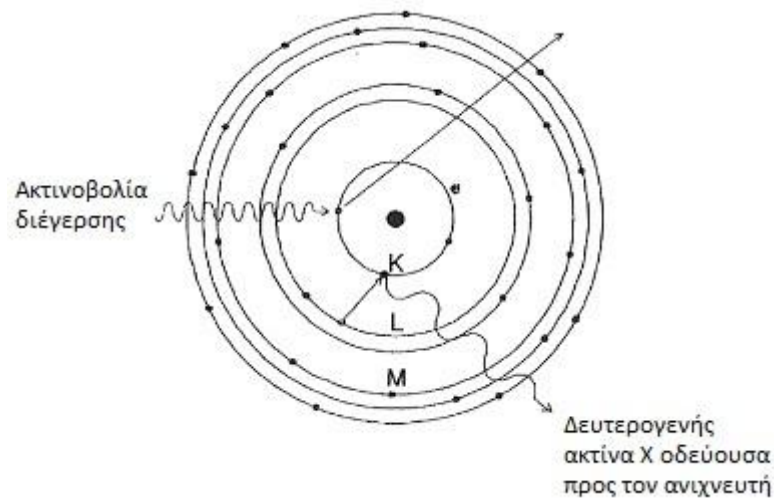
## **2.5.4 Φθορισμομετρία ακτίνων X (XRF)**

Η ανακάλυψη των ακτίνων X έγινε από τον W.C. Röntgen το 1895. Παρ' ότι η ακτινοβόληση οργανικών (και ιδίως βιολογικών) δειγμάτων με ακτίνες X σε υψηλές δόσεις μπορεί να προκαλέσει αλλοίωση του χρώματος και άλλους τύπους φθοράς, η ακτινοβόληση ανόργανων δειγμάτων είναι γενικά αποδεκτό ότι δεν επηρεάζει το υλικό (Janssens 2013b, 79). Η Φθορισμομετρία Ακτίνων X (XRF) αποτελεί μία από τις πιο διαδεδομένες τεχνικές που εκμεταλλεύεται τις δυνατότητες αλληλεπίδρασης των ακτίνων X με την ύλη (φωτοϊονισμός). Η XRF επιτρέπει τον ταυτόχρονο και γρήγορο προσδιορισμό στοιχείων από σχεδόν ολόκληρο τον περιοδικό πίνακα (συνήθως στοιχεία με  $Z=11-92$ ), ενώ παράλληλα παρουσιάζει χαμηλά όρια ανίχνευσης, επιτρέποντας τον ποσοτικό προσδιορισμό και των ιχνοστοιχείων (στοιχείων σε επίπεδα ppm). Ένα επιπρόσθετο ιδιαίτερα σημαντικό πλεονέκτημα για την αρχαιομετρική μελέτη είναι ότι δεν απαιτείται πολύπλοκη προετοιμασία δειγμάτων. Τέλος, τα τελευταία χρόνια παρατηρείται η σημαντική ανάπτυξη και βελτίωση των φορητών ανιχνευτών XRF, επιτρέποντας την in situ ανάλυση αντικειμένων, αγαλμάτων ή και μνημείων (Liritzis and Zacharias 2010). Για όλους τους παραπάνω λόγους, η XRF χρησιμοποιείται ευρέως για τη στοιχειακή ανάλυση πολλών τύπων υλικών της πολιτισμικής κληρονομιάς, συμπεριλαμβανομένων του γυαλιού και των άλλων υαλωδών υλικών (Kaiser and Shugar 2012; Shackley 2010, 8; Adriaens 2005, 1509; Musílek et al. 2012, 1197; Polikreti et al. 2011; Sokaras et al. 2009).

### **2.5.4.1 Βασική αρχή λειτουργίας XRF**

Η φασματοσκοπία ακτίνων X βασίζεται στο φαινόμενο της μετάπτωσης ηλεκτρονίων από τις εσωτερικές στοιβάδες εκτός των ατόμων, μετά την ακτινοβόλησή τους με πρωτογενείς ακτίνες X. Η ακτινοβόληση ενός ατόμου με πρωτογενείς ακτίνες X προσφέρει ενέργεια στα ηλεκτρόνια των εσωτερικών στοιβάδων με άμεση συνέπεια

τον ιονισμό τους. Το φαινόμενο του ιονισμού λαμβάνει χώρα λόγω της φωτοηλεκτρικής απορρόφησης, που είναι η πιο ισχυρή αλληλεπίδραση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με την ύλη στην περιοχή των ακτίνων X. Η κατάσταση του ατόμου που προκύπτει κατά τον ιονισμό είναι ασταθής και για να επανέλθει σε μια ενεργειακή ισορροπία απαιτείται η μετάπτωση ηλεκτρονίων από τις εξωτερικές στιβάδες στις εσωτερικές. Η μετάπτωση αυτή συνοδεύεται από την εκπομπή φωτονίων χαρακτηριστικής ενέργειας, η οποία ισούται με την ενέργεια μετάβασης από την εξωτερική στιβάδα στην K στιβάδα (Εικόνα 2-6).



Εικόνα 2-6. Αρχή φθορισμού ακτίνων X (Οικονόμου 2012, εικόνα 23, σελίδα 72).

Οι μεταπτώσεις που καταλήγουν στην K στιβάδα έχουν χαρακτηριστικές ενέργειες, γνωστές ως K μεταπτώσεις. Βάσει των κανόνων επιλογής (selection rules) για τις φωτονικές ηλεκτρονικές μεταπτώσεις προκύπτει ότι υπάρχουν δύο επιτρεπτές μεταπτώσεις από την L στην K στιβάδα, που εμφανίζονται με συγκεκριμένες πιθανότητες: (1) η  $K\alpha_2$ , από την υποστιβάδα  $L_2$  στην K, και (2) η  $K\alpha_1$ , από την  $L_1$  στην K. Κατά αντίστοιχο τρόπο, οι επιτρεπτές μεταπτώσεις από την M στιβάδα είναι 3 και αντιστοιχούν στις χαρακτηριστικές  $K\beta_1$ ,  $K\beta_2$ ,  $K\beta_3$  γραμμές. Ανάλογες ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις που καταλήγουν στην L και στην M στιβάδα χαρακτηρίζονται ως L και M χαρακτηριστικές γραμμές αντίστοιχα. Η ενέργεια αυτών των μεταπτώσεων ακολουθεί τη σειρά  $K > L > M$  και  $\alpha < \beta < \gamma$ . Η ανάλυση της ενέργειας των φωτονίων επιτρέπει την ταυτοποίηση των χημικών στοιχείων, ενώ ο προσδιορισμός του αριθμού των ανιχνευόμενων φωτονίων δίνει τη δυνατότητα της ποσοτικής ανάλυσης του δείγματος.

### 2.5.4.2 Φάσμα ακτίνων X στην τεχνική XRF

Στα φάσματα που προκύπτουν από τη χρήση XRF, εκτός από τις χαρακτηριστικές ακτίνες X των στοιχείων που περιέχονται στο προς ανάλυση δείγμα, παρατηρούνται επιπρόσθετες κορυφές οι οποίες οφείλονται σε συγκεκριμένα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια της ακτινοβολήσης (Pollard and Heron 1996, 42). Πιο συγκεκριμένα, παρατηρούνται επιπλέον οι ακόλουθες κορυφές:

- Γραμμές σκέδασης Rayleigh (ελαστική σκέδαση): εμφανίζονται ως κορυφές της πηγής στο φάσμα και προέρχονται είτε από την πηγή είτε από τον στόχο. Προκύπτουν όταν μέρος των εισερχόμενων ακτίνων X συγκρούονται σε ισχυρά δεσμευμένα ηλεκτρόνια και σκεδάζονται ελαστικά αντί να προκαλέσουν την εκπομπή χαρακτηριστικής ακτινοβολίας.
- Γραμμές σκέδασης Compton (ανελαστική σκέδαση): εμφανίζονται πριν τις κορυφές της πηγής στο φάσμα και είναι ενεργειακά ασθενέστερες από τις ακτίνες X. Προκύπτουν όταν μέρος των εισερχόμενων ακτίνων X συγκρούονται σε ασθενώς δεσμευμένα ηλεκτρόνια και σκεδάζονται ανελαστικά (ανακλώνται) αντί να προκαλέσουν την εκπομπή χαρακτηριστικής ακτινοβολίας.
- Γραμμές διαφυγής (Escape peaks): ποσοστό του φθορισμού της χαρακτηριστικής ακτίνας X του πυριτίου του ανιχνευτή στην επιφάνειά του διαφεύγει και δεν συλλέγεται από τον ανιχνευτή, με συνέπεια την εμφάνιση μίας κορυφής στο φάσμα. Η κορυφή αυτή έχει ενέργεια:  
 $E_0 - E_{(K\alpha \text{ πυριτίου})} = E_0 - 1,74 \text{ keV}$ , όπου  $E_0$  η αρχική ενέργεια του φωτονίου που εισέρχεται στον κρύσταλλο του πυριτίου.
- Γραμμές αθροίσματος (sum peaks): όταν δύο φωτόνια προσκρούσουν στον ανιχνευτή ταυτόχρονα, αναγνωρίζονται ως ένα φωτόνιο διπλάσιας ενέργειας και εμφανίζονται ως μία κορυφή με την ίδια ενέργεια.
- Φάσμα πέδησης ή συνεχές φάσμα εκπομπής ακτίνων X (Bremsstrahlung): όταν ενεργητικά ηλεκτρόνια προσκρούουν σε μεταλλικό στόχο, το μεγαλύτερο μέρος της ενέργειάς τους μετατρέπεται σε θερμότητα, λόγω των συγκρούσεων τους με τα ηλεκτρόνια σθένους του στόχου. Όταν τα προσπίπτοντα ηλεκτρόνια έχουν ενέργεια ίση με το δυναμικό λειτουργίας της λυχνίας ακτίνων X, επιβραδύνονται ταχύτατα λόγω κρούσεων με αποτέλεσμα τη δημιουργία συνεχούς φάσματος ακτίνων X (background). Ο



ρυθμός επιβράδυνσης είναι διαφορετικός για κάθε προσπίπτον ηλεκτρόνιο, ανάλογα με την απώλεια ενέργειας που προκαλεί κάθε κρούση. Αν αυτή είναι μεγάλη συνεπάγεται την εκπομπή φωτονίων υψηλής ενέργειας (ακτίνες X), ενώ αν είναι μικρή παράγονται φωτόνια χαμηλής ενέργειας (π.χ. UV ακτινοβολία). Το συνεχές αυτό φάσμα ακτίνων X σκεδάζεται ελαστικά και ανελαστικά στο δείγμα και καταγράφεται στο φάσμα XRF ως ένα συνεχές υπόβαθρο.

### 2.5.4.3 Μειονεκτήματα μεθόδου p-XRF

Παρά τις σημαντικές δυνατότητες που προσφέρει η εφαρμογή της XRF στα αρχαιολογικά υλικά, παρουσιάζονται και ορισμένα μειονεκτήματα. Συγκεκριμένα για τη φορητή XRF (p-XRF), η οποία χρησιμοποιείται στην παρούσα ΔΔ, τα βασικά μειονεκτήματα είναι τα ακόλουθα (Shackley 2010, 9):

- Μέγεθος δείγματος. Δείγματα μεγαλύτερα από 10 mm στην μικρότερη διάσταση και με πάχος μεγαλύτερο από 2 mm θεωρούνται βέλτιστα για ανάλυση με p-XRF. Ιδίως το πάχος του δείγματος αποτελεί μια πολύ σημαντική παράμετρο, καθώς το βάθος διείσδυσης της ακτίνας του p-XRF είναι περίπου 20 μm για ελαφριά στοιχεία όπως το νάτριο, αλλά φτάνει μέχρι και αρκετά χιλιοστά για βαρύτερα στοιχεία (Lankton et al. 2016, 275). Συνεπώς, το p-XRF δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για ποσοτική ανάλυση σε περιπτώσεις πολύ λεπτών δειγμάτων ή σε δείγματα με στρωματογραφία (όπως για παράδειγμα η εφυσωμένη κεραμική).
- Αδυναμία ανάλυσης ελαφριών στοιχείων. Παρά τις συνεχείς βελτιώσεις των τελευταίων χρόνων στις συσκευές p-XRF, υπάρχει ακόμα αδυναμία να αναλυθούν στοιχεία ελαφρύτερα του νατρίου. Πρακτικά, στις περισσότερες συσκευές p-XRF το νάτριο υποεκτιμάται σημαντικά, γεγονός που επηρεάζει σημαντικά την ανάλυση του γυαλιού και άλλων υαλωδών υλικών.
- Το p-XRF αναλύει μεγάλες περιοχές, χωρίς να υπάρχει δυνατότητα χαρακτηρισμού επιμέρους εγκλεισμάτων. Επίσης, οι φορητές συσκευές συνήθως δεν διαθέτουν ενσωματωμένο μικροσκόπιο, δυσχεραίνοντας περαιτέρω την επιλογή αντιπροσωπευτικής περιοχής. Συσκευές μ-XRF μπορούν να αντιμετωπίσουν αυτές τις δυσκολίες.

#### 2.5.4.4 Χρησιμοποιούμενη διάταξη και συνθήκες λειτουργίας

Στην παρούσα ΔΔ χρησιμοποιήθηκε η φορητή διάταξη XRF του Εργαστηρίου Αρχαιομετρίας του Πανεπιστημίου Πελοποννήσου (Εικόνα 2-7). Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκε φορητός ανιχνευτής XRF της Bruker (μοντέλο Tracer III SD), με διάμετρο ακτίνας ίση με 3 mm. Η ποσοτικοποίηση των δεδομένων πραγματοποιήθηκε με το λογισμικό S1PXRF και βάσει προσαρμοσμένης καμπύλης βαθμονόμησης που δημιουργήθηκε σε συνεργασία με το επιστημονικό προσωπικό της Bruker. Η καμπύλη βαθμονόμησης για γυαλί δημιουργήθηκε στη βάση της προϋπάρχουσας βαθμονόμησης για τα κεραμικά, η οποία αναπροσαρμόστηκε με την εισαγωγή των δεδομένων από τις αναλύσεις γυάλινων πρότυπων δειγμάτων (1412, NIST610, NIST612, NIST620) μέσω της μεθόδου των Θεμελιωδών Παραμέτρων (Fundamental Parameters).

Για τη βελτιστοποίηση της ποσοτικής ανάλυσης σε όλο το ενεργειακό φάσμα, χρησιμοποιήθηκαν τρεις διαφορετικές συνθήκες λειτουργίας:

1. Για την ανάλυση των κύριων στοιχείων με μικρό ατομικό αριθμό ( $11 < Z \leq 16$ ) πραγματοποιήθηκε ανάλυση με χρήση αντλίας για την επίτευξη κενού αέρος, τάση 15 kV και ένταση ρεύματος 24  $\mu$ A.
2. Για την ανάλυση των κύριων στοιχείων με ενδιάμεσο ατομικό αριθμό ( $17 \leq Z < 30$ ) πραγματοποιήθηκε ανάλυση με ίδιες συνθήκες λειτουργίας όπως στην περίπτωση (1), αλλά με χρήση διαφορετικής καμπύλης βαθμονόμησης.
3. Για την ανάλυση των ιχνοστοιχείων με μεγάλο ατομικό αριθμό ( $Z > 30$ ) χρησιμοποιήθηκε φίλτρο Al/Ti (0,012 inches Al και 0,001 inches Ti), τάση 40 kV και ένταση ρεύματος 12  $\mu$ A). Λόγω της δυσκολίας εύρεσης κατάλληλων γυάλινων πρότυπων δειγμάτων που να καλύπτουν όλο το πιθανό εύρος συγκεντρώσεων των ιχνοστοιχείων, η τρίτη καμπύλη βαθμονόμησης βρίσκεται ακόμα υπό κατασκευή. Συνεπώς, η ανάλυση των ιχνοστοιχείων των γυάλινων δειγμάτων στην παρούσα ΔΔ έχει πραγματοποιηθεί ποιοτικά.

Στο σημείο αυτό πρέπει να επισημανθεί ότι η χρησιμοποιούμενη καμπύλη βαθμονόμησης για το γυαλί μπορεί να χρησιμοποιηθεί με αξιοπιστία για γυαλί τύπου σόδας-ασβεστίου-πυριτίου, δεν επαρκεί όμως για την ποσοτική ανάλυση γυαλιού με υψηλή συγκέντρωση σε κάλιο ή για γυαλί μολύβδου.



**Εικόνα 2-7. Φωτογραφία της διάταξης XRF του Εργαστηρίου Αρχαιομετρίας του Πανεπιστημίου Πελοποννήσου κατά τη διάρκεια επιτόπιων αναλύσεων.**

Σε κάθε περίπτωση, και κυρίως στην ανάλυση των ελαφρύτερων στοιχείων, διαπιστώθηκε κατόπιν δοκιμών ότι αύξηση του χρόνου ανάλυσης βελτιώνει σημαντικά την ορθότητα των αναλύσεων (πόσο κοντά κατανεμημένες στην πραγματική τιμή είναι οι πειραματικές τιμές) (Πίνακας 3 του Παραρτήματος Α). Τα φάσματα που λήφθηκαν με 120 και 300 sec εμφανίζουν όμοια υψηλή ορθότητα, όμως η αύξηση του χρόνου ανάλυσης οδήγησε σε σημαντική αύξηση της ακρίβειας των αναλύσεων. Συνεπώς, όλα τα φάσματα στην παρούσα μελέτη λήφθηκαν με χρόνο ανάλυσης 300 sec.

Η χρησιμοποιούμενη διάταξη και οι συνθήκες λειτουργίας που περιγράφηκαν ελέγχθηκαν με την ανάλυση πρότυπων δειγμάτων γυαλιού (NIST610, NIST612, NIST614, NIST616, NIST620, NIST621, NIST1412, NIST1831, SvE1, SvF1) (Πίνακας 4 του Παραρτήματος Α). Το σύνολο των αναλύσεων παρουσιάζει υψηλή ακρίβεια (πόσο στενά κατανεμημένες στη μέση τιμή είναι οι πειραματικές τιμές) για όλα τα στοιχεία. Εξαίρεση αποτελεί το δείγμα SvE1, στο οποίο παρατηρούνται πολύ μεγάλες αποκλίσεις για όλα τα κύρια οξείδια που κυμαίνονται από 10 έως και 100%. Οι μεγάλες αποκλίσεις στις αναλύσεις αυτού του δείγματος δεν δικαιολογούνται βάσει της γενικότερης ακρίβειας της διάταξης και πρέπει να αποδοθούν σε κάποιο μεμονωμένο αναλυτικό πρόβλημα.

Σχετικά με την ορθότητα των αναλύσεων, τα περισσότερα κύρια οξείδια παρουσιάζουν υψηλή ορθότητα με αποκλίσεις μικρότερες του 10% από την πραγματική τιμή. Όμως, όπως ήταν αναμενόμενο για τα ελαφριά στοιχεία παρατηρείται σημαντική

υποεκτίμηση όταν αυτά βρίσκονται σε χαμηλές συγκεντρώσεις ( $\text{Na}_2\text{O} < 5\%$  κ.β.,  $\text{K}_2\text{O} < 2\%$  κ.β.). Πιο συγκεκριμένα:

- Για το  $\text{Na}_2\text{O}$  οι αναλύσεις παρουσιάζουν απόκλιση  $< 10\%$  όταν η συγκέντρωση του οξειδίου του νατρίου στο δείγμα είναι σχετικά υψηλή ( $> 5\%$  κ.β.). Για χαμηλές συγκεντρώσεις  $\text{Na}_2\text{O}$  (3-5% κ.β.) οι αποκλίσεις φτάνουν περίπου το 20%.
- Για το  $\text{MgO}$  οι αναλύσεις εμφανίζουν τη μικρότερη ορθότητα από όλα τα κύρια οξείδια. Οι παρατηρούμενες αποκλίσεις είναι κοντά στο 20% για όλα τα εύρος των συγκεντρώσεων του  $\text{MgO}$  (0-5% κ.β.).
- Για το  $\text{Al}_2\text{O}_3$  η απόκλιση στην πλειοψηφία των δειγμάτων βρίσκεται κοντά στο 5%, ενώ σε καμία περίπτωση δεν υπερβαίνει το 10%, για όλο το εύρος των συγκεντρώσεων του αργιλίου (0-8% κ.β.).
- Για το  $\text{SiO}_2$  η απόκλιση είναι εξαιρετικά χαμηλή,  $< 3\%$ , σε όλο το εύρος των συγκεντρώσεων (μεταξύ 40 και 80% κ.β.).
- Το  $\text{K}_2\text{O}$  παρουσιάζει απόκλιση περίπου 10% για σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις ( $> 2\%$  κ.β.). Για χαμηλότερες συγκεντρώσεις, παρουσιάζεται πολύ μεγάλη υποεκτίμηση (με απόκλιση που φτάνει ακόμα και το 50%). Τέλος, πρέπει να επισημανθεί ότι η χρησιμοποιούμενη καμπύλη βαθμονόμησης έχει σχεδιαστεί για γυαλιά νατρίου-ασβεστίου-πυριτίου και δεν καλύπτει ικανοποιητικά γυαλιά πλούσια σε κάλιο. Έτσι, για το δείγμα SvF1, που έχει συγκέντρωση καλίου 20% κ.β., παρατηρείται ιδιαίτερα υψηλή απόκλιση (20%).
- Το  $\text{CaO}$  παρουσιάζει συνολικά πολύ υψηλή ορθότητα, με απόκλιση που δεν υπερβαίνει το 6%, ενώ είναι περίπου 3% για την πλειοψηφία των δειγμάτων, Εξάιρεση αποτελούν δύο δείγματα (NIST614 και NIST1412), με συγκέντρωση ασβεστίου μεταξύ 4,5 και 5% κ.β., που παρουσιάζουν σημαντική απόκλιση (σχεδόν 25%).

Η σύσταση των διαθέσιμων πρότυπων δειγμάτων δεν επέτρεπε τη διερεύνηση άλλων οξειδίων με ιδιαίτερο ενδιαφέρον για τη μελέτη των αρχαιολογικών υαλωδών υλικών, όπως ο σίδηρος, το μαγγάνιο, το αντιμόνιο και ο μόλυβδος.

Τέλος, πραγματοποιήθηκε σύγκριση μεταξύ των αναλυτικών αποτελεσμάτων από το SEM/EDS και το XRF, χρησιμοποιώντας τόσο πρότυπα γυαλίνα δείγματα όσο και αρχαιολογικά δείγματα (ανάλυση σε λειασμένη τομή). Τα αποτελέσματα

παρουσιάζονται αναλυτικά στον Πίνακα 5 του Παραρτήματος Α. Η συσχέτιση των αποτελεσμάτων των δύο τεχνικών είναι γενικά καλή. Πιο συγκεκριμένα:

- Για το  $\text{SiO}_2$  η απόκλιση μεταξύ των δεδομένων για τις δύο τεχνικές δεν ξεπερνά το 10%, γεγονός αναμενόμενο δεδομένης της υψηλής ορθότητας και των δύο τεχνικών για αυτό το οξείδιο.
- Για το  $\text{Al}_2\text{O}_3$  και το  $\text{CaO}$  η απόκλιση των δύο τεχνικών για την πλειοψηφία των δειγμάτων είναι μικρότερη από 10%, ενώ σε καμία περίπτωση δεν ξεπερνά το 20%.
- Για το  $\text{Na}_2\text{O}$  οι αναλύσεις του XRF παρουσιάζουν υποεκτίμηση σε σχέση με το SEM/EDS, που στην πλειοψηφία των δειγμάτων φτάνει μέχρι και το 20%. Όμως, για χαμηλές συγκεντρώσεις του  $\text{Na}_2\text{O}$  η απόκλιση φτάνει μέχρι και το 40%.
- Όμοια συμπεριφορά εμφανίζεται και για τα οξείδια του καλίου και του μαγνησίου. Για χαμηλές συγκεντρώσεις  $\text{K}_2\text{O}$  και  $\text{MgO}$  (<1% κ.β.) το φασματόμετρο XRF δεν είναι καθόλου αξιόπιστο, ενώ για υψηλότερες συγκεντρώσεις η απόκλιση των δύο τεχνικών δεν ξεπερνά το 20%.
- Αντίστροφη συμπεριφορά εμφανίζει η ανάλυση του οξειδίου του σιδήρου. Η ανάλυση XRF δίνει σταθερά υψηλότερες τιμές, γεγονός που δικαιολογείται δεδομένης της υψηλότερης ευαισθησίας της τεχνικής στην ανάλυση των στοιχείων με μεγαλύτερο ατομικό αριθμό. Ειδικά για συγκεντρώσεις χαμηλότερες του 0,5% κ.β. οι αναλύσεις του SEM/EDS οδηγούν σε ιδιαίτερα μεγάλη υποεκτίμηση.

### 2.5.5 Φασματοσκοπία PIXE

Η φασματοσκοπία PIXE (Particle Induced X-ray Emission) ανήκει σε μια ευρύτερη ομάδα αναλυτικών τεχνικών, τις τεχνικές δέσμης ιόντων (Ion-beam techniques), οι οποίες βασίζονται στην ανίχνευση διάφορων τύπων σωματιδιακής ακτινοβολίας που εκπέμπονται ως αποτέλεσμα διαφορετικών αλληλεπιδράσεων με την ύλη. Οι τεχνικές αυτές χρησιμοποιούν δέσμη ιόντων μερικών MeV και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό της σύστασης καθώς και του στοιχειακού προφίλ του βάρους στο επιφανειακό στρώμα των στερεών. Η PIXE, όπως και οι υπόλοιπες τεχνικές δέσμης ιόντων, προκαλεί αμελητέα φθορά στην επιφάνεια του δείγματος, γεγονός που την καθιστά ιδιαίτερα χρήσιμη στη μελέτη αντικειμένων

πολιτιστικής κληρονομιάς (Gyódi et al. 1999, Šmit 2013, Constantinescu et al. 2014, Mahnke 2014).

Στην PIXE η προσπίπτουσα ακτινοβολία αποτελείται από πρωτόνια ή άλλα ελαφριά ιόντα. Ως αποτέλεσμα, η PIXE έχει μεγάλες ενεργές διατομές ιονισμού επιτρέποντας την αξιόπιστη ανάλυση των ελαφριών στοιχείων, πλεονέκτημα πολύ σημαντικό στην ανάλυση του γυαλιού και άλλων υαλωδών υλικών (Sokaras et al. 2009). Παράλληλα, η εκπομπή ιόντων προκαλεί μικρότερη έκλυση ακτινοβολίας πέδησης, με αποτέλεσμα την επίτευξη πολύ χαμηλότερων ορίων ανίχνευσης για τα στοιχεία με ενδιάμεσο και υψηλό ατομικό αριθμό (Šmit 2013, 156).

Οι αναλύσεις PIXE της παρούσας ΔΔ πραγματοποιήθηκαν στο ερευνητικό κέντρο Wigner Research Centre for Physics της Ουγγρικής Ακαδημίας Επιστημών, στη Βουδαπέστη. Εν συντομία, χρησιμοποιήθηκε ακτίνα πρωτονίων ενέργειας 2,5 MeV, με χρήση φύλλου Karton πάχους 7,5 μm. Τα υπό ανάλυση αντικείμενα τοποθετήθηκαν σε απόσταση 10 mm από το παράθυρο εξόδου της ακτίνας και προσανατολίστηκαν κατάλληλα με τη βοήθεια πλατφόρμας 3D τοποθέτησης, ώστε η ακτίνα να χτυπάει κάθετα την αναλυόμενη επιφάνεια. Η απώλεια της ενέργειας καθώς η ακτίνα διαπερνά το φύλλο Karton και την απόσταση των 10 mm στον αέρα υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας το υπολογιστικό μοντέλο SRIM (Ziegler et al. 2008), εκτιμώντας την τελική ενέργεια καθώς η ακτίνα φτάνει στο αντικείμενο ίση με 2,2 MeV. Δεδομένης της τελικής ενέργειας της ακτίνας, το βάθος διείσδυσης των πρωτονίων για τυπική υαλώδη μήτρα υπολογίστηκε περίπου ίσο με 40 μm.

Η διάμετρος της προκύπτουσας ακτίνας πρωτονίων ήταν περίπου 1 mm, και η ένταση 2-4 nA. Οι χαρακτηριστικές ακτίνες X ανιχνεύθηκαν με χρήση φασματομέτρου Amptek X-123, με ενεργειακή διακριτική ικανότητα 130 eV για την Mn-Kα γραμμή. Ένας πολυανθρακικός απορροφητής πάχους 60 μm χρησιμοποιήθηκε για την απορρόφηση των οπισθοσκεδαζόμενων πρωτονίων και την εξασθένιση των ακτίνων X χαμηλής ενέργειας. Ο χρόνος ανάλυσης κυμάνθηκε από 600 έως 3600 sec, ανάλογα με την εκάστοτε αναλυόμενη περιοχή. Η ποσοτικοποίηση των δεδομένων επιτεύχθηκε με χρήση του λογισμικού GUPIX (Campbell et al. 2000). Τα δείγματα δεν υπέστησαν καμία προετοιμασία πριν την πραγματοποίηση της ανάλυσης PIXE.

## 2.5.6 Φασματοσκοπία Raman

Η ανακάλυψη του φαινομένου Raman πραγματοποιήθηκε από τον Sir C.V. Raman το 1928, κατά τη διάρκεια μιας έρευνας που αφορούσε τη σκέδαση του φωτός από μόρια. Το φαινόμενο είχε παρατηρηθεί και παλιότερα, το 1923, από τον Smekal ενώ περίπου την ίδια εποχή με τον Raman, οι Landsberg και Mandelstam παρατήρησαν το ίδιο φαινόμενο σε χαλαζία. Η φασματοσκοπία Raman σχετίζεται με το φαινόμενο της μεταβολής της συχνότητας του φωτός όταν αυτό προσπίπτει σε μόρια. Η διαφορά της συχνότητας του προσπίπτοντος από το σκεδαζόμενο φως μπορεί να είναι είτε θετική είτε αρνητική και ονομάζεται συχνότητα Raman. Το σύνολο αυτών των συχνοτήτων απαρτίζει το φάσμα Raman και καθορίζεται από τη σύσταση και τη δομή του υπό μελέτη υλικού. Σχετικά με τη φασματοσκοπική ανάλυση του γυαλιού υπάρχει ένα μεγάλο πλήθος δημοσιεύσεων, οι οποίες όμως περιορίζονται κυρίως σε συγκεκριμένες συστάσεις και δεν δύναται να καλύψουν το μεγάλο εύρος πιθανών συστάσεων των αρχαιολογικών υαλωδών υλικών (ενδεικτική βιβλιογραφία παρατίθεται από τον Colomban (2013, 277)).

### 2.5.6.1 Βασική αρχή λειτουργίας Raman

Η τεχνική της φασματοσκοπίας Raman βασίζεται στην ανελαστική σκέδαση μονοχρωματικού φωτός, το οποίο εκπέμπεται συνήθως από λέιζερ. Ανελαστική σκέδαση σημαίνει ότι η συχνότητα των φωτονίων της μονοχρωματικής δέσμης αλλάζει ύστερα από αλληλεπίδραση με το δείγμα. Τα φωτόνια του λέιζερ απορροφώνται από το δείγμα και μετά επανεκπέμπονται. Η συχνότητα των επανεκπεμπόμενων φωτονίων αυξάνεται ή ελαττώνεται σε σχέση με τη συχνότητα της πρωταρχικής μονοχρωματικής ακτινοβολίας.

Αυτή η μεταβολή μας δίνει πληροφορίες σχετικά με τις δονητικές, περιστροφικές και άλλες χαμηλής συχνότητας μεταβάσεις στα μόρια. Η φασματοσκοπία Raman μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μελέτη στερεών, υγρών και αέριων δειγμάτων. Το λέιζερ θα πρέπει να εκπέμπει σε συγκεκριμένο μήκος κύματος ώστε να μην απορροφηθεί πλήρως η ακτινοβολία από το μόριο.

### 2.5.6.2 Κύριες κορυφές Raman σε υαλώδη υλικά

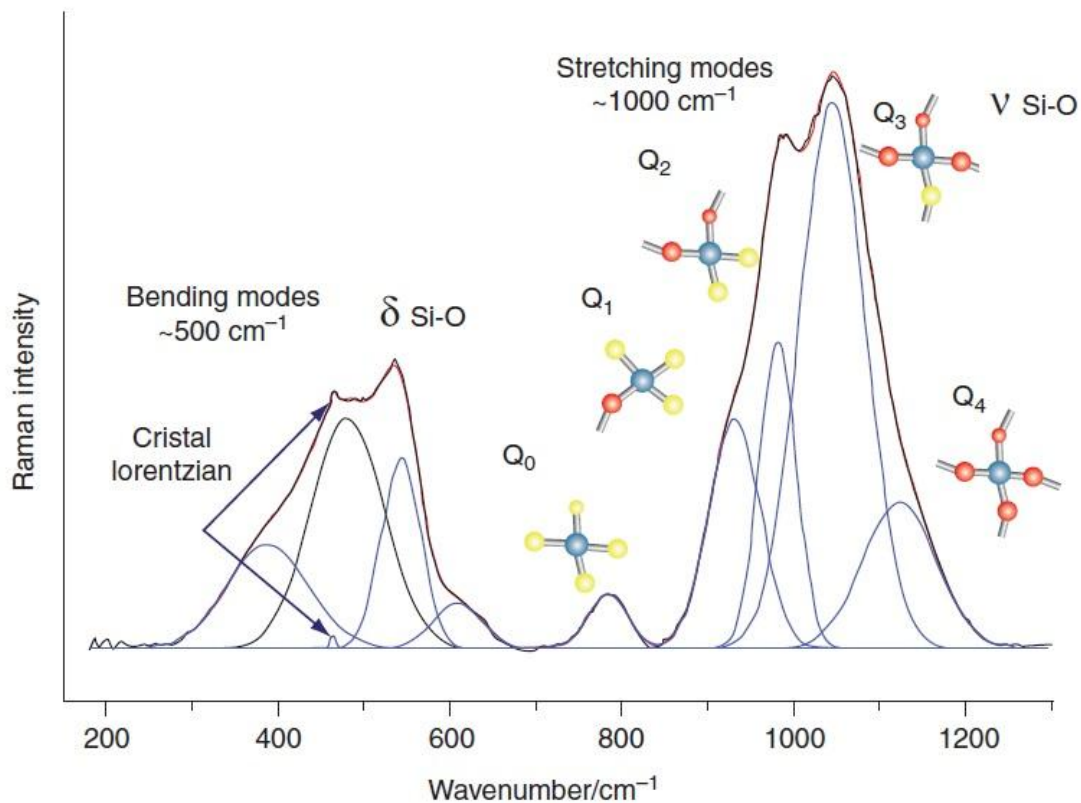
Όπως αναφέρθηκε και στην Παράγραφο 2.1.1, το γυαλί παρουσιάζει δομή καλά καθορισμένη σε τοπικό επίπεδο, χωρίς όμως τάξη ευρείας έκτασης. Οι δομικές μονάδες  $\text{SiO}_4$  στο πλέγμα του γυαλιού μπορούν να οργανωθούν σε διάφορες τετραεδρικές

δομές: σε απομονωμένο τετράεδρο  $\text{SiO}_4$  ( $Q^0$ ), σε τετράεδρο με 1 κοινά γεφυρωμένο άτομο οξυγόνου ( $Q^1$ ), σε τετράεδρο με 2 ( $Q^2$ ), 3 ( $Q^3$ ), ή 4 ( $Q^4$ ) κοινά γεφυρωμένα άτομα οξυγόνου. Κάθε μία από αυτές τις δομές εμφανίζει διακριτές κορυφές Raman και IR.

Οι κύριες κορυφές Raman που παρουσιάζονται σε φάσματα γυαλιού ή άλλων υαλωδών υλικών απεικονίζονται στην Εικόνα 2.8. Φυσικά, μεταβολές στη σύσταση ή τη θερμοκρασία τήξης των υλικών μπορούν να μεταβάλλουν την ενέργεια στην οποία εμφανίζονται οι κορυφές.

- Κορυφή στα  $\sim 550 \text{ cm}^{-1}$ : Δονήσεις τάσης και κάμψης των δεσμών Si-O-Si.
- Κορυφή στα  $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$ : Δονήσεις κάμψης των δεσμών Si-O-Si.
- Κορυφή στα  $\sim 950 \text{ cm}^{-1}$ : Συμμετρικές δονήσεις τάσης των πυριτικών δεσμών (Si-O) στις  $Q^1$  πυριτικές δομές.
- Κορυφή στα  $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ : Συμμετρικές δονήσεις τάσης των πυριτικών δεσμών (Si-O) στις  $Q^2$  πυριτικές δομές.
- Κορυφή στα  $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ : Συμμετρικές δονήσεις τάσης των πυριτικών δεσμών (Si-O) στις  $Q^3$  πυριτικές δομές.
- Κορυφή στα  $\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ : Συμμετρικές δονήσεις τάσης των πυριτικών δεσμών (Si-O) στις  $Q^4$  πυριτικές δομές.





Εικόνα 2-8. Φάσμα Raman ενός πολυμερισμένου γυαλιού με υψηλή συγκέντρωση σε νάτριο, ύστερα από αφαίρεση του υποστρώματος (Colomban 2013, εικόνα 4.2.4, σελίδα 283).

### 2.5.6.3 Χρησιμοποιούμενη διάταξη και συνθήκες λειτουργίας

Στην παρούσα ΔΔ οι αναλύσεις Raman πραγματοποιήθηκαν στο Ινστιτούτο Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας, στο Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών (Kamitsos et al. 1991). Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκε micro-Raman φασματοσκόπιο της Renishaw. Τα φάσματα λήφθηκαν στην περιοχή μεταξύ 370 και 7000  $\text{cm}^{-1}$ , χρησιμοποιώντας τις ενεργειακές γραμμές στα 488 και 514 nm από λέιζερ ιόντων αργού (argon ion laser) και τη γραμμή στα 633 nm από λέιζερ ηλίου (He-laser). Κάθε φάσμα αντιπροσωπεύει τον μέσο όρο 128 σαρώσεων. Πιο αναλυτικές πληροφορίες για τη χρησιμοποιούμενη διάταξη δίνονται από τους Möncke et al. (2013).

Κατά τη μελέτη μίας εκ των μελετώμενων συλλογών (Παράγραφος 5-7) η χρήση ενεργειών στην περιοχή του ορατού φωτός οδήγησε στη δημιουργία ιδιαίτερα έντονου φθορισμού. Για την αντιμετώπιση του προβλήματος, πραγματοποιήθηκε διέγερση των δειγμάτων με ενέργεια κοντά στο υπέρυθρο, με χρήση ενεργειακής

γραμμής στα 1064 nm από λέιζερ YAG με πρόσμειξη νεοδυμίου (Nd:YAG laser) και φασματομέτρο FT-Raman της Bruker (μοντέλο RFS100). Σε αυτή την περίπτωση, τα φάσματα λήφθηκαν στην περιοχή μεταξύ 80 και 3500  $\text{cm}^{-1}$ . Κάθε φάσμα αντιπροσωπεύει τον μέσο όρο 400 σαρώσεων.

Στο σύνολο των περιπτώσεων η ανάλυση Raman πραγματοποιήθηκε χωρίς προγενέστερη προετοιμασία των δειγμάτων. Σε περιπτώσεις που είχαν ήδη προετοιμαστεί λειασμένες τομές για παρατήρηση στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, και κυρίως σε έντονα διαβρωμένα δείγματα, χρησιμοποιήθηκαν οι καθαρές τομές.

### 2.5.7 Φασματοσκοπία IR

Η Φασματοσκοπία IR χρησιμοποιεί αντίστοιχα φαινόμενα με τη Φασματοσκοπία Raman. Η βασική διαφορά των δύο τεχνικών οφείλεται στο ότι η Raman βασίζεται στο φαινόμενο της σκέδασης, κατά την οποία η αλληλεπίδραση μεταξύ φωτονίων και μορίων γίνεται σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα και οι ταινίες του φάσματος Raman αντιστοιχούν σε φωτόνια τα οποία σκεδάζονται ανελαστικά από τα μόρια. Αντίθετα, οι ταινίες του φάσματος του υπερύθρου (IR) οφείλονται σε φωτόνια τα οποία απορροφώνται από τα μόρια. Και στις δύο όμως τεχνικές, η αλληλεπίδραση ακτινοβολίας με το υλικό προκαλεί μεταπτώσεις από μία ενεργειακή στάθμη ταλάντωσης σε μία άλλη.

Το φάσμα IR ενός υαλώδους υλικού φέρει σημαντικές ομοιότητες με το αντίστοιχο φάσμα Raman. Οι δύο τεχνικές διαφέρουν ως προς τους κανόνες επιλογής, με αποτέλεσμα οι συμμετρικές δονήσεις να είναι έντονα ενεργές στο φάσμα Raman, ενώ αντίθετα, στο φάσμα IR καταγράφονται έντονα οι ασύμμετρες δονήσεις. Δηλαδή, οι τεχνικές Raman και IR αποτελούν συμπληρωματικές μεθόδους της δονητικής φασματοσκοπίας. Βάσει αυτών, οι κύριες κορυφές IR που παρουσιάζονται σε φάσματα γυαλιού ή άλλων υαλωδών υλικών περιγράφονται στη συνέχεια. Και σε αυτή την περίπτωση, μεταβολές στη σύσταση ή τη θερμοκρασία τήξης των υλικών μπορούν να μεταβάλλουν σημαντικά την ενέργεια στην οποία εμφανίζονται οι κορυφές.

- Κορυφή στα  $\sim 470 \text{ cm}^{-1}$ : Δονήσεις αιώρησης των δεσμών Si-O-Si.
- Κορυφή στα  $\sim 780 \text{ cm}^{-1}$ : Δονήσεις κάμψης των δεσμών Si-O-Si.
- Κορυφή στα  $\sim 920 \text{ cm}^{-1}$ : Ασύμμετρες δονήσεις τάσης των πυριτικών δομών  $Q^1$ .
- Κορυφή στα  $\sim 980 \text{ cm}^{-1}$ : Ασύμμετρες δονήσεις τάσης των πυριτικών δομών  $Q^2$ .

- Κορυφή στα  $\sim 1050 \text{ cm}^{-1}$ : Ασύμμετρες δονήσεις τάσης των πυριτικών δομών  $Q^3$ .
- Κορυφή στα  $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ : Ασύμμετρες δονήσεις τάσης των πυριτικών δομών  $Q^4$ .

Στην παρούσα ΔΔ οι αναλύσεις IR πραγματοποιήθηκαν στο Ινστιτούτο Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας, στο Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών. Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκε μικροσκόπιο υπερύθρου της Hyperion. Τα φάσματα λήφθηκαν σε reflectance mode, στην περιοχή μεταξύ  $370$  και  $7000 \text{ cm}^{-1}$  και αναλύθηκαν με την τεχνική Kramers-Krönig (Kamitsos et al. 1990; Kamitsos 2015). Κάθε φάσμα αντιπροσωπεύει τον μέσο όρο 128 σαρώσεων. Πιο αναλυτικές πληροφορίες για τη χρησιμοποιούμενη διάταξη δίνονται από τους Möncke et al. (2013). Στο σύνολο των περιπτώσεων η ανάλυση IR πραγματοποιήθηκε χωρίς προγενέστερη προετοιμασία των δειγμάτων. Εξαίρεση αποτελεί η μελέτη διάβρωσης γυάλινων δειγμάτων της Παραγράφου 3.7, στην οποία ήταν απαραίτητη η ανάλυση κατά μήκος καθαρής τομής. Σε αυτή την περίπτωση χρησιμοποιήθηκαν λειασμένες τομές που είχαν ήδη προετοιμαστεί για παρατήρηση στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο.

### **3 Συλλογή γυαλιού από τη Θήβα (7<sup>ος</sup>-1<sup>ος</sup> αι. π.Χ.)**

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζεται η φασματοσκοπική ανάλυση δύο συλλογών γυάλινων αντικειμένων από την περιοχή της Θήβας, χρονολογημένων στην Αρχαϊκή, Κλασική και Ελληνιστική περίοδο (Palamara et al. 2015, Zacharias and Palamara 2016). Οι συλλογές αυτές έχουν μελετηθεί εκτενώς στο παρελθόν με την εφαρμογή των μη-καταστροφικών αναλυτικών τεχνικών XRF και SEM/EDS, με αποτέλεσμα τον προσδιορισμό των πρώτων υλών και την εξαγωγή συμπερασμάτων ομαδοποίησης που αφορούν στην παραγωγή των αντικειμένων (ενδεικτικά: Beltsios et al. 2012, Οικονομου et al. 2012, Ζαχαριάς κ.ά. 2012). Η επιπρόσθετη μελέτη των συλλογών κρίθηκε σημαντική ώστε να αξιολογηθεί η συμβολή της χρήσης φασματοσκοπικών τεχνικών (Raman και IR) για τον τεχνολογικό χαρακτηρισμό της συλλογής. Επιπρόσθετα, και καθόσον όλες οι προγενέστερες αναλύσεις των συλλογών είχαν πραγματοποιηθεί σε καθαρές τομές των δειγμάτων, η νέα φασματοσκοπική προσέγγιση μελέτησε και τις διαβρωμένες επιφάνειες των δειγμάτων για την εξαγωγή συμπερασμάτων που αφορούν στα φαινόμενα διάβρωσης.

#### **3.1 Αρχαϊκό, κλασικό και ελληνιστικό γυαλί**

Κατά τη διάρκεια των «Σκοτεινών Αιώνων», η παραγωγή και χρήση γυαλιού στον ευρύτερο χώρο της Μεσογείου είχε περιοριστεί σημαντικά, αν όχι διακοπεί εντελώς. Από τον 9<sup>ο</sup> αι. π.Χ., όμως, το γυαλί επανεμφανίστηκε και σύντομα απέκτησε και πάλι την προγενέστερη αξία του ως πρώτη ύλη. Την περίοδο από τον 6<sup>ο</sup> έως τον 1<sup>ο</sup> αι. π.Χ. η παραγωγή γυάλινων αντικειμένων διένυσε περίοδο ακμής. Οι πρώτες ύλες του γυαλιού μεταβλήθηκαν σημαντικά με την εισαγωγή του ορυκτού νάτρου ως πηγή αλκαλίων, αντί για την παλαιότερα χρησιμοποιούμενη τέφρα φυτών. Τα μεσοποταμιακά, συριακά, περσικά και ελληνικά εργαστήρια υαλουργίας παρασκεύαζαν αγγεία και χάνδρες με χρήση όμοιων με το παρελθόν τεχνικών παραγωγής. Όμως, τόσο τα σχήματα των αγγείων όσο και οι διακοσμήσεις στα γυάλινα αντικείμενα ανανεώθηκαν με την εισαγωγή χαρακτηριστικών για την εποχή μοτίβων.

##### **3.1.1 Ιστορική αναδρομή**

Ύστερα από μια παρατεταμένη διακοπή στην παραγωγή και χρήση γυαλιού στον ευρύτερο χώρο της Μεσογείου, τα γυάλινα αντικείμενα επανεμφανίστηκαν τον 9<sup>ο</sup> αι. π.Χ. Το γυαλί αυτής της περιόδου φαίνεται ότι συνδεόταν με την ακμάζουσα

υαλοτεχνία του Ασσυριακού βασιλείου στη δυτική Ασία και με την υαλουργία στη βόρεια Συρία και στη Φοινίκη (Τριανταφυλλίδης 2002α, 42). Πολύ σύντομα τα γυάλινα αντικείμενα άρχισαν να εξάγονται μαζικά στην ανατολική Μεσοποταμία και το γυαλί έγινε και πάλι πρώτη ύλη υψηλής αξίας (Whitehouse 2012, 23).

Αγγεία της τεχνικής του πυρήνα έκαναν σταδιακά την επανεμφάνισή τους από τα τέλη του 8<sup>ου</sup> αι. π.Χ. Η τεχνογνωσία για την παραγωγή αυτών των αγγείων σύντομα διαδόθηκε σε όλη την ανατολική Μεσόγειο, με αποτέλεσμα τα αγγεία της τεχνικής του πυρήνα να αποτελούν την πλειοψηφία των γυάλινων ευρημάτων από τα μέσα του 6<sup>ου</sup> αι. π.Χ. μέχρι τις αρχές του 1<sup>ου</sup> αι. μ.Χ. (Whitehouse 2012, 23). Τα αγγεία αυτής της περιόδου ανήκουν σε διαφορετικές τυπολογικές κατηγορίες από τα παλαιότερα αντίστοιχα αγγεία της Εποχής του Χαλκού. Οι πιο συνηθισμένοι τύποι ήταν φιάλες σε σχήματα αλαβάστρων, αρυβάλλων, αμφορίσκων και οινοχοών, ενώ αργότερα εμφανίστηκαν και σχήματα στάμνου, υδρίσκου και μυροδοχείου (Lightfoot 2001, 59).

Τον 5<sup>ο</sup> και 4<sup>ο</sup> αι. π.Χ. αναβαθμίστηκε ο ρόλος των περσικών εργαστηρίων υαλουργίας. Τα υαλουργεία του βασιλείου των Αχαιμενιδών παρήγαγαν κατά κύριο λόγο άχρωμα γυάλινα αντικείμενα, με διακοσμητικά σχέδια που παρασκευάζονταν με εν ψυχρώ επεξεργασία. Τα γυάλινα αντικείμενα συχνά μιμούνταν μεταλλικά αντικείμενα υψηλής αξίας (Τριανταφυλλίδης 2002β, 81).

Την Ελληνιστική περίοδο, η οποία ξεκινά με το θάνατο του Μεγάλου Αλεξάνδρου το 323 π.Χ. και τελειώνει με την απαρχή της Ρωμαϊκής Αυτοκρατορίας το 31 π.Χ., το γυαλί έπαψε να είναι είδος πολυτελείας και η χρήση γυάλινων αντικειμένων καθημερινής χρήσης άρχισε να είναι πιο συχνή. Το β' μισό του 3<sup>ου</sup> αι. π.Χ. εμφανίστηκε ένας καθαρά ελληνιστικός ρυθμός στην υαλουργία και η Αλεξάνδρεια έγινε ένα από τα μεγαλύτερα κέντρα υαλουργίας της εποχής (Οικονόμου 2012, 11). Την περίοδο αυτή τα αγγεία της τεχνικής του πυρήνα συνέχισαν να αποτελούν την πλειοψηφία της υαλουργικής παραγωγής, όμως παράλληλα εφευρέθηκαν και νέες τεχνικές, όπως η τεχνική του μωσαϊκού και η παρασκευή διάχρυσων αντικειμένων.

Στο σημείο αυτό πρέπει να τονιστεί ότι για το υπό μελέτη διάστημα υπάρχουν πολύ περιορισμένες αρχαιολογικές πληροφορίες για τα εργαστήρια υαλοποιίας στον ευρύτερο χώρο της Μεσογείου. Στη Ρόδο, η υαλουργία της οποίας θα συζητηθεί αναλυτικά στην επόμενη παράγραφο, υπάρχουν σαφείς ενδείξεις πρωτογενούς παραγωγής γυαλιού από τον 4<sup>ο</sup> αι. π.Χ., αν και μέχρι στιγμής δεν έχει εντοπιστεί ανασκαφικά κάποιο εργαστήριο υαλοποιίας (Τριανταφυλλίδης 2006, 258). Στις συροπαλαιστινιακές ακτές το παλαιότερο εργαστήριο υαλοποιίας που έχει βρεθεί, στην

Ιουδαϊκή Συνοικία της Ιερουσαλήμ, χρονολογείται στο α' μισό του 1<sup>ου</sup> αι. π.Χ. (Jackson-Tal 2004, 11). Συνεπώς, όλες οι προσπάθειες μελέτης της προέλευσης των γυάλινων ευρημάτων της εποχής αυτής βασίζονται αποκλειστικά στα τυπολογικά και διακοσμητικά χαρακτηριστικά των αντικειμένων.

### **3.1.2 Το γυαλί στον ελλαδικό χώρο (7<sup>ος</sup> – 1<sup>ος</sup> αι π.Χ.)**

Στην υπό μελέτη περίοδο υπήρχε πλήθος σημαντικών εργαστηρίων υαλουργίας, με σημαντική και ιδιόμορφη παραγωγή, τόσο στο Αιγαίο όσο και στην ηπειρωτική Ελλάδα. Το κυριότερο κέντρο υαλουργίας, ενδεχομένως και υαλοποιίας, του ελλαδικού χώρου ήταν η Ρόδος. Ήδη από τον 8<sup>ο</sup> και 7<sup>ο</sup> αι. π.Χ. ανατολίτες έμποροι εγκαταστάθηκαν στο Αιγαίο και ανέπτυξαν εμπορικές συναλλαγές με τους τοπικούς πληθυσμούς. Η σημασία της Ρόδου στη διαμόρφωση της υαλουργικής παραγωγής την περίοδο αυτή αναδείχθηκε κυρίως λόγω της γεωγραφικής της θέσης στον θαλάσσιο εμπορικό δρόμο προς τη Δύση και τη νοτιοανατολική Μεσόγειο (Τριανταφυλλίδης 2006, 257).

Κατά τον 6<sup>ο</sup> και 5<sup>ο</sup> αι. π.Χ. στη Ρόδο παράγονταν χάνδρες και αγγεία της τεχνικής του πυρήνα με διακριτά τυπολογικά χαρακτηριστικά, τα οποία εξάγονταν στη Μεσόγειο. Το πλήθος των αγγείων της περιόδου, η γεωγραφική κατανομή τους, καθώς και ορισμένες κατασκευαστικές λεπτομέρειες οδήγησαν αρχαιολόγους ερευνητές να ταυτίσουν τη Ρόδο με ένα από τα σημαντικότερα υαλουργικά κέντρα των Αρχαϊκών και Κλασικών χρόνων στην ανατολική Μεσόγειο (Τριανταφυλλίδης 2002α, 43). Στην ίδια περίοδο χρονολογείται και το παλαιότερο εργαστήριο υαλουργίας που έχει βρεθεί στο νησί (Triantafyllidis 2003, 135). Μέχρι και την Υστεροελληνιστική εποχή, στη Ρόδο έχουν βρεθεί ενδείξεις συνεχόμενης υαλουργικής δραστηριότητας, ενώ τον 4<sup>ο</sup> αι. π.Χ. είναι πιθανό να υπήρχε και εργαστήριο υαλοποιίας (Τριανταφυλλίδης 2006, 258).

Εκτός από τη Ρόδο, εργαστήρια υαλουργίας έχουν ανακαλυφθεί και σε άλλες περιοχές του ελλαδικού χώρου. Ιδιαίτερη σημασία έχει η ανεύρεση του εργαστηρίου του Φειδία στην Ολυμπία, το οποίο χρονολογείται στον 5<sup>ο</sup> αι. π.Χ. και εξυπηρετούσε αποκλειστικά τις υαλουργικές ανάγκες του ιερού (Τριανταφυλλίδης 2006, 258). Σημαντικά εργαστήρια υαλουργίας υπήρχαν και στη Μακεδονία τον 4<sup>ο</sup> αι. π.Χ., στην Κρήτη τον 5<sup>ο</sup>-3<sup>ο</sup> αι. π.Χ. και στη Δήλο μετά τον 3<sup>ο</sup> αι. π.Χ. (Τριανταφυλλίδης 2002β, 81 και Τριανταφυλλίδης 2006, 260).

### 3.1.3 Πρώτες ύλες

Όπως αναφέρθηκε στην Παράγραφο 2.1.2, περίπου το 800 π.Χ. πραγματοποιήθηκε μια πολύ σημαντική μεταβολή στις πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνταν για την παραγωγή του γυαλιού. Την περίοδο αυτή έγινε η μετάβαση στη χρήση ορυκτού νάτρου ως κύρια πηγή αλκαλίων, αντικαθιστώντας τη προγενέστερα χρησιμοποιούμενη τέφρα φυτών. Η χρήση νάτρου συνεχίστηκε χωρίς διακοπή μέχρι και τον 9<sup>ο</sup> αι. μ.Χ., οπότε και σταδιακά αντικαταστάθηκε εκ νέου από την τέφρα φυτών. Συνεπώς, καθ' όλη την περίοδο που εξετάζεται στο παρόν κεφάλαιο το παραγόμενο γυαλί είναι κατά κύριο λόγο γυαλί νάτρου και ανήκει στον γενικότερο τύπο σόδας-ασβεστίου-πυριτίου.

Οι κύριες πρώτες ύλες αυτού του τύπου είναι οι ακόλουθες: (1) άμμος, η οποία αποτελούσε την πηγή του πυριτίου, (2) ορυκτό νάτρο (ή/και τρόνα), και (3) ασβέστιο, το οποίο εισαγόταν στο μείγμα είτε ακούσια (θραύσματα κοχυλιών που περιέχονται στην άμμο), είτε εκούσια (με την προσθήκη ασβεστολιθικών πετρωμάτων). Ο ακριβής προσδιορισμός της προέλευσης των πρώτων υλών δεν είναι δυνατός, καθώς όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως για την περίοδο αυτή οι διαθέσιμες πληροφορίες για τα κέντρα υαλοποιίας είναι πολύ περιορισμένες.

Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφερθεί ότι σε ορισμένες περιπτώσεις στη βιβλιογραφία έχει εντοπιστεί βάσει των αναλύσεων η παράλληλη χρήση τέφρας φυτών και νάτρου, η οποία αποδίδεται σε διάφορες αιτίες, όπως για παράδειγμα στην αργή και σταδιακή ενσωμάτωση του νέου τύπου γυαλιού, στη διαθεσιμότητα παλαιότερων αποθεμάτων πρώτης ύλης, αλλά και στην ανακύκλωση γυαλιών προηγούμενων συστάσεων.

Το γυαλί που έχει βρεθεί στον ελλαδικό χώρο είναι συνήθως έντονα χρωματισμένο, αν και έχει βρεθεί και μικρότερος αριθμός άχρωμων αντικειμένων. Το πιο συνηθισμένο χρωματισμένο γυαλί της περιόδου αυτής ήταν σκούρο μπλε. Το χρώμα αυτό προέκυπε από την εισαγωγή πολύ μικρών ποσοτήτων οξειδίων του κοβαλτίου, αν και στα μπλε γυαλιά περιέχονται συχνά και ισόποσες συγκεντρώσεις χαλκού. Ανάλογα με την απόχρωση, το πράσινο χρώμα μπορούσε να επιτευχθεί είτε με προσθήκη χαλκού είτε με προσθήκη οξειδίου του σιδήρου. Το οξείδιο του σιδήρου, σε διαφορετικές συγκεντρώσεις, χρησιμοποιούνταν ακόμα για την παραγωγή μαύρου, κίτρινου και καφέ/κεχριμπαρένιου χρώματος. Τέλος, για την παραγωγή αδιάφανου λευκού γυαλιού χρησιμοποιούταν συνήθως αντιμονικό ασβέστιο, ενώ για την

παραγωγή αδιάφανου κίτρινου χρώματος η συνήθης χρωστική ήταν το Κίτρινο της Νάπολης.

### 3.1.4 Τεχνολογία παραγωγής

Την περίοδο αυτή συνέχισαν να χρησιμοποιούνται όλες οι τεχνικές παραγωγής της Εποχής του Χαλκού. Παράλληλα, ιδίως κατά την Ελληνιστική περίοδο, εμφανίστηκαν νέες τεχνολογίες, όπως παραδείγματος χάριν η τεχνική του μωσαϊκού για την παρασκευή ανοιχτών αγγείων και η χρήση φύλλων χρυσού για την παρασκευή πολυτελών διάχρυσων αγγείων. Στη συνέχεια, θα παρουσιαστεί εν συντομία μόνο η τεχνική του πυρήνα για την παρασκευή αγγείων και η τεχνική της εφέλκυσης για την παρασκευή χανδρών, οι οποίες σχετίζονται άμεσα με τα υπό μελέτη δείγματα.

Τα αγγεία της τεχνικής του πυρήνα διαμορφώνονταν με τη βοήθεια φθαρτής μήτρας από πυρίμαχα υλικά, κυρίως πυριτικής σύστασης. Για την παρασκευή των αγγείων αυτών, ο πυρήνας-μήτρα συγκρατιόταν με μεταλλική ράβδο και γύρω από αυτόν προσκολλιόταν με θέρμανση το ημίρρευστο ή κονιορτοποιημένο γυαλί. Η πολύχρωμη διακόσμηση στην εξωτερική επιφάνεια των αγγείων μπορούσε να αποδοθεί με εφέλκυση ταινιών ή ινών γυαλιού, συνήθως διαφορετικών χρωμάτων. Οι διακοσμητικές ταινίες ή ίνες προστίθονταν στην επιφάνεια και διαμορφώνονταν σε ποικίλα γεωμετρικά ή φυτικά διακοσμητικά σχέδια, με τη βοήθεια χτενιού ή άλλων ειδικών εργαλείων. Οι λαβές και οι διακοσμητικές ταινίες στο χείλος αποτελούσαν επίθετα στοιχεία, τα οποία μορφοποιούνταν με τη χρήση λαβίδας. Μετά τον κυλινδρισμό για τη λείανση της εξωτερικής επιφάνειας του αγγείου και τη σταδιακή ανόπτηση του σκεύους, η μεταλλική ράβδος αφαιρείτο και ο πυρήνας, που βρισκόταν εγκλωβισμένος στο εσωτερικό του σκεύους, θρυμματιζόταν. Συνήθως στην τραχιά εσωτερική επιφάνεια των αγγείων σώζονται ίχνη ή υπολείμματα του πυρήνα (Τριανταφυλλίδης κ.ά. 2012, 531).

Η παρασκευή γυάλινων χανδρών μπορούσε να επιτευχθεί με διάφορες τεχνικές: (1) με την εφέλκυση και περιτύλιξη τηγμένης υάλου γύρω από ράβδο επεξεργασίας, (2) με την τεχνική της εμπίεσης ή την τεχνική με μήτρα, (3) με την τεχνική της ένθεσης ταινιών, (4) με την τεχνική της περιστροφής, (5) με την τεχνική της εμφύσησης, και (6) με την τεχνική της διάτρησης (Οικονόμου 2012, 20). Η πιο κοινή από τις τεχνικές αυτές είναι η πρώτη. Το γυαλί ζεσταινόταν σε θερμοκρασία περίπου 800-1050 °C και στη συνέχεια πραγματοποιούνταν εφέλκυση και περιστροφή του γύρω από τη ράβδο επεξεργασίας. Σε πολλές περιπτώσεις η άκρη της ράβδου είχε κωνικό σχήμα, έτσι ώστε



να μην προσκολλάται το γυαλί στην άκρη του μεταλλικού εργαλείου. Επίσης, σε ορισμένες περιπτώσεις η ράβδος έφερε στρώμα ασβεστίου και πηλού για να διευκολυνθεί η απομάκρυνση του γυαλιού από το μέταλλο. Όταν η χάνδρα ήταν έτοιμη, ο υαλουργός την απομάκρυνε από την άκρη της ράβδου και την τοποθετούσε στον χώρο ψύξης (Οικονόμου 2012, 20).

### **3.2 Θήβα (7<sup>ος</sup> – 1<sup>ος</sup> αι. π.Χ.)**

Στη Βοιωτία έχουν βρεθεί ίχνη κατοίκησης ήδη από την Παλαιολιθική εποχή. Στην περιοχή υπήρχε συνεχής κατοίκηση κατά τη διάρκεια της Νεολιθικής εποχής, της Εποχής του Χαλκού και της Γεωμετρικής εποχής. Από την αρχή των ιστορικών χρόνων δημιουργήθηκαν στη Βοιωτία διάφορες αυτόνομες «πόλεις», με κυριότερες τη Θήβα και τον Ορχομενό, οι οποίες βρίσκονταν σε διαρκή ανταγωνισμό. Οι πόλεις της Βοιωτίας ιδρύσαν γύρω στα τέλη του 6<sup>ου</sup> αι. π.Χ. ένα ομοσπονδιακό κράτος, τη Βοιωτική Ομοσπονδία, η οποία είχε πολιτικό, οικονομικό αλλά και στρατιωτικό χαρακτήρα. Η Θήβα είχε ηγεμονικό ρόλο μέσα στη Βοιωτική Ομοσπονδία.

Κατά την Αρχαϊκή περίοδο η Βοιωτία ήταν ένα από τα πιο σημαντικά καλλιτεχνικά και πολιτιστικά κέντρα της Ελλάδας, με φανερές επιδράσεις στην τοπική τέχνη από τα μεγάλα εργαστήρια της Αττικής, της Κορίνθου και των νησιών. Το γεγονός αυτό αποδεικνύεται και από τον μεγάλο αριθμό κορινθιακών και αττικών αγγείων που βρέθηκαν σε τάφους της εποχής, τονίζοντας τις στενές εμπορικές και πολιτιστικές σχέσεις με την Αθήνα και την Κόρινθο.

Στις αρχές του 5<sup>ου</sup> αι. π.Χ., κατά τους περσικούς πολέμους, η Θήβα συμμάχησε με τους Πέρσες στη δεύτερη εκστρατεία εναντίον της Ελλάδας. Από τους υπόλοιπους Έλληνες η στάση αυτή θεωρήθηκε προδοτική και ολόκληρη η περίοδος περιγράφεται από τους αρχαίους ιστορικούς ως περίοδος ντροπής για τους Βοιωτούς και ιδίως τους Θηβαίους (Τσεβιάς 2006, 169). Η Θήβα, μάλιστα, πήρε μέρος στην ιδιαίτερα σημαντική μάχη των Πλαταιών το 479 π.Χ. ως σύμμαχος των Περσών. Μετά από την επικράτηση των Ελλήνων, η πόλη τιμωρήθηκε και έχασε την ηγεμονία της Βοιωτικής Ομοσπονδίας, της οποίας ο ρόλος περιορίστηκε σημαντικά.

Στα χρόνια που ακολούθησαν οι Θηβαίοι επιδίωξαν την ανάκτηση της ηγεμονίας στη Βοιωτία και την απαλλαγή από την αθηναϊκή κηδεμονία και για τον σκοπό αυτό συμμάχησαν με τους Σπαρτιάτες. Η κυριαρχία των Αθηναίων στη Βοιωτία τερματίστηκε τελικά στο β' μισό του 5<sup>ου</sup> αι. π.Χ., με αποτέλεσμα η Βοιωτική

Ομοσπονδία να ανακτήσει την παλιά της αίγλη και η Θήβα να ξανακερδίσει τον ηγεμονικό της χαρακτήρα στην περιοχή.

Μετά το τέλος του Πελοποννησιακού πολέμου το 404 π.Χ. οι σχέσεις των Βοιωτών με τους Λακεδαιμονίους οξύνθηκαν, φτάνοντας σε ανοιχτή ρήξη. Το 382 π.Χ. οι Σπαρτιάτες κυριεύσαν τη Θήβα και εγκατέστησαν ολιγαρχική κυβέρνηση, ενώ η Βοιωτία υποχρεώθηκε να διαλύσει την Ομοσπονδία. Όμως, μετά από τη σημαντική νίκη των Βοιωτών έναντι των Λακεδαιμονίων στα Λεύκτρα το 371 π.Χ., η Θήβα έγινε η πρώτη πόλη της Ελλάδας σε δύναμη. Το Βοιωτικό Κοινό αύξησε την επιρροή του και για πρώτη φορά μπορούσε να επεμβαίνει διπλωματικά και στρατιωτικά σε περιοχές έξω από τη Βοιωτία, όπως στην Πελοπόννησο, στη Θεσσαλία, στη Μακεδονία, στην Εύβοια και στην Ακαρνανία.

Το 338 π.Χ. ο Φίλιππος ο Β' νίκησε τους Βοιωτούς, που είχαν συμμαχήσει με τους Αθηναίους, και τιμώρησε τους Θηβαίους εγκαθιστώντας ολιγαρχικό πολίτευμα και φρουρά στην Καδμεία. Παράλληλα, οι Θηβαίοι έχασαν την πρώτη θέση τους στο Βοιωτικό Κοινό. Όταν ύστερα από τον θάνατο του Φιλίππου το 336 π.Χ. οι Θηβαίοι επιχείρησαν να εκδιώξουν τη μακεδονική φρουρά της Καδμείας, επενέβη ο Αλέξανδρος, κατέλαβε και ισοπέδωσε την πόλη, ενώ εξανδραπόδισε τους κατοίκους της. Στα τέλη του 4<sup>ου</sup> αι. π.Χ. η πόλη ξαναχτίστηκε από τον βασιλιά της Μακεδονίας Κάσσανδρο. Στις αρχές του 3<sup>ου</sup> αι. π.Χ. επανακαταλήφθηκε από τον Δημήτριο τον Πολιορκητή.

Στα χρόνια που ακολούθησαν η Θήβα, και ολόκληρη η Βοιωτία, γινόταν σύμμαχος άλλοτε της Αιτωλικής και της Αχαϊκής Συμπολιτείας και άλλοτε των Μακεδόνων. Τελικά, το 197 π.Χ. η Θήβα προσχώρησε στη Ρωμαϊκή Αυτοκρατορία. Κατά τη διάρκεια της ρωμαιοκρατίας η Βοιωτία παρουσίασε μεγάλη παρακμή, ενώ η Θήβα υποβιβάστηκε σε χωριό.

Μέχρι στιγμής, στη Θήβα δεν έχουν ανασκαφεί εργαστήρια υαλοποιίας ή υαλουργίας, ούτε έχουν βρεθεί άλλες έμμεσες πληροφορίες που να συνηγορούν στην τοπική παρασκευή γυάλινων αντικειμένων. Στο νεκροταφείο της Θήβας, όμως, βρέθηκε ένα πολύ μεγάλο πλήθος από γυάλινα αντικείμενα που χρονολογούνται στην Αρχαϊκή, Κλασική και Ελληνιστική περίοδο (Oikonomou et al. 2012, 65).

### **3.3 Δείγματα**

Τα υπό μελέτη δείγματα ανήκουν σε δύο διαφορετικές συλλογές: (1) μια συλλογή από γυάλινες χάνδρες που χρονολογούνται από την Αρχαϊκή έως την Ελληνιστική εποχή και βρέθηκαν σε αρχαία ταφικά σύνολα, και (2) μια συλλογή από θραύσματα γυάλινων αγγείων που χρονολογούνται στην Κλασική εποχή και βρέθηκαν σε ανασκαφή στο οικόπεδο Μανίσαλη. Όλα τα δείγματα έχουν στο παρελθόν αναλυθεί με φυσικοχημικές μεθόδους με σκοπό τον προσδιορισμό της χημικής τους σύστασης και της τεχνολογίας παραγωγής.

#### **3.3.1 Αρχαιολογικές θέσεις**

Τα δείγματα των υπό μελέτη συλλογών έχουν βρεθεί σε δύο διαφορετικές αρχαιολογικές θέσεις στη Θήβα. Οι χάνδρες βρέθηκαν σε νεκροταφείο, το οποίο ανακαλύφθηκε κατά τη διάρκεια κατασκευής ανισόπεδης διάβασης από τον Οργανισμό Σιδηροδρόμων Ελλάδας στον οδικό άξονα Θήβας-Μουρικού. Στη συνέχεια, η θέση ανασκάφηκε από την 9<sup>η</sup> Εφορεία Προϊστορικών και Κλασικών Αρχαιοτήτων. Το νεκροταφείο περιλαμβάνει 843 ανασκαφέντες τάφους εκ των οποίων 23 είναι πρώιμοι πρωτοελλαδικοί, 3 υστερογεωμετρικοί, 34 αρχαϊκοί, 504 κλασικοί, 270 ελληνιστικοί και 9 πρώιμοι ρωμαϊκοί. Γενικότερα, φαίνεται ότι η περιοχή χρησιμοποιήθηκε ως νεκρόπολη χωρίς διακοπή έως και τον 1<sup>ο</sup> αι. π.Χ. Κατά την ανασκαφή αποκαλύφθηκε και τμήμα φαρδιάς λεωφόρου, πλάτους περίπου 8 μέτρων, η οποία διέσχισε το νεκροταφείο. Οι τάφοι εφάπτονταν στα κράσπεδα της οδού και εκτεινόταν εκατέρωθεν σε πλάτος μεγαλύτερο των 300 μέτρων και σε άγνωστο μήκος. Τα κτερίσματα των τάφων ήταν ποικίλα και ενίοτε πλούσια, ενώ συνολικά έχουν βρεθεί περίπου 7.000 αγγεία, 2.000 ειδώλια και χιλιάδες μικροαντικείμενα. Ανάμεσα στα υπόλοιπα κτερίσματα περιλαμβάνονταν και πλήθος από γυάλινες χάνδρες (Οικονόμου 2012, 63).

Η δεύτερη θέση, στην οποία βρέθηκαν τα αγγεία, βρίσκεται μέσα στη Θήβα, σε οικόπεδο ιδιοκτησίας των Ιωάννη και Δημήτρη Μανίσαλη στην οδό Πολυνείκους 13 στη νοτιανατολική πλευρά της Καδμείας και σε απόσταση 100 μέτρων νοτίως των Ηλεκτρών Πυλών. Στη θέση πραγματοποιήθηκε αρχικά σωστική ανασκαφή, η οποία στη συνέχεια εξελίχτηκε σε συστηματική κατά τη διάρκεια των ετών 2004-2006. Η θέση έχει χρονολογηθεί στην Κλασική περίοδο. Η σπουδαιότητα της θέσης

καταδεικνύεται από τη χρήση του χώρου ως τόπου λατρείας και προσφορών κυρίως στον μυθικό ήρωα Ηρακλή και την οικογένειά του (Ζαχαριάς κ.ά. 2012, 345).

### 3.3.2 Περιγραφή δειγμάτων

Συνολικά αναλύθηκαν 27 γυάλινες χάνδρες και 9 γυάλινα θραύσματα από αγγεία (Πίνακας 3-1). Χαρακτηριστικές φωτογραφίες των υπό ανάλυση δειγμάτων παρουσιάζονται στην Εικόνα 3-1 και ο πλήρης φωτογραφικός κατάλογος των δειγμάτων της συλλογής δίνεται στους Πίνακες 1 και 2 του Παραρτήματος Β, για τις χάνδρες και τα αγγεία αντίστοιχα.

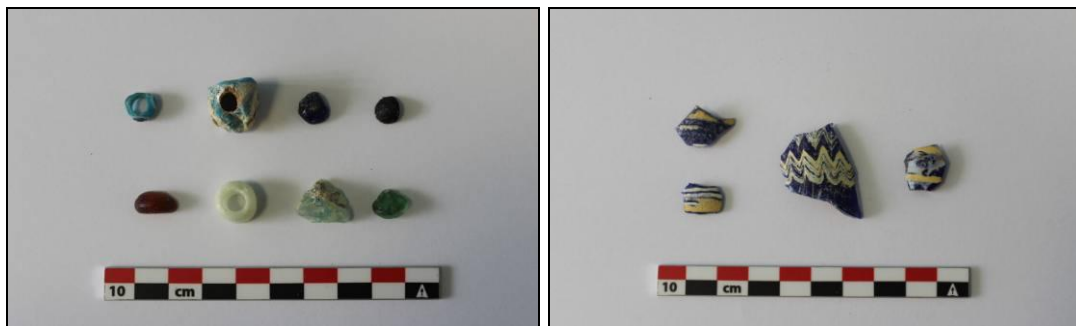
Οι χάνδρες έχουν βρεθεί στο νεκροταφείο πλησίον της Θήβας και έχουν χρονολογηθεί από τους αρχαιολόγους της ανασκαφής βάσει άλλων κτερισμάτων με χρονικά διακριτή τυπολογία και διακόσμηση. Είναι στις περισσότερες περιπτώσεις ακόσμητες, διαφανείς ή ημιδιαφανείς, και παρουσιάζουν ποικιλία χρωμάτων: άχρωμο (2), μαύρο (5), αδιάφανο λευκό (2), κεχριμπαρένιο (7), πράσινο (2), ανοιχτό πράσινο (2), μπλε (4) και μπλε-πράσινο (1). Τέλος, 2 μπλε-πράσινες χάνδρες παρουσιάζουν οφθαλμωτή διακόσμηση, αποτελούμενη από 3 απλούς οφθαλμούς χρώματος μπλε και λευκού. Οι χάνδρες παρουσιάζουν έντονα σημάδια διάβρωσης, κυρίως ιριδισμό και βελονισμούς. Σε λίγες περιπτώσεις, η επιφάνεια των δειγμάτων είναι καλυμμένη από πλήρως αλλοιωμένη εξωτερική κρούστα. Τα δείγματα κεχριμπαρένιου, ανοιχτού πράσινου και μαύρου χρώματος φαίνεται να παρουσιάζουν εντονότερη διάβρωση, ενώ τα λευκά δείγματα διατηρούνται στην πλέον καλή κατάσταση.

Τα θραύσματα των αγγείων έχουν βρεθεί στο οικόπεδο Μανίσαλη και χρονολογούνται στην Κλασική περίοδο. Τα αγγεία είναι παρασκευασμένα από διαυγές γυαλί μπλε χρώματος, με αδιαφανείς διακοσμητικές κίτρινες ή/και άσπρες ζικ-ζακ ή παράλληλες γραμμές. Όλα τα αγγεία είναι κατασκευασμένα με την τεχνική του πυρήνα και διατηρούν ίχνη από τον πυρήνα στο εσωτερικό τους. Η εξωτερική επιφάνεια των θραυσμάτων είναι καλυμμένη από στρώμα φυλλώδους διάβρωσης, με αποτέλεσμα των εμφάνιση έντονων ιριδισμών στις περιοχές του μπλε γυαλιού. Αντιθέτως, οι διακοσμητικές ταινίες δεν φέρουν έντονα σημάδια διάβρωσης.

**Πίνακας 3-1. Κατάλογος δειγμάτων της συλλογής αρχαιολογικού γυαλιού από τη Θήβα**

Δείγμα	Περιγραφή	Χρώμα	Χρονολόγηση	Θέση
1	Χάνδρα	Πράσινο	Αρχαϊκή περίοδος	Νεκροταφείο
2	Χάνδρα	Πράσινο	Αρχαϊκή περίοδος	Νεκροταφείο
3	Χάνδρα	Κεχριμπαρένιο	Αρχαϊκή περίοδος	Νεκροταφείο
4	Χάνδρα	Κεχριμπαρένιο	Αρχαϊκή περίοδος	Νεκροταφείο
5	Χάνδρα	Κεχριμπαρένιο	Αρχαϊκή περίοδος	Νεκροταφείο
6	Χάνδρα	Κεχριμπαρένιο	Αρχαϊκή περίοδος	Νεκροταφείο
7	Χάνδρα	Μαύρο	Αρχαϊκή περίοδος	Νεκροταφείο
8	Χάνδρα	Μαύρο	Αρχαϊκή περίοδος	Νεκροταφείο
11	Χάνδρα	Μπλε	Αρχαϊκή περίοδος	Νεκροταφείο
15	Χάνδρα	Άχρωμο	Αρχαϊκή περίοδος	Νεκροταφείο
16	Χάνδρα	Κεχριμπαρένιο	Αρχαϊκή περίοδος	Νεκροταφείο
17	Χάνδρα	Κεχριμπαρένιο	Αρχαϊκή περίοδος	Νεκροταφείο
21	Χάνδρα	Μαύρο	Αρχαϊκή περίοδος	Νεκροταφείο
22	Χάνδρα	Μαύρο	Αρχαϊκή περίοδος	Νεκροταφείο
23	Χάνδρα	Μαύρο	Αρχαϊκή περίοδος	Νεκροταφείο
26	Χάνδρα	Ανοιχτό πράσινο	Τέλος Αρχαϊκής περιόδου	Νεκροταφείο
27	Χάνδρα	Ανοιχτό πράσινο	Τέλος Αρχαϊκής περιόδου	Νεκροταφείο
28	Χάνδρα	Μπλε	Τέλος Αρχαϊκής - αρχές Κλασικής περιόδου	Νεκροταφείο
31	Χάνδρα	Μπλε-πράσινο, μπλε, λευκό (οφθαλμωτή διακόσμηση)	Κλασική περίοδος	Νεκροταφείο
32	Χάνδρα	Μπλε-πράσινο, μπλε, λευκό (οφθαλμωτή διακόσμηση)	Κλασική - Ελληνιστική περίοδος	Νεκροταφείο
34	Χάνδρα	Μπλε-πράσινο	Κλασική - Ελληνιστική περίοδος	Νεκροταφείο
37	Χάνδρα	Λευκό	Κλασική - Ελληνιστική περίοδος	Νεκροταφείο
42	Χάνδρα	Άχρωμο	Άγνωστη χρονολογία	Νεκροταφείο
45	Χάνδρα	Κεχριμπαρένιο	Ελληνιστική περίοδος	Νεκροταφείο
50	Χάνδρα	Μπλε	Κλασική περίοδος	Νεκροταφείο
52	Χάνδρα	Μπλε	Κλασική περίοδος	Νεκροταφείο
54	Χάνδρα	Λευκό	Κλασική περίοδος	Νεκροταφείο
MAN01	Αγγείο	Μπλε/Κίτρινη διακόσμηση	Κλασική περίοδος	Οικ. Μανίσαλη
MAN02	Αγγείο	Μπλε/Λευκή διακόσμηση	Κλασική περίοδος	Οικ. Μανίσαλη
MAN03	Αγγείο	Μπλε	Κλασική περίοδος	Οικ. Μανίσαλη
MAN04	Αγγείο	Μπλε/Κίτρινη διακόσμηση	Κλασική περίοδος	Οικ. Μανίσαλη

MAN05	Αγγείο	Μπλε	Κλασική περίοδος	Οικ. Μανίσσαλη
MAN06	Αγγείο	Μπλε/Κίτρινη διακόσμηση	Κλασική περίοδος	Οικ. Μανίσσαλη
MAN07	Αγγείο	Μπλε/Λευκή διακόσμηση	Κλασική περίοδος	Οικ. Μανίσσαλη
MAN08	Αγγείο	Μπλε/Λευκή διακόσμηση	Κλασική περίοδος	Οικ. Μανίσσαλη
MANB	Αγγείο	Μπλε/Λευκή και κίτρινη διακόσμηση	Κλασική περίοδος	Οικ. Μανίσσαλη



Εικόνα 3-1. Χαρακτηριστικά παραδείγματα γυάλινων χανδρών (αριστερά) και γυάλινων αγγείων (δεξιά) από τη συλλογή της Θήβας.

### 3.3.3 Προγενέστερες χημικές αναλύσεις

Και οι δύο υπό μελέτη συλλογές της Θήβας έχουν στο παρελθόν αναλυθεί εκτενώς τόσο από αρχαιολογικής όσο και αρχαιομετρικής σκοπιάς (Beltsios et al. 2012, Οικονομού et al. 2012, Ζαχαριάς κ.ά. 2012, Οικονόμου 2009, Οικονόμου 2012). Η χημική τους σύσταση έχει προσδιοριστεί πλήρως βάσει των τεχνικών SEM/EDS και mXRF. Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν σε επιφάνειες που είχαν υποστεί καθαρισμό και λείανση, συνεπώς μπορούμε να θεωρήσουμε ότι αντιπροσωπεύουν το καθαρό γυαλί. Στους Πίνακες 3-2 και 3-3 παρουσιάζεται η μέση τιμή και η τυπική απόκλιση της χημικής συγκέντρωσης των κύριων οξειδίων για κάθε χρωματική κατηγορία γυαλιού και για τις γυάλινες διακοσμητικές λωρίδες. Αντίστοιχα, στον Πίνακα 3-4 παρουσιάζονται οι ελάχιστες και μέγιστες τιμές των ιχνοστοιχείων. Τα δεδομένα έχουν υπολογιστεί βάσει των τιμών που παρουσιάζονται από τον Οικονόμου (2009; 2012, 307).

**Πίνακας 3-2. Μέση τιμή ( $\mu$ ) και τυπική απόκλιση (s) της χημικής συγκέντρωσης των κύριων οξειδίων (% κ.β.) ανά χρωματική κατηγορία γυαλιού (βάσει δεδομένων από τον Οικονόμου (2012, Παράρτημα II, Πίνακας 2, σελίδα 307))**

Τύπος	Χρώμα	Αριθμός δειγμάτων		Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	Cl	K <sub>2</sub> O	CaO
Χάνδρα	Άχρωμο	2	μ	14,88	0,46	2,31	72,75	0,34	0,41	1,21	0,61	7,14
			s	0,66	0,09	0,10	0,32	0,04	0,16	0,16	0,11	0,61
Χάνδρα	Μαύρο	5	μ	18,96	0,79	1,06	67,91	2,07	0,58	1,31	0,18	7,11
			s	2,62	0,08	0,10	1,96	0,48	0,03	0,21	0,02	0,75
Χάνδρα	Άσπρο	2	μ	14,04	0,67	3,18	72,42	0,42	0,73	1,02	0,52	7,01
			s	0,50	0,07	0,59	1,43	0,05	0,04	0,11	0,01	0,47
Χάνδρα	Κεχριμπαρένιο	7	μ	18,13	0,75	2,41	69,10	0,33	0,37	1,46	0,40	7,02
			s	2,63	0,19	0,88	1,68	0,07	0,07	0,16	0,14	1,11
Χάνδρα	Πράσινο	2	μ	15,11	0,60	0,87	72,49	0,94	0,22	1,02	0,09	8,66
			s	0,11	0,00	0,07	0,16	0,04	0,01	0,01	0,01	0,20
Χάνδρα	Ανοιχτό πράσινο	2	μ	15,53	0,54	3,19	70,76	0,30	0,31	1,23	0,85	7,00
			s	0,02	0,09	0,28	0,23	0,05	0,04	0,01	0,11	0,37
Χάνδρα	Μπλε	5	μ	19,29	0,76	2,54	69,13	0,66	0,47	1,26	0,29	4,90
			s	0,92	0,13	0,51	0,85	0,30	0,03	0,14	0,08	0,51
Χάνδρα	Μπλε-πράσινο	3	μ	15,10	0,78	2,89	70,77	0,62	0,75	1,17	0,67	6,36
			s	1,53	0,09	0,33	0,49	0,42	0,11	0,15	0,16	1,04
Αγγείο	Μπλε	9	μ	20,40	0,70	2,62	67,05	0,68	0,68	1,32	0,40	5,52
			s	1,33	0,14	0,12	1,43	0,13	0,08	0,33	0,06	0,50

**Πίνακας 3-3. Μέση τιμή ( $\mu$ ) και τυπική απόκλιση (s) της χημικής συγκέντρωσης των κύριων οξειδίων (% κ.β.) των γυάλινων διακοσμητικών ταινιών των αγγείων, 'nd': δεν ανιχνεύθηκε (βάσει δεδομένων από τον Οικονόμου (2009))**

Χρώμα	Αριθμός δειγμάτων		Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cl	K <sub>2</sub> O	CaO	Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PbO
Κίτρινο	3	μ	16,68	0,42	1,72	58,53	0,29	0,87	0,22	2,50	1,90	16,88
		s	0,30	0,08	0,10	0,64	0,06	0,07	0,02	0,22	0,21	0,54
Λευκό	3	μ	16,64	0,63	2,18	67,31	nd	1,10	0,35	6,02	5,79	nd
		s	0,53	0,08	0,06	0,15	nd	0,02	0,04	0,24	0,43	nd

**Πίνακας 3-4. Μέγιστη (max) και ελάχιστη τιμή (min) της χημικής σύστασης των ιχνοστοιχείων (σε ppm) ανά χρωματική κατηγορία γυαλιού, 'nd': δεν ανιχνεύθηκε (βάσει δεδομένων από τον Οικονόμου (2012, Παράρτημα II, Πίνακας 2, σελίδα 307)).**

Τύπος	Χρώμα	Αριθμός δειγμ.		Ti	Mn	Co	Cu	Zn	Br	Rb	Sr	Zr	Sn	Sb	Pb	As
Χάνδρα	Άχρωμο	2	min	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	506	38	nd	2590	nd	nd
			max	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	624	49	nd	2663	nd
Χάνδρα	Μαύρο	5	min	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	24	41	nd	20	189	nd
			max	nd	nd	nd	46	45	nd	nd	476	503	nd	727	500	nd
Χάνδρα	Λευκό	2	min	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	560	56	nd	nd	87	nd
			max	nd	nd	nd	52	28	nd	nd	625	81	nd	6410	276	41
Χάνδρα	Κεχριμπαρένιο	7	min	314	65	nd	nd	26	nd	nd	80	16	nd	nd	nd	nd
			max	402	202	nd	nd	78	25	18	965	159	nd	nd	nd	nd
Χάνδρα	Πράσινο	2	min	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	71	19	nd	nd	nd	nd
			max	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	426	114	nd	nd	nd	nd
Χάνδρα	Ανοιχτό πράσινο	2	min	nd	nd	nd	nd	17	nd	nd	474	nd	nd	2304	nd	nd
			max	241	103	nd	21	36	21	nd	807	50	nd	4406	nd	26
Χάνδρα	Μπλε	5	min	439	1877	1184	482	66	nd	nd	170	36	nd	233	14	nd
			max	469	3531	1207	6961	192	nd	nd	558	203	nd	2310	701	19
Χάνδρα	Μπλε-πράσινο	3	min	28	18	nd	499	50	nd	nd	253	22	245	588	313	nd
			max	73	64	81	7182	78	nd	nd	347	28	379	4944	954	nd

Από τις αναλύσεις αυτές προκύπτει ότι οι χάνδρες ανήκουν στον γενικότερο τύπο σόδας-ασβεστίου-πυριτίου. Οι τιμές των κύριων οξειδίων έχουν τυπικές για την εποχή τιμές. Η συγκέντρωση του SiO<sub>2</sub> κυμαίνεται από 67 έως 71% κ.β., του CaO από 4,9 έως 8,7% κ.β. και του Na<sub>2</sub>O από 14 έως 19,3% κ.β. Παρ' ότι ορισμένα στοιχεία, όπως το νάτριο, έχουν μεγάλες αποκλίσεις, η κάθε χρωματική κατηγορία παρουσιάζει σημαντική ομοιογένεια στη σύσταση. Από τη συγκέντρωση των ιχνοστοιχείων μπορούμε να συμπεράνουμε ότι τα μπλε δείγματα, τόσο οι χάνδρες όσο και τα αγγεία, είναι χρωματισμένα με την προσθήκη κοβαλτίου, αν και παράλληλα παρουσιάζουν υψηλές συγκεντρώσεις χαλκού. Οι μπλε-πράσινες περιοχές των οφθαλμωτών χανδρών έχουν χρωματιστεί με χαλκό. Αντιθέτως, οι ακόσμητες πράσινες και ανοιχτές πράσινες χάνδρες έχουν χρωματιστεί με την προσθήκη σιδήρου. Στον σίδηρο οφείλουν το χρώμα τους και οι μαύρες και κεχριμπαρένιες χάνδρες. Στις λευκές χάνδρες αναμένεται η παρουσία αντιμονικού ασβεστίου, όμως η συγκέντρωση αντιμονίου ποικίλλει σημαντικά μεταξύ των λευκών δειγμάτων και σε ορισμένες περιπτώσεις είναι ιδιαίτερα χαμηλή. Τέλος, στις άχρωμες χάνδρες παρατηρείται υψηλή συγκέντρωση αντιμονίου, που αποτελεί έναν από τους πλέον διαδεδομένους αποχρωματιστές της αρχαιότητας.



Οι συλλογές από τη Θήβα παρέχουν ισχυρές ενδείξεις μακρόβιας και καλώς συγκροτημένης υαλοουργίας. Η προέλευση των δειγμάτων, τόσο των αγγείων όσο και των χανδρών, παραμένει άγνωστη (Οικονόμου 2012, 210). Παρουσιάζουν, όμως, διακριτή σύσταση βάσει των περισσότερων από τα κύρια οξείδια σε σχέση με δείγματα αντίστοιχης περιόδου από τη Ρόδο (Οικονόμου κ.ά. 2012, 521).

### **3.4 Μεθοδολογία ανάλυσης**

Η χρήση των φασματοσκοπικών μεθόδων Raman και IR για τη μελέτη του αρχαιολογικού γυαλιού γίνεται ολοένα και πιο συνηθισμένη. Οι φασματοσκοπικές μέθοδοι έχουν χρησιμοποιηθεί εκτενώς για τη μελέτη των φαινομένων διάβρωσης, καθώς καθιστούν δυνατή την παρατήρηση των μεταβολών στο πυριτικό πλέγμα λόγω διάβρωσης (ενδεικτικά αναφέρονται: Colomban 2003, Colomban and Paulsen 2005, Robinet et al. 2006). Είναι επίσης καθιερωμένη η χρήση φασματοσκοπικών τεχνικών για τον προσδιορισμό των χρησιμοποιούμενων χρωματιστών στο γυαλί και σε άλλες υαλώδεις επιφάνειες (ενδεικτικά: Clark et al. 1997, Welter et al. 2007, Sakellariou et al. 2004). Τα τελευταία χρόνια ερευνητές έχουν προσπαθήσει να χρησιμοποιήσουν τις τεχνικές αυτές για τη γενικότερη αξιολόγηση του γυαλιού, συμπεριλαμβανόμενων των πρώτων υλών και της τεχνολογίας κατασκευής (Tournie et al. 2010, Tournie et al. 2011, Zhao and Li 2016).

Στο παρόν κεφάλαιο θα παρουσιαστούν και θα συζητηθούν τα αποτελέσματα της φασματοσκοπικής ανάλυσης των δύο συλλογών γυαλιού από τη Θήβα. Όλα τα δείγματα αναλύθηκαν με τη φασματοσκοπική μέθοδο Raman, βάσει των παραμέτρων λειτουργίας που περιγράφηκαν στην Παράγραφο 2.5.6.3. Η μέθοδος IR εφαρμόστηκε μόνο σε χαρακτηριστικά δείγματα κάθε χρωματικής κατηγορίας, βάσει των παραμέτρων λειτουργίας που συζητήθηκαν στην Παράγραφο 2.5.7. Επιπλέον, εφαρμόστηκε για τη μελέτη των επιφανειών που παρουσιάζουν φαινόμενα διάβρωσης. Η τεχνική αυτή έχει μικρότερο βάθος διείσδυσης συγκριτικά με τη φασματοσκοπία Raman, και συνεπώς είναι πιο αποτελεσματική στην ανίχνευση και μελέτη των πολύ λεπτών εξωτερικών στρωμάτων γυαλιού που έχουν υποστεί αλλοίωση λόγω διάβρωσης.

Οι κύριοι σκοποί της μελέτης που παρουσιάζεται εδώ είναι οι ακόλουθοι:

- Η διερεύνηση των δυνατοτήτων της φασματοσκοπίας στη συνολική ανάλυση του αρχαιολογικού γυαλιού. Το γεγονός ότι οι τεχνικές Raman και IR είναι εύκολες, γρήγορες και μη-καταστροφικές, τις καθιστούν ιδιαίτερα

χρήσιμες στην αρχαιομετρία. Οι συγκεκριμένες συλλογές ήταν εκ των προτέρων καλά μελετημένες βάσει παραδοσιακών αναλυτικών τεχνικών, αποτελώντας έτσι μια κατάλληλη βάση αναφοράς για τη μελέτη των δυνατοτήτων και των ελλείψεων των φασματοσκοπικών τεχνικών.

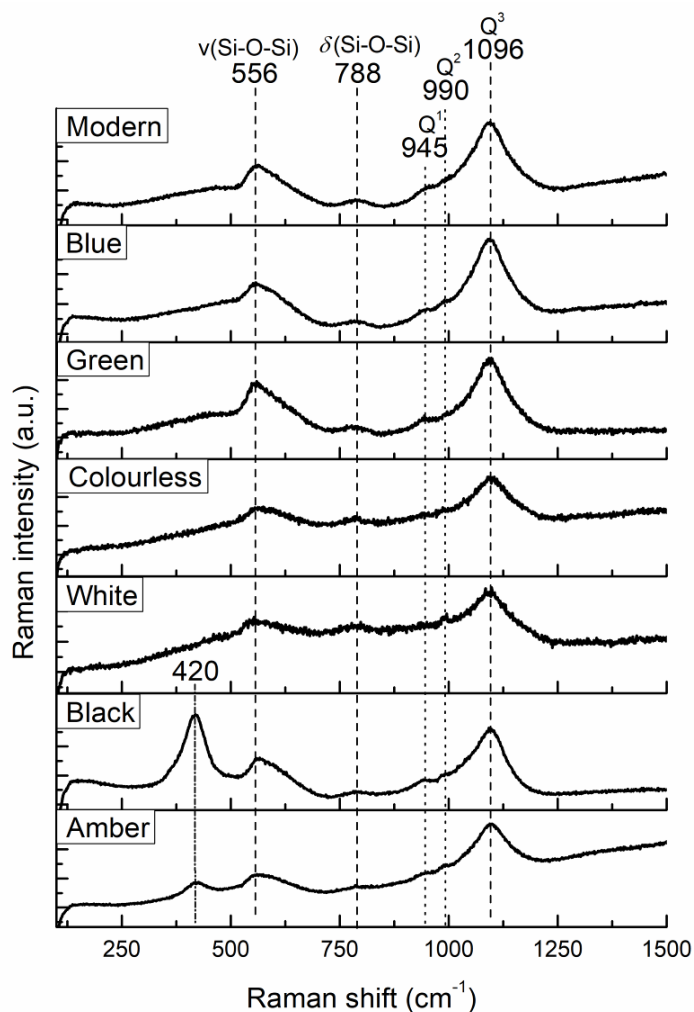
- Η ανάλυση των φαινομένων διάβρωσης των δειγμάτων της Θήβας. Όλες οι προγενέστερες αναλύσεις των υπό μελέτη συλλογών πραγματοποιήθηκαν σε επιφάνειες που είχαν αρχικά καθαριστεί και λειανθεί, χωρίς να ληφθεί υπόψιν το εξωτερικό στρώμα διάβρωσης του γυαλιού. Για τον πληρέστερο χαρακτηρισμό του γυαλιού και την καλύτερη κατανόηση των διαφοροποιήσεων στη συγκέντρωση των δειγμάτων ήταν απαραίτητος ο καθορισμός των παρατηρούμενων φαινομένων διάβρωσης μέσω της μελέτης επιφανειών των δειγμάτων που δεν είχαν υποστεί καθαρισμό.

### **3.5 Ανάλυση σώματος γυαλιού**

Όλα τα δείγματα της συλλογής, χάνδρες και θραύσματα αγγείων, είχαν σε προγενέστερη φάση υποστεί καθαρισμό και τοπική λείανση σε συγκεκριμένες περιοχές. Ως αποτέλεσμα, σε κάθε δείγμα υπήρχε περιοχή καθαρού γυαλιού, επιφάνειας τουλάχιστον 2x2 mm. Αρχικά λήφθηκαν φάσματα Raman και IR από αυτές τις καθαρισμένες επιφάνειες, με σκοπό τη μελέτη του καθαρού γυαλιού και τον καθορισμό του φασματοσκοπικού σήματος του.

#### **3.5.1 Ανάλυση Raman**

Όλα τα φάσματα Raman από τα σώματα των χανδρών και το μπλε σώμα των αγγείων παρουσιάζουν την τυπική μορφή που αναμένουμε από αρχαιολογικό γυαλί τύπου σόδας-ασβεστίου-πυριτίου, όπως φαίνεται και από τις Εικόνες 3-2 και 3-3. Οι κυρίαρχες κορυφές που διακρίνονται σε όλα τα φάσματα είναι η κορυφή στα  $\sim 1096 \text{ cm}^{-1}$  και στα  $556 \text{ cm}^{-1}$ , οι οποίες αποτελούν τις βασικές κορυφές όλων των πυριτικών υλικών (βλέπε Παράγραφο 2.5.6.2). Η σχετική ένταση των δύο κορυφών διαφέρει μεταξύ δειγμάτων διαφορετικών χρωμάτων, συμπίπτει όμως πλήρως για δείγματα ίδιου χρώματος. Σε κάθε φάσμα παρατηρούνται και οι χαμηλότερης έντασης κορυφές στα  $\sim 788 \text{ cm}^{-1}$  (δονήσεις κάμψης των (Si-O-Si) δεσμών) και στα  $\sim 945 \text{ cm}^{-1}$  (συμμετρικές δονήσεις τάσης των (Si-O) δεσμών των  $Q^1$  πυριτικών δομών).



Εικόνα 3-2. Χαρακτηριστικά φάσματα Raman του σώματος των γυάλινων χανδρών της συλλογής της Θήβας ανά χρωματική κατηγορία.

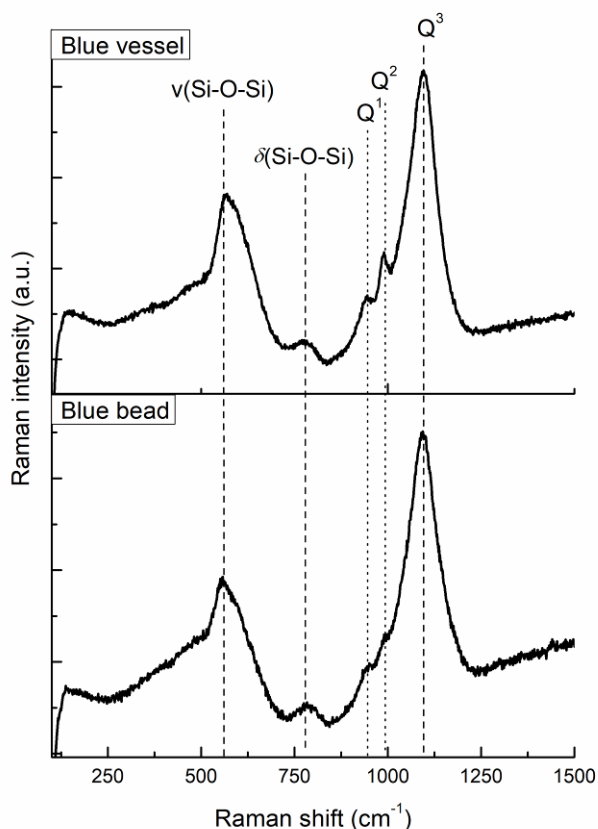
Εκτός από τις ανωτέρω, σε ορισμένες περιπτώσεις διαφαίνονται και οι ακόλουθες κορυφές:

- Κορυφή στα  $\sim 995 \text{ cm}^{-1}$ : Αντιστοιχεί στις συμμετρικές δονήσεις τάσης των (Si-O) δεσμών των  $Q^2$  πυριτικών δομών.
- Κορυφή στα  $\sim 420 \text{ cm}^{-1}$ : Εμφανίζεται στα δείγματα μαύρου και κεχριμπαρένιου χρώματος. Στη βιβλιογραφία προτείνεται η απόδοση της κορυφής αυτής σε Fe-S δεσμό. Η υπόθεση αυτή συνάδει με την εμφάνιση της κορυφής στα συγκεκριμένα δείγματα, το χρώμα των οποίων είναι γνωστό ότι οφείλεται σε οξειδία του σιδήρου (Colomban et al. 2003, 209).
- Ισχυρή κορυφή στα  $671 \text{ cm}^{-1}$ : Εμφανίζεται σε φάσματα ενός άσπρου και ενός μπλε-πράσινου δείγματος. Η εμφάνιση της κορυφής αυτής παρουσίασε ορισμένες ιδιαιτερότητες, που κατέστησε την περαιτέρω μελέτη της

απαραίτητη. Τα αναλυτικά αποτελέσματα αυτής της ανάλυσης παρουσιάζονται στην Παράγραφο 3.5.2.

- Πεπλατυσμένη κορυφή στην περιοχή  $2800-3200\text{ cm}^{-1}$ : Η κορυφή αυτή είναι οργανικής προέλευσης. Πιο συγκεκριμένα, στην περιοχή αυτή εμφανίζονται οι ακόλουθες κορυφές:
  - $\sim 2849\text{ cm}^{-1}$ : Συμμετρικές δονήσεις τάσεις του μορίου  $\text{CH}_2$
  - $\sim 2885\text{ cm}^{-1}$ : Ασύμμετρες δονήσεις τάσεις του μορίου  $\text{CH}_2$
  - $\sim 2930\text{ cm}^{-1}$ : Συμμετρικές δονήσεις τάσεις του μορίου  $\text{CH}_3$

Για αυτές τις κορυφές οργανικής προέλευσης δεν έχει εξακριβωθεί αν η παρουσία τους οφείλεται σε σύγχρονη επιφανειακή επιμόλυνση ή αν πρόκειται για ουσίες εισηγμένες στο σώμα του γυαλιού.



Εικόνα 3-3. Χαρακτηριστικά φάσματα Raman του σώματος των μπλε χανδρών και των μπλε θραυσμάτων από αγγεία της συλλογής της Θήβας.

Πρέπει να τονιστεί ότι τα δείγματα ίδιου χρώματος παρουσιάζουν σε κάθε περίπτωση συνολικά πανομοιότυπο φάσμα. Επίσης, τα φάσματα των θραυσμάτων των μπλε αγγείων παρουσιάζουν ίδια συμπεριφορά με τις μπλε χάνδρες. Οι παρατηρούμενες

κορυφές και η σχετική έντασή τους στα φάσματα Raman καθορίζονται συνδυαστικά από τη χημική σύσταση του γυαλιού αλλά και από τεχνικές παραμέτρους της διαδικασίας παραγωγής, όπως η θερμοκρασία τήξης (Colomban et al. 2006b, 842). Συνεπώς, οι παρατηρούμενες ομοιότητες στα φάσματα αποδεικνύουν μια κοινή παράδοση υαλοποιίας και υαλουργίας καθ' όλη τη διάρκεια των έξι υπό μελέτη αιώνων.

Παράλληλα, αποδεικνύεται η δυνατότητα διάκρισης μεταξύ πολύ παραπλήσιων χημικών συστάσεων του γυαλιού βάσει των φασμάτων Raman. Συνεπώς, η τεχνική αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί επιτυχώς για τη γρήγορη και μη-καταστροφική ομαδοποίηση μεγάλων συλλογών γυαλιού.

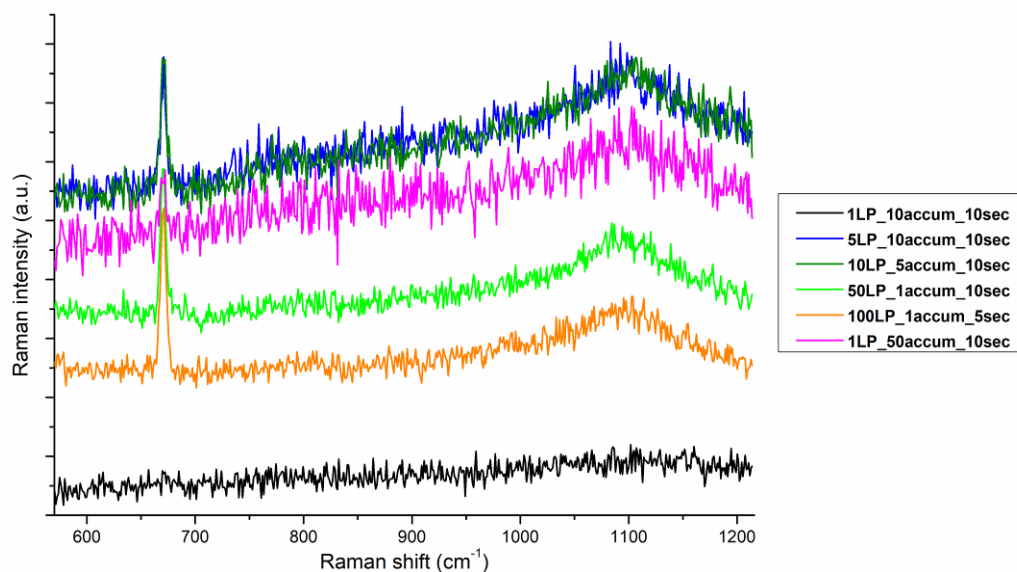
Τέλος, είναι ενδιαφέρον ότι τα ληφθέντα φάσματα των αρχαιολογικών δειγμάτων παρουσιάζουν στο σύνολό τους μεγάλες ομοιότητες ως προς τις βασικές κορυφές με το φάσμα σύγχρονου γυαλιού παρόμοιας σύστασης. Η ομοιότητα αυτή τονίζει την εντυπωσιακή ομοιογένεια του παραγόμενου γυαλιού δια μέσω των αιώνων.

### **3.5.2 Κορυφή στα $671\text{ cm}^{-1}$**

Όπως αναφέρθηκε και στην προηγούμενη παράγραφο, σε ορισμένα φάσματα ενός λευκού και ενός μπλε-πράσινου δείγματος εμφανίστηκε ισχυρή κορυφή στα  $671\text{ cm}^{-1}$ , επιπρόσθετα με τις χαρακτηριστικές κορυφές του γυαλιού. Σε όλες τις περιπτώσεις τα φάσματα λήφθηκαν από περιοχή σώματος γυαλιού στην οποία δεν φαινόταν κάποιο αδιάλυτο σωματίδιο.

Μέχρι στιγμής, η απόδοση της κορυφής σε κάποιο συγκεκριμένο μοριακό δεσμό δεν έχει επιβεβαιωθεί με βεβαιότητα. Στη βιβλιογραφία έχει προταθεί η απόδοση της κορυφής στα  $\sim 670\text{ cm}^{-1}$  σε δεσμούς κασσιτέρου (Colomban et al. 2003, 207), αντιμονίου (Ricciardi et al. 2009, 2552), σιδήρου ή/και μαγγανίου (Galli et al. 2004, 624) με οξυγόνο. Η χημική σύσταση των δύο δειγμάτων της παρούσας συλλογής στα οποία ανιχνεύθηκε η κορυφή δεν επιτρέπει την ασφαλή αναγνώρισή της, καθώς η συγκέντρωση τους σε κασσίτερο, αντιμόνιο, σίδηρο και μαγγάνιο είναι στα ίδια ή και χαμηλότερα επίπεδα με τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις των υπόλοιπων δειγμάτων. Δεδομένης της περιόδου παραγωγής και του χρώματος των δειγμάτων φαίνεται πιο πιθανή η απόδοση της κορυφής στο αντιμόνιο, και πιο συγκεκριμένα στην ένωση  $\text{CaSb}_2\text{O}_6$ . Μάλιστα, στο ανοιχτό μπλε δείγμα ανιχνεύθηκε κατά την ανάλυση εγκλεισμάτων το πλήρες φάσμα του αντιμονικού ασβεστίου, με χαρακτηριστικές κορυφές στα  $235, 333$  και  $670\text{ cm}^{-1}$ , όπως θα συζητηθεί πιο αναλυτικά στη συνέχεια.

Επαναλαμβανόμενες αναλύσεις σε περιοχές στις οποίες ανιχνεύτηκε η εν λόγω κορυφή υπέδειξαν ότι εμφανίζει ιδιότυπη συμπεριφορά. Η κορυφή παρουσίαζε μεταβαλλόμενη ένταση ανάλογα με τον ολικό χρόνο έκθεσης του δείγματος στην ακτινοβολία του λέιζερ, ενώ παράλληλα επηρέαζε σημαντικά και την ένταση των υπόλοιπων κορυφών του γυαλιού. Στην Εικόνα 3-4 παρουσιάζονται τα φάσματα που προέκυψαν από διαδοχικές αναλύσεις στην ίδια περιοχή με μεταβαλλόμενη ένταση ακτινοβολίας λέιζερ και χρόνου έκθεσης. Η ονομασία κάθε φάσματος ακολουθεί το πρότυπο:  $xLP\_yaccum\_zsec$ , όπου 'x' η ένταση της ακτινοβολίας (σε mW), 'y' ο αριθμός των σαρώσεων και 'z' η διάρκεια της ανάλυσης (σε sec). Προκύπτει, συνεπώς, ότι η κορυφή αυτή είναι προϊόν αλληλεπίδρασης της ακτινοβολίας λέιζερ με το σώμα του γυαλιού. Πιο συγκεκριμένα, μπορούμε να αποδώσουμε την εμφάνιση της κορυφής στην τοπική κρυσταλλοποίηση μορίων που περιέχουν αντιμόνιο, η οποία προκαλείται από οπτική διέγερση εξαιτίας της διεγείρουσας ακτίνας λέιζερ.

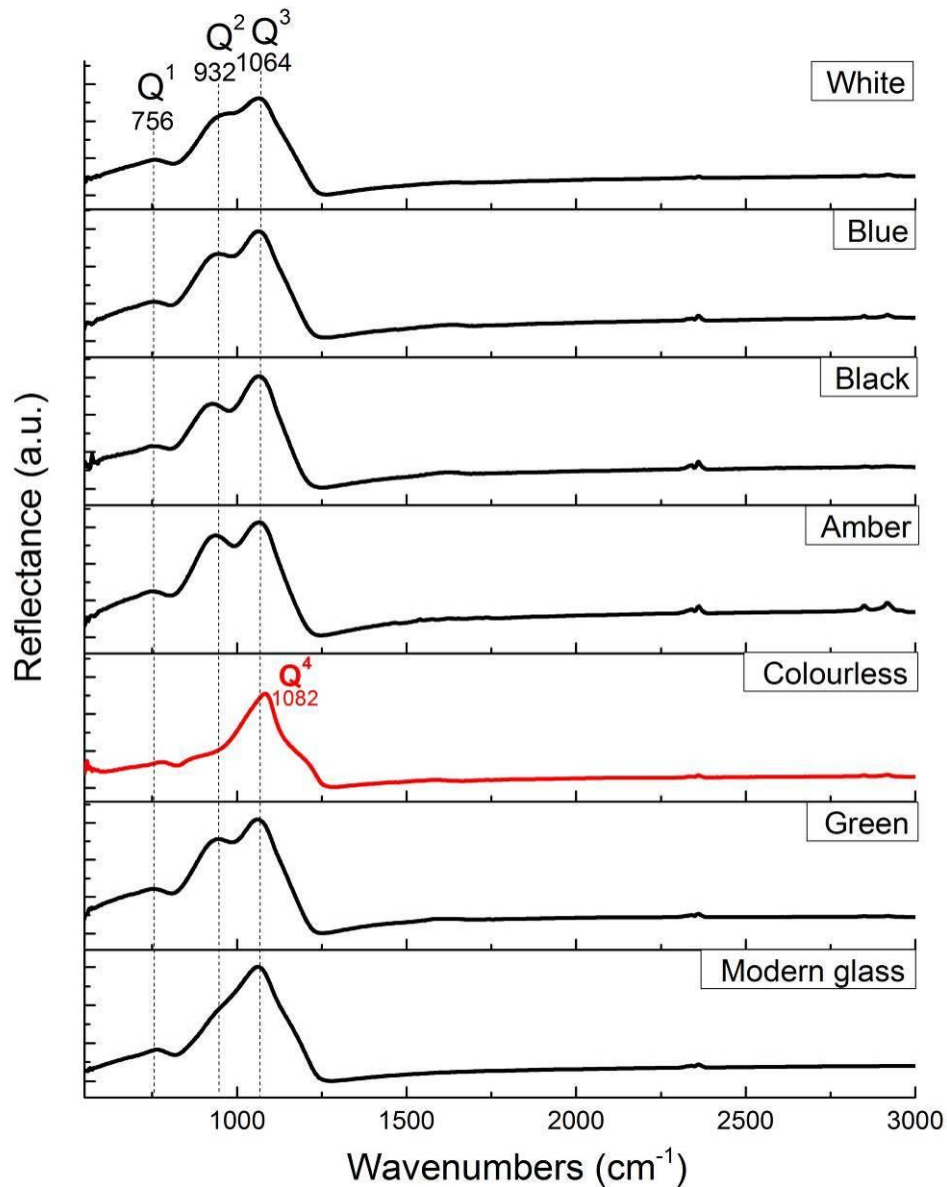


Εικόνα 3-4. Δοκιμαστικές αναλύσεις της κορυφής στα 671 cm<sup>-1</sup> με χρήση διαδοχικά μεγαλύτερης έντασης ακτινοβολίας και κυμαινόμενου αριθμού σαρώσεων.

### 3.5.3 Ανάλυση IR

Τα φάσματα IR από το σώμα του γυαλιού των χανδρών παρουσιάζονται στην Εικόνα 3-5. Παρατηρούμε ότι η βασική κορυφή Q<sup>3</sup> παίρνει αντίστοιχες τιμές με το δείγμα του σύγχρονου γυαλιού. Όμως, όλα τα δείγματα παρουσιάζουν μεγαλύτερο πολυμερισμό από το δείγμα του σύγχρονου γυαλιού, εμφανίζοντας ισχυρή κορυφή Q<sup>2</sup>.

Το σύγχρονο γυαλί είναι διαφανές και άχρωμο, συνεπώς ο παρατηρούμενος αυξημένος πολυμερισμός δεν φαίνεται να είναι ένδειξη διάβρωσης, αλλά μάλλον οφείλεται στη σύσταση των γυαλιών και ειδικότερα στην παρουσία χρωματιστών και προσμείξεων. Η υπόθεση αυτή υποστηρίζεται και από το γεγονός ότι τα λευκά και ανοιχτά πράσινα δείγματα, τα οποία αναμένεται να έχουν τη χαμηλότερη περιεκτικότητα σε οξείδια μεταλλικών ιόντων, παρουσιάζουν τον μικρότερο βαθμό πολυμερισμού.



Εικόνα 3-5. Χαρακτηριστικά φάσματα IR του σώματος των γυάλινων χανδρών της συλλογής της Θήβας, ανά χρωματική κατηγορία.

Τα δύο άχρωμα δείγματα παρουσιάζουν τελείως διαφορετική συμπεριφορά. Από τις κορυφές του γυαλιού είναι ορατή μόνο η  $Q^4$  στα  $1082\text{ cm}^{-1}$ , υποδεικνύοντας αυξημένο πολυμερισμό του δείγματος και συνεπώς ακραία διάβρωση της επιφάνειας.

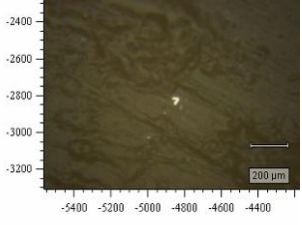
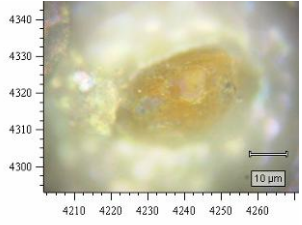
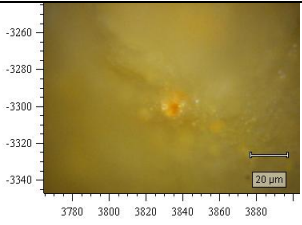
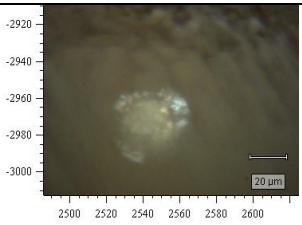
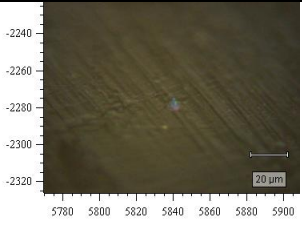
Πρέπει να σημειωθεί ότι στα φάσματα Raman των άχρωμων δειγμάτων δεν υπήρχε καμία ένδειξη διάβρωσης. Το γεγονός αυτό πιθανώς να οφείλεται στο ότι το βάθος διείσδυσης της ακτίνας υπέρυθρου φωτός (IR) είναι μικρότερο από το αντίστοιχο της ακτίνας λέιζερ που διεγείρει το φάσμα Raman. Συνεπώς, φαίνεται ότι με την ανάλυση IR έγινε εφικτή η ανίχνευση πολύ λεπτού εξωτερικού στρώματος που έχει υποστεί διάβρωση. Οι επιφάνειες καθαρίστηκαν περίπου 5 χρόνια πριν τις φασματοσκοπικές αναλύσεις της παρούσας μελέτης. Συνεπώς, το στρώμα της διάβρωσης έχει πιθανώς δημιουργηθεί και λόγω σύγχρονης αλλοίωσης των δειγμάτων.

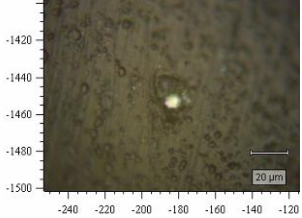
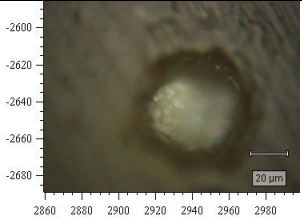
### **3.6 Ανάλυση εγκλεισμάτων**

Στα διαφανή άχρωμα δείγματα υπήρχε ιδιαίτερα μικρός αριθμός εγκλεισμάτων πολύ μικρού μεγέθους, καθιστώντας αδύνατο τον προσδιορισμό τους με φασματοσκοπική ανάλυση. Στα υπόλοιπα δείγματα, τα ληφθέντα φάσματα Raman οδήγησαν στον προσδιορισμό μιας σειράς εγκλεισμάτων που περιέχονται στο σώμα του γυαλιού. Τα πιο σημαντικά από αυτά παρουσιάζονται αναλυτικά στις επόμενες παραγράφους. Η συχνότητα ανίχνευσης κάθε εγκλείσματος, τα μορφολογικά χαρακτηριστικά τους καθώς και οι χημικές ενώσεις στις οποίες αποδίδονται παρατίθενται συνοπτικά στον Πίνακα 3-5.



**Πίνακας 3-5. Μορφολογικά χαρακτηριστικά, συχνότητα ανίχνευσης και απόδοση σε χημικές ενώσεις των εγκλεισμάτων που ανιχνεύθηκαν στις χάνδρες και τα αγγεία της συλλογής.**

Όνομα	Χημική φόρμουλα	Δείγματα στα οποία ανιχνεύθηκε	Συχνότητα ανίχνευσης	Διάμετρος	Εικόνα
Ανθρακικό ασβέστιο	$\text{CaCO}_3$	Μαύρες και πράσινες χάνδρες, μπλε σώμα αγγείων	Υψηλή	Μικρότερο από 50 $\mu\text{m}$	
Αντιμονικό ασβέστιο	$\text{CaSb}_2\text{O}_6$	Λευκή χάνδρα, λευκή διακόσμηση αγγείων	Μεμονωμένη εμφάνιση στη χάνδρα, υψηλή συχνότητα στις λευκές διακοσμητικές λωρίδες	~ 50 $\mu\text{m}$	
Αντιμονικό ασβέστιο	$\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$	Λευκή περιοχή χάνδρας με οφθαλμοτή διακόσμηση	Χαμηλή	Ανίχνευση κορυφής στο φάσμα του σώματος του γυαλιού	
Αντιμονικός μόλυβδος	$\text{Pb}_3(\text{SbO}_4)_2$	Κίτρινη διακόσμηση αγγείων	Υψηλή	10 – 20 $\mu\text{m}$	
Χαλαζίας	$\text{SiO}_2$	Μπλε σώμα αγγείων	Μέτρια	-	Μη διαθέσιμη φωτογραφία
Θεικά άλατα αλκαλίων (πιθανώς θεικό νάτριο)	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ (?)	Λευκές και μπλε χάνδρες	Μέτρια	40-50 $\mu\text{m}$	
Ανθρακας	C	Πράσινη χάνδρα	Μεμονωμένη εμφάνιση	< 10 $\mu\text{m}$	

Οργανικές ενώσεις	-	Χάνδρες διάφορων χρωμάτων (πράσινο, μπλε, κεχριμπαρένιο, μαύρο)	Συχνή	Οι κορυφές εμφανίζονται στην ανάλυση τόσο αδιάλυτων σωματιδίων όσο και του σώματος του γυαλιού	
Καθαρός γραφίτης	C	Χάνδρες όλων των χρωμάτων και αγγεία	Συχνή	< 10 μm	
Ανθρακόνημα	SiC	Χάνδρες όλων των χρωμάτων και αγγεία	Συχνή	50 – 60 μm	

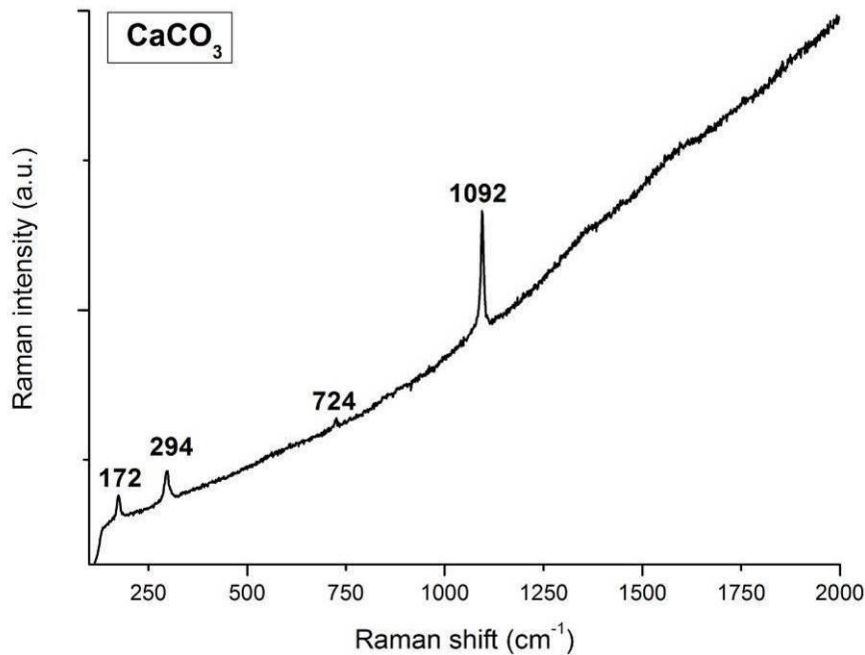
### 3.6.1 Ανθρακικό ασβέστιο (CaCO<sub>3</sub>)

Το ανθρακικό ασβέστιο ή ασβεστίτης (CaCO<sub>3</sub>) αποτελεί ένα από τα κύρια συστατικά του γυαλιού τύπου σόδας-ασβεστίου-πυριτίου. Ανιχνεύθηκε με φασματοσκοπία Raman σε μαύρες και πράσινες χάνδρες και σε μπλε θραύσματα αγγείων, με τη μορφή εγκλεισμάτων μικρού μεγέθους (διάμετρος μικρότερη των 50 μm).

Ο ασβεστίτης διαλύεται μέσα στο τήγμα του γυαλιού σε θερμοκρασίες μεταξύ 1000°C και 1300°C (CaCO<sub>3</sub>→CaO+CO<sub>2</sub>↑), συνεπώς στο σύνολο των περιπτώσεων του αρχαιολογικού γυαλιού θεωρείται ότι έχει υποστεί πλήρη διάσπαση. Πλην, όμως, μέσω ανάλυσης Raman έχουν ανιχνευθεί εγκλείσματα ασβεστίτη σε άλλα υαλώδη υλικά στα οποία είναι δυνατό να διατηρηθούν περιοχές μερικώς ομογενοποιημένες, όπως π.χ. σε υαλώματα (Sendova et al. 2007, 662) και σε γυάλινες ψηφίδες (Ricciardi et al. 2009, 2553). Η εύρεση αδιάλυτων εγκλεισμάτων όχι μόνο σε χάνδρες αλλά και στο σώμα αγγείων της παρούσας συλλογής έχει ενδιαφέρον και χρίζει περαιτέρω διερεύνησης, καθώς ενδεχομένως να αποτελεί ένδειξη χρήσης χαμηλής θερμοκρασίας τήξης. Όμως, πρέπει να επισημανθεί ότι ο ασβεστίτης ενδέχεται να αποτελεί προϊόν διάβρωσης, καθώς είναι γνωστό ότι το διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) μπορεί να μετατρέψει σε

ανθρακικά άλατα τα υδροξείδια που παράγονται από τη διάβρωση του γυαλιού εξαιτίας της παρουσίας νερού (Davison 2003, 190).

Το φάσμα Raman του ασβεστίτη χαρακτηρίζεται από ισχυρή κορυφή στα  $1092\text{ cm}^{-1}$ . Μικρότερης έντασης κορυφές εμφανίζονται και στα  $172$ ,  $294$  και  $724\text{ cm}^{-1}$ . Χαρακτηριστικό φάσμα ανθρακικού ασβεστίου που λήφθηκε από δείγμα της συλλογής παρουσιάζεται στην Εικόνα 3-6.



Εικόνα 3-6. Χαρακτηριστικό φάσμα Raman από αδιάλυτο σωματίδιο ανθρακικού ασβεστίου σε γυάλινη χάνδρα της συλλογής της Θήβας.

### 3.6.2 Αντιμονικό ασβέστιο

Το αντιμονικό ασβέστιο αποτελεί έναν από τους κύριους αδιαφανοποιητές του γυαλιού. Εισαγόταν στο γυάλινο τήγμα συνήθως υπό τη μορφή του στιβνίτη ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ), ενώ για την τεχνολογική διαδικασία της αδιαφανοποίησης που ακολουθείτο στην αρχαιότητα έχουν διατυπωθεί διάφορες υποθέσεις (ενδεικτικά: Foster and Jackson 2005, Lahlil et al. 2010a, Lahlil et al. 2010b).

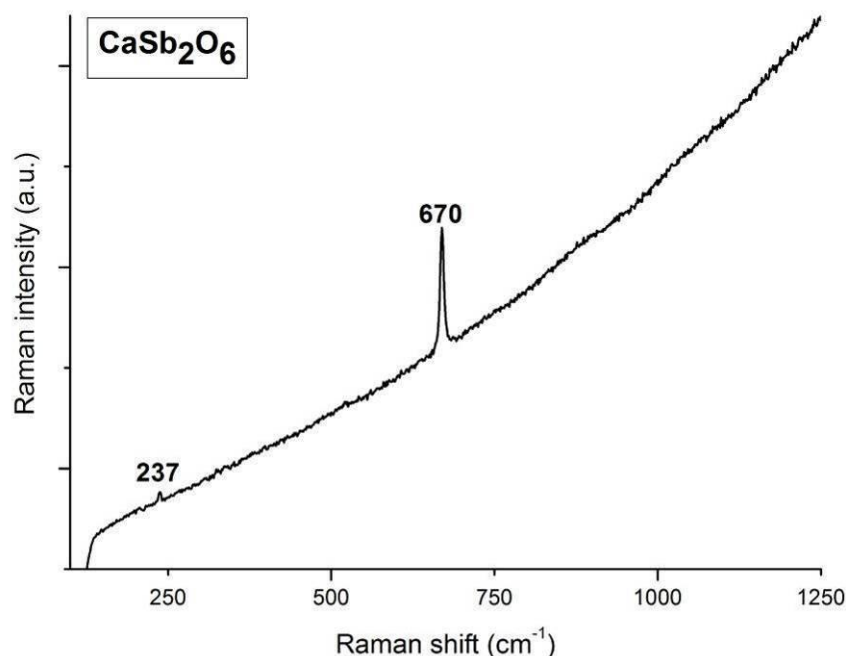
Στο γυαλί μπορεί να εμφανιστούν δύο διακριτοί τύποι κρυστάλλων του αντιμονικού ασβεστίου, κάθε ένας με χαρακτηριστικό φάσμα Raman: κρύσταλλοι με τριγωνικό σύστημα ( $\text{CaSb}_2\text{O}_6$ ) και με κυβικό σύστημα ( $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ ). Ο σχηματισμός κάθε τύπου κρυστάλλου επηρεάζεται κυρίως από τη θερμοκρασία τήξης του γυαλιού.

Σύμφωνα με την Lahlii, όπως αναφέρεται από τον Drünert (Drünert et al., 11), θερμοκρασία περίπου ίση με 1100°C θεωρείται βέλτιστη για τον σχηματισμό κυβικών κρυστάλλων, ενώ χαμηλότερες θερμοκρασίες (~950°C) ευνοούν την ανάπτυξη τριγωνικών κρυστάλλων. Υπό διαφορετικές θερμοκρασίες παρατηρείται η ταυτόχρονη παρουσία και των δύο τύπων κρυστάλλων σε διαφορετικές αναλογίες. Παράλληλα, η παρουσία ορισμένων άλλων στοιχείων, όπως το τιτάνιο και ο κασσίτερος, έχει αποδειχθεί ότι επηρεάζει σημαντικά την αναλογία των δύο τύπων κρυστάλλων, ακόμα και όταν βρίσκονται στο τήγμα σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις (0,2 %). Πιο συγκεκριμένα, κατόπιν πειραματικής παρασκευής αδιάφανου λευκού γυαλιού, αποδείχτηκε ότι η αποκλειστική παρουσία τιτανίου ευνοεί την ανάπτυξη τριγωνικών κρυστάλλων, ενώ αντιθέτως η αποκλειστική παρουσία κασσιτέρου αποτρέπει τον σχηματισμό τους. Με παράλληλη προσθήκη τιτανίου και κασσιτέρου στο τήγμα φαίνεται να ευνοείται η ανάπτυξη κυβικών κρυστάλλων (Drünert et al., 12).

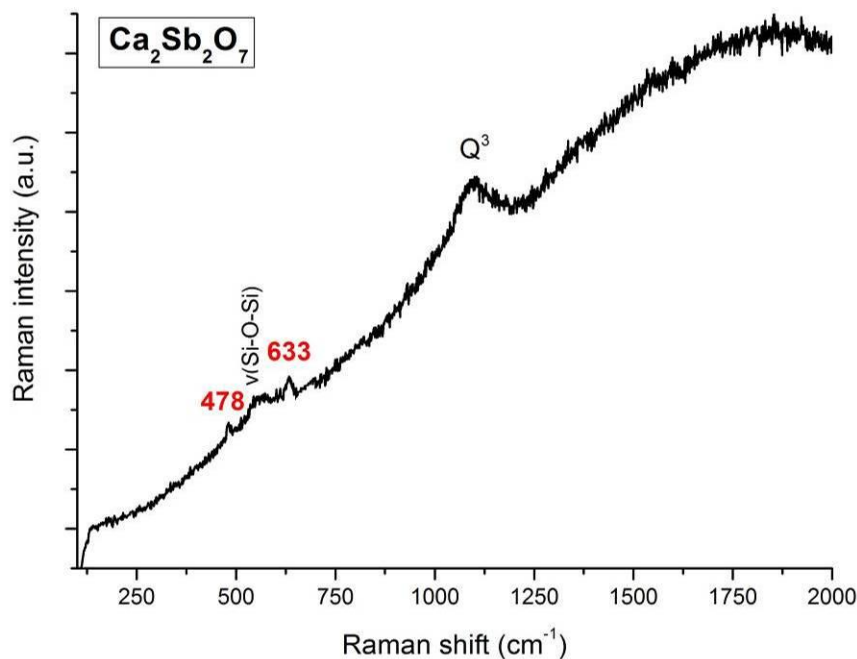
Στα δείγματα της παρούσας συλλογής παρατηρήθηκε η παρουσία και των δύο τύπων κρυστάλλων. Πιο συγκεκριμένα:

- Κρύσταλλοι  $\text{CaSb}_2\text{O}_6$ : Το φάσμα Raman χαρακτηρίζεται από έντονη κορυφή στα  $670 \text{ cm}^{-1}$ , ενώ κορυφές μικρότερης έντασης παρουσιάζονται στα  $235$  και  $333 \text{ cm}^{-1}$  (Ricciardi et al. 2009, 2552). Οι τριγωνικοί κρύσταλλοι εμφανίζονται με πολύ υψηλή συχνότητα στις λευκές διακοσμητικές λωρίδες των αγγείων. Αντιθέτως, αναγνωρίστηκε μόνο ένα έγκλεισμα σε αδιαφανή λευκή χάνδρα. Όπως συζητήθηκε στην Παράγραφο 3.5.2, εμφάνιση της μεμονωμένης κορυφής στα  $671 \text{ cm}^{-1}$  παρατηρήθηκε σε τυχαία σημεία του σώματος μιας λευκής και μιας μπλε-πράσινης χάνδρας. Συνεπώς, ενδέχεται στην περίπτωση των χανδρών το αντιμονικό ασβέστιο να έχει διαλυθεί πλήρως στο τήγμα, ενώ στις διακοσμητικές λωρίδες διατηρούνται αδιάλυτα σωματίδια εξαιτίας της χαμηλότερης θερμοκρασίας επεξεργασίας. Χαρακτηριστικό φάσμα Raman αντιμονικού ασβεστίου αυτού του τύπου παρουσιάζεται στην Εικόνα 3-7.
- Κρύσταλλοι  $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ : Δεν ανιχνεύθηκαν ως ξεχωριστό έγκλεισμα. Σε δύο, όμως, φάσματα από τυχαία σημεία λευκής περιοχής του δείγματος 31 (χάνδρα με οφθαλμωτή διακόσμηση) φαίνονται μαζί με τις κορυφές του γυαλιού οι χαρακτηριστικές ισχυρές κορυφές του  $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$  στα  $478$  και  $633 \text{ cm}^{-1}$  (Lima et al. 2012, 1242). Αντιθέτως, δεν υπάρχει καμία ένδειξη για

παρουσία της ένωσης στις απλές χάνδρες λευκού χρώματος ή στις λευκές διακοσμητικές ταινίες των αγγείων, στα οποία κυριαρχεί η παρουσία των τριγωνικών κρυστάλλων. Η διαφοροποίηση που παρατηρείται στον τύπο κρυστάλλων αντιμονικού ασβεστίου που σχηματίστηκε στις χάνδρες με οφθαλμωτή διακόσμηση δεν μπορεί να αποδοθεί στη χρήση υψηλότερης θερμοκρασίας, καθώς για τα αγγεία θα πρέπει να είχε χρησιμοποιηθεί υψηλότερη θερμοκρασία αναλογικά με τις χάνδρες. Επίσης, βάσει της χημικής σύστασης των ιχνοστοιχείων δεν φαίνεται να υπάρχει κάποια ξεκάθαρη διαφοροποίηση στη συγκέντρωση κασσιτέρου, τιτανίου ή κάποιου άλλου στοιχείου. Δεδομένου ότι οι χάνδρες με την οφθαλμωτή διακόσμηση είχαν αποτροπαϊκό χαρακτήρα και συνεπώς παρουσίαζαν συμβολικά/μαγικά στοιχεία (Ιγνατιάδου και Χατζηνικολάου 2012, 70) θα είχε ενδιαφέρον να διερευνηθεί περαιτέρω η πιθανότητα χρήσης διαφορετικής τεχνικής αδιαφανοποίησης συγκριτικά με το λευκό γυαλί προοριζόταν για την παρασκευή ακόσμητων χανδρών ή αγγείων. Δυστυχώς αυτό δεν είναι δυνατό στα πλαίσια της παρούσας μελέτης, λόγω του μικρού αριθμού ανάλογων δειγμάτων.



**Εικόνα 3-7.** Χαρακτηριστικό φάσμα Raman από αδιάλυτο σωματίδιο αντιμονικού ασβεστίου, τύπου  $\text{CaSb}_2\text{O}_6$  σε γυάλινη διακοσμητική λωρίδα λευκού χρώματος από αγγείο της συλλογής της Θήβας.

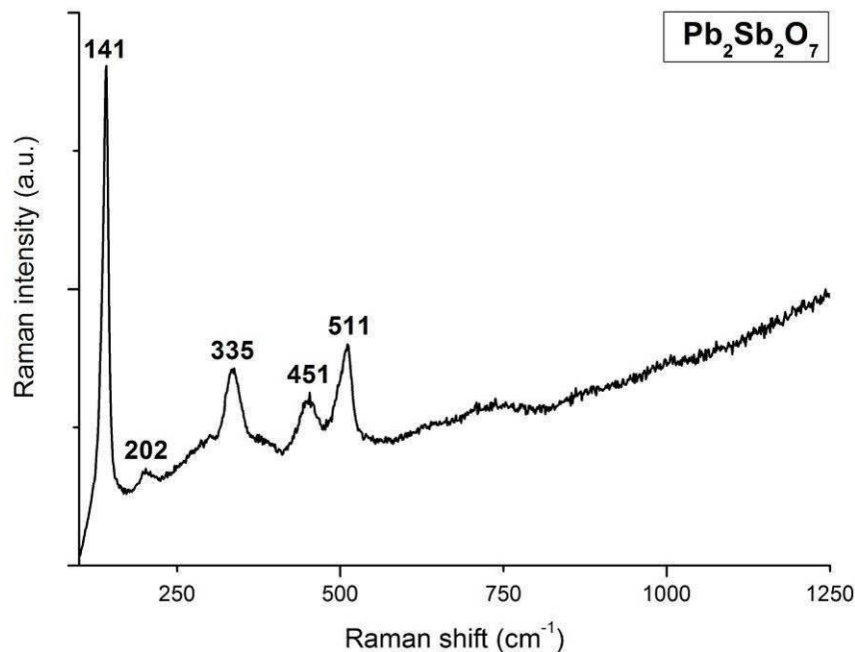


Εικόνα 3-8. Φάσμα Raman από λευκή περιοχή της χάνδρας με οφθαλμωτή διακόσμηση, στο οποίο φαίνονται οι κορυφές της ένωσης  $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$  μαζί με τις κύριες κορυφές του γυαλιού.

### 3.6.3 Κίτρινο της Νάπολης (αντιμονικός μόλυβδος)

Ο αντιμονικός μόλυβδος ( $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ ) αποτελεί μία από τις πιο κοινές χρωστικές για την παραγωγή κίτρινου χρώματος κατά την αρχαιότητα. Η παλαιότερη επιβεβαιωμένη χρήση του αντιμονικού μολύβδου σχετίζεται με την προσθήκη του σε αιγυπτιακό γυαλί από τα μέσα της XVIII Δυναστείας (1550–1295 π.Χ.), με σκοπό την αδιαφανοποίηση ή τον χρωματισμό του γυαλιού (Eastaugh et al. 2004, 273). Η ένωση είναι πιο γνωστή με την ονομασία «Κίτρινο της Νάπολης». Το φάσμα Raman χαρακτηρίζεται από ισχυρή κορυφή στα  $141\text{ cm}^{-1}$ . Χαμηλότερης έντασης κορυφές εμφανίζονται στα  $202, 332, 451$  και  $511\text{ cm}^{-1}$  (Sendova et al. 2007, 658).

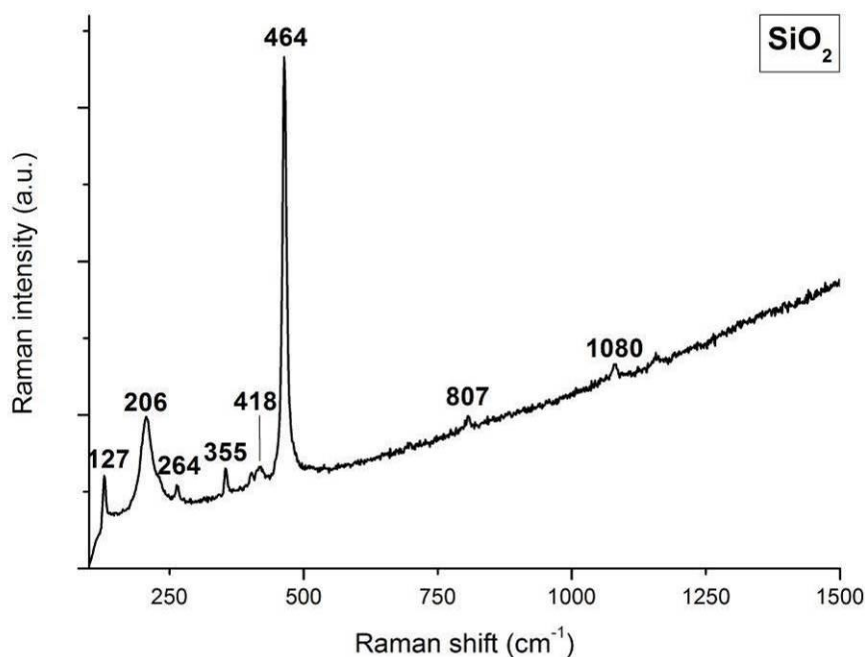
Το Κίτρινο της Νάπολης αποτελεί τον βασικό χρωματιστή στις κίτρινες διακοσμητικές λωρίδες των θραυσμάτων των αγγείων, με πλήθος εγκλεισμάτων της ένωσης να ανιχνεύονται στα αντίστοιχα δείγματα. Χαρακτηριστικό φάσμα παρουσιάζεται στην Εικόνα 3-9. Αντιθέτως, η ένωση δεν ανιχνεύτηκε σε καμία από τις πράσινες ή ανοιχτές πράσινες χάνδρες.



Εικόνα 3-9. Χαρακτηριστικό φάσμα Raman από αδιάλυτο σωματίδιο Κίτρινου της Νάπολης σε γυάλινη διακοσμητική λωρίδα κίτρινου χρώματος από αγγείο της συλλογής της Θήβας.

### 3.6.4 Χαλαζίας

Εγκλείσματα χαλαζία ( $\text{SiO}_2$ ) ανιχνεύθηκαν στο μπλε σώμα γυαλιού αρκετών θραυσμάτων αγγείων. Το φάσμα του χαλαζία χαρακτηρίζεται από ισχυρή κορυφή στα  $464 \text{ cm}^{-1}$ , ενώ μικρότερες κορυφές εμφανίζονται στα  $127$ ,  $206$  και  $355 \text{ cm}^{-1}$  (Εικόνα 3-10). Η ταυτοποίηση χαλαζία έχει επιβεβαιωθεί σε υαλώδη υλικά με χαμηλότερες θερμοκρασίες τήξης, όπως για παράδειγμα τα υαλώματα (Raskovska et al. 2010, 434). Όμως, η παρουσία αδιάλυτων κόκκων χαλαζία στο σώμα των γυάλινων αγγείων δεν ήταν αναμενόμενη και μπορεί ενδεχομένως να αποδοθεί σε ανάμειξη πυριτικών κόκκων από τον πυρήνα-μήτρα κατά τη δευτερογενή διαμόρφωση των αγγείων με την τεχνική του πυρήνα.

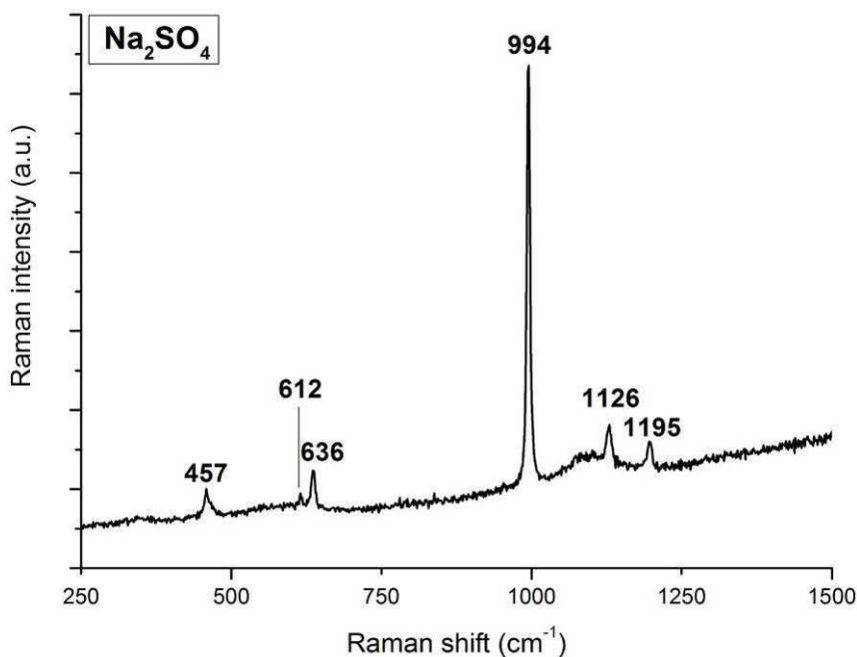


Εικόνα 3-10. Χαρακτηριστικό φάσμα Raman από αδιάλυτο σωματίδιο χαλαζία σε γυάλινο αγγείο της συλλογής της Θήβας.

### 3.6.5 Θεϊκά άλατα αλκαλίων

Το φάσμα της Εικόνας 3-11 ανιχνεύθηκε σε χάνδρες λευκού και μπλε χρώματος. Χαρακτηρίζεται από ισχυρή κορυφή στα  $995\text{ cm}^{-1}$ , ενώ εμφανίζονται και μικρότερης έντασης κορυφές στα  $458, 615, 638, 1129$  και  $1196\text{ cm}^{-1}$ . Η απόδοση αυτού του φάσματος σε συγκεκριμένη ένωση παραμένει υπό αμφισβήτηση. Σύμφωνα με τους Konijnendijk και Buster (1977, 403) οι κορυφές μπορούν να αποδοθούν σε ενώσεις θεικών αλάτων αλκαλίων, και πιο συγκεκριμένα σε θεικό νάτριο ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Οι Ricciardi et al. (2009, 2552) ανίχνευσαν τις ίδιες κορυφές σε μπλε υαλώματα από δείγματα πορσελάνης του 18<sup>ου</sup> αι., τις οποίες επίσης απέδωσαν σε θεικά άλατα αλκαλίων. Πρέπει να επισημανθεί ότι τα δείγματα της παρούσας συλλογής βρέθηκαν σε τάφους, θαμμένα ανάμεσα σε παχιές στρώσεις οργανικής τέφρας από καμένα οστά. Συνεπώς, η παρουσία θεικών αλάτων αλκαλίων θα μπορούσε να οφείλεται στη αντίδραση του  $\text{SO}_3$  του περιβάλλοντος με το επιφανειακό στρώμα διάβρωσης των γυάλινων δειγμάτων, το οποίο έχει υποστεί υδρόλυση.



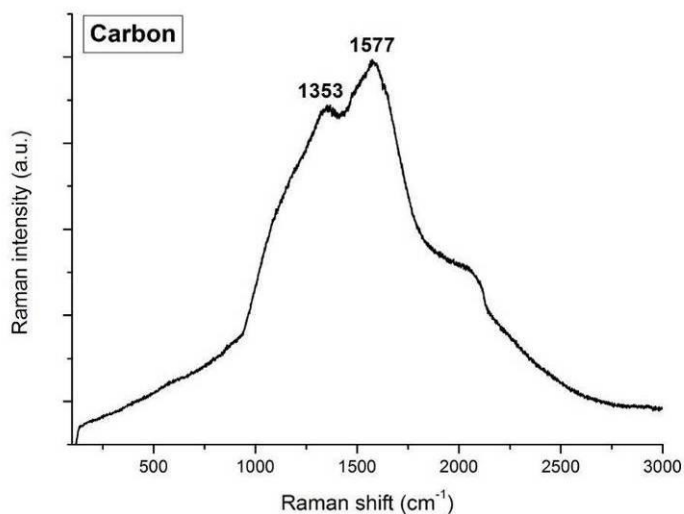


Εικόνα 3-11. Χαρακτηριστικό φάσμα Raman που πιθανώς μπορεί να αποδοθεί σε θεικό άλας αλκαλίου από γυάλινη χάνδρα της συλλογής της Θήβας.

### 3.6.6 Οργανικές ενώσεις

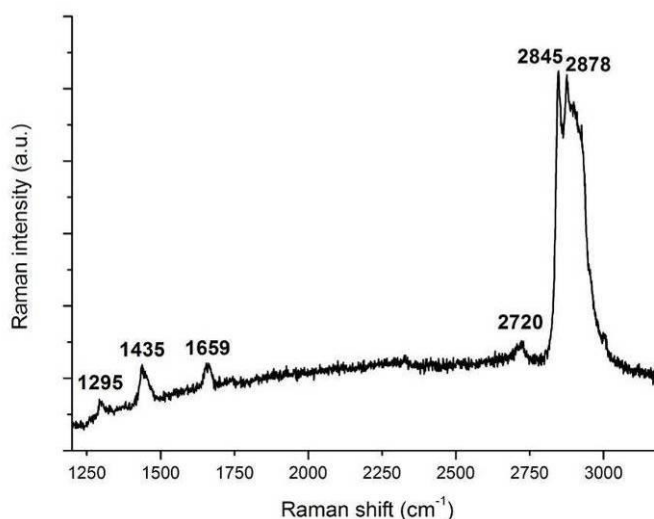
Επιπλέον των ανόργανων ενώσεων που συζητήθηκαν προηγουμένως, ανιχνεύθηκαν και ορισμένες οργανικές ενώσεις. Για το σύνολο των κορυφών οργανικής προέλευσης δεν έχει εξακριβωθεί αν η παρουσία τους οφείλεται σε σύγχρονη επιφανειακή επιμόλυνση ή αν πρόκειται για ουσίες εισηγμένες επίτηδες στο σώμα του γυαλιού.

Σε μία μόνο περίπτωση, σε χάνδρα πράσινου χρώματος, ανιχνεύθηκε έγκλεισμα που ταυτοποιήθηκε ως άνθρακας (Εικόνα 3-12). Το φάσμα Raman του άνθρακα χαρακτηρίζεται από διπλή κορυφή στα  $\sim 1355$  και  $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$  (Nakamizo et al. 1974, 262).



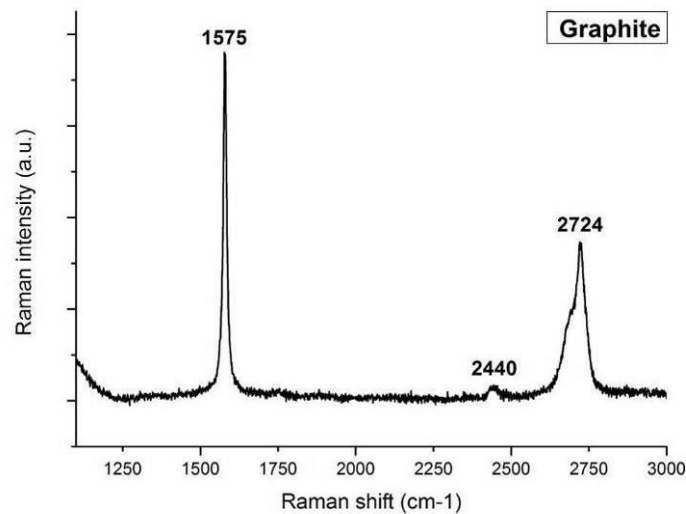
**Εικόνα 3-12.** Χαρακτηριστικό φάσμα Raman από σωματίδιο άνθρακα σε γυάλινη χάνδρα της συλλογής της Θήβας.

Αν και δεν έχει επιτευχθεί ο ακριβής προσδιορισμός του, πρέπει να αναφερθεί επιπλέον και το φάσμα οργανικής προέλευσης της Εικόνας 3-13, που ανιχνεύθηκε στο σύνολο των χρωματικών κατηγοριών των χανδρών (πράσινο, κεχριμπαρένιο, μαύρο και μπλε). Η κορυφή στα  $1435\text{ cm}^{-1}$  οφείλεται σε δονήσεις κάμψης του μορίου  $\text{CH}_2$  και η κορυφή στα  $1659\text{ cm}^{-1}$  σε δονήσεις τάσης του δεσμού  $\text{C}=\text{C}$  (Truiça et al. 2012, 3528).

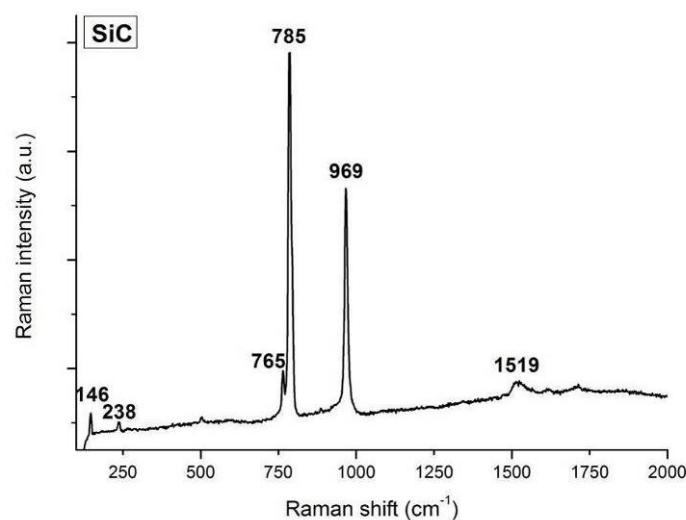


**Εικόνα 3-13.** Φάσμα Raman από απροσδιόριστο οργανικό έγκλεισμα σε γυάλινη χάνδρα της συλλογής της Θήβας.

Τέλος, πρέπει να σημειωθεί ότι σε μεγάλο αριθμό δειγμάτων όλων των χρωμάτων βρέθηκαν εγκλείσματα που ταυτοποιήθηκαν ως καθαρός γραφίτης (Tuinstra and Koenig 1970, 1127) και ανθρακόνημα, SiC (Harima 2006, 128). Χαρακτηριστικά φάσματα παρουσιάζονται στις Εικόνες 3-14 και 3-15 αντίστοιχα. Η παρουσία και των δύο αυτών ενώσεων στα αρχαιολογικά δείγματα πρέπει να αποδοθεί σε σύγχρονη επιφανειακή επιμόλυνση των δειγμάτων, που προήλθε πιθανώς από τη χρήση των κοπτικών εργαλείων για την κοπή ή/και τον καθαρισμό των δειγμάτων.



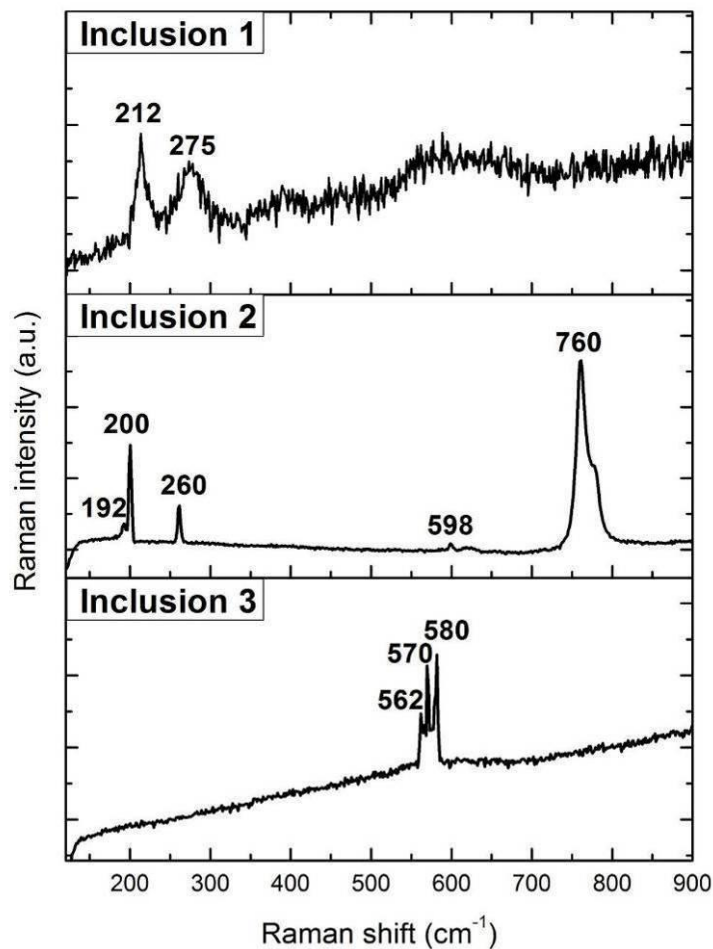
Εικόνα 3-14. Χαρακτηριστικό φάσμα Raman από σωματίδιο καθαρού γραφίτη σε γυάλινο δείγμα της συλλογής της Θήβας.



Εικόνα 3-15. Χαρακτηριστικό φάσμα Raman από σωματίδιο ανθρακονήματος σε γυάλινο δείγμα της συλλογής της Θήβας.

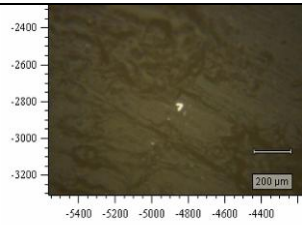
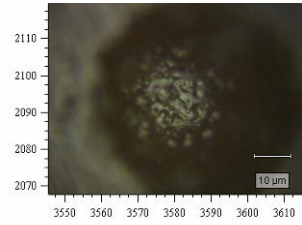
### 3.6.7 Εγκλείσματα που δεν έχουν προσδιοριστεί

Για λόγους πληρότητας, κρίθηκε σκόπιμο να παρουσιαστούν και ορισμένα φάσματα Raman που εμφανίζονται με συχνότητα στις αναλύσεις, χωρίς να έχει καταστεί δυνατός ο ακριβής προσδιορισμός των ενώσεων στις οποίες αντιστοιχούν (Εικόνα 3-16). Τα βασικά χαρακτηριστικά των εγκλεισμάτων παρουσιάζονται στον Πίνακα 3-6. Η δυσκολία στην απόδοση των φασμάτων και οι ελλειπείς μέχρι στιγμής βάσεις δεδομένων για ανόργανες ενώσεις αρχαιολογικού ενδιαφέροντος αποτελούν ουσιαστικά τα μεγαλύτερα μειονεκτήματα στη χρήση της τεχνικής Raman για τον προσδιορισμό των εγκλεισμάτων του γυαλιού. Είναι συνεπώς σημαντική η συστηματική καταγραφή όλων των φασμάτων που ανιχνεύονται κατά την ανάλυση αρχαιολογικών δειγμάτων, ώστε να διευκολυνθεί η σταδιακή διεύρυνση των βάσεων δεδομένων για μελλοντική χρήση.



Εικόνα 3-16. Χαρακτηριστικά φάσματα από τα τρία απροσδιόριστα ανόργανα εγκλείσματα που ανιχνεύθηκαν στα γυάλινα δείγματα της συλλογής της Θήβας.

**Πίνακας 3-6. Μορφολογικά χαρακτηριστικά και συχνότητα ανίχνευσης απροσδιόριστων εγκλεισμάτων που ανιχνεύθηκαν στις χάνδρες και τα αγγεία της συλλογής της Θήβας.**

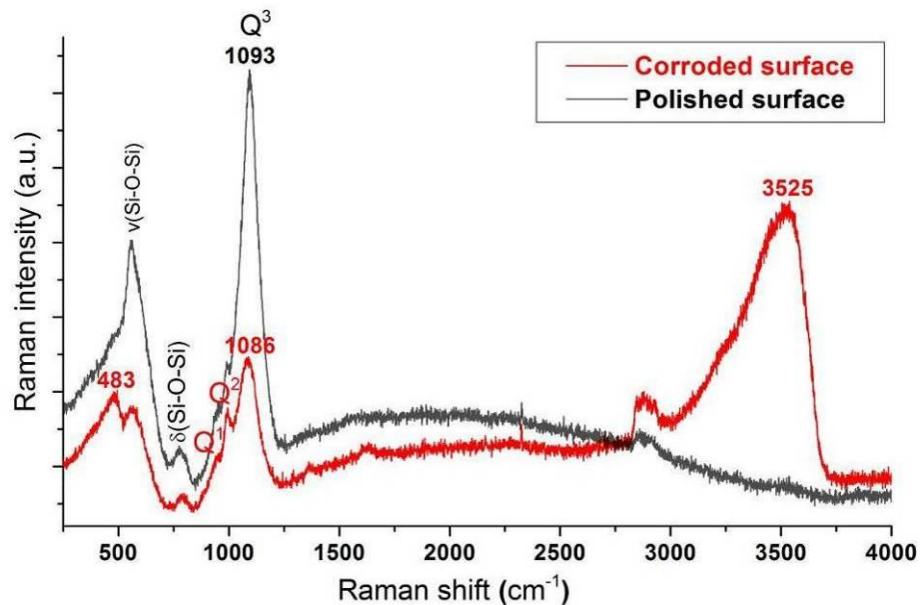
Έγκλεισμα	Δείγματα στα οποία ανιχνεύθηκε	Συχνότητα ανίχνευσης	Μέγεθος	Εικόνα
1	Πράσινες χάνδρες	Χαμηλή	Μικρότερο από 50 μm	
2	Μπλε και μαύρες χάνδρες, μπλε σώμα αγγείων	Μέτρια	-	Μη διαθέσιμη φωτογραφία
3	Μπλε χάνδρες	Χαμηλή	30 μm	

### 3.7 Ανάλυση διάβρωσης

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, όλες οι προγενέστερες αναλύσεις στα δείγματα των δύο συλλογών από τη Θήβα είχαν πραγματοποιηθεί σε καθαρές λειασμένες τομές. Για τη διερεύνηση των φαινομένων διάβρωσης, οι φασματοσκοπικές μέθοδοι Raman και IR εφαρμόστηκαν και σε μη καθαρισμένες περιοχές των δειγμάτων. Κατ' αρχήν, αναλύθηκαν επιλεγμένες χάνδρες κάθε χρωματικής κατηγορίας εστιάζοντας σε περιοχές της εξωτερικής επιφάνειας που δεν είχαν υποστεί καθαρισμό. Ιδιαίτερη προσοχή δόθηκε στα δείγματα που είχαν εμφανή σημάδια διάβρωσης. Παρ' όλα αυτά, καμία από τις δύο μεθόδους δεν έδωσε σημαντικές πληροφορίες για τις περιοχές αυτές, εξαιτίας του έντονου ιριδισμού της εξωτερικής επιφάνειας των δειγμάτων. Μάλιστα, στα φάσματα Raman δεν διαγραφόταν καμία κορυφή, ούτε καν οι χαρακτηριστικές κορυφές του γυαλιού.

Αντιθέτως, η μελέτη των διαβρωμένων επιφανειών από τα αγγεία ήταν επιτυχής. Για την ανάλυση επιλέχθηκαν επιφάνειες των δειγμάτων που αν και δεν είχαν καθαριστεί, δεν παρουσίαζαν πολύ έντονο ιριδισμό. Τα αντίστοιχα φάσματα Raman ήταν της μορφής που απεικονίζεται στην Εικόνα 3-17. Συγκριτικά με φάσματα

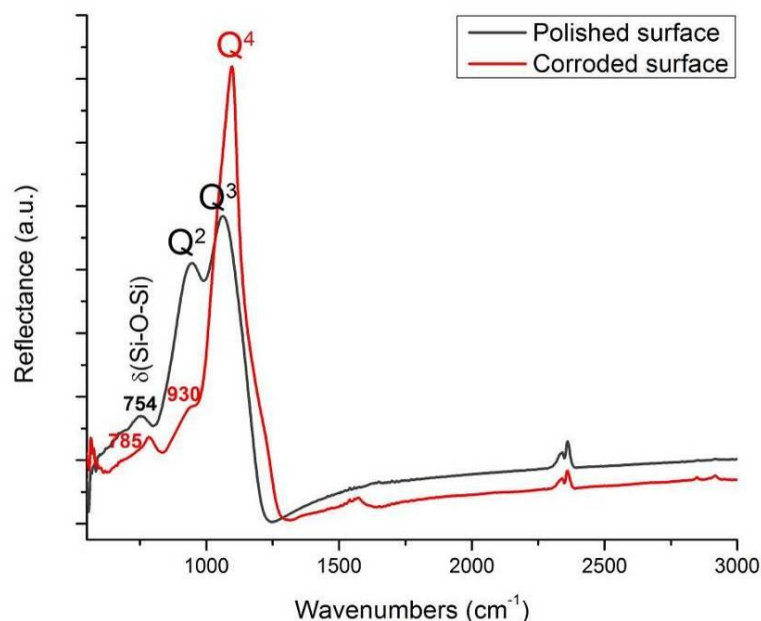
καθαρισμένων επιφανειών (γκρι γραμμή), στις διαβρωμένες επιφάνειες (κόκκινη γραμμή) παρατηρείται μετατόπιση της κορυφής  $Q^3$  προς χαμηλότερες συχνότητες ( $1086\text{ cm}^{-1}$ ), αύξηση του αποπολυμερισμού με την εμφάνιση ισχυρότερων  $Q^1$  και  $Q^2$  κορυφών, καθώς και παρουσία OH λόγω υδρόλυσης ( $3525\text{ cm}^{-1}$ ). Οι μεταβολές αυτές είναι συνηθισμένες σε διαβρωμένο γυαλί. Επίσης, και η εμφάνιση της κορυφής στα  $\sim 480\text{ cm}^{-1}$  αναφέρεται στη βιβλιογραφία ως επακόλουθο της διάβρωσης του γυαλιού (Möncke et al. 2013, 5).



Εικόνα 3-17. Χαρακτηριστικό φάσμα Raman διαβρωμένης επιφάνειας από μπλε αγγείο της συλλογής της Θήβας (κόκκινη γραμμή). Η γκρι γραμμή αντιστοιχεί σε τυπικό φάσμα καθαρισμένης επιφάνειας.

Τα αντίστοιχα φάσματα IR των ίδιων δειγμάτων παρουσιάζουν αντιθετική συμπεριφορά. Στην Εικόνα 3-18 απεικονίζονται τα φάσματα από διαφορετικά σημεία του ίδιου δείγματος, εκ των οποίων το ένα λήφθηκε από καθαρισμένη επιφάνεια (γκρι γραμμή) και ένα από μη καθαρισμένη επιφάνεια (κόκκινη γραμμή).

Παρατηρούμε ότι η (Si-O-Si) και η  $Q^3$  κορυφή είναι μετατοπισμένες προς υψηλότερες συχνότητες, ενώ δεν εμφανίζεται καθόλου η κορυφή  $Q^2$ . Επίσης, εμφανίζεται μια καινούρια κορυφή στα  $\sim 930\text{ cm}^{-1}$ , η οποία πιθανώς οφείλεται στις δονήσεις τάσεις των Si-O δεσμών στις μονάδες  $\equiv\text{Si-OH}$ . Οι μεταβολές αυτές, όπως και η εμφανής κορυφή των μονάδων  $Q^4$ , υποδηλώνουν μεγαλύτερο πολυμερισμό του γυαλιού και αυξημένη παρουσία νερού, στοιχεία που δείχνουν ακραία διάβρωση του δείγματος.



Εικόνα 3-18. Χαρακτηριστικό φάσμα IR διαβρωμένης επιφάνειας από μπλε αγγείο της συλλογής της Θήβας (κόκκινη γραμμή). Η γκρι γραμμή αντιστοιχεί σε τυπικό φάσμα καθαρισμένης επιφάνειας.

Η συνολική εικόνα που προκύπτει βάσει αυτών των μετρήσεων σχετικά με τη διάβρωση των δειγμάτων είναι πολύπλοκη. Τα φάσματα Raman και IR φαίνεται να υποδεικνύουν την ύπαρξη δύο διαφορετικών μηχανισμών διάβρωσης του γυαλιού. Η πρώτη δείχνει αύξηση του αποπολυμερισμού, ενώ η δεύτερη υποδεικνύει ισχυρό πολυμερισμό του γυαλιού, ο οποίος μπορεί να προκύψει μετά από ακραία διάβρωση.

Πειράματα τεχνητής απώλειας αλκαλίων σε γυαλιά αλκαλίου-πυριτίου έχουν δείξει ότι ο αρχικός αποπολυμερισμός του γυαλιού μπορεί να ακολουθηθεί από τη δημιουργία ενός στρώματος gel σε εκτενέστερα διαστήματα διάβρωσης. Αυτό το στρώμα gel μετατρέπεται στη συνέχεια σε πυριτικό πλέγμα (Mac Donald et al. 2000, 74; Lynch et al. 2007, 2668). Λαμβάνοντας υπόψιν το γεγονός ότι η ακτίνα λέιζερ (Raman) διεισδύει σε μεγαλύτερο βάθος στο σώμα του γυαλιού σε σχέση με την ακτίνα IR, τα φαινόμενα διάβρωσης που φαίνονται στα φάσματα και περιγράφηκαν προηγουμένως μπορούν να εξηγηθούν από τη δημιουργία δύο διαδοχικών στρωμάτων διάβρωσης: (1) ένα εξωτερικό λεπτό στρώμα, το οποίο χαρακτηρίζεται από έντονο πολυμερισμό και διακρίνεται στα φάσματα IR (λόγω του μικρού βάθους διείσδυσης της ακτινοβολίας υπέρυθρου), και (2) ένα δεύτερο στρώμα, το οποίο μεσολαβεί μεταξύ του εξωτερικού πολυμερισμένου στρώματος και του καθαρού γυαλιού, το οποίο χαρακτηρίζεται από έντονο αποπολυμερισμό και διακρίνεται στα φάσματα Raman.

Σε μεγαλύτερο βάθος από την εξωτερική επιφάνεια η δομή και η σύσταση του γυαλιού δεν έχει επηρεαστεί από τη διάβρωση. Αντίστοιχη συμπεριφορά έχει παρατηρηθεί στο παρελθόν και σε άλλα αρχαιολογικά γυάλινα δείγματα, όπως για παράδειγμα από τους Möncke et al. (2013, 7), οι οποίοι μελέτησαν μια συλλογή Μυκηναϊκών γυάλινων αντικειμένων με έντονη διάβρωση.

### **3.8 Συμπεράσματα**

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάστηκε η φασματοσκοπική μελέτη δύο συλλογών γυάλινων αγγείων και χανδρών από τη Θήβα, οι οποίες χρονολογούνται μεταξύ της Αρχαϊκής και της Ελληνιστικής εποχής. Τα δείγματα είχαν μελετηθεί προγενέστερα με αναλυτικές τεχνικές με σκοπό τον προσδιορισμό της χημικής σύστασης. Η φασματοσκοπική μελέτη εστίασε στην περαιτέρω διερεύνηση των χρησιμοποιούμενων πρώτων υλών και κυρίως στη διερεύνηση των φαινομένων διάβρωσης και των επιπτώσεων στη δομή του γυαλιού.

Η παρούσα μελέτη επισημαίνει την αξία της εφαρμογής των φασματοσκοπικών τεχνικών στην έρευνα του αρχαιολογικού και ιστορικού γυαλιού. Η συνδυαστική χρήση των τεχνικών Raman και IR με τις παραδοσιακές αναλυτικές τεχνικές XRF και SEM/EDS μπορούν να οδηγήσουν στην πιο αποτελεσματική και πληρέστερη διερεύνηση σημαντικών παραμέτρων, όπως είναι η ταυτοποίηση των πρώτων υλών, ο χαρακτηρισμός του πυριτικού πλέγματος και οι μηχανισμοί διάβρωσης των εξωτερικών επιφανειών.

Η ανάλυση Raman καθαρισμένων επιφανειών για όλα τα δείγματα της συλλογής οδήγησε στο συμπέρασμα ότι τα δείγματα ίδιου χρώματος παρουσιάζουν σε κάθε περίπτωση συνολικά πανομοιότυπο φάσμα. Οι ομοιότητες των φασμάτων αποδεικνύουν την ύπαρξη μιας κοινής παράδοσης υαλοποιίας και υαλουργίας καθ' όλη τη διάρκεια των έξι υπό μελέτη αιώνων. Παράλληλα, αποδείχτηκε η δυνατότητα διάκρισης μεταξύ πολύ παραπλήσιων χημικών συστάσεων του γυαλιού βάσει των φασμάτων Raman. Συνεπώς, η τεχνική αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί επιτυχώς για τη γρήγορη και μη-καταστροφική ομαδοποίηση μεγάλων συλλογών γυαλιού.

Η ανάλυση εγκλεισμάτων οδήγησε στην επιβεβαίωση της χρήσης ορισμένων χρωματιστών, για τα οποία προϋπήρχε η πληροφορία από τη χημική ανάλυση των δειγμάτων. Παράλληλα, όμως, η φασματοσκοπική έρευνα βοήθησε στην αναγνώριση επιπλέον εγκλεισμάτων, η παρουσία των οποίων σε ορισμένες περιπτώσεις δεν ήταν



επιβεβαιωμένη ή και αναμενόμενη. Σε ορισμένα δείγματα, χάνδρες αλλά και αγγεία, ανιχνεύθηκαν εγκλείσματα ασβεστίτη, παρ' όλο που γενικά ο ασβεστίτης θεωρείται ότι διαλύεται πλήρως στο σώμα του γυαλιού. Επιπροσθέτως, στο σώμα των αγγείων ανιχνεύθηκαν αδιάλυτα σωματίδια χαλαζία, τα οποία πιθανώς οφείλονται σε μεταφορά πυριτικών κόκκων από τον πυρήνα-μήτρα μέσα στο γυάλινο τήγμα κατά τη δευτερογενή διαμόρφωση των αγγείων με την τεχνική του πυρήνα.

Στις κίτρινες λωρίδες διακόσμησης ανιχνεύτηκαν κατά κύριο λόγο εγκλείσματα αντιμονικού μολύβδου (Κίτρινο της Νάπολης). Αντιμονικό ασβέστιο, στη μορφή  $\text{CaSb}_2\text{O}_6$ , ανιχνεύθηκε σε χάνδρες λευκού και μπλε-πράσινου χρώματος, αλλά και στις λευκές διακοσμητικές ταινίες των αγγείων. Το γεγονός ότι η ένωση είναι πλήρως διαλυμένη στις χάνδρες, ενώ στις ταινίες διακρίνονται αδιάλυτα σωματίδια, οφείλεται στις διαφορετικές θερμοκρασίες τήξης που χρησιμοποιήθηκαν σε κάθε περίπτωση. Επίσης, έχει ενδιαφέρον ότι στις χάνδρες με οφθαλμωτή διακόσμηση ανιχνεύτηκε αντιμονικό ασβέστιο στην κρυσταλλική μορφή  $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ , δηλώνοντας ενδεχομένως διαφοροποιήσεις στην τεχνική αδιαφανοποίησης για την παρασκευή του λευκού γυαλιού που προοριζόταν για ακόσμητες και διακοσμημένες χάνδρες.

Η μελέτη διάβρωσης των εξωτερικών επιφανειών από περιοχές του μπλε σώματος των αγγείων υπέδειξε ένα σύνθετο μοντέλο διάβρωσης, με τη δημιουργία δύο διαδοχικών στρωμάτων: (1) ένα εξωτερικό λεπτό στρώμα, το οποίο χαρακτηρίζεται από έντονο πολυμερισμό και διακρίνεται στα φάσματα IR, και (2) ένα δεύτερο στρώμα, το οποίο μεσολαβεί μεταξύ του εξωτερικού πολυμερισμένου στρώματος και του καθαρού γυαλιού, το οποίο χαρακτηρίζεται από έντονο αποπολυμερισμό και διακρίνεται στα φάσματα Raman.

Συνολικά, δεδομένων των σημαντικών προτερημάτων που παρουσιάζουν οι φασματοσκοπικές τεχνικές, επιβεβαιώθηκε η χρήση κοινού πρωτοκόλλου για τις υπόλοιπες συλλογές της ΔΔ, όπως αυτό περιγράφηκε στην Παράγραφο 2.5.1. Παράλληλα, όμως, κατά την παρούσα μελέτη επισημάνθηκαν και ορισμένα σημαντικά μειονεκτήματα των φασματοσκοπικών τεχνικών: (1) αδυναμία λήψης φάσματος σε ορισμένες περιπτώσεις λόγω των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών της σύστασης του γυαλιού ή της παρουσίας έντονου ιριδισμού στην εξωτερική επιφάνεια, (2) ανάγκη για αναγνώριση κάθε φάσματος ξεχωριστά, κατόπιν σύγκρισης με τα δημοσιευμένα φάσματα από βάσεις δεδομένων, και (3) ελλιπείς βάσεις δεδομένων για ανόργανες ενώσεις με αρχαιολογικό ενδιαφέρον.

## 4 Συλλογή γυαλιού από την Πάτρα (2<sup>ος</sup>-3<sup>ος</sup> αι. μ.Χ.)

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζεται η ανάλυση μίας συλλογής ρωμαϊκού γυαλιού από την Πάτρα (Palamara et al. 2016a). Η συλλογή αποκαλύφθηκε στο εξωτερικό τοίχωμα ενός ταφικού συμπλέγματος κατά τη διάρκεια πρόσφατης σωστικής ανασκαφής και χρονολογείται στον 2<sup>ο</sup> με αρχές του 3<sup>ου</sup> αι. μ.Χ. Η συλλογή παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον για τους εξής κυρίως λόγους:

- Ορισμένα από τα αγγεία παρουσιάζουν σπάνια ή και μοναδικά τυπολογικά χαρακτηριστικά για τη ρωμαϊκή υαλουργική παραγωγή στον ευρύτερο χώρο της Μεσογείου.
- Μέχρι στιγμής έχει δημοσιευτεί περιορισμένος αριθμός μελετών που εξετάζουν συλλογές ρωμαϊκού γυαλιού από την Ελλάδα, είτε από αρχαιολογικής είτε από αρχαιομετρικής σκοπιάς. Ενδεικτικά αναφέρεται η αρχαιομετρική ανάλυση ρωμαϊκού γυαλιού από την Πάτρα (Liritzis 1997) και από την Αμοργό (Ανδρεοπούλου-Μάγκου και Τριανταφυλλίδης 2002) και η αρχαιολογική μελέτη ρωμαϊκού γυαλιού από την Πάτρα (Παπαγεωργίου 2014; Κολώνας 2002) και τη Θεσσαλονίκη (Αντωνάρας 2009). Συγκεκριμένα για την Πάτρα, η σημαντική γεωγραφική θέση και ο ιδιαίτερος ρόλος της κατά τη Ρωμαϊκή περίοδο, καθώς και οι ενδείξεις ύπαρξης εργαστηρίων υαλουργίας, καθιστούν απαραίτητη τη συστηματική μελέτη των γυάλινων ευρημάτων της περιοχής.

Για την ανάλυση της συλλογής πραγματοποιήθηκαν τόσο μη-καταστροφικές επιτόπιες αναλύσεις σε ακέραια αντικείμενα, όσο και εργαστηριακές αναλύσεις σε ληφθέντα μικροδείγματα. Στόχος της ανάλυσης ήταν να εξεταστεί ολόκληρος ο κύκλος ζωής των αντικειμένων, το ονομαζόμενο *chaîne opératoire*. Πιο συγκεκριμένα, εξετάστηκαν παράμετροι που σχετίζονται με την επιλογή των πρώτων υλών, την παραγωγή των αντικειμένων, τη χρήση τους και τέλος την απόρριψη και συνακόλουθη διάβρωση.

### 4.1 Ρωμαϊκό γυαλί

Με τον όρο «ρωμαϊκό γυαλί» αναφερόμαστε γενικά στο γυαλί που παράχθηκε από τον 1<sup>ο</sup> έως τον 4<sup>ο</sup> αι. μ.Χ., ακόμα και αν ο τόπος παραγωγής του ήταν έξω από τα όρια της Ρωμαϊκής Αυτοκρατορίας (Stern 1999, 476). Την περίοδο αυτή, η παραγωγή

γυαλιού έφτασε σε πρωτόγνωρα επίπεδα ακμής, τόσο από άποψης αισθητικής των τελικών αντικειμένων όσο και τεχνολογικών νεωτερισμών. Συνεχίστηκε η χρήση των ίδιων βασικών πρώτων υλών όπως και κατά την Ελληνιστική περίοδο, συνεπώς το ρωμαϊκό γυαλί ανήκει στον γενικότερο τύπο σόδας-ασβεστίου-πυριτίου. Παρ' όλα αυτά, η εφεύρεση της τεχνικής της εμφύσησης επέτρεψε για πρώτη φορά στην ιστορία τη μαζική παραγωγή γυάλινων αντικειμένων υψηλής ποιότητας. Παράλληλα, χρησιμοποιήθηκαν νέες μορφές διακόσμησης, όπως η τεχνική καμέο και τα διάτρητα αγγεία, με αποτέλεσμα την παραγωγή γυάλινων αντικειμένων εξαιρετικά υψηλής αισθητικής. Τέλος, επινοήθηκαν τεχνικές για την παραγωγή διαυγούς γυαλιού.

Ως πρώτη ύλη, το γυαλί στη Ρωμαϊκή Αυτοκρατορία χρησιμοποιήθηκε για τη μαζική παραγωγή απλών επιτραπέζιων σκευών, αλλά και ως πολυτελής διακόσμηση τόσο από ιδιώτες όσο και σε δημόσια κτίρια. Η αναπτυσσόμενη μεσαία τάξη τοποθετούσε εντυπωσιακά γυάλινα αγγεία στις εισόδους των οικιών και χρησιμοποιούσε πολυτελή γυάλινα επιτραπέζια σύνολα προς εντυπωσιασμό των επισκεπτών (Henderson 2013, 234). Η σημασία του γυαλιού στην περίοδο της Ρωμαϊκής Αυτοκρατορίας φαίνεται και από τα γραπτά κείμενα αρχαίων συγγραφέων, όπως ο Πετρόνιος, αυλικός του Νέρωνα, ο οποίος αναφέρει: «Κι αν [τα γυαλικά] δε σπάγανε, θα τα προτίμαγα κι από το χρυσάφι» (Σατυρικόν 50, 91).

#### 4.1.1 Πρώτες ύλες

Το ρωμαϊκό γυαλί ανήκει στον γενικότερο τύπο γυαλιού σόδας-ασβεστίου-πυριτίου. Οι κύριες πρώτες ύλες αυτού του τύπου είναι οι ακόλουθες: (1) άμμος, η οποία αποτελούσε την πηγή του οξειδίου του πυριτίου, (2) ορυκτό νάτρο (ή/και τρόνα), το οποίο χρησιμοποιήθηκε ως η κύρια πηγή αλκαλίων κατά την υπό μελέτη περίοδο, και (3) ασβέστιο, το οποίο εισαγόταν στο μείγμα είτε ακούσια (θραύσματα κοχυλιών που περιέχονται στην άμμο), είτε εκούσια (με την προσθήκη ασβεστολιθικών πετρωμάτων).

Η εύρεση πηγής άμμου κατάλληλης για την υαλοποιία είναι σχετικά δύσκολη. Σύμφωνα με τον Στράβωνα οι πλέον κατάλληλες περιοχές για συλλογή άμμου είναι: (1) οι ακτές της Ανατολικής Μεσογείου, και συγκεκριμένα μεταξύ των πόλεων Άκη και Τύρος, κοντά στη Σιδώνα, και (2) σε περιοχές της Αιγύπτου (Γεωγραφικά XVI, II.25, 99). Η χρήση της δεύτερης πηγής φαίνεται ότι είχε περιοριστεί μέχρι το 70 μ.Χ. Επίσης, ο Πλίνιος δηλώνει ρητά ότι στην εποχή του, δηλαδή περίπου το 70 μ.Χ., υπήρχαν πολλές κατάλληλες πηγές άμμου για την υαλοποιία, αναφέροντας εκτός από την

περιοχή κοντά στο ποτάμι Belus, περιοχές στην Ιταλία (και συγκεκριμένα στον ποταμό Βολτούρνο), καθώς και στις γαλλικές και ισπανικές επαρχίες (Φυσική Ιστορία XXXVI, LXV, 140 και LXVI, 153).

Τα τελευταία χρόνια έχουν πραγματοποιηθεί αρκετές προσπάθειες για την εύρεση κατάλληλων πηγών άμμου σε περιοχές εκτός της ανατολικής Μεσογείου, κυρίως στη δυτική Μεσόγειο και την κεντρική Ευρώπη. Αποκορύφωμα των προσπαθειών αυτών αποτέλεσε το πρόγραμμα ARCHGLASS την περίοδο 2009-2014, τα αποτελέσματα του οποίου οδήγησαν στον προσδιορισμό των 6 πιο πιθανών πηγών άμμου από περιοχές της Ιταλίας, της Ισπανίας και της Γαλλίας βάσει πλήθους παραμέτρων (χημικές παράμετροι που επηρεάζουν τη συμπεριφορά κατά την υαλοποιία, χημική και ισοτοπική σύσταση του παραγόμενου γυαλιού κ.ά.) (Degryse 2014). Αν και μέχρι στιγμής δεν έχει αποδειχθεί η χρήση άμμου από τη δυτική ή/και την κεντρική Ευρώπη, αξίζει να σημειωθεί πως η ισοτοπική ανάλυση γυάλινων αγγείων από διάφορες περιοχές της Ρωμαϊκής Αυτοκρατορίας, χρονολογημένα μεταξύ 1<sup>ου</sup> και 3<sup>ου</sup> αι. μ.Χ., υπέδειξε ότι η σύσταση ορισμένων από αυτά φαίνεται να είναι πιο συμβατή με πρώτες ύλες της Δυτικής Μεσογείου (Degryse and Schneider 2008, 1999).

Η μετάβαση στη χρήση ορυκτού νάτρου ως κύριας πηγής αλκαλίων, αντικαθιστώντας τη χρήση τέφρας φυτών, πραγματοποιήθηκε περίπου στο 800 π.Χ.. Η χρήση νάτρου οδήγησε στην παραγωγή «καθαρού» γυαλιού τύπου σόδας-ασβεστίου-πυριτίου με χαμηλές συγκεντρώσεις σε κάλιο και μαγνήσιο (χαμηλότερες από 1,5% κ.β.) και λιγότερες προσμείξεις μετάλλων. Η μόνη αποδεδειγμένη πηγή ορυκτών νάτρου και τρόνας κατά την αρχαιότητα ήταν η περιοχή Wadi el Natrun (Κοιλιάδα Νάτρου) στα όρια της Δυτικής Ερήμου στην Αίγυπτο, περίπου 100 χιλιόμετρα βορειοδυτικά του Καΐρου. Η ύπαρξη και χρήση και άλλων κατάλληλων πηγών υποστηρίζεται από τις πηγές της εποχής, παρά την έλλειψη άλλων αρχαιολογικών ενδείξεων. Στο βιβλίο XXXI της Φυσικής Ιστορίας ο Πλίνιος ο Πρεσβύτερος αναφέρει μια ιδιαίτερα καθαρή πηγή ορυκτού νάτρου, το οποίο αποκαλεί Χαλαστραϊόν Νίτρον, «Nitrum Calestricum», στην περιοχή της Μακεδονίας (αναφορά από τον Henderson (2013, 52)). Η ακριβής τοποθεσία της αρχαίας πόλης Χαλάστρα δεν είναι γνωστή, όμως οι Ignatiadou et al. (2005) θεωρούν ότι η αναφερόμενη λίμνη μπορεί να ταυτίζεται με την εβαποριτική λίμνη Πικρολίμνη στη Μακεδονία. Τα υπό εξέταση άλατα τρόνας, μπουρκείτη και αλίτη έδειξαν ότι υδροχημικά η Λίμνη Πικρολίμνη είναι δυνατόν να είναι η πηγή του Χαλαστραϊού Νίτρου της αρχαιότητας (Dotsika et al. 2009, 142). Όμως, οι ισοτοπικές αναλύσεις βορίου (B) σε δείγματα από την Πικρολίμνη δεν

κατέληξαν σε συμφωνία με τις αντίστοιχες τιμές των αρχαιολογικών γυαλιών. Συνεπώς, εφόσον οι συγκεντρώσεις των αλάτων της λίμνης δεν έχουν μεταβληθεί με το πέρασμα των χρόνων, η χρήση εβαποριτικών αποθέσεων από την Πικρολίμνη πρέπει μάλλον να απορριφθεί (Degryse 2014, 94).

Παρ' όλο που δεν μπορεί να αποκλειστεί η ύπαρξη και άλλων περιοχών με αξιοποιήσιμες κατά την αρχαιότητα εβαποριτικές αποθέσεις, φαίνεται ότι το ορυκτό νάτρο (ή τρόνα) που χρειαζόταν για τη μαζική ρωμαϊκή παραγωγή γυαλιού προερχόταν αποκλειστικά από μία (ή έστω πολύ λίγες στον αριθμό) περιοχές και στη συνέχεια εξαγόταν στα κέντρα πρωτογενούς παραγωγής γυαλιού. Αρχαιολογικές ενδείξεις για την ευρεία μεταφορά νάτρου μέσα στη Ρωμαϊκή Αυτοκρατορία δεν έχουν βρεθεί, περιπλέκοντας περαιτέρω τη συζήτηση.

Εν αντιθέσει με το έντονα χρωματισμένο γυαλί προηγούμενων περιόδων, κατά τη Ρωμαϊκή εποχή το παραγόμενο γυαλί ήταν συνήθως άχρωμο ή φυσικά χρωματισμένο (με μπλε/πράσινη χροιά). Μάλιστα, ο Πλίνιος (Φυσική Ιστορία XXXVI, LXVII, 157) αναφέρει ότι το πιο πολύτιμο γυαλί είναι άχρωμο και διαυγές, προσομοιάζοντας κατά το δυνατό την ορεία κρύσταλλο. Λεπτομερής περιγραφή των πιθανών μεθόδων αποχρωματισμού του ρωμαϊκού γυαλιού θα δοθεί στην Παράγραφο 4.5.5. Τυπικό παράδειγμα της σύστασης άχρωμου ρωμαϊκού γυαλιού παρουσιάζεται στον Πίνακα 4-1 (βάσει δεδομένων από τους Moretti and Hreglich 2013, 33).

**Πίνακας 4-1. Τυπικές τιμές συγκέντρωσης (% κ.β.) άχρωμου ρωμαϊκού γυαλιού (1<sup>ος</sup>-4<sup>ος</sup> αι. μ.Χ.) (Moretti and Hreglich 2013, Πίνακας 1.2.1, σελίδα 33).**

	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cl	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Μέση	16,52	0,51	2,69	68,17	0,13	1,14	0,78	8,07	0,05	0,60	1,03	0,42
Ελάχιστη	14,5	0,41	2,38	65,8	0,09	0,69	0,49	7,33	0,05	0,32	0,29	0,01
Μέγιστη	19,5	0,6	3,20	71,5	0,16	1,44	1,10	9,37	0,06	1,01	1,55	3,33

Παραδείγματα έντονα χρωματισμένου ρωμαϊκού γυαλιού περιλαμβάνουν κυρίως γυαλί πράσινου, μπλε και σπανιότερα κόκκινου και κίτρινου χρώματος. Είναι πιθανό ο χρωματισμός του γυαλιού να γινόταν σε δεύτερη φάση, από τα εργαστήρια της υαλουργίας, και όχι κατά την αρχική παραγωγή της αργής υάλου (Henderson 2013, 232). Οι κυριότεροι χρωματιστές που χρησιμοποιούνταν αυτή την εποχή είναι: (1) κοβάλτιο για το έντονο μπλε χρώμα, (2) χαλκός για πράσινο ή κόκκινο χρώμα, (3) οξειδία του μαγγάνιο για ιώδες χρώμα, και (4) οξειδία του σιδήρου για ανοιχτό πράσινο και κίτρινο χρώμα (Gedzevičiūtė et al. 2009, 20).

### **4.1.2 Τεχνολογία παραγωγής**

Κατά τη διάρκεια της Ρωμαϊκής εποχής συνεχίστηκε η χρήση όλων των παλαιότερων τεχνικών μορφοποίησης γυάλινων αντικειμένων, όπως η τεχνική του πυρήνα, η χύτευση, η κάμψη και η εμπίεση. Παράλληλα, κατά τον 1<sup>ο</sup> αι. π.Χ. εφευρέθηκε στην περιοχή της Συρίας-Παλαιστίνης μία νέα τεχνική, η εμφύσηση, η οποία άλλαξε ριζικά την παραγωγή και χρήση του γυαλιού.

Η τεχνική της εμφύσησης ορίζεται ως η τεχνική μορφοποίησης ενός αντικειμένου μέσω της διοχέτευσης αέρα σε μάζα θερμού γυαλιού, με τη χρήση της υαλουργικής κάννης, δηλαδή μίας μακριάς και εσωτερικά κενής μεταλλικής ράβδου (Ιγνατιάδου και Αντωνάρας 2008, 43). Η αρχική εφεύρεση πραγματοποιήθηκε από τεχνίτες στις ακτές της Λεβαντίνης Θάλασσας, περιοχή με πολύ μεγάλη παράδοση στην υαλουργία. Η τελειοποίηση όμως της τεχνικής, η οποία χρειάστηκε περίπου έναν αιώνα, πραγματοποιήθηκε στην Ιταλία μετά από διαδοχικούς πειραματισμούς. Η εισαγωγή σημαντικών επιμέρους καινοτομιών, όπως η χρήση μεταλλικής αντί της αρχικής κεραμικής κάννης, διευκόλυνε και βελτίωσε την τεχνική (Stern 1999, 443). Η μέθοδος της ελεύθερης εμφύσησης συνδυάστηκε με τη χρήση μήτρας, τεχνική που αποκαλείται «εμφύσηση σε μήτρα». Η νέα τεχνική άρχισε να διαδίδεται σε όλη τη Ρωμαϊκή Αυτοκρατορία στα μέσα του 1<sup>ου</sup> αι. μ.Χ. και ουσιαστικά επικράτησε όλων των υπόλοιπων τεχνικών.

Η εφεύρεση της εμφύσησης άλλαξε ριζικά τα δεδομένα της υαλουργικής παραγωγής. Η κατασκευή γυάλινων αγγείων έγινε πλέον πολύ πιο εύκολη και γρήγορη, ενώ η απαιτούμενη ποσότητα πρώτης ύλης μειώθηκε (Stern 1999, 442). Το αποτέλεσμα ήταν η ραγδαία πτώση της τιμής των γυάλινων αντικειμένων, η οποία επέτρεψε τη μεγαλύτερη διασπορά της χρήσης τους σε όλα τα κοινωνικά στρώματα. Παράλληλα, παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση της γεωγραφικής διασποράς στη χρήση του γυαλιού, καλύπτοντας ακόμα και τις πιο απομακρυσμένες περιοχές της Ρωμαϊκής Αυτοκρατορίας, αλλά και πέρα από αυτήν (Henderson 2013, 204).

### **4.1.3 Κέντρα παραγωγής και δίκτυα διανομής**

Την περίοδο αυτή εξακολουθεί να υπάρχει διάκριση μεταξύ των κέντρων υαλοποιίας και υαλουργίας, συνεπώς η παραγωγή των γυάλινων αντικειμένων ολοκληρωνόταν σε δύο διακριτές φάσεις, από διαφορετικούς εξειδικευμένους τεχνίτες (Nenna 2015, 1). Οι διαθέσιμες αρχαιολογικές πληροφορίες για την ύπαρξη και οργάνωση των εργαστηρίων υαλοποιίας από τον 1<sup>ο</sup> μέχρι και τον 4<sup>ο</sup> αι. μ.Χ. είναι πολύ

περιορισμένες. Μέχρι στιγμής έχουν ανασκαφεί εργαστήρια στην Αίγυπτο, και πιο συγκεκριμένα στις περιοχές του Wadi Natrun (Nenna 2015, 6) και στις ακτές της Μαρεώτιδος λίμνης (Nenna et al. 2000, 102). Η περίοδος χρήσης των εργαστηρίων αυτών έχει προσδιοριστεί βάσει χρονολόγησης των υπόλοιπων αρχαιολογικών ευρημάτων στον 1<sup>ο</sup>-2<sup>ο</sup> αι. μ.Χ. και μεταξύ της Αυτοκρατορικής περιόδου και του 8<sup>ου</sup> αι. μ.Χ., αντίστοιχα. Επίσης, έχουν ανακαλυφθεί εργαστήρια ιδιαίτερα μεγάλης παραγωγής στο Ισραήλ, τα οποία όμως χρονολογούνται σε μεταγενέστερους αιώνες. Τα πιο σημαντικά εργαστήρια έχουν βρεθεί στην περιοχή του Beth She'arim του 9<sup>ου</sup> αι. μ.Χ. (Brill and Wosinski 1965, 1; Freestone and Gorin-Rosen 1999, 105), στο Bet Eli'ezer του 7<sup>ου</sup>-8<sup>ου</sup> αι. μ.Χ. (Gorin-Rosen 2000, 52), και στο Apollonia-Arsuf του 6<sup>ου</sup>-7<sup>ου</sup> αι. μ.Χ. (Tal et al. 2004, 56).

Τέλος, πιθανά εργαστήρια υαλοποιίας με μικρή παραγωγή ενδεχομένως να υπήρχαν στο York της Μεγάλης Βρετανίας κατά τα τέλη του 2<sup>ου</sup> με αρχές του 3<sup>ου</sup> αι. μ.Χ. (Jackson et al. 1998, 60), στο Hambach της Γερμανίας κατά τον 4<sup>ο</sup> αι. μ.Χ. (Follmann-Schulz 2015, 23), καθώς και σε ένα ρωμαϊκό στρατόπεδο του 2<sup>ου</sup> αι. μ.Χ. στη Βόννη (Wedepohl et al. 2011, 93).

Η μεγάλη παρατηρούμενη ομοιογένεια στη χημική σύσταση των ρωμαϊκών γυαλιών είχε αρχικά αποδοθεί στην ύπαρξη πολύ περιορισμένου αριθμού κέντρων υαλοποιίας στη Συροπαλαιστίνη, τα οποία προμήθευαν αργή ύαλο σε εργαστήρια υαλουργίας σε όλη τη Ρωμαϊκή Αυτοκρατορία (Freestone 2005, 196). Η αργή ύαλος που παραγόταν στα μεγάλα εργαστήρια της Αιγύπτου (περιοχή Wadi Natrun) δεν ταυτίζεται χημικά με γυαλί από άλλες περιοχές της Ρωμαϊκής Αυτοκρατορίας και θεωρείται ότι κάλυπτε σχεδόν αποκλειστικά την τοπική αιγυπτιακή αγορά (Nenna 2015, 19). Αυτό το μοντέλο παραγωγής είναι αποδεδειγμένο ότι είχε επικρατήσει μεταξύ 4<sup>ου</sup> και 8<sup>ου</sup> αι. μ.Χ., περίοδο κατά την οποία τα προαναφερθέντα εργαστήρια στην Αίγυπτο και τις ακτές της Λεβαντίνης Θάλασσας ήταν οι αποκλειστικοί πάροχοι γυαλιού σε υαλουργικά εργαστήρια όλης της Ευρώπης. Η μεγάλη ομοιότητα του ρωμαϊκού φυσικά χρωματισμένου γυαλιού με τον μεταγενέστερο επικρατούντα τύπο γυαλιού έχει χρησιμοποιηθεί ως έμμεση απόδειξη ότι το ίδιο μοντέλο παραγωγής επικρατούσε και κατά τη Ρωμαϊκή περίοδο (Degryse 2014, 20).

Πιο πρόσφατα αναπτύχθηκε μια διαφορετική θεωρία, σύμφωνα με την οποία η κοινή σύσταση του ρωμαϊκού γυαλιού οφείλεται στη χρήση της ίδιας συνταγής από πλήθος μικρών εργαστηρίων σε διάφορες περιοχές, τα οποία εκμεταλλεύονταν σε κάθε περίπτωση ντόπιες πρώτες ύλες με αντίστοιχη χημική σύσταση και συμπεριφορά. Το

πιο σημαντικό επιχείρημα προς υποστήριξη αυτής της θεωρίας είναι το γεγονός ότι ακόμα δεν έχουν ανακαλυφθεί μεγάλοι φούρνοι υαλοποιίας με αποδεδειγμένη λειτουργία κατά τους πρώτους τέσσερις αιώνες μ.Χ., αντίστοιχοι με τους μεταγενέστερους φούρνους του Ισραήλ. Ο Henderson (2013) υποστηρίζει την υπόθεση αυτή, θεωρώντας σχεδόν σίγουρη την ύπαρξη εργαστηρίων στις Συροπαλαιστινιακές ακτές, στην Αίγυπτο και στην Ιταλία κατά την πρώιμη Ρωμαϊκή εποχή. Παράλληλα, δεν αποκλείει και την ύπαρξη και άλλων μικρών πρωτογενών εργαστηρίων βορειοδυτικά των Άλπεων. Η υπόθεση αυτή υποστηρίζεται και από κείμενα αρχαίων συγγραφέων. Παραδείγματος χάριν, ο Στράβων στα Γεωγραφικά (XVI, II.25, 101) αναφέρει ότι στην εποχή του, τέλος 1<sup>ου</sup> αι. π.Χ. με αρχές 1<sup>ου</sup> αι. μ.Χ., υπάρχουν τρεις κύριες περιοχές παραγωγής γυαλιού: η Συροπαλαιστίνη, η Αίγυπτος και η Ιταλία.

Μέχρι στιγμής, δεν έχουν βρεθεί αρχαιολογικά ευρήματα που να επιβεβαιώνουν καμία από τις δύο θεωρίες. Όμως, αρκετές από τις πρόσφατες αρχαιομετρικές μελέτες, βάσει ισότοπων ή ιχνοστοιχείων, από μεγάλες συλλογές γυαλιού κατά μήκος της Ρωμαϊκής Αυτοκρατορίας φαίνεται να συνηγορούν με τη θεωρία των πολλαπλών εργαστηρίων μικρής παραγωγής. Παραδείγματος χάριν, οι Baxter et al. (2005, 55) απέδειξαν την ύπαρξη σημαντικών διαφοροποιήσεων στη σύσταση τυπολογικά παρόμοιων άχρωμων σκευών από τη Βρετανία, χρονολογημένα στους πρώτους δύο αιώνες μ.Χ., υποδεικνύοντας την παράλληλη λειτουργία πολλαπλών εργαστηρίων, τα οποία χρησιμοποιούσαν διαφορετικές πρώτες ύλες. Επίσης, η ισοτοπική έρευνα των Degryse και Schneider (2008, 1999), η οποία συζητήθηκε και σε προηγούμενη παράγραφο, υποστηρίζει ότι η σύσταση πλήθους ρωμαϊκών αγγείων δεν ταυτίζεται με την αναμενόμενη σύσταση γυαλιού από την Ανατολική Μεσόγειο. Μια αναλυτική σύνοψη των μέχρι σήμερα δεδομένων σχετικά με την πιθανή προέλευση του ρωμαϊκού γυαλιού κατά τους πρώτους τρεις αιώνες δίνεται από τους Jackson και Foster (2015).

Ανεξάρτητα από το πλήθος των ενεργών εργαστηρίων υαλοποιίας, είναι γνωστό πως στη συνέχεια η αργή ύαλος μεταφερόταν στα κέντρα υαλοουργίας κατά κύριο λόγο μέσω θαλάσσης (Jackson and Cottam 2015, 146). Από την ανακάλυψη και έρευνα ναυαγίων στον ευρύτερο χώρο της Μεσογείου έχει αποδειχθεί ότι η αργή ύαλος μεταφερόταν αρχικά με τη μορφή υαλοπλινθωμάτων και αργότερα θραυσμάτων. Η μεταφορά τελειωμένων αντικειμένων περιοριζόταν σε πολυτελή διακοσμημένα αγγεία, ενώ είναι ελάχιστες οι περιπτώσεις μεταφοράς απλών χρηστικών αγγείων (Αντωνάρας 2009, 92). Τα γυάλινα αντικείμενα αποτελούσαν συνήθως ένα πολύ μικρό μέρος του φορτίου του πλοίου, ενώ σε πολλές περιπτώσεις είναι δύσκολο να αποδειχθεί εάν



επρόκειτο για εμπορεύσιμο προϊόν, ή προσωπικά αντικείμενα του καπετάνιου και του πληρώματος (Stern 1999, 473).

Κέντρα υαλουργίας έχουν βρεθεί σε όλη την έκταση της Ρωμαϊκής Αυτοκρατορίας (Ιταλία, Γαλλία, Ελβετία, Γερμανία, Ηνωμένο Βασίλειο, Σερβία, Βουλγαρία, Κύπρος, Ισραήλ, Αίγυπτος). Στον ελλαδικό χώρο έχουν ανακαλυφθεί εργαστήρια υαλουργίας σε Θεσσαλονίκη, Φιλίππους, Δελφούς, Ολυμπία, Ρόδο, Σάμο, Κω, Κόρινθο, Κρήτη και αλλού. Η πλειοψηφία, όμως, των εργαστηρίων αυτών τέθηκαν σε λειτουργία μετά τον 3<sup>ο</sup> αι. μ.Χ. (Αντωνάρας 2009, 65).

Μια επιπλέον παράμετρος που σχετίζεται με την παραγωγή του ρωμαϊκού γυαλιού είναι η ανακύκλωση των θραυσμένων γυάλινων αντικειμένων. Η ανακύκλωση φαίνεται πως λάμβανε χώρα σε πολύ περιορισμένη κλίμακα σε παλαιότερες περιόδους και ουσιαστικά αναπτύχθηκε παράλληλα με την τεχνική της ελεύθερης εμφύσησης στους χρόνους των Φλαβίων (Stern 1999, 451). Σημαντική παράμετρος που οδήγησε στην αύξηση του βαθμού ανακύκλωσης των γυάλινων αγγείων ήταν το υψηλό κόστος της αργής ύαλου, με την παράλληλη σημαντική πτώση της τιμής πώλησης των τελειωμένων αγγείων. Αυτό επιβεβαιώνεται από τις πληροφορίες για τις οικονομικές παραμέτρους της παραγωγής και του εμπορίου του γυαλιού, τόσο ως πρώτη ύλη όσο και ως τελικό προϊόν, οι οποίες περιέχονται στο έδικοτο που εξέδωσε ο Διοκλητιανός το 301 μ.Χ. (Stern 1999, 460). Η ανακύκλωση αντικειμένων φαίνεται να ήταν απαραίτητη ώστε να διασφαλιστεί η οικονομική επιβίωση των υαλουργικών εργαστηρίων (Αντωνάρας 2009, 91). Ως αποτέλεσμα, αναπτύχθηκε ένα παράλληλο δίκτυο μεταφοράς γυάλινων θραυσμάτων προς ανακύκλωση.

## **4.2 Πάτρα (2<sup>ος</sup>-3<sup>ος</sup> αι. μ.Χ.)**

Η πόλη της Πάτρας, κτισμένη στη βορειοδυτική Πελοπόννησο, φέρει σημάδια συνεχούς κατοίκησης από τη Μυκηναϊκή εποχή. Η πόλη ωφελήθηκε σημαντικά από τα διαρθρωτικά μέτρα του Αυγούστου κατά τον 1<sup>ο</sup> αι. π.Χ., με αποτέλεσμα να φτάσει στο απόγειο της ακμής της ιστορίας της κατά τους Ρωμαϊκούς Αυτοκρατορικούς χρόνους. Την περίοδο αυτή η Πάτρα ανακηρύχθηκε «*civitas libera*», με αποτέλεσμα οι κάτοικοί της να αποκτήσουν την ελευθερία και αυτοδιοίκηση που απολάμβαναν μόνο οι Ρωμαίοι άποικοι. Η ξαφνική αύξηση του πληθυσμού είχε ως αποτέλεσμα τη σημαντική επέκταση της πόλης από τον 1<sup>ο</sup> αι. μ.Χ., ενώ κατά τη διάρκεια του 2<sup>ου</sup> αι. μ.Χ. η Πάτρα εμπλουτίστηκε με νέες μνημειώδεις κατασκευές θρησκευτικού και πολιτικού

χαρακτήρα. Παράλληλα, συνδέθηκε με μεγάλους δρόμους με τη Νικόπολη, την Κόρινθο, την Αθήνα, την Ολυμπία και τη Μεσσήνη. Την ίδια περίοδο διαμορφώθηκαν και οι λιμενικές εγκαταστάσεις της πόλης, συνδέοντας την Ελλάδα με την Ιταλία, διαδρομή που διαρκούσε επτά ημέρες (Παπαγεωργίου 2014, 82).

Η μεγάλη ακμή της πόλης αντανακλάται στα πλούσια μαυσωλεία, τα οποία περιελάμβαναν αντικείμενα υψηλής αισθητικής και υλικής αξίας, καθώς και στις πολυτελείς ρωμαϊκές οικίες. Αξίζει να σημειωθεί ότι στην Πάτρα ήταν κυρίαρχο το στρατιωτικό στοιχείο, καθώς η τοπική υψηλή κοινωνία απαρτιζόταν από Ρωμαίους βετεράνους και τους απογόνους τους.

Ανάμεσα στα άλλα κτερίσματα από ταφικά μνημεία του 2<sup>ου</sup> και 3<sup>ου</sup> αι. μ.Χ. έχει βρεθεί και μεγάλο πλήθος γυάλινων αντικειμένων, τα οποία δυστυχώς έχουν μελετηθεί ελάχιστα τόσο από αρχαιολογικής όσο και από αρχαιομετρικής σκοπιάς (Κολώνας 2002, 109). Σημαντική είναι η συνεισφορά της πρόσφατης διδακτορικής διατριβής της Παπαγεωργίου (2014), η οποία εστιάζει κυρίως στην αρχαιολογική/τυπολογική μελέτη ρωμαϊκών γυάλινων αγγείων της περιοχής, παρουσιάζοντας επιπλέον και ορισμένα αναλυτικά δεδομένα για τη χημική σύσταση των δειγμάτων. Παράλληλα, τα αρχαιολογικά ευρήματα που σχετίζονται με εργαστήρια υαλοργίας ή/και υαλοποιίας είναι περιορισμένα. Από τα σημαντικότερα ευρήματα αποτελεί η ανασκαφή εργαστηρίου με δύο φούρνους κατάλληλους για υαλοργία στην περιοχή Ψηλαλωνίων. Το εργαστήριο φέρει ενδείξεις συνεχούς χρήσης καθ' όλη τη διάρκεια της Ρωμαϊκής περιόδου (Παπαγεωργίου 2014, 43).

Μέχρι στιγμής δεν έχει βρεθεί κάποιο εργαστήριο που να μπορεί να συσχετιστεί με τη διαδικασία της υαλοποιίας. Όμως, πολλοί ερευνητές θεωρούν πιθανή την ύπαρξη κέντρων παραγωγής γυαλιού στη ρωμαϊκή Πάτρα, βασιζόμενοι κυρίως στην εύρεση γυάλινων κατάλοιπων της υαλοποιίας, καθώς και εργαλείων που χρησιμοποιούνταν κατά την παραγωγή γυαλιού (Τριανταφυλλίδης 2006, 260; Triantafyllidis 2007, 262). Ανεξάρτητα από την ενδεχόμενη ντόπια παραγωγή γυαλιού στην Πάτρα, θεωρείται σίγουρη η παράλληλη εισαγωγή γυάλινων αντικειμένων με προέλευση τη Μεσοποταμία αλλά και την Ιταλία (Liritzis et al. 1997, 29).

### **4.3 Δείγματα**

Η παρούσα συλλογή αποτελείται από 16 γυάλινα αγγεία υψηλής ποιότητας. Τα αγγεία βρέθηκαν κατά τη διάρκεια σωστικής ανασκαφής ενός ταφικού συμπλέγματος

στο κέντρο της Πάτρας. Η αρχαιολογική μελέτη τόσο των γυάλινων αγγείων όσο και των υπόλοιπων ευρημάτων της ανασκαφής είναι ακόμα υπό εξέλιξη.

#### **4.3.1 Αρχαιολογικός χώρος**

Ο χώρος της ανασκαφής ανήκει στο βόρειο τμήμα του ρωμαϊκού νεκροταφείου της Πάτρας. Η σωστική ανασκαφή, που ολοκληρώθηκε σε δύο περιόδους μέχρι και τον Μάιο του 2013, έφερε στο φως ένα ταφικό σύμπλεγμα αποτελούμενο από ένα ταφικό οικοδόμημα και πέντε τάφους βόρεια του οικοδομήματος. Οι τάφοι είχαν σκεπή από κεραμίδια και έχουν χρονολογηθεί μεταξύ του 2<sup>ου</sup> και των αρχών του 3<sup>ου</sup> αι. μ.Χ. βάσει των κτερισμάτων που βρέθηκαν σε αυτούς (Αρχαιολογικό Δελτίο, υπό δημοσίευση).

#### **4.3.2 Περιγραφή δειγμάτων**

Η παρούσα συλλογή βρέθηκε στο εξωτερικό τοίχωμα του ταφικού συμπλέγματος. Τα αγγεία βρέθηκαν τοποθετημένα σε σωρό και εικάζεται ότι αρχικά είχαν τοποθετηθεί σε ξύλινο κουτί, από το οποίο διασώζονται μόνο τα μεταλλικά καρφιά (Εικόνα 4.1). Συνολικά βρέθηκαν 17 γυάλινα αντικείμενα, πολλά από τα οποία ήταν ανέπαφα και σε καλή κατάσταση. Σε κοντινή απόσταση από τα αγγεία βρέθηκαν και κάποια χάλκινα αντικείμενα, τα οποία πιθανώς να ήταν παιδικά παιχνίδια.

Τα γυάλινα αγγεία είναι παρασκευασμένα με την τεχνική της εμφύσησης και είναι υψηλής ποιότητας από άποψη τεχνικής κατασκευής. Πρόκειται στο σύνολό τους για μυροδοχεία και αμφορίσκους (Εικόνα 4.1). Στην πλειονότητά τους τα αγγεία είναι άχρωμα ή φυσικά χρωματισμένα και σε ορισμένες περιπτώσεις φέρουν διακόσμηση με ράβδωση ή ίνες. Στη συλλογή ξεχωρίζουν τρία αγγεία που θεωρούνται μοναδικά στον χώρο της Μεσογείου από άποψη τυπολογίας. Πιο συγκεκριμένα, πρόκειται για δύο άχρωμα καλαθόσχημα αγγεία και ένα ελαφόσχημο αγγείο εξαιρετικής αισθητικής με καφέ/ιώδες χρώμα. Η αρχαιολογική μελέτη των αγγείων δεν έχει ολοκληρωθεί, συνεπώς δεν είναι ακόμα διαθέσιμες πιο αναλυτικές πληροφορίες για την τυπολογία και τη διακόσμησή τους.



**Εικόνα 4-1.** Η συλλογή των γυάλινων αγγείων από την Πάτρα όπως βρέθηκε κατά την ανασκαφή (αριστερά) και ύστερα από τη διαδικασία της συντήρησης (δεξιά).

Στα πλαίσια της ΔΔ πραγματοποιήθηκαν επιτόπιες αναλύσεις για 16 ολόκληρα γυάλινα αγγεία. Το ένα από τα καλαθόσχημα αγγεία δεν αναλύθηκε, καθώς δεν είχε ακόμα ολοκληρωθεί η συντήρησή του. Παράλληλα λήφθηκαν 11 μικροδείγματα για επιπρόσθετες αναλύσεις στο εργαστήριο. Τα αγγεία αναλύθηκαν μετά την ολοκλήρωση της συντήρησης. Αντιθέτως, τα θραύσματα δεν είχαν υποστεί καθαρισμό ή άλλη επέμβαση, με αποτέλεσμα σε πολλές περιπτώσεις να παρουσιάζουν διακριτά στρώματα διάβρωσης και επιστρώσεις από επικαθίσεις χρώματος ή/και το αρχικό περιεχόμενο των αντικειμένων.

Ο πλήρης φωτογραφικός κατάλογος των 16 αγγείων που μελετήθηκαν παρουσιάζεται στον Πίνακα 3 του Παραρτήματος Β. Η πλειοψηφία τους είναι άχρωμα ή φυσικά χρωματισμένα. Στη συλλογή περιλαμβάνονται ακόμα ένα ανοιχτό μπλε, ένα ανοιχτό πράσινο, ένα σμαραγδί πράσινο, ένα ιώδες και ένα κίτρινο αγγείο (Πίνακας 4-2). Όλα τα υπό μελέτη αγγεία έχουν λεπτά τοιχώματα, μεταξύ 2-3 mm.

Ο πλήρης φωτογραφικός κατάλογος των 11 θραυσμάτων παρουσιάζεται στον Πίνακα 4 του Παραρτήματος Β. Στην πλειοψηφία τους τα θραύσματα είναι άχρωμα, ενώ ένα δείγμα έχει ελαφριά ιώδη απόχρωση (Πίνακας 4-3). Στα έγχρωμα θραύσματα περιλαμβάνεται ένα ιώδες, ένα ανοιχτό πράσινο, ένα ανοιχτό μπλε και δύο σκούρα μπλε δείγματα. Όλα τα θραύσματα έχουν πολύ λεπτό πάχος, ίσο συνήθως με 0,5 mm, ενώ σε ορισμένες περιπτώσεις το πάχος δεν ξεπερνά το 0,3 mm.

**Πίνακας 4-2. Κατάλογος των γυάλινων αγγείων της ρωμαϊκής συλλογής από την Πάτρα.**

Δείγμα	Χρώμα	Περιγραφή
Γ50M10	Άχρωμο	Μυροδοχείο
Γ70M13	Φυσικά χρωματισμένο	Μυροδοχείο
Γ150M13	Φυσικά χρωματισμένο	Κάνθαρος
Γ160M13	Φυσικά χρωματισμένο	Μυροδοχείο
Γ170M13	Φυσικά χρωματισμένο	Μυροδοχείο
Γ180M13	Άχρωμο	Μυροδοχείο
Γ190M13	Φυσικά χρωματισμένο	Καλαθόσχημο αγγείο
Γ210M13	Φυσικά χρωματισμένο	Κάνθαρος
Γ240M13	Άχρωμο	Μυροδοχείο
Γ250M13a	Άχρωμο	-
Γ250M13b	Άχρωμο	-
Γ430M32	Ανοιχτό μπλε	Μυροδοχείο
Γ130M11	Πράσινο (σμαραγδί)	Μυροδοχείο
Γ410M28	Ανοιχτό πράσινο	-
Γ120M11	Ιώδες	Ελαφόσχημο αγγείο
Γ260M13	Κίτρινο	Τριποδικό μυροδοχείο

**Πίνακας 4-3. Κατάλογος των θραυσμάτων γυάλινων αγγείων της ρωμαϊκής συλλογής από την Πάτρα.**

Δείγμα	Χρώμα	Πάχος (mm)
Γ310M16	Άχρωμο	0,7
Γ310M16b	Άχρωμο	0,5 - 1,0
Γ310M16c	Άχρωμο	0,5
Γ340M16	Άχρωμο	0,5
Γ350M16	Άχρωμο	0,5
Γ430M32	Ανοιχτό μπλε	0,4
Γ310M16a	Μπλε	0,7
Γ330M16	Μπλε	0,3
Γ410M28	Ανοιχτό πράσινο	1,0
Γ120M11	Ιώδες	1,0 - 2,0
Ρυτό	Άχρωμο/Ιώδες	1,0

## **4.4 Μεθοδολογία ανάλυσης**

Κατά τη μελέτη της παρούσας συλλογής έγινε προσπάθεια να εξεταστεί ολόκληρος ο κύκλος ζωής των αντικειμένων (*chaîne opératoire*) από την παραγωγή και τη χρήση μέχρι τα φαινόμενα φθοράς και διάβρωσης που σχετίζονται με την ταφή των αντικειμένων. Πιο συγκεκριμένα, η ανάλυση που πραγματοποιήθηκε εστίασε στις ακόλουθες παραμέτρους:

- Προσδιορισμός της χημικής σύστασης των δειγμάτων, και κατ' επέκταση των χρησιμοποιούμενων πρώτων υλών, η οποία μπορεί να δώσει πληροφορίες τόσο για την τεχνολογία παραγωγής όσο και για την πιθανή προέλευση των αντικειμένων.
- Μελέτη των επιστρώσεων που βρέθηκαν στο εσωτερικό ορισμένων δειγμάτων ώστε να προσδιοριστεί το αρχικό περιεχόμενο των αγγείων.
- Μελέτη των φαινομένων διάβρωσης που παρουσιάζουν τα δείγματα. Η μελέτη της διάβρωσης μπορεί να δώσει σημαντικές πληροφορίες σχετικά με τις συνθήκες ταφής των δειγμάτων, ενώ παράλληλα επιτρέπει την πιο αποτελεσματική συντήρηση των αντικειμένων.

Το γεγονός ότι τα ολόκληρα αγγεία δεν ήταν δυνατό να μεταφερθούν εκτός του χώρου της Εφορείας Αρχαιοτήτων Αχαΐας όπου φυλάσσονταν, κατέστησε επιβεβλημένη την ανάγκη μέρος της μελέτης να πραγματοποιηθεί με φορητές συσκευές. Η επιπρόσθετη απομάκρυνση μικροδειγμάτων για περαιτέρω εργαστηριακές αναλύσεις κρίθηκε απαραίτητη ώστε: (1) να συγκριθούν τα αποτελέσματα των επιτόπιων τεχνικών με τα αποτελέσματα πιο αξιόπιστων εργαστηριακών τεχνικών, και (2) να πραγματοποιηθούν περαιτέρω αναλύσεις με τεχνικές που προϋποθέτουν ειδική προετοιμασία των δειγμάτων.

### **4.4.1 Επιτόπιες αναλύσεις**

Οι επιτόπιες αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση φορητού ανιχνευτή XRF, βάσει των συνθηκών λειτουργίας και ποσοτικοποίησης των δεδομένων που περιγράφηκαν στην Παράγραφο 2.5.4.4. Στα περισσότερα αγγεία πραγματοποιήθηκαν 2 αναλύσεις, σε διαφορετικές περιοχές των τοιχωμάτων. Δόθηκε μεγάλη προσοχή στην επιλογή κατά το δυνατόν καθαρών και επίπεδων περιοχών με παχιά τοιχώματα.

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε ανάλυση XRF και των θραυσμάτων, μετά από τοπικό καθαρισμό σε επιλεγμένα σημεία, καθώς ήταν απαραίτητο να αξιολογηθεί κατά

πόσο τα θραύσματα εκφράζουν αντιπροσωπευτικά το σύνολο της συλλογής. Συνεπώς, η ανάλυση τόσο των αγγείων όσο και των θραυσμάτων βάσει της ίδιας τεχνικής ήταν απαραίτητη για να αξιολογηθεί η σύσταση των συντηρημένων αγγείων συγκριτικά με τα θραύσματα.

Η αρχική ποσοτικοποίηση των δεδομένων οδήγησε στον υπολογισμό χαμηλής συγκέντρωσης για το  $\text{Na}_2\text{O}$ , στις περισσότερες περιπτώσεις χαμηλότερη του 5% κ.β. (Πίνακας 1 του Παραρτήματος Γ). Οι τιμές αυτές είναι πολύ χαμηλές σε σχέση με την τυπική περιεκτικότητα του νατρίου στο ρωμαϊκό γυαλί, η οποία αναμένεται μεταξύ 15-20% κ.β. (Πίνακας 4-1). Η σημαντική υποεκτίμηση του νατρίου μπορεί να αποδοθεί σε φαινόμενα διάβρωσης του γυαλιού που οδηγούν σε απώλεια αλκαλίων (Παράγραφος 2.3.2.1).

Για να αποφευχθεί αυτό το πρόβλημα, οι Zacharias et al. (2008, 1129) προτείνουν την αντικατάσταση της τιμής της συγκέντρωσης των οξειδίων νατρίου και μαγνησίου από μια πρότυπη τιμή, η οποία υπολογίζεται είτε βάσει κάποιας άλλης τεχνικής με υψηλότερη ορθότητα, είτε βάσει αξιόπιστων δημοσιευμένων τιμών από αντίστοιχες συλλογές. Για να γίνει η κανονικοποίηση της συγκέντρωσης στο 100%, το ποσοστό που υπολείπεται πρέπει να ανακαταταξιωθεί στα υπόλοιπα στοιχεία βάσει των σχετικών συγκεντρώσεων των τιμών XRF.

Αυτή η μεθοδολογία ακολουθήθηκε και στην ανάλυση της παρούσας συλλογής. Σε αυτήν την περίπτωση δεν κρίθηκε απαραίτητη η αντικατάσταση των τιμών του μαγνησίου, καθώς η εκτιμώμενη συγκέντρωση ήταν πολύ κοντά στις αναμενόμενες τιμές μαγνησίου στο ρωμαϊκό γυαλί. Επιπλέον, η μεταβολή στη συγκέντρωση του μαγνησίου λόγω της διάβρωσης αναμένεται γενικά να είναι μικρότερη από αυτή του νατρίου. Η εκτίμηση της πρότυπης τιμής του νατρίου δεν βασίστηκε σε βιβλιογραφικά δεδομένα, λόγω των περιορισμένων διαθέσιμων αναλύσεων από συλλογές ρωμαϊκού γυαλιού από τον χώρο της νοτίου Ελλάδας. Αντ' αυτού, ως πρότυπη τιμή για όλα τα δείγματα, άχρωμα και έγχρωμα, χρησιμοποιήθηκε η μέση τιμή που εκτιμήθηκε από τις αναλύσεις SEM/EDS των καθαρισμένων θραυσμάτων (19,01% κ.β.), οι οποίες θα παρουσιαστούν αναλυτικά στην επόμενη παράγραφο. Οι τιμές των υπόλοιπων βασικών οξειδίων υπολογίστηκαν μετά από την κανονικοποίηση των συγκεντρώσεων του XRF. Η μέση τιμή των αναλύσεων για κάθε δείγμα, αγγεία και θραύσματα, παρουσιάζεται στον Πίνακα 2 του Παραρτήματος Γ.

#### 4.4.2 Αναλύσεις εργαστηρίου

Η μεθοδολογία ανάλυσης που ακολουθήθηκε για τα 11 θραύσματα βασίστηκε στην προτυποποιημένη μεθοδολογία που περιγράφηκε στην Παράγραφο 2.5.1 με σκοπό τον καθορισμό της χημικής σύστασης του καθαρού γυαλιού, αλλά και τον προσδιορισμό των επικαθίσεων και των στρώσεων διάβρωσης που αναγνωρίστηκαν στην επιφάνεια ορισμένων δειγμάτων. Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν οι ακόλουθες τεχνικές:

1. Οπτική μικροσκοπία: Όλα τα δείγματα μελετήθηκαν με φορητό μικροσκόπιο LED (βλ. Παράγραφο 2.5.2). Η μικροσκοπική παρατήρηση βοήθησε στην αρχική καταγραφή της κατάστασης συντήρησης των θραυσμάτων. Καταγράφηκαν και φωτογραφήθηκαν οι περιοχές που παρουσιάζουν έντονα φαινόμενα διάβρωσης, καθώς και επιφανειακές επικαθίσεις. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσίασε η αναγνώριση μιας ρόδινης κρούστας στην εσωτερική πλευρά δύο άχρωμων θραυσμάτων. Η κρούστα αυτή δεν έμοιαζε με επικάλυψη χρώματος, λόγω του έντονου χρώματος και της ιδιαίτερα λεπτόκοκκης υφής της, και πιθανολογήθηκε ότι πρόκειται για υπόλειμμα από το αρχικό περιεχόμενο των αγγείων.
2. Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM/EDS): Για τον ορθό προσδιορισμό της χημικής σύστασης του γυαλιού μέσω SEM/EDS ήταν απαραίτητη η προετοιμασία καθαρών τομών, ώστε να αποφευχθεί η επίδραση των φαινομένων διάβρωσης. Από κάθε θραύσμα λήφθηκε ένα μικροδείγμα, το οποίο εγκιβωτίστηκε σε ρητίνη και λειάνθηκε (βλ. Παράγραφο 2.5.3.4). Σε κάθε τομή πραγματοποιήθηκαν 4 ή 5 αναλύσεις σε διαφορετικές περιοχές, βάσει των συνθηκών που περιγράφηκαν στην Παράγραφο 2.5.3.3. Η μέση τιμή και η τυπική απόκλιση των αναλύσεων για κάθε θραύσμα παρουσιάζεται στον Πίνακα 4-4, ενώ τα πλήρη δεδομένα των αναλύσεων παρουσιάζονται για λόγους πληρότητας στον Πίνακα 3 του Παραρτήματος Γ.

Στη συνέχεια, σε επιλεγμένα θραύσματα πραγματοποιήθηκε σάρωση κατά μήκος της τομής των θραυσμάτων (line scan). Σκοπός των αναλύσεων αυτών ήταν η μελέτη των φαινομένων διάβρωσης στην εσωτερική και την εξωτερική πλευρά των τοιχωμάτων. Τα αποτελέσματα των line scan θα συζητηθούν αναλυτικά στην Παράγραφο 4.8.3.



3. Φασματοσκοπία IR: Η φασματοσκοπία IR εφαρμόστηκε στις καθαρές τομές επιλεγμένων δειγμάτων με σκοπό: (1) τον χαρακτηρισμό του πυριτικού πλέγματος στο γυαλί, και (2) την μελέτη των αλλαγών που έχει επιφέρει η διάβρωση στη μοριακή δομή των δειγμάτων. Αναλυτικές πληροφορίες για τη χρησιμοποιούμενη διάταξη και τις συνθήκες λειτουργίας της φασματοσκοπικής ανάλυσης δόθηκαν στην Παράγραφο 2.5.7. Χρήση της φασματοσκοπίας Raman δεν κατέστη δυνατή, καθώς τα δείγματα παρουσίασαν ιδιαίτερα έντονο φθορισμό με όλες τις ακτίνες laser που ήταν διαθέσιμες.

**Πίνακας 4-4. Μέση τιμή (μ) και τυπική απόκλιση (s) της χημικής σύστασης των γυάλινων θραυσμάτων, προσδιορισμένη μέσω SEM/EDS (οξείδια % κ.β., κανονικοποιημένα στο 100%, 'nd': δεν ανιχνεύθηκε).**

Δείγμα	Αριθμός αναλύσεων		Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	MnO	FeO	CoO	CuO
Γ31OM16	4	μ	19,51	0,49	2,25	70,17	nd	0,59	6,37	0,31	0,31	nd	nd
		s	0,24	0,03	0,08	0,23	-	0,03	0,17	0,11	0,13	-	-
Γ31OM16b	4	μ	20,15	0,73	2,09	69,73	nd	0,45	6,17	0,35	0,34	nd	nd
		s	0,77	0,21	0,21	0,76	-	0,07	0,59	0,12	0,23	-	-
Γ31OM16c	5	μ	19,91	0,42	2,52	70,03	nd	0,46	5,57	0,31	0,11	0,00	0,00
		s	0,71	0,14	0,24	0,40	-	0,06	0,41	0,19	0,17	0,00	0,00
Γ34OM16	4	μ	20,52	0,45	2,70	68,37	nd	0,53	5,99	0,33	0,16	nd	nd
		s	1,07	0,07	0,25	0,47	-	0,09	0,41	0,07	0,11	-	-
Γ35OM16	5	μ	19,82	0,50	2,72	70,05	nd	0,42	5,87	0,41	0,21	nd	nd
		s	0,27	0,08	0,20	0,36	-	0,13	0,10	0,07	0,09	-	-
Ρυτό	4	μ	20,10	0,49	2,48	69,86	nd	0,56	5,84	0,39	0,27	nd	nd
		s	0,52	0,05	0,12	0,40	-	0,15	0,39	0,12	0,03	-	-
Γ12OM11	5	μ	17,75	0,54	2,41	69,90	nd	0,52	7,33	0,98	0,56	nd	nd
		s	0,24	0,29	0,49	0,48	-	0,11	0,44	0,17	0,32	-	-
Γ41OM28	5	μ	20,01	4,65	1,99	63,83	1,25	1,39	5,23	0,68	0,97	nd	nd
		s	0,36	0,70	0,18	0,48	0,42	0,38	0,60	0,37	0,44	-	-
Γ43OM32	4	μ	19,30	0,44	2,46	68,70	nd	0,80	6,54	0,52	0,21	nd	1,02
		s	0,15	0,04	0,23	0,18	-	0,15	0,48	0,10	0,11	-	0,08
Γ31OM16a	4	μ	17,24	0,53	2,74	70,22	nd	0,61	6,95	0,14	1,02	0,16	0,14
		s	0,63	0,08	0,22	1,68	-	0,11	0,13	0,09	0,86	0,06	0,13
Γ33OM16	5	μ	16,51	0,60	2,58	70,68	nd	0,41	6,41	0,32	1,17	0,66	0,67
		s	0,52	0,39	0,57	0,43	-	0,17	0,35	0,20	0,35	0,26	0,38

## **4.5 Σύσταση γυαλιού**

Τα αγγεία της συλλογής ανήκουν στον γενικό τύπο σόδας-ασβεστίου-πυριτίου και έχουν σύσταση πολύ κοντά στην τυπική σύσταση του ρωμαϊκού γυαλιού που απαντάται στη νότια και κεντρική Ευρώπη. Με μία εξαίρεση, στα αγγεία έχει χρησιμοποιηθεί ορυκτό νάτρο ως κύρια πηγή αλκαλίου. Η παρουσία ενός δείγματος στο οποίο η πηγή των αλκαλίων είναι τέφρα φυτών με υψηλή συγκέντρωση σε νάτριο παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον και θα συζητηθεί αναλυτικά. Οι χρωματιστές που έχουν χρησιμοποιηθεί στα χρωματισμένα αγγεία είναι τυπικοί για γυαλί αυτής της περιόδου. Αντιθέτως, η αποκλειστική χρήση μαγγανίου για τον αποχρωματισμό των άχρωμων αγγείων είναι ασυνήθιστη για αυτή την περίοδο.

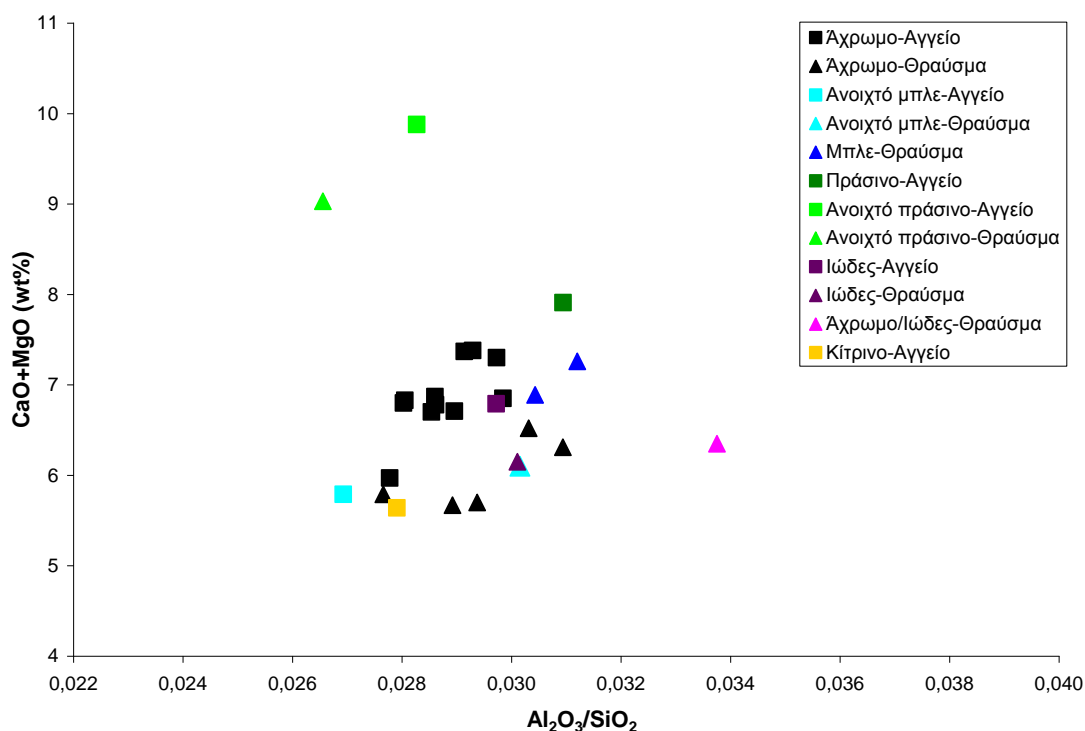
### **4.5.1 Σύγκριση αγγείων και θραυσμάτων**

Αρχικά, πραγματοποιήθηκε η σύγκριση της χημικής σύστασης των ολόκληρων αγγείων με τα θραύσματα, όπως αυτή προσδιορίστηκε από τις επιτόπιες αναλύσεις XRF. Αυτό το αναλυτικό βήμα ήταν πολύ σημαντικό ώστε να εξακριβωθεί εάν τα υπό μελέτη θραύσματα είναι αντιπροσωπευτικά όλης της συλλογής. Στο Διάγραμμα 4-1 παρουσιάζεται ο λόγος του αργιλίου με το πυρίτιο προς τη συνολική συγκέντρωση αλκαλικών γαιών (ασβέστιο και μαγνήσιο) για όλα τα αναλυθέντα δείγματα. Τα αγγεία απεικονίζονται με τετράγωνο και τα θραύσματα με τρίγωνο, ενώ το χρώμα των σημείων αντιπροσωπεύει το χρώμα εκάστοτε δείγματος.

Από το Διάγραμμα 4-1 παρατηρούμε ότι η σύσταση αγγείων και θραυσμάτων παρουσιάζει γενικά υψηλή ταύτιση. Ο λόγος οξειδίων αργιλίου-πυριτίου παρουσιάζει μικρές αποκλίσεις. Αντιθέτως, φαίνεται μια τάση μικρής υποεκτίμησης της συγκέντρωσης των αλκαλικών γαιών στα θραύσματα. Η μειωμένη συγκέντρωση μαγνησίου και ασβεστίου στα θραύσματα ενδεχομένως να οφείλεται στο γεγονός ότι αυτά είχαν πολύ μικρότερο πάχος από ότι τα αγγεία. Η διαφορά στο πάχος είναι πιθανό να οδήγησε σε πιο εκτεταμένη διάβρωση των θραυσμάτων, και συνεπώς μεγαλύτερη απώλεια μαγνησίου. Επίσης, η διαφορετική γεωμετρία, λόγω της αυξημένης καμπυλότητας των τοιχωμάτων των αγγείων, ενδεχομένως επηρέασε την ορθότητα των αναλύσεων.

Παράλληλα, η σύσταση των δειγμάτων όλων των χρωμάτων παρουσιάζει μεγάλη ομοιογένεια, με μοναδική εξαίρεση ένα δείγμα ανοιχτού πράσινου χρώματος, το οποίο παρουσιάζει σημαντικά υψηλότερη συγκέντρωση αλκαλικών γαιών. Συνεπώς, η

σύσταση των 11 θραυσμάτων μπορεί πράγματι να θεωρηθεί αντιπροσωπευτική ολόκληρης της συλλογής. Στη συνέχεια του κεφαλαίου, η συζήτηση για τη χημική σύσταση θα βασίζεται στα δεδομένα των θραυσμάτων όπως αυτά προέκυψαν από το SEM/EDS, εκτός και αν ρητά αναφέρεται κάτι διαφορετικό.



**Διάγραμμα 4-1.** Σύγκριση της χημικής σύστασης γυάλινων θραυσμάτων και αγγείων, όπως αυτή προσδιορίστηκε βάσει των επιτόπιων αναλύσεων XRF. Απεικονίζεται ο λόγος οξειδίων αργιλίου-πυριτίου σε σχέση με το ολικό άθροισμα των οξειδίων ασβεστίου και μαγνησίου. Τα τετράγωνα αντιπροσωπεύουν ολόκληρα αγγεία και τα τρίγωνα θραύσματα, ενώ το χρώμα των σημείων αντιπροσωπεύει το χρώμα εκάστοτε δείγματος.

#### 4.5.2 Συγκέντρωση κύριων οξειδίων

Όλα τα δείγματα της συλλογής ανήκουν στον γενικό τύπο σόδας-ασβεστίου-πυριτίου. Η πηγή αλκαλίων είναι το ορυκτόνάτριο, γεγονός αναμενόμενο για γυαλί αυτής της εποχής. Το συμπέρασμα αυτό προκύπτει από την υψηλή συγκέντρωση νατρίου και την πολύ χαμηλή συγκέντρωση καλίου, μαγνησίου και φωσφόρου. Εξαιρεση αποτελεί το δείγμα Γ41ΟΜ28, στο οποίο φαίνεται να έχουμε προσθήκη τέφρας φυτών πλούσιας σενάτριο. Λόγω της ιδιόμορφης σύστασής του, το δείγμα αυτό θα συζητηθεί πιο αναλυτικά στη συνέχεια.

Η συγκέντρωση του αργιλίου κυμαίνεται μεταξύ 2,0 και 2,6% κ.β., τιμή που συμφωνεί με τις τυπικές τιμές για τα γυαλιά της εποχής. Το οξείδιο του ασβεστίου παίρνει αναλογικά χαμηλές τιμές, οι οποίες όμως απαντώνται και σε άλλες συλλογές ρωμαϊκού γυαλιού. Τα άχρωμα δείγματα παρουσιάζουν ιδιαίτερα χαμηλές συγκεντρώσεις σε τιτάνιο και σε σίδηρο, υποδεικνύοντας τη χρήση άμμου με λίγες προσμείξεις.

### 4.5.3 Χρήση τέφρας φυτών

Όπως έχει ήδη αναφερθεί στην Παράγραφο 2.1.2, κατά την αρχαιότητα υπήρχαν δύο βασικές ομάδες αρχαιολογικού γυαλιού τύπου ‘σόδας-ασβεστίου-πυριτίου’: (1) γυαλιά στα οποία η πηγή των αλκαλίων είναι το ορυκτό νάτρο, και (2) γυαλιά στα οποία η πηγή των αλκαλίων είναι τέφρα φυτών με υψηλή συγκέντρωση σε νάτριο. Κατά τη Ρωμαϊκή περίοδο η πρώτη ομάδα αποτελούσε τον κυρίαρχο τύπο γυαλιού.

Το δείγμα Γ410M28 παρουσιάζει διακριτή σύσταση σε σχέση με όλα τα υπόλοιπα δείγματα της συλλογής (Πίνακας 4-4). Το δείγμα είναι διάφανο και έχει ανοιχτό πράσινο χρώμα. Εν αντιθέσει με το άλλο πράσινο δείγμα της συλλογής, στο δείγμα αυτό δεν ανιχνεύτηκε χαλκός. Αντιθέτως, ο χρωματιστής που χρησιμοποιήθηκε ήταν οξείδια του σιδήρου. Η βασικότερη διαφοροποίηση στη σύσταση συγκριτικά με τα υπόλοιπα δείγματα σχετίζεται με την αναλογικά υψηλή συγκέντρωση σε οξείδιο του καλίου (1,39% κ.β.), παράλληλα με την υψηλή συγκέντρωση σε οξείδιο του νατρίου (20,01% κ.β.). Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ότι η πηγή των αλκαλίων για αυτό το δείγμα ήταν τέφρα φυτών πλούσια σε νάτριο. Η ανίχνευση φωσφόρου (1,25% κ.β.), καθώς και η αυξημένη συγκέντρωση σε οξείδιο του μαγνησίου (4,65% κ.β.) αποτελούν επιπρόσθετες ενδείξεις της χρήσης τέφρας φυτών. Όπως προαναφέρθηκε, η χρήση τέφρας φυτών είναι ασυνήθιστη για το ρωμαϊκό γυαλί του 2<sup>ου</sup> και 3<sup>ου</sup> αι. μ.Χ., ενώ παλαιότερα πολλοί ερευνητές απέρριπταν τέτοια δείγματα ως αποτέλεσμα ανακύκλωσης ή λανθασμένης χρονολόγησης.

Τα τελευταία χρόνια, παραδείγματα πρώιμου ρωμαϊκού γυαλιού στο οποίο έχει χρησιμοποιηθεί τέφρα φυτών έχουν καταγραφεί σε μικρούς αριθμούς σε όλη την Ευρώπη. Τα γνωστά παραδείγματα γυαλιού με τέφρα φυτών είναι πάντα έντονα χρωματισμένα, ενώ παράλληλα φαίνεται να ανήκουν σε συγκεκριμένες τυπολογικές κατηγορίες. Η μεγάλη πλειοψηφία έχει χρώμα σμαραγδί πράσινο ή κόκκινο, με χρήση χαλκού ως χρωματιστή και στις δύο περιπτώσεις (Paynter και Dungworth 2011, 28; Jackson και Cottam 2015, 139). Οι Jackson και Cottam (2015, 146) συμπεραίνουν ότι η

προσθήκη τέφρας φυτών είτε πράγματι διευκόλυνε την παραγωγή γυαλιού με χαλκό ως χρωματιστή, είτε εθεωρείτο ότι τη διευκολύνει από τους τεχνίτες της εποχής. Επιπροσθέτως, οι ίδιοι συγγραφείς υποστηρίζουν ότι η χρήση του σμαραγδί πράσινου γυαλιού με τέφρα φυτών περιοριζόταν στην παρασκευή συγκεκριμένων τύπων αγγείων, οι οποίοι παρ' όλα αυτά δεν ήταν ιδιαίτερα σύνθετοι ή ακριβοί τύποι. Πιο σπάνια, γυαλιά αυτής της περιόδου με τέφρα φυτών παρουσιάζουν χρώμα μπλε ή μαύρο. Τέλος, έχουν αναγνωριστεί και λίγα παραδείγματα πράσινων γυαλιών που δεν περιέχουν χαλκό (Van der Linden et al. 2009; Gallo et al. 2013).

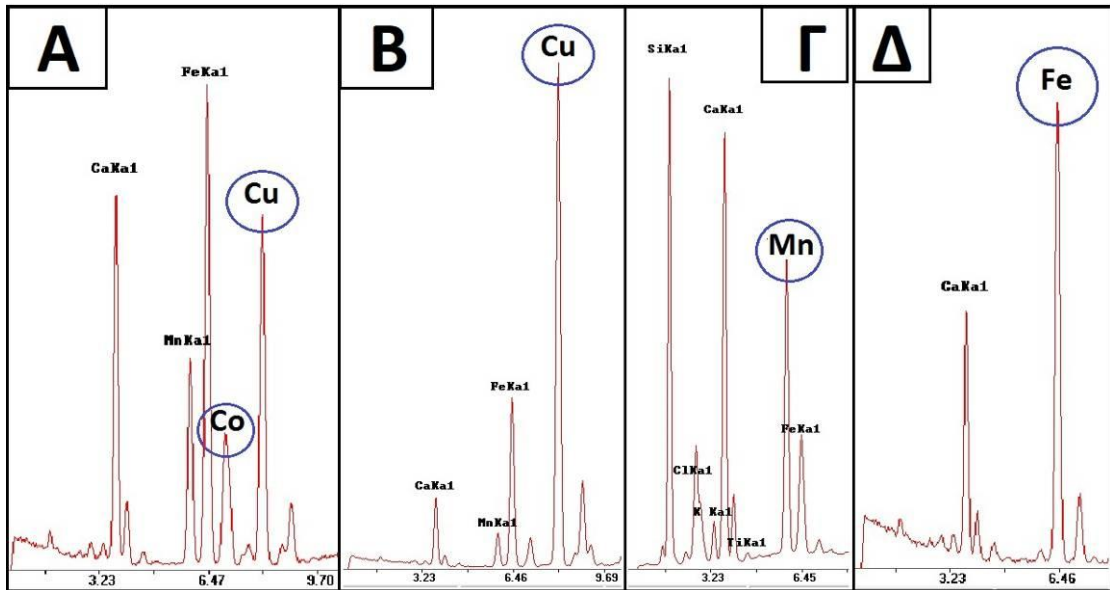
Το μοντέλο παραγωγής και διακίνησης αυτών των πρώιμων παραδειγμάτων γυαλιού με προσθήκη τέφρας φυτών δεν έχει ακόμα προσδιοριστεί. Οι Liritzis et al. (1997, 29) προτείνουν ως πιθανή προέλευση την περιοχή της Μέσης Ανατολής βασιζόμενοι στην αναλογία των οξειδίων  $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/(\text{CaO}+\text{MgO})$  στα γυαλιά με τέφρα φυτών. Η υπόθεση αυτή υποστηρίζεται περαιτέρω από την αναφορά για προσθήκη τέφρας φυτών στο γυαλί που παρασκευαζόταν στην περιοχή της Μεσοποταμίας την περίοδο της Αυτοκρατορίας των Σασσανιδών (3<sup>ος</sup> με 7<sup>ος</sup> αι. μ.Χ.) (Mirti et al. 2008, 444). Συγκεκριμένα για το σμαραγδί πράσινο γυαλί με τέφρα φυτών, οι Jackson και Cottam (2015, 146) προτείνουν την ύπαρξη ενός καθορισμένου δικτύου διακίνησης και εμπορίας γυαλιού τέφρας φυτών, το οποίο είχε ως αποτέλεσμα την περιορισμένη διακίνηση της αντίστοιχης αργής υάλου σε μικρό αριθμό δευτερογενών εργαστηρίων υαλοουργίας. Παράλληλα, οι αρχικές τους παρατηρήσεις υποδεικνύουν ένα χρονικά πολύ περιορισμένο διάστημα παραγωγής αυτού του τύπου γυαλιού, από τις αρχές του 1<sup>ου</sup> αι. μ.Χ. μέχρι τα τέλη του 1<sup>ου</sup> ή τις αρχές του 2<sup>ου</sup> αι. μ.Χ. Οι συγγραφείς θεωρούν πιθανό τα μεταγενέστερα αγγεία αυτού του τύπου να οφείλονται είτε στην παρατεταμένη χρήση των αντικειμένων, είτε στην ανακύκλωση παλαιότερων αγγείων.

Συγκεκριμένα στην περιοχή της Πάτρας έχουν προηγουμένως αναγνωριστεί τρία δείγματα γυαλιού τέφρας φυτών σε ρωμαϊκές συλλογές της ίδιας περιόδου. Η Παπαγεωργίου (2014, 345) αναφέρει δύο δείγματα από τις αρχές του 2<sup>ου</sup> αι. μ.Χ. ενώ οι Liritzis et al. (1997, 26) αναφέρουν ένα δείγμα που συμπεριλαμβάνεται σε συλλογή ταφικών αγγείων του 1<sup>ου</sup>-2<sup>ου</sup> αι. μ.Χ. Και τα τρία αυτά δείγματα είναι πράσινα και έχουν αντίστοιχη χημική σύσταση με το δείγμα Γ41OM28. Είναι σημαντικό να επισημανθεί ότι και στα τέσσερα πράσινα δείγματα της Πάτρας έχει χρησιμοποιηθεί οξείδιο του σιδήρου ως χρωματιστής, αντί του πλέον συνηθισμένου χαλκού. Συνεπώς, η σύσταση των γυαλιών τέφρας φυτών της Πάτρας φαίνεται να ανήκει σε μια ξεχωριστή υποκατηγορία των πρώιμων ρωμαϊκών γυαλιών τέφρας φυτών.

Οι μέχρι τώρα διαθέσιμες πληροφορίες για τα πρώιμα γυαλιά τέφρας φυτών είναι πολύ περιορισμένες, ενώ σε πολλές περιπτώσεις οι ερευνητές αποδίδουν την ιδιότυπη σύσταση σε ανακύκλωση. Ο αναλογικά υψηλός αριθμός πράσινων αγγείων τέφρας φυτών με χρωματιστή τον σίδηρο που έχει αναφερθεί για την Πάτρα ενδεχομένως να υποδηλώνει την παρουσία εξειδικευμένου εργαστηρίου υαλουργίας στην πόλη, το οποίο παραλάμβανε τον συγκεκριμένο τύπο αργής υάλου από εργαστήρια της Ανατολής. Θα μπορούσε ακόμα να χρησιμοποιηθεί και ως ένδειξη για την παρουσία εργαστηρίου υαλοποιίας που ακολουθούσε δική του παράδοση παρασκευής πράσινων αγγείων. Οι υποθέσεις αυτές είναι αδύνατο να αποδειχθούν χωρίς μια πιο ολοκληρωμένη μελέτη των γνωστών παραδειγμάτων πρώιμου γυαλιού τέφρας φυτών από όλη την επικράτεια της Ρωμαϊκής Αυτοκρατορίας.

#### **4.5.4 Χρωματιστές**

Στα έγχρωμα δείγματα χρησιμοποιήθηκαν διάφοροι χρωματιστές, χαρακτηριστικά XRF φάσματα των οποίων παρουσιάζονται στην Εικόνα 4-2. Στα ανοιχτά μπλε και το πράσινο (σμαραγδί) δείγμα ανιχνεύθηκαν οξείδια χαλκού σε συγκεντρώσεις ~1% κ.β. και ~0,4% κ.β. αντίστοιχα. Το έντονο μπλε χρώμα αποδίδεται στην παρουσία πολύ μικρών ποσοτήτων κοβαλτίου (<0,2% κ.β.), παρ' όλο που στα δείγματα αυτά ανιχνεύθηκε και χαλκός. Τα ιώδη δείγματα παρουσιάζουν υψηλές συγκεντρώσεις οξειδίου του μαγγανίου (~2,8% κ.β.). Τέλος, στο αγγείο κίτρινου χρώματος και στο δείγμα τέφρας φυτών ανοιχτού πράσινου χρώματος ανιχνεύθηκε οξείδιο του σιδήρου σε συγκέντρωση περίπου 1% κ.β.



Εικόνα 4-2. Χαρακτηριστικά XRF φάσματα από γυάλινα δείγματα της συλλογής της Πάτρας με (α) μπλε, (β) πράσινο, (γ) κίτρινο και (δ) κόκκινο χρώμα.

#### 4.5.5 Αποχρωματιστές

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, το γυαλί, αν δεν υποστεί επί τούτου χρωματισμό με την προσθήκη κάποιου μεταλλικού οξειδίου, έχει συνήθως μια μπλε/πράσινη χροιά. Η χροιά αυτή οφείλεται σε μικρές ποσότητες σιδήρου, οι οποίες περιέχονται ως προσμείξεις στις πρώτες ύλες του γυαλιού. Το φυσικά χρωματισμένο ρωμαϊκό γυαλί, το οποίο αναφέρεται στη διεθνή βιβλιογραφία ως ‘blue-green glass’, αποτελεί και τον πιο κοινό τύπο γυαλιού κατά τη Ρωμαϊκή περίοδο.

Η παραγωγή καθαρού άχρωμου γυαλιού μπορεί να επιτευχθεί με δύο τρόπους. Η πρώτη μέθοδος προϋποθέτει την προσεκτική επιλογή πρώτων υλών, ώστε να αποφευχθεί η εισαγωγή σιδήρου στο τήγμα του γυαλιού. Δεδομένου ότι το νάτρο, το οποίο χρησιμοποιούσαν στην υπό μελέτη περίοδο, είναι ορυκτό με ελάχιστες προσμείξεις, η κύρια πηγή του σιδήρου ήταν η άμμος. Συνεπώς, η επιλογή κατάλληλης πηγής άμμου ήταν καθοριστική για την καθαρότητα του παραγόμενου άχρωμου γυαλιού. Έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον η αναφορά του Πλίνιου στην εξειδικευμένη χρήση άμμου από την περιοχή του ποταμού Βολτούρνο για την παραγωγή άχρωμου γυαλιού (Φυσική Ιστορία XXXVI, LXV, 140).

Η δεύτερη μέθοδος σχετίζεται με την προσθήκη ουσιών που επιτρέπουν τον αποχρωματισμό του γυαλιού, μέσω της διαδικασίας οξειδωσίας του σιδήρου. Οι δύο πιο κοινοί αποχρωματιστές κατά την αρχαιότητα ήταν το μαγγάνιο και το αντιμόνιο. Και οι

δύο ουσίες μπορούν προσληφθούν από ορυκτά έπειτα από κατάλληλη επεξεργασία. Το πιο κοινό ορυκτό που περιέχει μαγγάνιο είναι ο πυρολουσίτης ( $MnO_2$ ), ενώ το αντιμόνιο συνήθως προκύπτει από το ορυκτό αντιμονίτης ( $Sb_2S_3$ ). Το αντιμόνιο είναι πιο ισχυρός αποχρωματιστής από το μαγγάνιο, ενώ παράλληλα αυξάνει τη διαύγεια τη γυαλιού, καθώς βοηθά στην απομάκρυνση αδιάλυτων αερίων. Το αποτέλεσμα είναι η παραγωγή πιο καθαρού και λαμπερού γυαλιού.

Σε κάθε περίπτωση, η ποσότητα που απαιτείται για τον αποχρωματισμό του γυαλιού εξαρτάται από τη συγκέντρωση του σιδήρου στο γυαλί, καθώς και από τη χημική ισορροπία μεταξύ των συνιστωσών του τήγματος (Jackson 2005, 764). Δύο παράμετροι που παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον είναι: (1) ποιο είναι το κατώτατο όριο της συγκέντρωσης του εκάστοτε αποχρωματιστή, ώστε η παρουσία του στο γυαλί να θεωρηθεί εκούσια, και (2) ποια ποσότητα του κάθε αποχρωματιστή μπορεί να θεωρηθεί αρκετή για τον πλήρη αποχρωματισμό του γυαλιού. Ως προς την πρώτη παράμετρο, για το αντιμόνιο φαίνεται μάλλον απίθανη η ακούσια εισαγωγή του στο τήγμα ως πρόσμειξη, καθώς στο σύνολο των συνηθισμένων γεωλογικών υλικών απαντάται ως ιχνοστοιχείο. Αντιθέτως, το μαγγάνιο μπορεί να περιέχεται σε υψηλές συγκεντρώσεις (έως και 0,5% κ.β.) στην άμμο, όπως έχει αποδειχθεί για άμμο από την Αίγυπτο και τον ποταμό Βολτούρνο στην Ιταλία (Jackson 2005, 764).

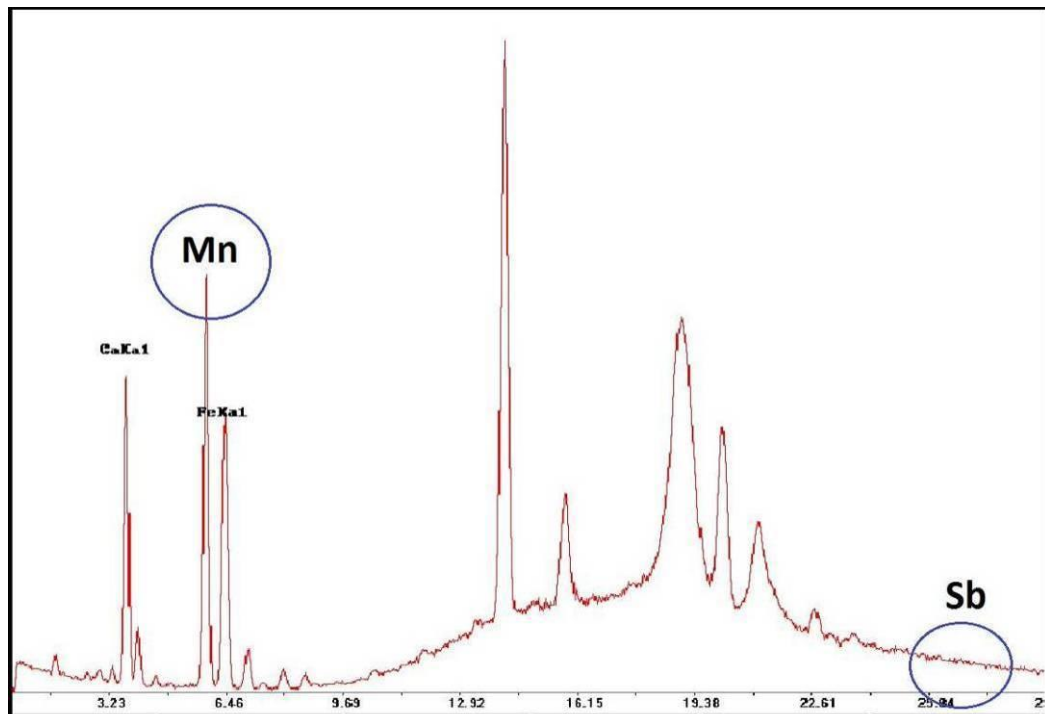
Σχετικά με τη δεύτερη παράμετρο, ακόμα δεν έχει τεθεί κάποιο κοινώς αποδεκτό όριο. Ο Sayre (1963, 265) θεωρεί ότι συγκέντρωση υψηλότερη από 0,2% κ.β. επαρκεί για τον αποχρωματισμό, τόσο για το αντιμόνιο όσο και για το μαγγάνιο. Αντιθέτως, η Jackson (2005, 772) αποδέχεται το όριο αυτό για το αντιμόνιο, αλλά για το μαγγάνιο θεωρεί απαραίτητη συγκέντρωση τουλάχιστον 0,5% κ.β. για τον επιτυχή αποχρωματισμό. Στο σημείο αυτό πρέπει να τονιστεί ότι συγκέντρωση 0,2% κ.β. είναι οριακά ανιχνεύσιμη και για τα δύο στοιχεία με την τεχνική SEM/EDS.

Το άχρωμο γυαλί της Ρωμαϊκής περιόδου μπορεί να διαχωριστεί σε τέσσερις κατηγορίες, βάσει της συγκέντρωσης των αποχρωματιστών: (1) γυαλί με σημαντική συγκέντρωση μαγγανίου, (2) γυαλί με σημαντική συγκέντρωση αντιμονίου, (3) γυαλί με παράλληλη παρουσία μαγγανίου και αντιμονίου σε περίπου ίσες συγκεντρώσεις, και (4) γυαλί στο οποίο δεν ανιχνεύεται κανένας αποχρωματιστής σε σημαντική συγκέντρωση. Φαίνεται ότι οι Ρωμαίοι είχαν πολύ καλή γνώση και έλεγχο της διαδικασίας αποχρωματισμού και ανάλογα με την ποιότητα που προσπαθούσαν να επιτύχουν χρησιμοποιούσαν διαφορετική τεχνική. Μέχρι στιγμής έχουν προταθεί διάφορα μοντέλα μεταβολής της χρήσης των τεχνικών αποχρωματισμού κατά τη



διάρκεια των πρώτων τεσσάρων αιώνων μ.Χ. (παραδείγματος χάριν: Sayre (1963)), τα οποία όμως έχουν μόνο εν μέρει επαληθευτεί από τις αρχαιομετρικές αναλύσεις. Επίσης, οι Silvestri et al. (2008, 340) παρατήρησαν τη χρήση διαφορετικής μεθόδου για τον αποχρωματισμό γυάλινων αντικειμένων με διαφορετική τυπολογία. Έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον να παρατηρήσουμε ότι στις περισσότερες συλλογές άχρωμου γυαλιού μεταξύ του 1<sup>ου</sup> και του 4<sup>ου</sup> αι. μ.Χ. παρατηρείται παράλληλη παρουσία τουλάχιστον 2 ή και 3 τύπων αποχρωματισμένου γυαλιού (χαρακτηριστικά παραδείγματα παρουσιάζονται από τους Jackson 2005, 769; Schibille et al. 2012, 1005; Fredrickx et al. 2004, 328; Silvestri et al. 2008, 337).

Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 4-4 η ανάλυση SEM/EDS των δειγμάτων της παρούσας συλλογής υπέδειξε την αποκλειστική παρουσία μαγγανίου στα άχρωμα δείγματα. Η ποιοτική ανάλυση XRF επιβεβαίωσε την έλλειψη αντιμονίου στα άχρωμα δείγματα, όπως φαίνεται χαρακτηριστικά στο φάσμα της Εικόνας 4-3. Η αποκλειστική χρήση μαγγανίου συμφωνεί με τα ευρήματα της χημικής ανάλυσης συλλογής άχρωμων γυαλιών παρόμοιας περιόδου από την Πάτρα από την Παπαγεωργίου (2014, 344), η οποία όμως δεν δίνει συγκεκριμένα ποσοστά για τη συγκέντρωση του μαγγανίου.



Εικόνα 4-3. Χαρακτηριστικό XRF φάσμα από άχρωμο δείγμα της συλλογής της Πάτρας. Εμφανίζεται ισχυρή κορυφή Mn, ενώ δεν παρουσιάζεται καμία κορυφή στην περιοχή ενεργειών που αντιστοιχούν στο Sb.

Στο σημείο αυτό πρέπει να επισημανθεί ότι η συγκέντρωση του μαγγανίου στα άχρωμα και φυσικά χρωματισμένα δείγματα της παρούσας συλλογής είναι αρκετά χαμηλή (μεταξύ 0,31 και 0,41% κ.β., υπολογισμένη μέσω SEM/EDS). Παράλληλα, σε αυτά τα δείγματα είναι ιδιαίτερα χαμηλή και η συγκέντρωση σιδήρου (μεταξύ 0,11 και 0,34% κ.β.). Οι αναλύσεις XRF δίνουν υψηλότερες τιμές μαγγανίου, πολύ πιο κοντά στις αναμενόμενες τιμές για το άχρωμο ρωμαϊκό γυαλί. Δεν είναι όμως πλήρως αξιόπιστες, λόγω χαμηλής σταθερότητας του χρησιμοποιούμενου λογισμικού ανάλυσης κατά τη διάκριση μεταξύ των κορυφών μαγγανίου και σιδήρου. Επιπλέον, δεν φαίνεται να υπάρχει ξεκάθαρη διαφοροποίηση στη συγκέντρωση μαγγανίου και σιδήρου μεταξύ των πλήρως άχρωμων και των φυσικά χρωματισμένων δειγμάτων.

Βάσει των διαθέσιμων δεδομένων, θα μπορούσαμε να εξηγήσουμε τον αποχρωματισμό του γυαλιού με δύο διαφορετικές υποθέσεις. Σύμφωνα με την πρώτη υπόθεση, ο αποχρωματισμός του γυαλιού επιτεύχθηκε με την εσκεμμένη προσθήκη μαγγανίου. Λόγω της πολύ μικρής συγκέντρωσης προσμείξεων σιδήρου στη χρησιμοποιούμενη άμμο, μικρές ποσότητες μαγγανίου επαρκούσαν για τον πλήρη αποχρωματισμό, γεγονός που πιθανότατα γνώριζαν οι υαλοποιοί. Σύμφωνα με τη δεύτερη υπόθεση, για τα άχρωμα αγγεία επιλέχθηκε επίτηδες άμμος με λίγες προσμείξεις σιδήρου. Η παρουσία του μαγγανίου είναι τυχαία, ενδεχομένως δε να οφείλεται σε προσμείξεις στην ίδια την άμμο, όπως παραδείγματος χάριν ισχύει για την περίπτωση της άμμου από τον ποταμό Βολτούρνο.

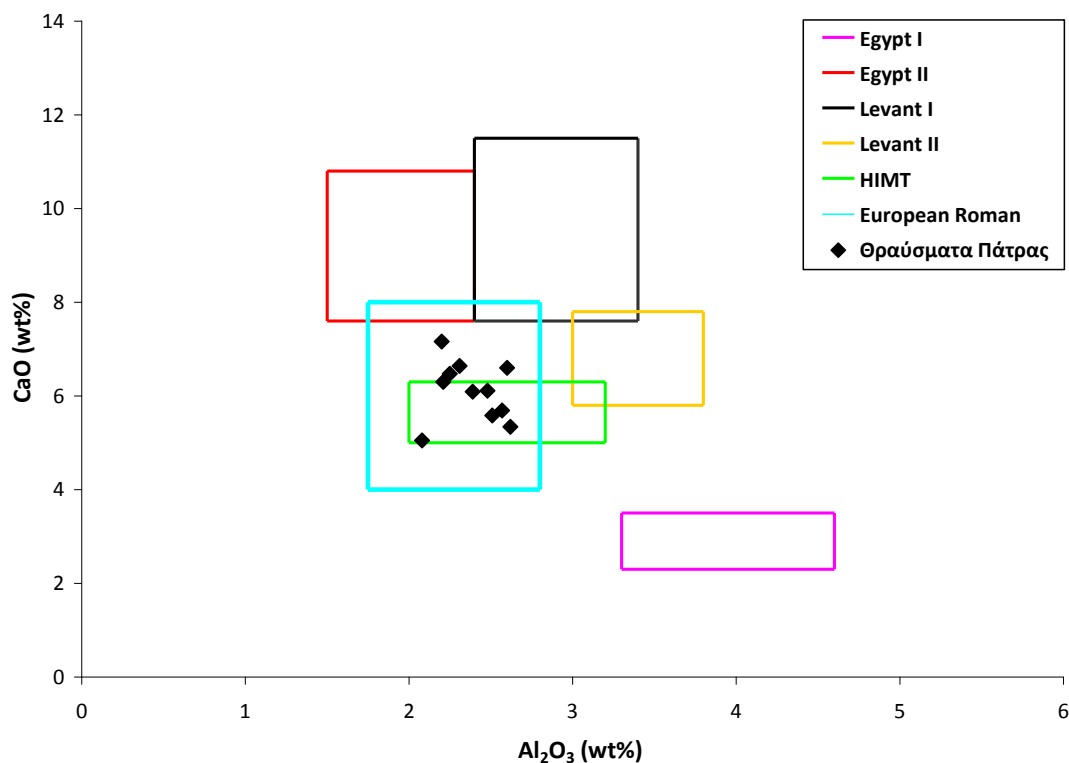
#### **4.6 Προέλευση αγγείων**

Ο ακριβής προσδιορισμός της πιθανής προέλευσης των πρώτων υλών του αρχαιολογικού γυαλιού είναι δυνατός μόνο εφόσον έχουν αναγνωριστεί τουλάχιστον τα σημαντικότερα από τα κέντρα παραγωγής της υπό μελέτη περιόδου. Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, οι διαθέσιμες πληροφορίες για τα εργαστήρια υαλοποιίας της Ρωμαϊκής Αυτοκρατορίας μέχρι και τις αρχές του 4<sup>ου</sup> αι. μ.Χ. είναι περιορισμένες. Συνεπώς, οι προσπάθειες προσδιορισμού της προέλευσης του ρωμαϊκού γυαλιού έχουν μέχρι στιγμής μόνο εν μέρει επιτύχει. Παράλληλα, η συνήθης πρακτική της ανακύκλωσης των γυάλινων αντικειμένων δυσχεραίνει ακόμα περισσότερο τον προσδιορισμό της προέλευσης των πρώτων υλών.

Προσπάθειες για τον προσδιορισμό της προέλευσης του ρωμαϊκού γυαλιού έχουν πραγματοποιηθεί βάσει της συγκέντρωσης των ιχνοστοιχείων, βάσει μοτίβων στη

συγκέντρωση των σπάνιων γαιών, ή βάσει των ισοτοπικών συστάσεων. Πρόσφατες αναλυτικές συζητήσεις σχετικά με τις μελέτες προέλευσης του ρωμαϊκού γυαλιού και τις μέχρι τώρα επιτυχίες και αποτυχίες παρουσιάζονται από τον Degryse (2014) και τους Jackson και Foster (2015). Για την παρούσα συλλογή τα διαθέσιμα ποσοτικά δεδομένα χημικών αναλύσεων αφορούν αποκλειστικά τα κύρια οξείδια, ενώ δεν υπάρχουν ποσοτικές πληροφορίες για τα ιχνοστοιχεία. Παράλληλα, δεν έχει ολοκληρωθεί ακόμα η αρχαιολογική ανάλυση των δειγμάτων, με αποτέλεσμα να μην είναι διαθέσιμες ούτε πιθανές έμμεσες ενδείξεις για την προέλευση βάσει των τυπολογικών και διακοσμητικών χαρακτηριστικών των αγγείων. Συνεπώς, η προσπάθεια εύρεσης της πιθανής προέλευσης είναι ιδιαιτέρως δύσκολη.

Οι Arletti et al. (2008, 616) προσδιόρισαν μια ενιαία ομάδα σύστασης γυαλιού, την οποία ονόμασαν 'European Roman', που απαντάται σε όλη την Ευρώπη κατά τη διάρκεια των πρώτων τεσσάρων αιώνων μ.Χ. Στο Διάγραμμα 4-2 παρουσιάζεται η συγκέντρωση αργιλίου και ασβεστίου για την ομάδα European Roman, προσδιορισμένη από τους Arletti et al. (2008, 617), καθώς και οι κύριες ομάδες γυαλιού της περιόδου από τον 4<sup>ο</sup> έως τον 8<sup>ο</sup> αι. μ.Χ. (Egypt I, Egypt II, Levant I, Levant II, HIMT) όπως προσδιορίστηκαν από τον Freestone (2003, 110). Η συσχέτιση της συγκέντρωσης αργιλίου και ασβεστίου στο γυαλί μπορεί να δώσει κάποιες πληροφορίες σχετικά με την προέλευση των πρώτων υλών, καθώς τα δύο αυτά στοιχεία αντιπροσωπεύουν τις χημικές διαφοροποιήσεις που οφείλονται στην παρουσία θραυσμάτων κοχυλιών και αστρίων στην άμμο (Henderson 2013). Έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον ότι η ομάδα European Roman διαφοροποιείται σε σχέση με όλα τα μεγάλα κέντρα παραγωγής γυαλιού της Αιγύπτου και της Μεσοποταμίας που επικράτησαν τους αμέσως επόμενους αιώνες. Η συγκέντρωση των βασικών οξειδίων συμπίπτει μόνο με την ομάδα HIMT, ομάδα όμως που χαρακτηρίζεται από τη διακριτά υψηλή συγκέντρωση σε σίδηρο, μαγγάνιο και τιτάνιο. Όπως αναμενόταν, οι τιμές των δειγμάτων της παρούσας συλλογής συμπίπτουν πλήρως με τις τιμές της ομάδας European Roman.



**Διάγραμμα 4-2.** Συσχέτιση της συγκέντρωσης αργιλίου και ασβεστίου για τα δείγματα της συλλογής της Πάτρας (μαύροι ρόμβοι) σε σύγκριση με τις βασικές ομάδες γυαλιού από τον 1<sup>ο</sup> έως τον 8<sup>ο</sup> αι μ.Χ. (όπως προσδιορίστηκαν από τους Freestone 2003 και Arletti et al. 2008).

Για την καλύτερη κατανόηση των χαρακτηριστικών της παρούσας συλλογής πραγματοποιήθηκε προσπάθεια της σύγκρισης της σύστασης των αγγείων με ένα μεγάλο πλήθος συλλογών γυάλινων δειγμάτων της ίδιας περιόδου από περιοχές που καλύπτουν όλη την επικράτεια της Ρωμαϊκής Αυτοκρατορίας (Εικόνα 4-4). Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν δεδομένα από τις ακόλουθες 30 αρχαιολογικές θέσεις:

- Βορειοανατολική Μεσόγειος: Πάτρα, Ελλάδα (Liritzis et al. 1997), Αμοργός, Ελλάδα (Ανδρεοπούλου-Μάγκου και Τριανταφυλλίδης 2002), Sagalassos, Τουρκία (Degryse et al. 2005).
- Μαύρη Θάλασσα: Sliven, Sozopol, Debelt και Karnobat, Βουλγαρία (Lesigyarski et al. 2013), Gonio, Γεωργία (Ganio et al. 2012).
- Μεσοποταμία: Barsinia, Ιορδανία (Ganio et al. 2012), Petra και Khirbet et Tannour, Ιορδανία (Schibille et al. 2012), Seleucia και Veh Ardashir, Ιράκ (Mirti et al. 2008).

- Βορειοδυτική Μεσόγειος: Aquileia, Ιταλία και Canton Ticino, Ελβετία (Arletti et al 2008), Emilia Romagna, Ιταλία (Arletti et al 2005), Pozzuoli, Ιταλία (Silvestri et al. 2005b), Augusta Praetoria, Ιταλία, Barcino, Ισπανία, και ναυάγιο Embiez (Ganio et al. 2012), ναυάγιο Iulia Felix (Silvestri 2008, Silvestri et al. 2008).
- Κεντρική Ευρώπη: Bliesbruck–Reinheim, γαλλογερμανικά σύνορα (Fredrickx et al. 2004), St. Menhould, Γαλλία (Velde 1990), Bocholtz, Ολλανδία (Huisman et al. 2009), Tienen και Oudenburg, Βέλγιο (Ganio et al. 2012).
- Μεγάλη Βρετανία: Colchester, Lincoln και Binchester (Paynter 2006), Leicester, Mancetter και York (Jackson 2005).

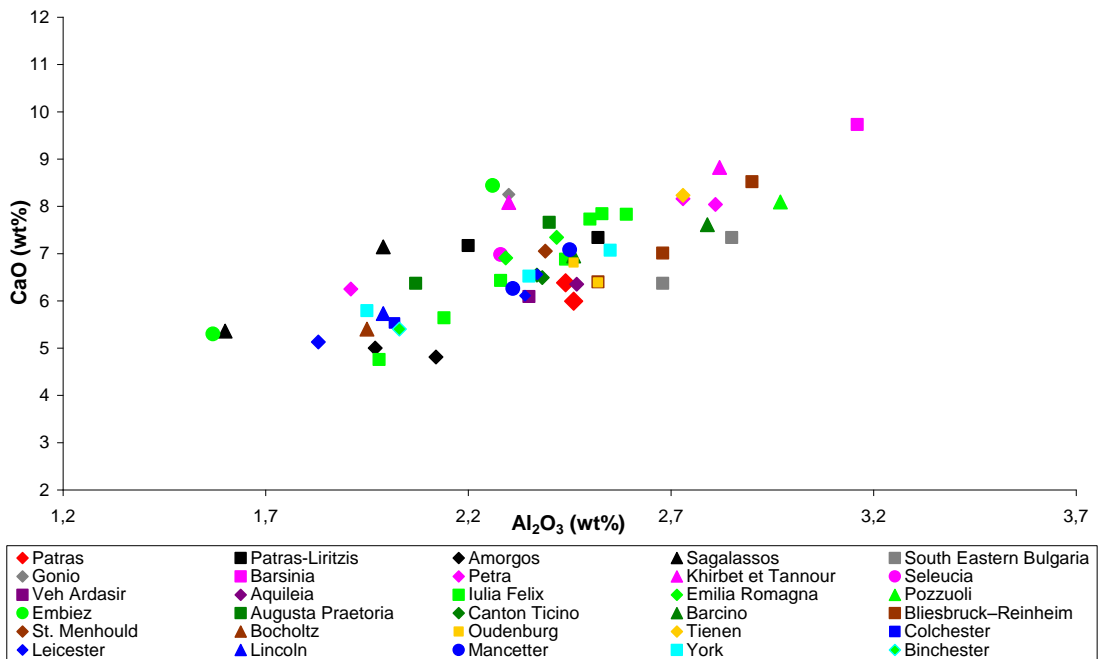


**Εικόνα 4-4.** Χάρτης με τη θέση των αρχαιολογικών θέσεων που λήφθηκαν υπόψη στην παρούσα παράγραφο.

Όλα τα δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν ανήκουν σε συλλογές χρονολογημένες μεταξύ 1<sup>ου</sup> και 6<sup>ου</sup> αιώνα μ.Χ., ενώ η πλειοψηφία των δειγμάτων χρονολογείται στους πρώτους τέσσερις αιώνες μ.Χ. Χρησιμοποιήθηκαν μόνο δείγματα αγγείων γνωστού χρώματος, ενώ αποφεύχθηκε η χρήση δειγμάτων από υαλοπίνακες ώστε να είναι πιο εύκολα συγκρίσιμα τα δεδομένα. Εξαιρεση αποτελεί μόνο η συλλογή από την Πέτρα. Οι αναλυτικές πληροφορίες για τον αριθμό των δειγμάτων, το χρώμα, τη χρονολόγηση

και την τεχνική ανάλυσης που χρησιμοποιήθηκε σε κάθε περίπτωση παρουσιάζονται στον Πίνακα 4 του Παραρτήματος Γ.

Στο Διάγραμμα 4-3 παρουσιάζεται η συσχέτιση της συγκέντρωσης των οξειδίων αργιλίου και ασβεστίου για τα δείγματα της παρούσας συλλογής σε σύγκριση με τα προαναφερθέντα βιβλιογραφικά δεδομένα. Από το διάγραμμα γίνεται εμφανές ότι υπάρχει ισχυρή θετική συσχέτιση στη συγκέντρωση των δύο οξειδίων. Όμως, η διασπορά των τιμών δεν φαίνεται να σχετίζεται με σημαντικές παραμέτρους, όπως η θέση εύρεσης των συλλογών, η χρονολογία, το χρώμα και η τεχνική αποχρωματισμού. Τα δείγματα της παρούσας συλλογής σχηματίζουν μία ομάδα με σχετικά χαμηλές τιμές ασβεστίου, ενώ παρουσιάζουν κοντινές τιμές συγκριτικά με προηγούμενα μελετημένα δείγματα από την Πάτρα (Liritzis et al. 1997, 26).



**Διάγραμμα 4-3.** Συσχέτιση της συγκέντρωσης αργιλίου και ασβεστίου για τα δείγματα της παρούσας συλλογής (κόκκινοι ρόμβοι – “Patras”) και άλλων δημοσιευμένων συλλογών από το σύνολο της επικράτειας της Ρωμαϊκής Αυτοκρατορίας.

Αντίστοιχη δυσκολία στην κατηγοριοποίηση των δειγμάτων προέκυψε και κατόπιν Ανάλυσης Κυρίων Συνιστωσών (PCA), η οποία πραγματοποιήθηκε διαδοχικά: (1) βάσει όλων των κοινά διαθέσιμων κύριων οξειδίων, και (2) βάσει των κύριων οξειδίων που χαρακτηρίζουν την υαλόμαζα, αφού πρώτα αφαιρέθηκαν χρωματιστές και αποχρωματιστές. Τα αντίστοιχα διαγράμματα παρουσιάζονται συνοπτικά στους

Πίνακες 5 και 6 του Παραρτήματος Γ. Η στατιστική ανάλυση τονίζει ξεκάθαρα την αδυναμία κατηγοριοποίησης του ρωμαϊκού γυαλιού με την αποκλειστική χρήση των κύριων οξειδίων.

Η ανάλυση που παρουσιάστηκε στην παρούσα παράγραφο αναδεικνύει τις σημαντικές δυσκολίες που εμφανίζονται στην προσπάθεια σύγκρισης δημοσιευμένων δεδομένων. Οι δυσκολίες αυτές σχετίζονται με ένα πλήθος παραμέτρων, εκ των οποίων οι πιο σημαντικές είναι οι ακόλουθες:

- Εφαρμογή διαφορετικών αναλυτικών τεχνικών. Η χρήση διαφορετικών τεχνικών οδηγεί στη δημιουργία βάσεων ποσοτικών δεδομένων που χαρακτηρίζονται από διαφορετικά όρια ανίχνευσης και αναλυτικά σφάλματα.
- Η προετοιμασία που έχουν υποστεί τα δείγματα σε κάθε μελέτη διαφέρει σημαντικά. Σε ορισμένες περιπτώσεις έχουν εφαρμοστεί πλήρως μη-καταστροφικές τεχνικές σε δείγματα τα οποία δεν έχουν υποστεί καμία προετοιμασία πλην του αρχικού καθαρισμού. Συνεπώς η ανάλυση αναφέρεται στο εξωτερικό, διαβρωμένο στρώμα του γυαλιού. Σε άλλες περιπτώσεις η λήψη μικροδείγματος ή η λείανση τμήματος της επιφάνειας ήταν απαραίτητη για την ανάλυση των δειγμάτων, με αποτέλεσμα τη λήψη της χημικής σύστασης του καθαρού γυαλιού. Οι γνωστές επιπτώσεις της διάβρωσης στη χημική σύσταση του γυαλιού, οι οποίες συζητήθηκαν στην Παράγραφο 2.3, μπορούν να αλλοιώσουν πλήρως τη συγκέντρωση των βασικών στοιχείων του γυαλιού.
- Ελλιπής περιγραφή βασικών χαρακτηριστικών των δειγμάτων (π.χ. χρώμα) ή/και των αποτελεσμάτων της αρχαιολογικής μελέτης (χρονολογία, τυπολογία, χρήση) των υπό ανάλυση δειγμάτων. Η παρουσίαση των γυάλινων αντικειμένων γίνεται σε πολλές περιπτώσεις με αποκλειστικά τεχνολογικούς όρους, χωρίς να παρέχονται έστω και βασικές αρχαιολογικές παράμετροι των συλλογών. Αυτή η περιορισμένη θεώρηση των αρχαιολογικών αντικειμένων δυσχεραίνει περαιτέρω τη δημιουργία συσχετισμών με τα ιστορικά δεδομένα της υπό μελέτης περιόδου.

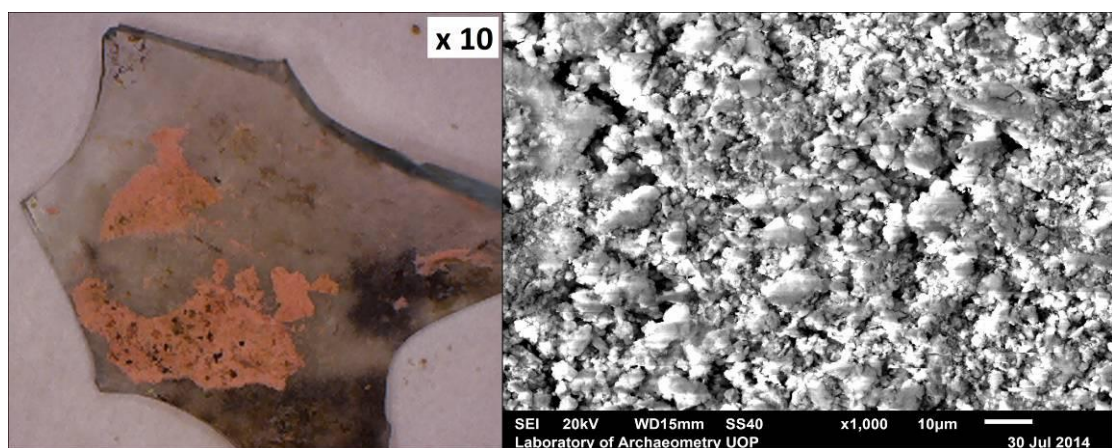
Τέλος, για τη μελέτη των αγγείων της συγκεκριμένης εποχής, η έλλειψη κάποιας κοινά αποδεκτής θεωρίας ως προς την πρωτογενή παραγωγή του γυαλιού δυσχεραίνει περαιτέρω την εξαγωγή συμπερασμάτων βάσει των αναλυτικών δεδομένων. Η

δημιουργία μιας εύχρηστης βάσης δεδομένων, που θα συνδυάζει τόσο τα αρχαιολογικά όσο και τα αρχαιομετρικά χαρακτηριστικά των γυάλινων δειγμάτων, καθίσταται πλέον απαραίτητη. Μόνο έτσι μπορεί να γίνει εφικτή η διαχείριση του μεγάλου όγκου δεδομένων που έχει ήδη συλλεχθεί, και τα οποία διαρκώς ανανεώνονται.

#### 4.7 Χρήση/περιεχόμενο

Ο προσδιορισμός της χρήσης των γυάλινων αρχαιολογικών αντικειμένων εξετάζεται κυρίως βάσει της τυπολογικής κατάταξης τους. Για τα αγγεία αποθηκευτικής ή μεταφορικής χρήσης είναι ιδιαίτερα δύσκολος ο ακριβής προσδιορισμός του περιεχομένου, καθώς τα όποια υπολείμματα έχουν ενδεχομένως παραμείνει μέσα στο δοχείο είναι δύσκολο να διαχωριστούν από τις επικαθήσεις χρώματος και τις κρούστες διάβρωσης.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, το σύνολο των αντικειμένων της παρούσας συλλογής ανήκει τυπολογικά στην κατηγορία των μυροδοχείων. Τα μύρα ήταν σε ορισμένες περιπτώσεις υγρής μορφής, ενώ συχνότερα ήταν κρέμες και σκόνες (Αντωνάρας 2009, 368). Η παρουσία μιας κρούστας ρόδινου χρώματος (Pink 8/4-10R σύμφωνα με τον χρωματικό πίνακα Munsell (2000)) στην εσωτερική πλευρά δύο άχρωμων μυροδοχείων θεωρήθηκε ως ενδεχόμενο υπόλειμμα του αρχικού περιεχομένου του δοχείου, κυρίως λόγω του έντονου χρώματος και της ιδιαίτερα λεπτόκοκκης υφής της κρούστας (Εικόνα 4-5).



Εικόνα 4-5. Εικόνες της ρόδινης κρούστας από LED μικροσκόπιο υπό μεγέθυνση x10 (αριστερά) και SEM υπό μεγέθυνση x1000 (δεξιά).



Μικρή ποσότητα από τη ρόδινη κρούστα αφαιρέθηκε από το δείγμα και αναλύθηκε με SEM/EDS προς προσδιορισμό της χημικής σύστασης. Η χημική ανάλυση έδειξε ότι πρόκειται για αργιλοπυριτική ουσία με σχετικά υψηλή συγκέντρωση σε θείο (Πίνακας 4-5). Τόσο το χρώμα όσο και η χημική ανάλυση της σκόνης προσομοιάζουν τη βαφή που προσλαμβάνεται από το ερυθρόδανο το βαφικό, γνωστό και ως ριζάρι.

**Πίνακας 4-5. SEM/EDS χημική ανάλυση της ρόδινης κρούστας (% κ.β., ποσοστά κανονικοποιημένα στο 100%).**

	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	FeO
Ρόδινη κρούστα	2,23	45,34	41,74	2,66	1,34	2,64	0,38	3,68

Το ριζάρι θεωρείται από τις αρχαιότερες και σπουδαιότερες κόκκινες φυτικές βαφές με πολύ μεγάλη οικονομική σημασία, καθώς ήταν πολύ φθηνότερο συγκριτικά με τις άλλες κόκκινες βαφές. Η καλλιέργεια του φυτού αναφέρεται από πλήθος αρχαίων συγγραφέων, όπως για παράδειγμα ο Ηρόδοτος, ο Θεόφραστος, ο Διοσκουρίδης, ο Πλίνιος κ.ά. Η χρήση του κατά τη διάρκεια της Ρωμαϊκής περιόδου ήταν ευρύτατη, τόσο για τη βαφή υφασμάτων όσο και για τον χρωματισμό τοίχων, αγγείων και αγαλμάτων (Eastaugh et al. 2004, 244). Παράλληλα, υπάρχουν και αρκετές αναφορές ανίχνευσης υπολειμμάτων της χρωστικής μέσα σε ρωμαϊκά γυάλινα μυροδοχεία (Hottentot and Van Lith 2006; Van Elslande et al. 2008; Pérez-Arantegui et al. 2009).

Για την παραγωγή της βαφής, το φυτό εκριζωνόταν κατά τον τρίτο χρόνο από τη σπορά. Οι ρίζες συλλέγονταν και αφήνονταν να ξεραθούν σε σκιερό μέρος. Πριν την κονιορτοποίηση της ρίζας αφαιρείτο το ξυλώδες περίβλημα, το οποίο έδινε φαιά απόχρωση στη βαφή. Η βαφή από το ριζάρι αναμειγνυόταν με βοηθητικές ουσίες, τα προστύμματα, τα οποία εξασφάλιζαν την ανθεκτικότητα της βαφής. Τα πιο κοινά προστύμματα για το ριζάρι ήταν το άλας αργιλίου, το άλας κασσιτέρου, το άλας σιδήρου, το άλας χρωμίου και το άλας χαλκού. Το είδος του προστύμματος επηρέαζε και το τελικό χρώμα της βαφής (Χριστοφορίδου κ.ά. 2006, 87).

Υπάρχουν διάφορες ποικιλίες ριζάριου, οι πιο κοινές εκ των οποίων στο χώρο της Μεσογείου είναι οι *Rubia Peregrina* L., *Rubia Tinctorum* L. και *Rubia Lucida*. Στις ρίζες των φυτών υπάρχουν πάνω από είκοσι βαφικά συστατικά, σε διαφορετικές αναλογίες ανάλογα με την ποικιλία. Τα σημαντικότερα εξ αυτών είναι η αλιζαρίνη, η πουρπουρίνη και η ψευδοπουρπουρίνη.

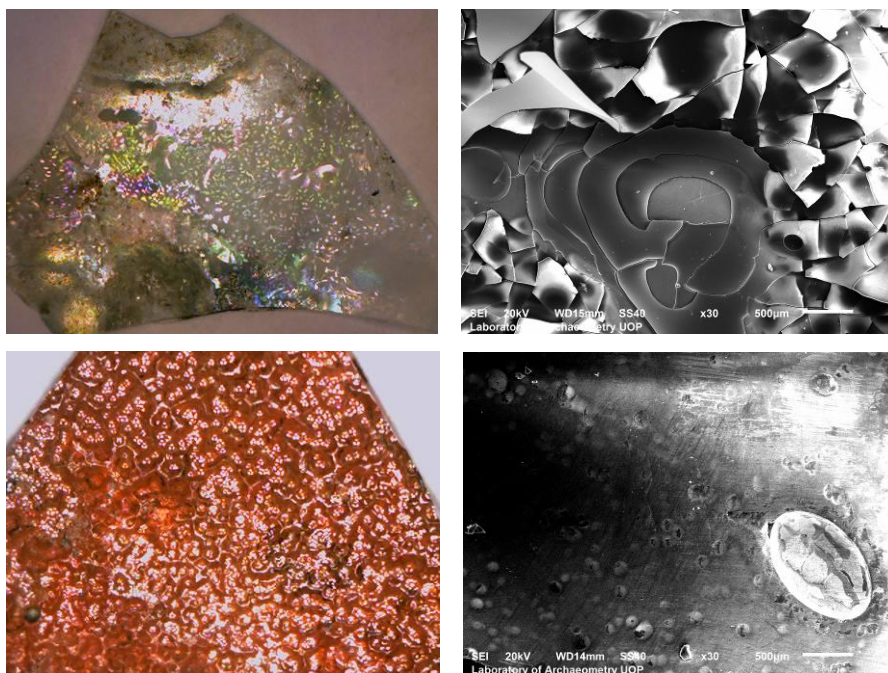
Για την ακριβή ταυτοποίηση της ρόδινης κρούστας ήταν απαραίτητη η ανάλυση της οργανικής ουσίας του δείγματος. Για τον λόγο αυτό, μικρή ποσότητα της ουσίας στάλθηκε για ανάλυση με χρήση της τεχνικής Laser Desorption – Ionization – Time of Flight – Mass Spectrometry (LDI-ToF-MS) στο Instituto Universitario de Investigación en Ciencias Ambientales de Aragón (IUCA), του Πανεπιστημίου της Σαραγόσας. Η ανάλυση οδήγησε στη σαφή αναγνώριση της ουσίας αλιζαρίνης ως την κύρια οργανική ουσία της κρούστας. Συνεπώς, επιβεβαιώθηκε η υπόθεση ότι πρόκειται για ριζάρι, και πιο συγκεκριμένα για φυτό της πλέον κοινής ποικιλίας *Rubia Tinctorum* L. Περισσότερες λεπτομέρειες για την τεχνική LDI-ToF-MS και τα αποτελέσματα της ανάλυσης δίνονται στον Πίνακα 6 του Παραρτήματος Γ.

#### **4.8 Φαινόμενα διάβρωσης**

Η μελέτη των φαινομένων διάβρωσης της παρούσας συλλογής παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, καθώς όλα τα δείγματα βρέθηκαν τοποθετημένα σε ενιαίο σωρό. Συνεπώς, ο παράγοντας του μικροπεριβάλλοντος, που αποτελεί συνήθως έναν από τους καθοριστικούς παράγοντες για τον μηχανισμό και τον βαθμό διάβρωσης, είναι κοινός για όλα τα δείγματα της συλλογής. Κατά συνέπεια, όλες οι παρατηρούμενες διαφοροποιήσεις στη διάβρωση μεταξύ των δειγμάτων πρέπει να αποδοθούν σε μικρές διαφοροποιήσεις της αρχικής σύστασης των γυαλιών ή/και στις αρχικά περιεχόμενες ουσίες των αγγείων.

##### **4.8.1 Διάβρωση γυαλιών νάτρου**

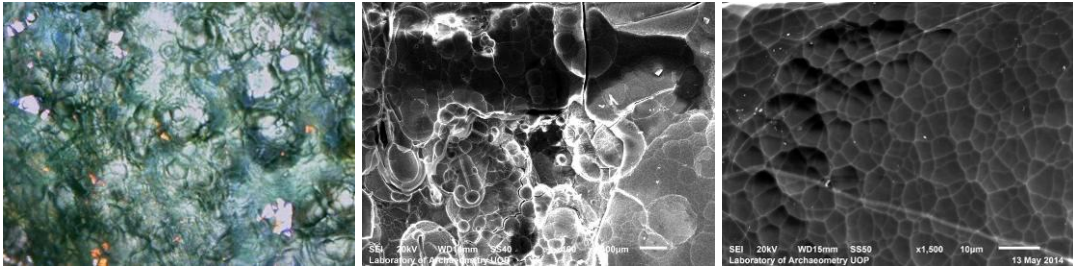
Η μακροσκοπική και μικροσκοπική παρατήρηση υποδεικνύει ότι τα δείγματα της συλλογής βρίσκονται σε αρκετά καλή κατάσταση, παρ' όλο που οι χημικές αναλύσεις υπέδειξαν την παρουσία εξωτερικού στρώματος διάβρωσης. Εξάιρεση αποτελεί το δείγμα με τέφρα φυτών (Γ41OM28), το οποίο θα συζητηθεί αναλυτικά στην ακόλουθη παράγραφο. Το μόνο οπτικό σημάδι διάβρωσης που παρουσιάζουν τα θραύσματα είναι ένα πολύ λεπτό στρώμα φυλλώδους διάβρωσης, το οποίο οδηγεί στην εμφάνιση ιριδισμών (Εικόνα 4-6, Πάνω). Επίσης σε μία περίπτωση (δείγμα Γ12OM11) έχουμε και εμφάνιση βελονισμών (Εικόνα 4-6, Κάτω).



**Εικόνα 4-6.** Εικόνες από μικροσκόπιο LED υπό μεγέθυνση x10 (αριστερά) και SEM υπό μεγέθυνση x30 (δεξιά) δύο χαρακτηριστικών μορφών διάβρωσης (Πάνω: Ιριδισμός. Κάτω: Βελονισμοί).

#### **4.8.2 Διάβρωση του δείγματος με τέφρα φυτών**

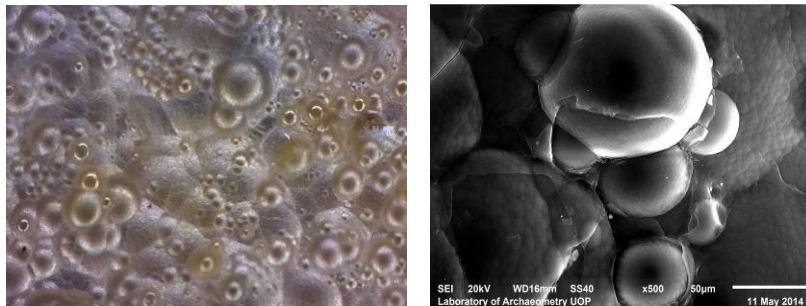
Το δείγμα που περιέχει τέφρα φυτών (Γ41OM28) φέρει σημάδια διάβρωσης σε υψηλότερο βαθμό και με διαφορετικούς μηχανισμούς από τα υπόλοιπα δείγματα. Η επιφάνεια του δείγματος φέρει ίχνη από εκτεταμένους βελονισμούς (Εικόνα 4-7). Επιπρόσθετα, παρατηρείται ο σχηματισμός δύο διαδοχικών αλλά διακριτών στρωμάτων διάβρωσης (Εικόνα 4-8): (α) μία ασημένια ιριδίζουσα κρούστα, η οποία χαρακτηρίζεται από πλήρη απώλεια αλκαλίων και μετάλλων, με αποτέλεσμα τη σημαντική αύξηση στη συγκέντρωση πυριτίου και αργιλίου (Εικόνα 4-9), και (β) μια κρούστα καφέ χρώματος με υψηλή συγκέντρωση σε μέταλλα, τα οποία ανιχνεύονται στο καθαρό γυαλί σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις, όπως τιτάνιο, σίδηρος και μαγγάνιο (Εικόνα 4-10). Επιπλέον, στην κρούστα αυτή ανιχνεύτηκε και ποσότητα μολύβδου, παρ' όλο που το καθαρό γυαλί δεν περιλαμβάνει καθόλου μολύβδο και δεν έχει καταγραφεί η παρουσία κάποιου μολύβδινου αντικειμένου σε γειτνίαση με το γυάλινο αντικείμενο. Η χημική σύσταση των δύο στρωμάτων διάβρωσης παρουσιάζεται αναλυτικά στον Πίνακα 4-6.



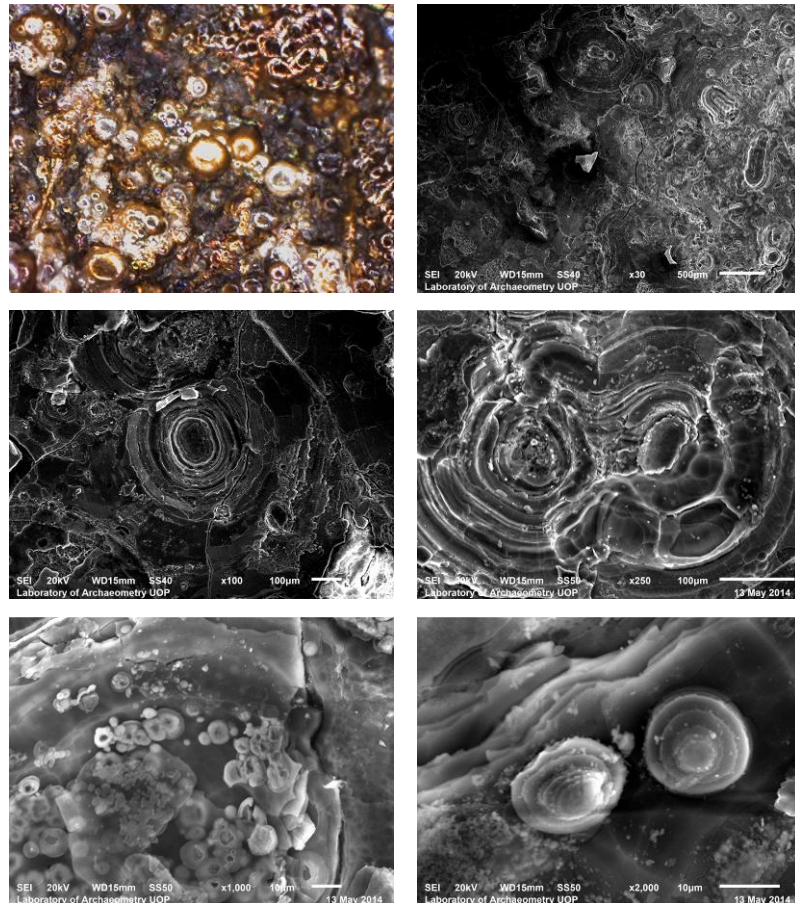
**Εικόνα 4-7.** Εκτεταμένη εμφάνιση βελονισμών στην επιφάνεια του δείγματος που περιέχει τέφρα φυτών (Αριστερά: εικόνα από μικροσκόπιο LED, υπό μεγέθυνση x50. Κέντρο: εικόνα SEM, υπό μεγέθυνση x100. Δεξιά: εικόνα SEM, υπό μεγέθυνση x1500).



**Εικόνα 4-8.** Εικόνες LED (x10) του δείγματος με τέφρα φυτών με εμφανή τα διαδοχικά στρώματα διάβρωσης (ασημένια και καφέ κρούστα), τόσο στην εσωτερική όσο και στην εξωτερική επιφάνεια του θραύσματος.



**Εικόνα 4-9.** Εικόνες LED (x50) και SEM (x500) από την ασημένια κρούστα του δείγματος με τέφρα φυτών.

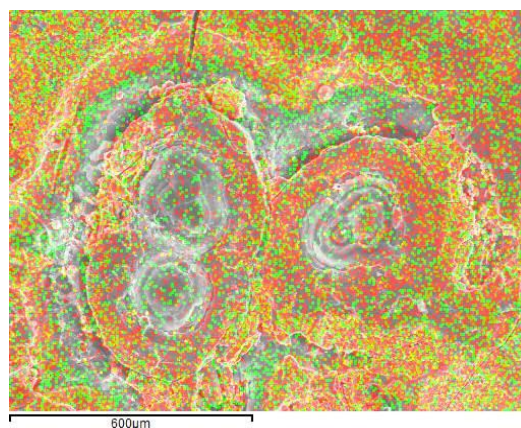
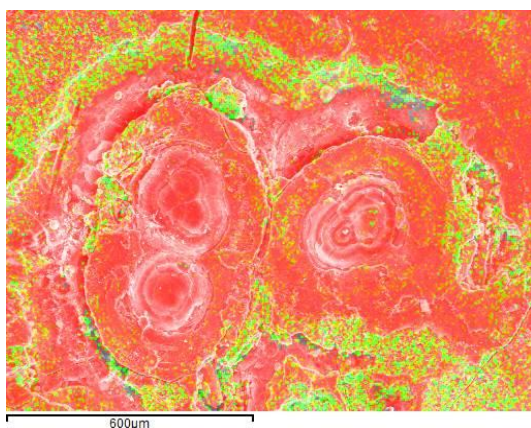
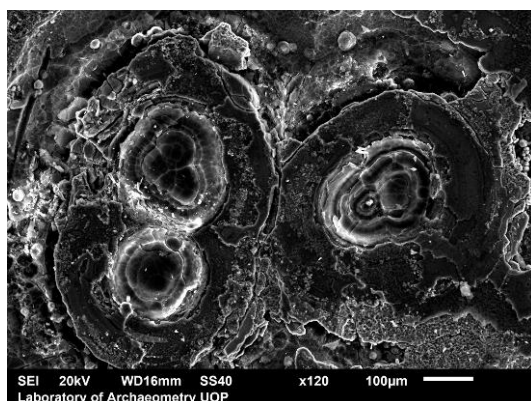


Εικόνα 4-10. Εικόνες LED (x50) και SEM (μεγέθυνση διαδοχικά: x30, x100, x250m x1000 και x2000) από την καφέ κρούστα του δείγματος με τέφρα φυτών. Φαίνονται χαρακτηριστικοί σχηματισμοί ομόκεντρων κύκλων (μεσαία σειρά), καθώς και μικροοργανισμοί (κάτω σειρά).

Πίνακας 4-6. Χημική σύσταση της ασημένιας και της καφέ κρούστας διάβρωσης του δείγματος με τέφρα φυτών, προσδιορισμένη βάσει SEM/EDS (% κ.β., κανονικοποιημένο στο 100%, 'nd': δεν ανιχνεύθηκε).

	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	FeO	PbO
Καθαρό γυαλί	20,01	4,65	1,99	63,83	1,39	5,23	nd	0,68	0,97	nd
Ασημένια κρούστα	nd	nd	11,67	81,10	nd	5,52	nd	nd	nd	nd
Καφέ κρούστα	nd	nd	6,02	59,04	nd	6,56	1,39	14,65	9,35	1,73

Η επιφάνεια της καφέ κρούστας φέρει έντονα σημάδια βιολογικής διάβρωσης. Σε όλη την επιφάνεια παρατηρούνται έντονοι βελονισμοί, οι οποίοι στις περισσότερες περιπτώσεις σχηματίζουν μοτίβα ομόκεντρων κύκλων. Η χαρτογράφηση της χημικής σύστασης ενός τέτοιου σχηματισμού με SEM/EDS επιδεικνύει την παρουσία δαχτυλιδιών πλούσια σε πυρίτιο, τα οποία διαδέχονται δαχτυλίδια πλούσια σε μαγγάνιο και σίδηρο (Εικόνα 4-11).



**Εικόνα 4-11. Χαρτογράφηση της συγκέντρωσης Si, Mn και Fe σε σχηματισμό βιοδιάβρωσης πάνω στην καφέ κρούστα του δείγματος με τέφρα φυτών. Αριστερά: Κόκκινες κουκίδες: Si - Κίτρινες κουκίδες: Mn. Δεξιά: Κόκκινες κουκίδες: Mn - Κίτρινες κουκίδες: Fe.**

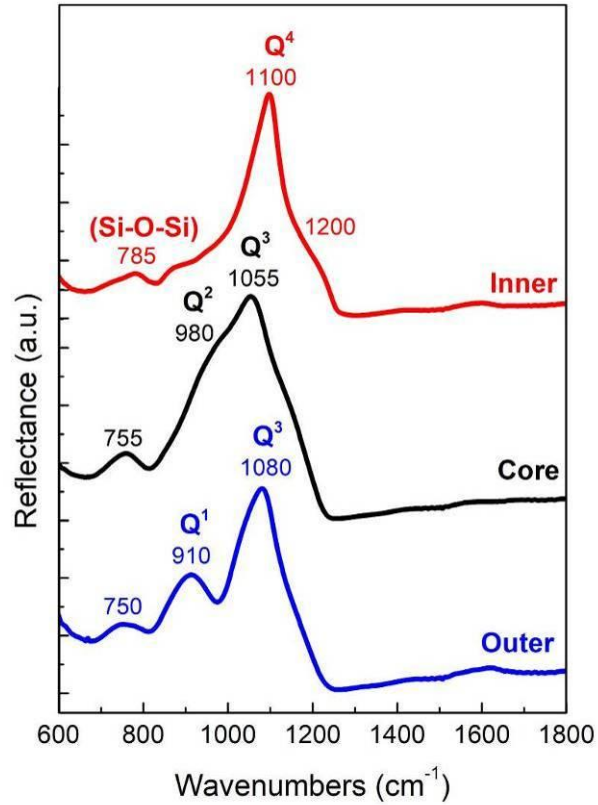
Είναι γνωστό ότι τα γυαλιά με αυξημένη συγκέντρωση σε κάλιο παρουσιάζουν διαφορετικούς μηχανισμούς και ταχύτερους ρυθμούς διάβρωσης από τα γυαλιά νατρίου (Bertoncello et al. 2002, 255; Domenech-Carbo et al. 2006, 130; Tournie et al. 2008, 2143). Παράλληλα, έχει παρατηρηθεί ότι η παρουσία σιδήρου και μαγγανίου σε γυαλί καλίου αυξάνει τον αρχικό ρυθμό διάβρωσης σε σχέση με άχρωμο γυαλί αντίστοιχης σύστασης (Vilarigues and da Silva 2009, 1636). Επιπλέον, οι Perez y Zorba et al. (1980, 1642) υποστηρίζουν ότι η υψηλή συγκέντρωση σε μαγγάνιο ευνοεί την παρουσία σιδηροβακτηρίων. Αντιθέτως, άλλα στοιχεία, όπως ο χαλκός, είναι δηλητηριώδη για τους μικροοργανισμούς, συνεπώς περιορίζουν την εμφάνιση βιολογικής διάβρωσης. Συνεπώς, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι οι μικρές διαφοροποιήσεις στη συγκέντρωση του δείγματος Γ41ΟΜ28 επαρκούν για να δικαιολογήσουν το γεγονός ότι είναι το μοναδικό αντικείμενο της συλλογής που φέρει σημάδια βιολογικής διάβρωσης, παρ' όλο που όλα τα αντικείμενα ήταν τοποθετημένα το ένα πάνω στο άλλο σε σωρό.

### 4.8.3 Διάβρωση λόγω περιεχομένου

Σε ορισμένα από τα άχρωμα αγγεία, κυρίως αλλά όχι αποκλειστικά σε αυτά που έφεραν ίχνη της ρόδινης κρούστας, η μικροσκοπική παρατήρηση έδειξε ότι οι εσωτερικές επιφάνειες έφεραν πιο εκτενή ίχνη διάβρωσης από τις αντίστοιχες εξωτερικές. Για την περαιτέρω ανάλυση των φαινόμενων διάβρωσης, περιοχές με έντονη διάβρωση αναλύθηκαν με φασματοσκοπία IR (βλ. Παράγραφο 2.5.7 για τις λεπτομέρειες της τεχνικής).

Για την ανάλυση χρησιμοποιήθηκαν καθαρές τομές από τα θραύσματα των αγγείων. Αξιοποιώντας τη δυνατότητα εστίασης σε καθορισμένες ζώνες πολύ λεπτού πάχους, λήφθηκαν φάσματα IR σε ζώνες πάχους 25 μm σε διαφορετικές περιοχές κατά μήκος κάθε τομής. Όπως φαίνεται και στην Εικόνα 4-12, η ανάλυση αποδεικνύει την ύπαρξη ξεκάθαρων διαφοροποιήσεων τόσο στον μηχανισμό όσο και στο βαθμό της διάβρωσης κατά μήκος της τομής του ίδιου δείγματος. Το φάσμα από τη ζώνη στο κέντρο της τομής (μαύρη γραμμή) αντιστοιχεί στο υγιές μέρος του γυαλιού και παρουσιάζει τις τυπικές  $Q^3$  και  $Q^2$  κορυφές που χαρακτηρίζουν τα γυαλιά σόδας-ασβεστίου-πυριτίου. Στο φάσμα από την εσωτερική πλευρά του αγγείου (κόκκινη γραμμή) η κορυφή της ασύμμετρης δόνησης τάσης του (Si-O) έχει μετατοπιστεί προς υψηλότερες συχνότητες (στα  $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ ), ενώ η κορυφή  $Q^2$  απουσιάζει πλήρως. Τόσο η κορυφή στα  $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$  όσο και η εμφάνιση του ώμου (shoulder) στα  $\sim 1200\text{ cm}^{-1}$  αποδίδονται σε ασύμμετρες δονήσεις τάσης των δεσμών Si-O-Si στο τρισδιάστατο πλέγμα των  $Q^4$  πυριτικών μονάδων. Αυτές οι αλλαγές στη μορφή του φάσματος μπορούν να αποδοθούν στη δημιουργία ενός στρώματος από έντονα πολυμερισμένο γυαλί στην εσωτερική πλευρά των τοιχωμάτων του αγγείου.

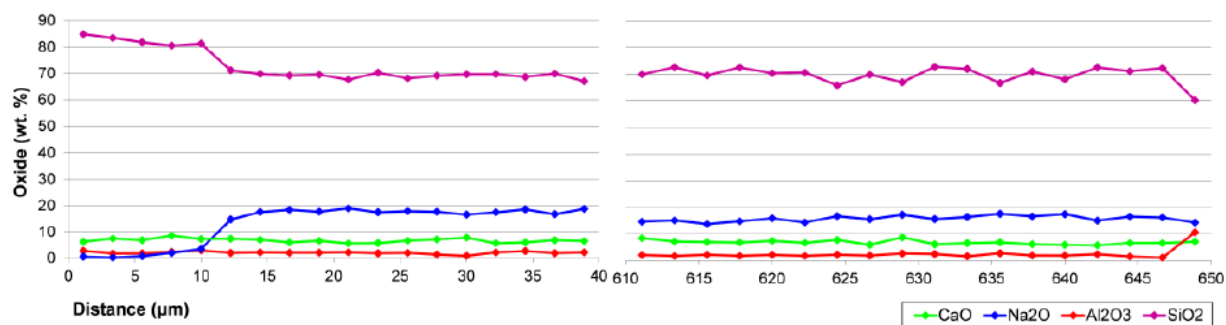
Το φάσμα της εξωτερικής πλευράς (μπλε γραμμή) παρουσιάζει τελείως διαφορετικούς μηχανισμούς διάβρωσης, καθώς παρατηρείται η εμφάνιση δύο νέων κορυφών, στα  $\sim 910\text{ cm}^{-1}$  και  $\sim 1080\text{ cm}^{-1}$ . Η πρώτη κορυφή, η οποία δεν εμφανίζεται στο φάσμα του πυρήνα ενώ εδώ είναι ισχυρή, μπορεί να αποδοθεί στα  $Q^1$  τετράεδρα, υποδεικνύοντας αυξημένη διάσπαση του πυριτικού πλέγματος του γυαλιού. Η κορυφή στα  $\sim 1080\text{ cm}^{-1}$  πρόκειται πιθανώς για συνδυασμό κατά κύριο λόγο των  $Q^3$  τετραέδρων και, σε μικρότερο βαθμό, του σχηματισμού των δεσμών Si-O-Al. Συνολικά, φαίνεται ότι στην εξωτερική πλευρά των αγγείων έχει σχηματιστεί ένα αποπολυμερισμένο στρώμα.



Εικόνα 4-12. IR φάσματα του πυρήνα (μαύρη γραμμή), της εξωτερικής (μπλε γραμμή) και της εσωτερικής επιφάνειας (κόκκινη γραμμή) από καθαρή τομή θραύσματος γυάλινου αγγείου από τη συλλογή της Πάτρας.

Η ανάλυση της χημικής σύστασης κατά μήκος των καθαρών τομών με SEM/EDS βρίσκεται σε πλήρη συμφωνία με τα φάσματα της φασματοσκοπίας IR. Στο Διάγραμμα 4-4 παρουσιάζεται το προφίλ της συγκέντρωσης των κύριων οξειδίων κατά μήκος μιας καθαρής τομής ενός από τα άχρωμα δείγματα. Το προφίλ που παρουσιάζεται επικεντρώνεται σε δύο ζώνες 40  $\mu\text{m}$ , στην εσωτερική και εξωτερική πλευρά του τοιχώματος αντίστοιχα.





**Διάγραμμα 4-4.** Προφίλ της συγκέντρωσης των κύριων οξειδίων του γυαλιού με SEM/EDS (0 μm: Εσωτερική επιφάνεια; 650 μm: Εξωτερική επιφάνεια). Πράσινη γραμμή: CaO, Μπλε γραμμή: Na<sub>2</sub>O, Κόκκινη γραμμή: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ροζ γραμμή: SiO<sub>2</sub>.

Στην εσωτερική πλευρά παρατηρείται ο σχηματισμός ενός πολυμερισμένου στρώματος πάχους 10 μm. Το στρώμα αυτό παρουσιάζει υψηλή απώλεια αλκαλίων με επακόλουθη αύξηση της εκτιμώμενης συγκέντρωσης πυριτίου και αργιλίου. Αντιθέτως, η εξωτερική ζώνη διάβρωσης είναι σημαντικά μικρότερη σε πάχος, περίπου 2 μm. Η παρατηρούμενη μείωση στη συγκέντρωση του πυριτίου, με την επακόλουθη αύξηση στην εκτιμώμενη ποσότητα του αργιλίου, υποδηλώνει αποπολυμερισμένο πυριτικό πλέγμα.

Με δεδομένο το πολύ λεπτό πάχος των τοιχωμάτων των αγγείων, το οποίο όπως έχει ήδη αναφερθεί δεν ξεπερνά σε καμία περίπτωση τα 3 mm, ενώ συνήθως είναι περίπου 2 mm, οι διαφοροποιήσεις στο βαθμό και μηχανισμό διάβρωσης που παρατηρούνται δεν μπορούν να αποδοθούν σε τυχαίους μικροτοπογραφικούς παράγοντες του περιβάλλοντος. Φαίνεται πιο πιθανό οι παρατηρούμενες ζώνες διάβρωσης στην εσωτερική πλευρά των τοιχωμάτων να σχετίζονται με το αρχικό περιεχόμενο του αγγείου, το οποίο οδήγησε σε πιο εκτεταμένη διάβρωση από ότι το περιβάλλον της ταφής. Εξάλλου, η επαναληψιμότητα των παρατηρήσεων σε διαφορετικά σημεία κάθε θραύσματος και σε διαφορετικά θραύσματα, συνηγορούν σε αυτή την εξήγηση. Επίσης, η γενικά καλή κατάσταση στην οποία βρέθηκαν τα περισσότερα αγγεία ενδεχομένως να επέτρεψε τη διατήρηση του περιεχομένου τους για μεγάλο διάστημα.

Με βάση τις παραπάνω παρατηρήσεις τίθεται το ερώτημα του ρυθμού με τον οποίο λαμβάνει χώρα η διάβρωση του γυαλιού σε περιβάλλον ταφής, και κυρίως κατά πόσο ο ρυθμός αυτός διατηρείται σταθερός ή ακολουθεί άλλο μοντέλο μεταβολής με

την πάροδο του χρόνου. Όπως αναφέρθηκε στην Παράγραφο 2.3.2.1, συγκεκριμένα για το φαινόμενο της έκπλυσης των αλκαλίων έχει παρατηρηθεί ότι η χρονική εξέλιξη του φαινομένου έχει αρχικά παραβολικό χαρακτήρα και στη συνέχεια μειώνεται και γίνεται γραμμική. Όμως, η διάβρωση σε περιβάλλον ταφής είναι μια πολυπαραγοντική διαδικασία και μόνο εν μέρει καθορίζεται από τον μηχανισμό της έκπλυσης αλκαλίων. Το ερώτημα της χρονική εξέλιξης της διάβρωσης σαν συνολικό φαινόμενο δεν έχει συζητηθεί μέχρι στιγμής εκτενώς από μελετητές στον χώρο της αρχαιομετρίας, παρ' όλο που θα μπορούσε να έχει ενδιαφέρουσες προεκτάσεις ως προς τη συντήρηση και προστασία του αρχαιολογικού και ιστορικού γυαλιού.

Ο ρυθμός διάβρωσης του σύγχρονου γυαλιού, αντιθέτως, έχει μελετηθεί εκτενώς κυρίως εξαιτίας της χρήσης γυάλινων δοχείων για τη φύλαξη ραδιενεργών αποβλήτων. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί το πρόγραμμα GLAMOR της Ευρωπαϊκής Ένωσης, που πραγματοποιήθηκε την περίοδο 1998-2002, με κύριο στόχο τη μελέτη του ρυθμού διάβρωσης γυαλιού βορίου, καθώς και των παραγόντων που πιθανώς επηρεάζουν τον ρυθμό αυτό (Iseghem et al. 2007, Iseghem et al. 2013). Το κύριο συμπέρασμα της μελέτης ήταν ότι ο ρυθμός διάβρωσης του γυαλιού μεταβάλλεται σημαντικά με τον χρόνο, περνώντας από τρία κύρια διακριτά στάδια:

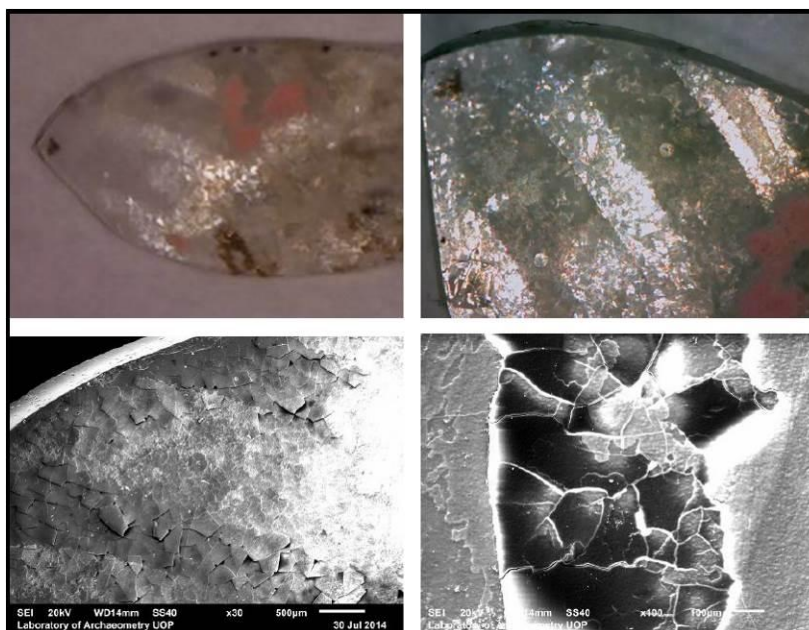
1. Το αρχικό στάδιο, κατά το οποίο ο ρυθμός διάβρωσης είναι πολύ υψηλός. Το διάστημα αυτό η διάβρωση οφείλεται κυρίως στον μηχανισμό της υδρόλυσης του πυριτικού πλέγματος.
2. Το ενδιάμεσο στάδιο, όπου έχουμε μια σταδιακή μείωση του ρυθμού διάβρωσης, καθώς αρχίζει σταδιακά να σχηματίζεται ένα εξωτερικό στρώμα διάβρωσης που δρα προστατευτικά για το υπόλοιπο γυαλί.
3. Το τελικό στάδιο, στο οποίο ο ρυθμός διάβρωσης διατηρείται χαμηλός και σταθερός. Στο στάδιο αυτό διαμορφώνεται ισορροπία μεταξύ του ρυθμού σχηματισμού του εξωτερικού προστατευτικού στρώματος και του ρυθμού που αυτό φθείρεται.

Το γεγονός ότι η συγκεκριμένη έρευνα αναφέρεται σε ραδιενεργά απόβλητα δεν περιορίζει την σημασία των αποτελεσμάτων. Άλλωστε στην ίδια έρευνα αποδείχτηκε πειραματικά ότι οι ρυθμοί διάβρωσης δεν διαφέρουν μεταξύ ραδιενεργών και πρότυπων μη ραδιενεργών γυαλιών (Iseghem et al. 2007, 23). Ο συνδυασμός αντίστοιχων μελετών για τη διάβρωση του σύγχρονου γυαλιού με την εξέταση διαβρωμένων αρχαιολογικών γυαλιών μπορούν να ενισχύσουν σημαντικά την κατανόηση του

σύνθετου φαινομένου της διάβρωσης, διευκολύνοντας τη συντήρηση και προστασία γυάλινων αντικειμένων με αρχαιολογικό ενδιαφέρον.

#### 4.8.4 Διάβρωση λόγω της ρόδινης κρούστας

Στα αγγεία που έφεραν ίχνη της ρόδινης κρούστας παρατηρήθηκε και ένα επιπλέον φαινόμενο διάβρωσης, πέραν αυτών που συζητήθηκαν στην προηγούμενη παράγραφο. Σε συγκεκριμένες περιοχές του εσωτερικού τοιχώματος των αγγείων αυτών παρατηρούνται περιοχές εκτεταμένου ιριδισμού, ενώ με τη χρήση SEM είναι εμφανής η έντονη φολιδοποίηση της επιφάνειας (Εικόνα 4-13). Όπως αναφέρθηκε στην Παράγραφο 4.8.1, φυλλώδης διάβρωση παρατηρήθηκε στις περισσότερες περιοχές των υπό μελέτη δειγμάτων. Όμως, ορισμένα χαρακτηριστικά των υπό μελέτη σχηματισμών παρουσιάζουν ιδιαιτερότητες. Τα συγκεκριμένα λεπτά στρώματα φυλλώδους διάβρωσης είναι ορατά μόνο στις εσωτερικές επιφάνειες των δειγμάτων και είναι ιδιαίτερα σταθερά, παραμένοντας αναλλοίωτα κατά τη διάρκεια του μηχανικού καθαρισμού των δειγμάτων. Επιπλέον, σχηματίζουν καλά διαμορφωμένες ραβδώσεις, στις οποίες παρεμβάλλονται περιοχές ‘καθαρού’ γυαλιού (Εικόνα 4-13). Στις περιοχές καθαρού γυαλιού δεν εμφανίζονται μακροσκοπικά ή μικροσκοπικά ίχνη διάβρωσης.



Εικόνα 4-13. Ιριδίζουσες ραβδώσεις στην εσωτερική επιφάνεια άχρωμων δειγμάτων της συλλογής της Πάτρας που φέρουν ίχνη ρόδινης κρούστας. Πάνω: Εικόνες από μικροσκόπιο LED (Αριστερά: x10 και Δεξιά: x50). Κάτω: Εικόνες από μικροσκόπιο SEM (Αριστερά: x30 και Δεξιά: x100).

Η χημική σύσταση τόσο των ‘καθαρών’ όσο και των ιριδιζουσών περιοχών χαρακτηρίζεται από τη σχεδόν πλήρη απώλεια των αλκαλίων και σε μικρότερο βαθμό του ασβεστίου, με επακόλουθη αύξηση πυριτίου και αργιλίου (Πίνακας 4-7). Παρ’ όλα αυτά, οι ιριδιζουσες περιοχές έχουν διπλάσια συγκέντρωση αργιλίου, υποδεικνύοντας την απορρόφηση αργιλίου από το περιβάλλον τους. Με δεδομένη τη σύσταση της ρόδινης κρούστας φαίνεται ότι το περιεχόμενο των αγγείων έπαιξε και σε αυτή την περίπτωση καθοριστικό ρόλο στη διάβρωση του γυαλιού. Ο ακριβής τρόπος σχηματισμού των ξεκάθαρα διαμορφωμένων ραβδώσεων δεν έχει ακόμα προσδιοριστεί.

**Πίνακας 4-7. EDS χημική σύσταση των ‘καθαρών’ και των ιριδιζουσών περιοχών σε άχρωμα δείγματα που φέρουν ίχνη της ρόδινης κρούστας (% κ.β., κανονικοποιημένο στο 100%).**

Επιφάνεια	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	Cl	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	FeO
Καθαρή	0,25	0,57	4,88	86,59	0,28	0,52	0,22	5,79	0,05	0,56	0,28
Ιριδιζουσα	0,59	0,58	9,62	82,08	0,52	0,42	0,28	5,02	0,08	0,43	0,35

#### **4.9 Συμπεράσματα**

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάστηκε η φυσικοχημική ανάλυση μίας συλλογής ρωμαϊκού γυαλιού του 2<sup>ου</sup> με αρχές του 3<sup>ου</sup> αι. μ.Χ. από την Πάτρα. Τα ταφικά αντικείμενα παρουσιάζουν υψηλή τεχνολογική ποιότητα, ενώ ορισμένα από αυτά έχουν και μοναδικά τυπολογικά χαρακτηριστικά. Η ανάλυση εστίασε σε ολόκληρο τον κύκλο ζωής των αντικειμένων, από την παραγωγή και χρήση μέχρι την απόρριψη και τη διάβρωση.

Τα αγγεία της συλλογής ανήκουν στον γενικό τύπο σόδας-ασβεστίου-πυριτίου και έχουν σύσταση πολύ κοντά στην τυπική σύσταση του ρωμαϊκού γυαλιού που απαντάται στη νότια και κεντρική Ευρώπη. Με μία εξαίρεση, στα αγγεία έχει χρησιμοποιηθεί ορυκτό νάτρο ως κύρια πηγή αλκαλίου. Οι χρωματιστές που έχουν χρησιμοποιηθεί στα χρωματισμένα αγγεία είναι τυπικοί για γυαλί αυτής της περιόδου. Αντιθέτως, η αποκλειστική χρήση μαγγανίου για τον αποχρωματισμό των άχρωμων αγγείων είναι ασυνήθιστη για αυτή την περίοδο. Παλιότερες αναλύσεις πρώιμων ρωμαϊκών γυαλιών από την Πάτρα πρότειναν και πάλι τη χρήση του μαγγανίου ως αποκλειστικού αποχρωματιστή (Παπαγεωργίου 2014, 344). Η διαφοροποίηση αυτή ενδεχομένως να οφείλεται στην ύπαρξη πάγιων εμπορικών συνεργασιών των τοπικών

εργαστηρίων υαλουργίας με κέντρα παραγωγής που παρασκεύαζαν άχρωμη αργή ύαλο ακολουθώντας συγκεκριμένη συνταγή. Λόγω, όμως, ορισμένων αναλυτικών δυσκολιών και στις δύο μελέτες, τα δεδομένα αυτά δεν μπορούν να θεωρηθούν πλήρως αξιόπιστα, και συνεπώς η ύπαρξη καθορισμένης παράδοσης για την παραγωγή των άχρωμων γυαλιών στην Πάτρα δεν μπορεί να υποστηριχθεί με σιγουριά.

Πολύ μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζει η παρουσία ενός δείγματος στο οποίο η πηγή των αλκαλίων είναι τέφρα φυτών με υψηλή συγκέντρωση σε νάτριο. Ο ολόενα αυξανόμενος αριθμός από παραδείγματα πρώιμων ρωμαϊκών γυαλιών με προσθήκη τέφρας φυτών κατά μήκος όλης της Ρωμαϊκής Αυτοκρατορίας υποδεικνύει τη συνέχιση της χρήσης τέφρας φυτών σε μικρό έστω αριθμό εργαστηρίων υαλοποιίας κατά τη διάρκεια των αρχών της 1<sup>ης</sup> χιλιετίας μ.Χ. Τα γυαλιά αυτά ανήκουν κατά πλειοψηφία στον ίδιο τύπο, ενώ είναι πάντα έντονα χρωματισμένα, συνήθως πράσινα (σμαραγδί απόχρωσης) και σπανιότερα κόκκινα. Στην Πάτρα έχουν μέχρι στιγμής αναφερθεί ακόμα τρία παραδείγματα πανομοιότυπων γυαλιών της ίδιας περιόδου με χρήση τέφρας φυτών (Παπαγεωργίου 2014, Liritzis et al. 1997). Μεγάλη σημασία έχει το γεγονός ότι και τα τέσσερα αγγεία της Πάτρας είναι χρώματος ανοιχτού πράσινου με χρήση ως χρωματιστή οξειδίων του σιδήρου, αντί του κοινά χρησιμοποιούμενου σε αντίστοιχες περιπτώσεις χαλκού. Η ιδιόρρυθμη αυτή και επαναλαμβανομένη σύσταση σε αναλογικά μεγάλο αριθμό αγγείων του 2<sup>ου</sup> αι. μ.Χ. στην Πάτρα είναι ιδιαίτερα σημαντική και αξίζει να μελετηθεί πιο αναλυτικά στο μέλλον. Αν και δεν υπάρχουν ακόμα επαρκή στοιχεία, ενδεχομένως τα αγγεία αυτά να αποτελούν έμμεση απόδειξη της ύπαρξης ντόπιου εργαστηρίου υαλοποιίας, όπως έχει υποστηριχθεί στο παρελθόν και από αρχαιολόγους. Σε αυτή την περίπτωση, το πρωτογενές εργαστήριο θα μπορούσε να χρησιμοποιεί αυστηρά συγκεκριμένη συνταγή για την παραγωγή γυάλινων αγγείων, με εξειδίκευση τόσο στον τύπο όσο και στο χρώμα. Μια μάλλον πιθανότερη εξήγηση βάσει των μέχρι σήμερα δεδομένων, είναι η ύπαρξη ντόπιου εργαστηρίου υαλουργίας με εξειδίκευση στην παραγωγή ορισμένων αγγείων, το οποίο χρησιμοποιούσε αργή ύαλο συγκεκριμένου τύπου, εισηγμένη από κάποιο εξειδικευμένο εργαστήριο της Ανατολής. Δεδομένου ότι ο χρωματισμός των αγγείων κατά την περίοδο αυτή φαίνεται ότι συχνά γινόταν σε δεύτερο στάδιο μετά την αρχική παραγωγή της αργής ύαλου, η υπόθεση αυτή φαίνεται λογική. Το ντόπιο εργαστήριο πιθανώς να ακολουθούσε διακριτή συνταγή για τον πράσινο χρωματισμό των αγγείων, είτε επειδή ακολουθούσε κάποια παλαιότερη παράδοση, είτε και εξαιτίας μεγαλύτερης ευκολίας στο να βρει τις συγκεκριμένες πρώτες ύλες.

Σε ορισμένα από τα υπό μελέτη μυροδοχεία, η εύρεση υπολειμμάτων στο εσωτερικό των τοιχωμάτων επέτρεψε την πλήρη ταυτοποίηση του αρχικού περιεχομένου. Πρόκειται για ίχνη από κόκκινη χρωστική που βρισκόταν σε ευρεία χρήση κατά τη Ρωμαϊκή περίοδο, η οποία προκύπτει από επεξεργασία του φυτού ριζάρι (*Rubia Tinctorum* L.).

Τέλος, η εκτενής μελέτη των φαινομένων διάβρωσης των αγγείων οδήγησε σε δύο ενδιαφέρουσες παρατηρήσεις. Πρώτον, το ένα αγγείο που περιείχε τέφρα φυτών παρουσιάζει εκτενέστερη διάβρωση, η οποία έχει προκληθεί από διαφορετικούς μηχανισμούς σε σχέση με τα υπόλοιπα αγγεία. Το αγγείο εμφανίζει δύο έντονες κρούστες διάβρωσης: (1) μία ασημένια, που χαρακτηρίζεται από πολύ μεγάλη αύξηση αργιλίου, και (2) μια καφέ, που χαρακτηρίζεται από απώλεια αλκαλίων και αργιλίου, και σημαντική αύξηση στη συγκέντρωση βαριών μετάλλων (Fe, Mn, Pb). Επίσης, η επιφάνεια της καφέ κρούστας παρουσιάζει έντονα σημάδια παρουσίας μικροοργανισμών, καθιστώντας σημαντική την επίδραση της βιολογικής διάβρωσης στο γυαλί. Η έντονη διαφοροποίηση στη διάβρωση αυτού του δείγματος δεν ήταν αναμενόμενη, κυρίως εξαιτίας του τρόπου απόθεσης των αγγείων, τα οποία ήταν στοιβαγμένα σε ενιαίο σωρό αποκλείοντας έτσι την επίδραση του μικροπεριβάλλοντος. Πολύ μικρές διαφοροποιήσεις στη σύσταση του δείγματος αυτού, κυρίως η ελαφρώς υψηλότερη συγκέντρωση καλίου, μαγνησίου και φωσφόρου, καθώς και η παρουσία σιδήρου ως κύριο χρωματιστή, φαίνεται ότι επέδρασαν καθοριστικά στη διάβρωση του αγγείου.

Η δεύτερη αξιόλογη παρατήρηση σε σχέση με τη διάβρωση των υπό μελέτη αγγείων σχετίζεται με τη διαπίστωση ότι οι εσωτερικές και οι εξωτερικές επιφάνειες των τοιχωμάτων παρουσιάζουν διαφορετικό βαθμό, αλλά και διαφορετικούς μηχανισμούς διάβρωσης. Η παρατήρηση αυτή είναι πολύ σημαντική, καθώς υποδηλώνει ότι το αρχικό περιεχόμενο των αγγείων καθόρισε σε σημαντικό βαθμό τη διάβρωση του γυαλιού. Προφανώς, δεν είναι δυνατό να γνωρίζουμε την ακριβή χρονική στιγμή που τα αγγεία θραύστηκαν, μετά από την οποία τόσο η εσωτερική όσο και η εξωτερική τους επιφάνεια θα βρίσκονταν σε επαφή με κοινούς εξωτερικούς παράγοντες. Επίσης, δεν μπορούμε να γνωρίζουμε πόσο γρήγορα το αρχικό περιεχόμενο των αγγείων εκπλύθηκε, ή ενδεχομένως εξατμίστηκε. Παρ' όλα αυτά, φαίνεται λογική η υπόθεση ότι η παρουσία του αρχικού περιεχομένου συνέβαλε στη διάβρωση των αγγείων για κάποιο χρονικό διάστημα μετά την απόθεση, αναλογικά μικρό συγκριτικά με τη συνολική περίοδο των περίπου 1800 χρόνων που μεσολάβησε

μέχρι την ανασκαφή τους. Συνεπώς, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι η διάβρωση του γυαλιού δεν πραγματοποιήθηκε με σταθερό ρυθμό. Αντιθέτως, φαίνεται ότι ο ρυθμός διάβρωσης ήταν αρχικά πολύ υψηλός και μειώθηκε δραστικά σε σύντομο χρονικό διάστημα, ενώ κατά πάσα πιθανότητα διατηρήθηκε χαμηλός στη συνέχεια.

## **5 Συλλογή γυαλιού από την Κυπαρισσία (15<sup>ος</sup>-19<sup>ος</sup> αι. μ.Χ.)**

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζεται η μελέτη μιας συλλογής χρηστικών γυάλινων αντικειμένων που βρέθηκαν σε ένα χαμάμ της Κυπαρισσίας και χρονολογούνται μεταξύ του 15<sup>ο</sup> και του 19<sup>ου</sup> αι. μ.Χ. (Palamara et al. 2018). Η ανάλυση βασίζεται στην προτυποποιημένη μεθοδολογία που παρουσιάστηκε στα προηγούμενα κεφάλαια και αποτελεί μια από τις πρώτες προσπάθειες αρχαιομετρικής ανάλυσης οθωμανικού γυαλιού από τον χώρο της Ελλάδας. Τα κυριότερα ερευνητικά ερωτήματα σχετίζονται με τον καθορισμό της χημικής ομάδας των δειγμάτων της συλλογής, δεδομένης και της μεγάλης ποικιλίας διαφορετικών χημικών τύπων κατά την υπό μελέτη περίοδο. Ο προσδιορισμός των χημικών χαρακτηριστικών των δειγμάτων, και κατ' επέκταση των πρώτων υλών, μπορεί να οδηγήσει και στην εύρεση της πιθανής προέλευσης των αντικειμένων. Παράλληλα, σε ορισμένες περιπτώσεις μπορεί να οδηγήσει στην έμμεση χρονολόγηση των αντικειμένων, γεγονός ιδιαίτερης σημασίας για τη συγκεκριμένη συλλογή, η ακριβής χρονολόγηση της οποίας είναι αβέβαιη.

### **5.1 Γυαλί 15<sup>ου</sup>-19<sup>ου</sup> αι. μ.Χ.**

Από την αρχική εφεύρεση του γυαλιού και για σχεδόν τρεις χιλιετίες το μοντέλο παραγωγής παρέμεινε ίδιο: Διαχωρισμός της παραγωγικής διαδικασίας σε δύο διακριτές φάσεις, υαλοποιία και υαλουργία, οι οποίες λάμβαναν χώρα σε διαφορετικούς χώρους. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η πρωτογενής παραγωγή γυαλιού ήταν περιορισμένη σε μικρό αριθμό εργαστηρίων, με το επίκεντρο της παραγωγής να βρίσκεται στον χώρο της Συροπολαιστίνης, της Μεσοποταμίας και της Αιγύπτου αρχικά, και αργότερα και στην Ιταλία. Η παραγόμενη αργή ύαλος μεταφερόταν σε μορφή υαλοπλινθωμάτων ή θραυσμάτων στα εργαστήρια υαλουργίας, όπου λάμβανε χώρα η διαμόρφωση των τελικών αντικειμένων. Το πλήθος και η γεωγραφική διασπορά των εργαστηρίων υαλουργίας διέφερε σημαντικά ανάλογα με τη χρονική περίοδο.

Κατά την περίοδο του Μεσαίωνα, το μοντέλο της παραγωγικής διαδικασίας διαφοροποιήθηκε. Πλέον, τόσο η πρωτογενής όσο και η δευτερογενής παραγωγή του γυαλιού πραγματοποιούνταν στον ίδιο χώρο. Η ακριβής χρονική στιγμή της μεταβολής αυτής δεν είναι γνωστή (Veritá 2013, 518), είχε όμως πολύ σημαντικές συνέπειες στην τεχνολογική εξέλιξη του γυαλιού. Σε συνδυασμό και με την διακοπή χρήσης του



ορυκτού νάτρου ως κύρια πηγή των αλκαλίων τον 9<sup>ο</sup> αι. μ.Χ., η περίοδος από τον Μεσαίωνα και ύστερα χαρακτηρίζεται από τον συνεχή πειραματισμό στη χρήση νέων πρώτων υλών, με έμφαση σε ντόπια υλικά, εύκολα προσβάσιμα από το εκάστοτε εργαστήριο. Φυσικά, παράλληλα συνεχίστηκε και η χρήση παραδοσιακών πρώτων υλών υψηλής ποιότητας, οι οποίες μεταφέρονταν σε μεγάλες αποστάσεις. Η χρήση νέων πρώτων υλών, σε συνδυασμό με τις νέες αισθητικές απαιτήσεις για εξαιρετικά καθαρό άχρωμο γυαλί, οδήγησαν και στην εφεύρεση νέων διαδικασιών προετοιμασίας των πρώτων υλών. Επιπλέον, από τον 15<sup>ο</sup> αι. μ.Χ. η αξιοποίηση του γυαλιού στην παρασκευή επιστημονικών οργάνων, όπως τα τηλεσκόπια και αργότερα τα μικροσκόπια, έδωσε νέες κατευθύνσεις στην τεχνολογία παραγωγής του γυαλιού. Τέλος, τον 17<sup>ο</sup> αι. μ.Χ. πραγματοποιήθηκε για πρώτη φορά η χρήση μολύβδου για την παρασκευή άχρωμου γυαλιού, αποτελώντας ουσιαστικά την πρώτη επιτυχημένη προσπάθεια χρήσης και πρόσθετων χημικών στοιχείων πλην του πυριτίου για τον σχηματισμό του πλέγματος του γυαλιού.

Ως αποτέλεσμα, την περίοδο από τον 15<sup>ο</sup> έως τον 19<sup>ο</sup> αι. μ.Χ. το γυαλί που παράγεται στον ευρύτερο χώρο της Μεσογείου και στην Ευρώπη χαρακτηρίζεται από εντυπωσιακή ποικιλία όσον αφορά τις χημικές και οπτικές ιδιότητές του. Οι βασικότερες κατηγορίες γυαλιού της περιόδου είναι: (1) γυαλί σόδας-ασβεστίου-πυριτίου, με χαρακτηριστικότερα παραδείγματα το ισλαμικό γυαλί, το βενετικό γυαλί, καθώς και γυαλί καθ' ομοίωση του βενετικού παραγόμενο όμως σε εργαστήρια στην υπόλοιπη Ευρώπη (*façon de Venise*), (2) γυαλί καλίου-ασβεστίου-πυριτίου, το οποίο παραγόταν στην κεντρική και βόρεια Ευρώπη, και περιλαμβάνει τόσο τύπους απλού γυαλιού (ύαλος δασών, 'HLLA'), όσο και τύπους γυαλιού υψηλής ποιότητας (κρύσταλλο, γυαλί Βοημίας) (3) γυαλί μικτών αλκαλίων που παραγόταν κυρίως στη Γαλλία, τη Γερμανία και την Αγγλία, και (4) γυαλί μολύβδου, το οποίο παρασκευαζόταν με διαφορετική τεχνολογία παραγωγής στη Βρετανία και περιοχές της Κεντρικής Ευρώπης (Τσεχία, Πολωνία).

### **5.1.1 Ισλαμικό γυαλί**

Για αρκετούς αιώνες, και κυρίως μεταξύ του 9<sup>ου</sup> και του 14<sup>ου</sup> αι. μ.Χ., το ισλαμικό γυαλί κυριάρχησε και επηρέασε καθοριστικά την υαλουργική παραγωγή σε μια εκτενή περιοχή στην Ευρώπη, τη Βόρεια Αφρική, τη Μέση Ανατολή μέχρι και την Κίνα. Οι υαλουργοί στις ισλαμικές κτήσεις βασίστηκαν στην προϋπάρχουσα σημαντική παράδοση της Μέσης Ανατολής και πειραματίστηκαν με νέες τεχνικές και

διακοσμητικά μοτίβα, δημιουργώντας γυάλινα τέχνηρα πολύ υψηλής αισθητικής αξίας. Ως προς τις πρώτες ύλες, το ισλαμικό γυαλί χαρακτηρίζεται από ομοιογένεια, καθώς πρόκειται για γυαλί σόδας-ασβεστίου-πυριτίου με σταθερή χρήση τέφρας φυτών πλούσιας σε νάτριο (Tite et al. 2006, 1285).

Κατά την ύστερη Ισλαμική περίοδο, 15<sup>ος</sup>-19<sup>ος</sup> αι. μ.Χ., στον ισλαμικό κόσμο κυριαρχούσαν τρεις αυτοκρατορίες: η Οθωμανική στην Τουρκία, η Σαφαβιδική στο Ιράν και η Μογγολική στην Ινδία. Η ισλαμική υαλοποιία και υαλουργία την περίοδο αυτή περνούσε περίοδο παρακμής. Το πιο σημαντικό χαρακτηριστικό της ήταν η άμεση επίδραση από το ευρωπαϊκό γυαλί, και κυρίως από την παραγωγή της Βενετίας, της Βοημίας και μετά τον 18<sup>ο</sup> αι. μ.Χ. της Ολλανδίας (βλέπε επόμενες παραγράφους) (Soudavar Diba 1983, 187). Παράλληλα, από τον 16<sup>ο</sup> αι. μ.Χ. και ύστερα μεγάλες ποσότητες γυαλιού εισάγονταν στις Ισλαμικές περιοχές από την Ευρώπη, κυρίως τη Βενετία και τη Βοημία. Ενδεικτικό της κλίμακας των εξαγωγών είναι ότι σε πολλές περιπτώσεις οι Ευρωπαίοι παρήγαγαν γυάλινα αντικείμενα ακολουθώντας τα διακοσμητικά πρότυπα των ανατολικών περιοχών για τις οποίες προορίζονταν, όπως για παράδειγμα τα βενετικά γυαλιά του 18<sup>ου</sup> αι. μ.Χ. ‘alla Turchesca’, δηλαδή σύμφωνα με τα Τούρκικα αισθητικά πρότυπα (Soudavar Diba 1983, 189).

Πιο συγκεκριμένα για την Οθωμανική Αυτοκρατορία μεταξύ του 16<sup>ου</sup> και του 18<sup>ου</sup> αι. μ.Χ. η παραγωγή του γυαλιού ήταν μικρής κλίμακας, λάμβανε χώρα κυρίως στην περιοχή της Κωνσταντινούπολης και μιμούταν τα ευρωπαϊκά πρότυπα (Soudavar Diba 1983, 190). Τουρκικό γυαλί παραγόταν σε μεγαλύτερη κλίμακα κατά τον 19<sup>ο</sup> αι. μ.Χ. στην περιοχή Beykoz στην Κωνσταντινούπολη. Το γυαλί αυτό ήταν άμεσα επηρεασμένο από το βενετικό γυαλί και το γυαλί της Βοημίας.

Η μελέτη του γυαλιού της ύστερης Ισλαμικής περιόδου είναι μέχρι στιγμής αποσπασματική και περιορισμένη, τόσο από αρχαιομετρική όσο και από αρχαιολογική σκοπιά. Οι αρχαιομετρικές αναλύσεις συνήθως περιορίζονται στη μελέτη συγκεκριμένου τύπου γυάλινων αντικειμένων από καθορισμένες περιοχές, όπως παραδείγματος χάριν η ανάλυση γυάλινων βραχιολιών από την Ιορδανία τον 12<sup>ο</sup> με 19<sup>ο</sup> αι. μ.Χ. (Boulogne and Henderson 2009). Παράλληλα, σε ορισμένες περιπτώσεις έχει γίνει προσπάθεια να μελετηθεί η παραγωγή του ισλαμικού γυαλιού σε σημαντικά κέντρα κατά τη διάρκεια μεγάλων χρονικών περιόδων, όπως για παράδειγμα η μελέτη του γυαλιού στην Πέργαμο από τον 3<sup>ο</sup> αι. π.Χ. έως και τον 18<sup>ο</sup> αι. μ.Χ. (Rehren et al. 2015), στο Sapphoris του Ισραήλ, από τον 1<sup>ο</sup> αι. π.Χ. έως και τον 16<sup>ο</sup> αι. μ.Χ. (Fischer

and McCray 1999) και στην Κωνσταντινούπολη από τη Ρωμαϊκή περίοδο έως και τον 19<sup>ο</sup> αι. μ.Χ. (Canav-Özgül 2012).

### 5.1.2 Βενετικό γυαλί

Από τον 15<sup>ο</sup> έως και τον 17<sup>ο</sup> αι. μ.Χ. η Βενετία κυριάρχησε διεθνώς στην παραγωγή γυαλιού, κυρίως εξαιτίας της εξαιρετικής ποιότητας του παραγόμενου γυαλιού, την αισθητική υπεροχή των τελικών αντικειμένων και την ευρεία ποικιλία προϊόντων (Verità 2014, 53). Καθ' όλη τη διάρκεια της βενετικής υαλοποιίας, οι Βενετοί παρήγαγαν γυαλί του τύπου σόδας-ασβεστίου-πυριτίου, εισάγοντας τέφρα φυτών πλούσια σε νάτριο από την Αίγυπτο, τη Συρία, και μετά από τον 16<sup>ο</sup> αι. μ.Χ. από την Ισπανία (Verità 2014, 55). Οι Βενετοί υαλοουργοί δεν πειραματίστηκαν καθόλου με τη χρήση τέφρας φυτών πλούσια σε κάλιο, η οποία χρησιμοποιήθηκε στην κεντρική και βόρεια Ευρώπη, κυρίως λόγω της ετερογένειας της τέφρας που δεν επέτρεπε την παραγωγή σταθερά υψηλής ποιότητας γυαλιού (Verità 2014, 55). Από τον 14<sup>ο</sup> αι. μ.Χ. και μετά, ως κύρια πηγή πυριτίου χρησιμοποιούσαν χαλίκια πλούσια σε χαλαζία από τις κοίτες των ποταμών Ticino και Adige (Cagno 2008, 1390). Το ασβέστιο προστίθετο στο μείγμα μόνο ως τυχαία πρόσμειξη στην τέφρα φυτών, με αποτέλεσμα το βενετικό γυαλί να χαρακτηρίζεται από χαμηλό ασβέστιο (Verità 2014, 54).

Οι Βενετοί υαλοποιοί εφάρμοζαν πολύ αυστηρή τήρηση των συνταγών τόσο ως προς τις πρώτες ύλες όσο και τη διαδικασία παραγωγής, έτσι ώστε να επιτύχουν τη σταθερή παραγωγή γυαλιού πολύ υψηλής ποιότητας. Οι τρεις βασικοί τύποι άχρωμου βενετικού γυαλιού είναι οι ακόλουθοι (ακολουθώντας τη χρήση της λατινικής ορολογίας, η οποία είναι κοινώς αποδεκτή στη διεθνή βιβλιογραφία):

- *Vetro comune*: Πρόκειται για το γυαλί χαμηλότερης ποιότητας, το οποίο ήταν φυσικά χρωματισμένο. Περιέχει αυξημένη συγκέντρωση σε οξείδιο του αργιλίου και του σιδήρου σε σχέση με τους άλλους τύπους βενετικού γυαλιού, ενώ η συγκέντρωση σε οξείδιο του πυριτίου και χλώριο είναι αναλογικά χαμηλότερη. Για την επίτευξη του κατά το δυνατόν πιο αποτελεσματικού αποχρωματισμού του γυαλιού εισάγονταν υψηλές συγκεντρώσεις μαγγανίου (~1,3% κ.β.) (Janssens et al. 2013, 541).
- *Vitrum blanchum*: Πρόκειται για καθαρό γυαλί, καλύτερης ποιότητας από ότι το *vetro comune*. Οι δύο τύποι γυαλιού πρέπει να παράγονταν με τις ίδιες πρώτες ύλες. Όμως, για την παραγωγή κατά το δυνατόν καθαρότερου

άχρωμου γυαλιού χρησιμοποιούνταν η ακόλουθη διαδικασία προετοιμασίας: το λιωμένο γυαλί βυθιζόταν σε νερό και στη συνέχεια ξαναλιωνόταν. Η επανάληψη της διαδικασίας αυτής αρκετές φορές οδηγούσε στην αύξηση της ομοιογένειας του γυαλιού και βοηθούσε στην αφαίρεση υπολειπόμενων αδιάλυτων αλάτων. Δεδομένου του μικρότερου ποσοστού προσμείξεων, για τον αποχρωματισμό αυτού του τύπου απαιτούνταν μικρότερες ποσότητες μαγγανίου (~0,5% κ.β.) (Janssens et al. 2013, 541).

- **Cristallo:** Εφευρέθηκε τον 15<sup>ο</sup> αι. μ.Χ. από τον Angelo Barovier. Ο τύπος αυτός αποτελεί το καθαρότερο άχρωμο γυαλί της περιόδου, η χρήση του οποίου ουσιαστικά καθιέρωσε τη Βενετία ως την κυρίαρχη δύναμη στην υαλοποιία παγκοσμίως. Η σταθερή παραγωγή γυαλιού εξαιρετικά υψηλής ποιότητας διασφαλιζόταν με την ιδιαίτερα αυστηρή επιλογή πρώτων υλών, καθώς και την εφαρμογή μιας καινούριας διαδικασίας καθαρισμού της τέφρας φυτών από τις προσμείξεις.

Η διαδικασία του καθαρισμού προέβλεπε την κονιορτοποίηση της τέφρας φυτών και στη συνέχεια το κοσκίνισμα και τη διάλυση σε βραστό νερό. Το διάλυμα που προέκυπτε φιλτραριζόταν, συμπυκνωνόταν και ξηραινόταν έως ότου να υποστεί κρυσταλλοποίηση. Το λευκό άλας που προέκυπτε αναφέρεται στη διεθνή βιβλιογραφία ως ‘sale de cristallo’ και εισαγόταν στο γυαλί ως πηγή των αλκαλίων (Verità 2013, 528). Η διαδικασία αυτή είχε ως αποτέλεσμα την παρασκευή γυαλιού με πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις σε ασβέστιο και μαγνήσιο (Verità 2014, 58).

Οι Βενετοί επηρεάστηκαν σημαντικά από την προϋπάρχουσα υαλοποιική παράδοση της Συροπαλαιστίνης. Η χρήση εισηγμένων πρώτων υλών από τη Μέση Ανατολή και η κοινή τεχνολογική παράδοση καθιστά ιδιαίτερα δύσκολη τη διάκριση μεταξύ του ισλαμικού και του βενετικού γυαλιού, τουλάχιστον όσον αφορά τους τύπους *vetro comune* και *vitrum blanchum* (Verità 2013, 522).

Η αρχαιομετρική ανάλυση συλλογών και των τριών κύριων κατηγοριών βενετικού γυαλιού έχει οδηγήσει στον ακριβή προσδιορισμό της σύστασης τους, τουλάχιστον ως προς τα κύρια οξείδια. Η πιο πρόσφατη και ολοκληρωμένη συζήτηση για τα μέχρι στιγμής διαθέσιμα αναλυτικά δεδομένα για το βενετικό γυαλί παρουσιάζεται από τον Verità (2013).

### 5.1.3 Façon de Venice

Τον 15<sup>ο</sup> και στις αρχές του 16<sup>ου</sup> αι. μ.Χ. στη Βενετία επιβλήθηκαν αυστηροί περιορισμοί στην κίνηση των υαλοποιών του Μουράνο, ενώ παράλληλα οι συνταγές παραγωγής γυαλιού χαρακτηρίστηκαν ως μυστικά της συντεχνίας. Οι δράσεις αυτές είχαν ως σκοπό να διατηρηθούν μυστικές οι λεπτομέρειες της παραγωγής του υψηλής ποιότητας βενετικού γυαλιού και συνεπώς να συνεχιστεί το μονοπώλιο της Βενετίας. Παρ' όλα αυτά, οι περιορισμοί σύντομα αποδείχτηκαν ανεπαρκείς και κατά τη διάρκεια του 16<sup>ου</sup> αι. μ.Χ. αρκετοί τεχνίτες «απέδρασαν» από το Μουράνο και ίδρυσαν εργαστήρια υαλοποιίας σε διάφορες πόλεις της κεντρικής και βόρειας Ευρώπης που βρίσκονταν έξω από τη σφαίρα επιρροής της Βενετίας (Janssens et al. 2013, 538). Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν τα σημαντικά εργαστήρια του 16<sup>ου</sup> και 17<sup>ου</sup> αι. μ.Χ. στην Αμβέρσα, στο Άμστερνταμ και το Λονδίνο. Στα εργαστήρια αυτά χρησιμοποιούσαν ίδιες συνταγές με τα εργαστήρια της Βενετίας, με αποτέλεσμα την παραγωγή γυαλιού ταυτόσημου με το αυθεντικό βενετικό, τουλάχιστον ως προς τα μακροσκοπικά χαρακτηριστικά. Για το γυαλί αυτό, το οποίο συνέχισε να παράγεται μέχρι και τον 18<sup>ο</sup> αι. μ.Χ., έχει επικρατήσει η ιταλική ονομασία 'façon de Venise', δηλαδή γυαλί καθ' ομοίωση του βενετικού. Πιο συχνή είναι η παραγωγή γυαλιού όμοιου με το vitrum blanchum, ενώ η παραγωγή γυαλιού τύπου cristallo φαίνεται ότι γινόταν σχεδόν αποκλειστικά στη Βενετία και ενδεχομένως και σε πολύ κοντινές περιοχές της (Janssens et al. 2013, 541).

Με δεδομένη τη χρήση παραπλήσιων πρώτων υλών, η συγκέντρωση των κύριων οξειδίων είναι σχεδόν ταυτόσημη με το αυθεντικό βενετικό γυαλί. Η διερεύνηση της συγκέντρωσης των ιχνοστοιχείων, τα οποία αποτελούν προσμείξεις στις πρώτες ύλες και οφείλονται κυρίως στην πηγή του πυριτίου, πιθανώς να βοηθήσει στη διάκριση μεταξύ αντιγράφων και αυθεντικού βενετικού γυαλιού, γεγονός που έχει επιβεβαιωθεί σε ορισμένες μελέτες. Όμως, μέχρι στιγμής δεν έχει γίνει κάποια συστηματική προσπάθεια διάκρισης και κατηγοριοποίησης των γυαλιών από μεγάλα εργαστήρια παραγωγής γυαλιού 'façon de Venise' βάσει των ιχνοστοιχείων τους (Janssens et al. 2013, 541). Μια συνολική επισκόπηση του γυαλιού αυτού του τύπου δίνεται από τους Janssens et al. (2013).

### 5.1.4 Ύαλος δασών ('Forest glass')

Κατά τη διάρκεια του Μεσαίωνα και κατά την Υστερομεσαιωνική περίοδο κυριάρχησε στην κεντρική και βόρεια Ευρώπη η ύαλος δασών, ένας τύπος γυαλιού

καλίου-ασβεστίου-πυριτίου γνωστός στη διεθνή βιβλιογραφία ως 'forest glass'. Το όνομα αυτό σχετίζεται με την πηγή των αλκαλίων, η οποία ήταν τέφρα από διάφορα δασικά φυτά και δέντρα. Η ύαλος δασών χαρακτηρίζεται από χαμηλή συγκέντρωση σε νάτριο και υψηλή συγκέντρωση σε κάλιο. Παράλληλα, η συγκέντρωση των υπόλοιπων κύριων οξειδίων, όπως το αργίλιο, το μαγνήσιο, ο φώσφορος, το μαγγάνιο και ο σίδηρος, παρουσιάζει μεγάλη ανομοιογένεια, καθώς τα στοιχεία αυτά εισάγονταν στο γυαλί ως προσμείξεις από την τέφρα φυτών. Η σχετικά υψηλή συγκέντρωση σε οξείδιο του σιδήρου προσέδιδε στο γυαλί αυτού του τύπου ένα χαρακτηριστικό ανοιχτό πράσινο χρώμα (Dungworth et al. 2006).

### 5.1.5 HLLA

Μια ειδική κατηγορία του τύπου καλίου-ασβεστίου-πυριτίου είναι το γυαλί του τύπου HLLA (High Lime Low Alkali). Η πηγή των αλκαλίων ήταν κατά πάσα πιθανότητα και σε αυτή την περίπτωση τέφρα φυτών, χωρίς όμως να έχει προσδιοριστεί μέχρι στιγμής το είδος των φυτών που χρησιμοποιούνταν (Dungworth et al. 2006, 171).

Το HLLA γυαλί χαρακτηρίζεται από τη συνολικά μικρή περιεκτικότητα σε αλκάλια ( $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} < 10\%$  κ.β.) και την ιδιαίτερα υψηλή συγκέντρωση σε οξείδιο του ασβεστίου ( $> 20\%$  κ.β.) (Dungworth et al. 2006, 171). Όπως και η ύαλος δασών, παρουσιάζει σχετικά υψηλή συγκέντρωση σε σίδηρο, με αποτέλεσμα να εμφανίζει χαρακτηριστικό ανοιχτό πράσινο χρώμα.

Το γυαλί τύπου HLLA παρασκευαζόταν στη Γερμανία από τον 14<sup>ο</sup> αι. μ.Χ. (Wedepohl 1997) και στη Γαλλία κατά τον 16<sup>ο</sup> αι. μ.Χ. (Barrera and Velde 1989). Στην Αγγλία η συνταγή για την παρασκευή γυαλιού HLLA πιθανώς να μεταφέρθηκε από μετανάστες Γάλλους υαλοποιούς, οι οποίοι πήγαν στην Αγγλία μετά το 1567 (Dungworth and Clark 2004, 11). Η παραγωγή του νέου τύπου αντικατέστησε πλήρως σε ορισμένα εργαστήρια την μέχρι εκείνη τη στιγμή παραγωγή υάλου δασών. Κατά τον 16<sup>ο</sup> και 17<sup>ο</sup> αι. μ.Χ. το γυαλί HLLA χρησιμοποιούνταν για την παραγωγή τόσο μπουκαλιών όσο και υαλοπινάκων. Από τον 18<sup>ο</sup> αι. μ.Χ. η χρήση του περιορίστηκε αποκλειστικά στην παρασκευή μπουκαλιών, ενώ διεκόπη οριστικά στο τέλος του 19<sup>ου</sup> αι. μ.Χ. (Dungworth et al. 2006, 171).

### 5.1.6 Κρύσταλλο και γυαλί Βοημίας

Το κρύσταλλο και το γυαλί Βοημίας αποτελούν δύο τύπους ιδιαίτερα καθαρού άχρωμου γυαλιού, που εφευρέθηκαν κατά τη διάρκεια του 17<sup>ου</sup> αι. μ.Χ. Ανήκουν και τα

δύο στον γενικότερο τύπο καλίου-ασβεστίου-πυριτίου. Η παραγωγή τους συνέβαλλε σημαντικά στην παρακμή του βενετικού γυαλιού, καθώς είχαν αντίστοιχη ποιότητα αλλά πολύ πιο προσιτή τιμή.

Το κρύσταλλο, το οποίο δεν πρέπει να συγχέεται με τον βενετικό τύπο γυαλιού *cristallo*, εφευρέθηκε πιθανώς στη Γαλλία ή την Ολλανδία και στη συνέχεια η χρήση του επεκτάθηκε σε περιοχές της κεντρικής Ευρώπης. Για την παραγωγή του χρησιμοποιούνταν πυριτιούχα χαλίκια, νιτρικό κάλιο και κιμωλία, καθώς επίσης και αρσενικό ως αποχρωματιστής (Kunicki-Goldfinger et al. 2005, 258).

Το γυαλί Βοημίας, που στη διεθνή βιβλιογραφία αναφέρεται και ως ‘white’ ή ‘chalk glass’, εφευρέθηκε από τον Michael Müller στη Βοημία στο τέλος του 17<sup>ου</sup> αι. μ.Χ. Πρόκειται για καθαρό άχρωμο γυαλί, χαμηλότερης όμως ποιότητας από το κρύσταλλο. Οι βασικές πρώτες ύλες είναι όμοιες με αυτές του κρυστάλλου, με τη διαφορά ότι η κύρια πηγή αλκαλίων ήταν η ποτάσα, ορισμένες φορές σε συνδυασμό με το νιτρικό κάλιο (Kunicki-Goldfinger et al. 2003a, 226). Και σε αυτή την περίπτωση γινόταν χρήση αρσενικού ως αποχρωματιστής.

Έχει ενδιαφέρον να σημειωθεί ότι σε αρκετές περιπτώσεις στο γυαλί και των δύο αυτών τύπων έχει ανιχνευτεί μόλυβδος, σε συγκεντρώσεις που φτάνουν μέχρι και το 9% κ.β. Σε γενικές γραμμές, το κρύσταλλο εμφανίζει υψηλότερη συγκέντρωση σε μόλυβδο από το γυαλί Βοημίας, χωρίς όμως το χαρακτηριστικό αυτό να αρκεί για την διάκριση των δύο τύπων. Ενδεχομένως η χρήση μολύβδου να περιοριζόταν σε συγκεκριμένα εργαστήρια, καθώς για παράδειγμα το κρύσταλλο της Δρέσδης παρουσιάζει συνήθως μόλυβδο μεταξύ 6 και 9% κ.β., ενώ κρύσταλλο από την περιοχή Naliboki της Πολωνίας γενικά δεν εμφανίζει μόλυβδο (Kunicki-Goldfinger et al. 2003a, 226). Πρέπει να σημειωθεί ότι δεν είναι ξεκάθαροι οι λόγοι προσθήκης του μολύβδου στο γυαλί αυτών των τύπων, ενώ η εισαγωγή του ενδέχεται να ήταν και τυχαία.

### **5.1.7 Γυαλί μικτών αλκαλίων**

Το γυαλί μικτών αλκαλίων χαρακτηρίζεται από την ταυτόχρονη υψηλή συγκέντρωση σε κάλιο και νάτριο. Τα γυαλιά αυτού του τύπου χαρακτηρίζονται από μεγάλη ετερογένεια στη συγκέντρωση των κύριων οξειδίων. Γυαλί μικτών αλκαλίων έχει ανιχνευθεί σε αρκετές υστερομεσαιωνικές συλλογές, σε αντικείμενα διάφορων τυπολογικών κατηγοριών. Η παραγωγή του είναι γνωστή σε αρκετά κέντρα στην κεντρική και βόρεια Ευρώπη (Dungworth et al. 2006, 172).

### 5.1.8 Γυαλί μολύβδου

Κατ' αρχήν, πρέπει να επισημανθεί ότι για τα γυαλιά μολύβδου χρησιμοποιούνται διάφοροι όροι στη διεθνή βιβλιογραφία, πολλές φορές με αντιθετική σημασία ανάλογα με τη χώρα στην οποία αναφέρονται. Σήμερα στην Ευρώπη ως γυαλί μολύβδου ορίζεται το γυαλί που έχει συγκέντρωση οξειδίου του μολύβδου μεταξύ 18 και 40% κ.β. Οι αγγλικοί όροι 'flint glass', 'lead crystal' και 'crystal glass' θα αποφευχθούν στο παρόν κείμενο, προς αποφυγή σύγχυσης με το βενετικό *cristallo* και το κρύσταλλο της κεντρική Ευρώπης. Στο κείμενο θα χρησιμοποιείται αποκλειστικά ο όρος «γυαλί μολύβδου» για γυαλί που περιέχει μόλυβδο σε συγκέντρωση υψηλότερη του 18% κ.β.

Το παλαιότερο δείγμα γυαλιού με σημαντική συγκέντρωση σε μόλυβδο (3,66% κ.β.) είναι ένα μπλε θραύσμα από τη Νιπούρ της Μεσοποταμίας, το οποίο χρονολογείται περίπου στο 1400 π.Χ. (Charleston 1960, 1). Η παρουσία μολύβδου σε υαλώδη υλικά περιορίζεται για ένα πολύ μεγάλο χρονικό διάστημα σε υαλώματα, σμάλτο και άλλα έντονα χρωματισμένα υαλώδη υλικά. Ένα πλήθος από βιβλιογραφικές ενδείξεις συνηγορούν στο ότι, κατά τη διάρκεια του Μεσαίωνα και της Αναγέννησης, το γυαλί μολύβδου χρησιμοποιείτο αποκλειστικά ως βάση για έντονα χρωματισμένο γυαλί, το οποίο συνήθως αξιοποιείτο για την παρασκευή απομιμήσεων πολύτιμων λίθων σε κοσμήματα και σε μωσαϊκά γυαλιά (Charleston 1960, 2).

Το άχρωμο γυαλί μολύβδου εφευρέθηκε από τον George Ravenscroft, ο οποίος έλαβε πατέντα για την αποκλειστική παραγωγή γυαλιού αυτού του τύπου στην Αγγλία το 1674. Ο Jor Odacio έλαβε λίγο αργότερα αντίστοιχη πατέντα για την παραγωγή του στην Ιρλανδία. Μετά τη λήξη της πατέντας, ο νέος τύπος γυαλιού διαδόθηκε με πολύ μεγάλη ταχύτητα στη Βρετανία. Είναι ενδεικτικό ότι σύμφωνα με πηγή του 1696 από τα 88 εργαστήρια υαλοποιίας που λειτουργούσαν στην Αγγλία, τα 27 παρήγαγαν γυαλί μολύβδου (Dungworth and Brain 2009, 114). Τα επόμενα χρόνια απομιμήσεις του αγγλικού γυαλιού μολύβδου άρχισαν να παράγονται στη Νορβηγία, τη Νορμανδία και αλλού (Charleston 1960, 3).

Τα κύρια συστατικά του αγγλικού γυαλιού μολύβδου ήταν η λευκή λεπτόκοκκη άμμος, ο λιθάργυρος (ορυκτό μονοξείδιο του μολύβδου) και το νιτρικό κάλιο. Το άχρωμο γυαλί μολύβδου περιείχε πολύ χαμηλές ποσότητες προσμείξεων σε σχέση με τους υπόλοιπους τύπους αλκαλικών γυαλιών (Dungworth et al. 2006, 172). Το πρώιμο γυαλί μολύβδου ήταν ιδιαίτερα ευάλωτο στη διάβρωση, κάτι που διαπιστώθηκε ήδη



από την πρώτη χρονιά της δημιουργίας του (Dungworth and Brain 2013, 574). Για να λυθούν τα προβλήματα διάβρωσης, η αρχική συνταγή διαφοροποιήθηκε σημαντικά τα επόμενα χρόνια. Οι αρχαιομετρικές μελέτες μεγάλου πλήθους καλά χρονολογημένων δειγμάτων έχουν δείξει ότι τα πρώιμα γυαλιά μολύβδου μπορούν να χωριστούν σε 3 διακριτές κατηγορίες, όπου κάθε διαδοχική κατηγορία περιείχε ολοένα και μεγαλύτερη συγκέντρωση σε μολύβδο (Dungworth and Brain 2013).

## **5.2 Κυπαρισσία (15<sup>ος</sup>-19<sup>ος</sup> αι.)**

Η πόλη της Κυπαρισσίας βρίσκεται στις βορειοδυτικές ακτές της νότιας Πελοποννήσου. Η πόλη είναι χτισμένη σε σημείο με σημαντικά στρατηγικά πλεονεκτήματα, καθώς βρίσκεται σε περιοχή ορεινή και προστατευμένη στους πρόποδες του όρους Αιγάλεω, επιτρέποντας τον έλεγχο των μονοπατιών που οδηγούν στην ενδοχώρα. Παράλληλα, το φυσικό της λιμάνι επέτρεπε το θαλάσσιο εμπόριο με τη Δύση.

Η Κυπαρισσία φέρει ίχνη διαρκούς κατοίκησης από τα Μυκηναϊκά χρόνια. Γνωστή κατά τον Μεσαίωνα ως Αρκαδιά, η πόλη βρέθηκε υπό Φράγκικη κατοχή μετά τη Δ΄ Σταυροφορία (1201-1204). Μετά από μια περίοδο διαρκούς εναλλαγής κατακτητών, η Κυπαρισσία τελικά καταλήφθηκε από τους Οθωμανούς το 1459. Η μακροχρόνια Οθωμανική κυριαρχία διήρκεσε μέχρι και το 1821 και χωρίζεται στην Πρώιμη και Ύστερη περίοδο, με μια 30χρονη διακοπή όταν η πόλη καταλείφθηκε από τους Βενετούς (1685-1715) (Germanidou and Gerolimou 2015, 1). Κατά τη διάρκεια της Τουρκοκρατίας η Κυπαρισσία είχε προνομιούχο ρόλο και αποτελούσε το εμπορικό κέντρο της περιοχής.

Η οθωμανική πόλη χτίστηκε κοντά και γύρω από το κάστρο της Κυπαρισσίας. Στην περιοχή αυτή σώζονται ακόμα αρκετά δημόσια οθωμανικά κτίρια, όπως ένα τζαμί, ένα Ισλαμικό σχολείο, ένα δημόσιο λουτρό (χαμάμ) και πέντε δημόσια σιντριβάνια (Germanidou and Gerolimou 2015, 2).

## **5.3 Δείγματα**

Η συλλογή γυάλινων δειγμάτων που παρουσιάζεται στο παρόν κεφάλαιο αποτελείται από 42 δείγματα οθωμανικού γυαλιού από την Κυπαρισσία. Τα δείγματα βρέθηκαν κατά τη διάρκεια έργων αναστύλωσης ενός δημόσιου λουτρού (χαμάμ) το 1990 και δεν έχουν μέχρι στιγμής μελετηθεί από αρχαιολογικής σκοπιάς. Τα γυαλίνα

θραύσματα φαίνεται να προέρχονται από απλά αντικείμενα καθημερινής χρήσης και δεν παρουσιάζουν σημαντική αξία από αισθητικής απόψεως. Παρ' όλα αυτά, η μελέτη τους έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον καθώς καλύπτουν μια περίοδο διαρκών και σημαντικών τεχνολογικών εξελίξεων στη διεθνή υαλοποιία. Παράλληλα, οι διαθέσιμες πληροφορίες από αντίστοιχες συλλογές στον ελλαδικό χώρο είναι ιδιαίτερα περιορισμένες. Η σημαντική γεωγραφική θέση της Κυπαρισσίας, με ταυτόχρονη σύνδεση με τη Δύση δια θάλασσης και με τον υπόλοιπο ελλαδικό χώρο που βρισκόταν υπό οθωμανική κατοχή δια ξηράς, καθιστά τη μελέτη της συλλογής ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα. Τέλος, η ανάλυση της παρούσας συλλογής έρχεται να απαντήσει και σε συγκεκριμένα αρχαιολογικά ερωτήματα σχετικά με τον αρχαιολογικό χώρο στον οποίο βρέθηκε, το πιο σημαντικό εκ των οποίων είναι ο προσδιορισμός της ημερομηνίας κτισίματος του χαμάμ.

### **5.3.1 Αρχαιολογικός χώρος**

Το χαμάμ βρίσκεται στα δυτικά του κεντρικού πλακόστρωτου δρόμου, ο οποίος οδηγεί στο κάστρο, και κοντά σε ένα οθωμανικό σιντριβάνι. Σε φωτογραφικό ντοκουμέντο του 1931 φαίνεται πως πάνω στο παλαιό κτίσμα του χαμάμ είχε κτιστεί ένα σπίτι. Η κτιριακή δομή του χαμάμ ανακαλύφθηκε όταν το σπίτι αυτό γκρεμίστηκε το 1990. Οι εργασίες αναστύλωσης που πραγματοποιήθηκαν την ίδια χρονιά από την 5<sup>η</sup> Εφορεία Βυζαντινών Αρχαιοτήτων περιορίστηκαν στον καθαρισμό του χώρου από τα μάζα και στην ανασκαφή μόνο του κεντρικού χώρου του κτίσματος (Εικόνα 5-1). Η ανασκαφή δεν προεκτάθηκε στο υπόλοιπο κτίριο, το οποίο συνεχίζεται προς τη νότια και τη δυτική πλευρά (Germanidou and Gerolimou 2015, 2).

Στον ελλαδικό χώρο είναι καταγεγραμμένα περίπου 60 οθωμανικά λουτρά, τα περισσότερα εκ των οποίων χρονολογούνται μεταξύ του 15<sup>ου</sup> και του 17<sup>ου</sup> αι. μ.Χ. Μέχρι στιγμής δεν ήταν δυνατή η δημιουργία μιας γενικά αποδεκτής τυπολογικής κατηγοριοποίησης των χαμάμ, η οποία θα διευκόλυνε και τη χρονολόγηση του κτίσματος (Germanidou and Gerolimou 2015, 3).

Όπως τα περισσότερα χαμάμ που έχουν ανασκαφεί στην Ελλάδα, το χαμάμ της Κυπαρισσίας ήταν απλό και η χρήση του ήταν δημόσια. Στο εσωτερικό δεν υπήρχε κανενός είδους διακοσμητικό στοιχείο, με εξαίρεση την παρουσία εφυαλωμένων πλακιδίων. Στρογγυλά ανοίγματα επέτρεπαν τον περιορισμένο φωτισμό του χώρου. Τα ανοίγματα αυτά είχαν γυάλινα καλύμματα, γεγονός που αποδεικνύεται από τα υπολείμματα γυαλιού που σώζονται στις γωνίες.



**Εικόνα 5-1. Φωτογραφία του χαμάμ πριν (αριστερά) και μετά (δεξιά) τις εργασίες καθαρισμού και αναστύλωσης (Germanidou and Gerolimou 2015, Εικόνες 3 και 4, σελίδα 3).**

Τα ευρήματα που σχετίζονται με την περίοδο λειτουργίας του χαμάμ είναι περιορισμένα σε αριθμό, αλλά παρουσιάζουν μεγάλη ποικιλία. Πιο συγκεκριμένα, στο χαμάμ έχουν βρεθεί κεραμικά αντικείμενα, εφυαλωμένη κεραμική η οποία χρονολογείται από το τέλος του 16<sup>ου</sup> ή αρχές του 17<sup>ου</sup> αι. μέχρι τον 19<sup>ο</sup> αι. μ.Χ., πλήθος από γυάλινα θραύσματα, κεραμικές πίτες που χρονολογούνται μεταξύ του τέλους του 17<sup>ου</sup> αι. και τον 19 αι. μ.Χ., ένας ναργιλές του 18<sup>ου</sup> αι. μ.Χ. και μια ασημένια καρφίτσα. Επίσης, στον χώρο βρέθηκε μεγάλος αριθμός νομισμάτων, από τα οποία ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν δύο χάλκινα βενετικά νομίσματα της περιόδου 1684-1710 και ένα ασημένιο οθωμανικό νόμισμα του 18<sup>ου</sup> αι. μ.Χ. (Germanidou and Gerolimou 2015, 9).

Η ακριβής χρονολόγηση του χαμάμ δεν είναι δυνατή μέσω της τυπολογικής ανάλυσης των ευρημάτων ή του κτίσματος. Τα δημόσια οθωμανικά κτίρια είναι λογικό να χτίστηκαν κατά την αρχή της οθωμανικής κυριαρχίας, δηλαδή στο δεύτερο μισό του 15<sup>ου</sup> αι. μ.Χ. Αντιθέτως, ορισμένες παράμετροι της κατασκευής του χαμάμ, όπως η απλή αρχιτεκτονική δομή, η εκτεταμένη χρήση τούβλων και οι αδιακόσμητες εσωτερικές επιφάνειες, καθιστούν πιο πιθανή την κατασκευή του στο πρώτο μισό του 18<sup>ου</sup> αι. μ.Χ. (Germanidou and Gerolimou 2015, 14). Το 1668 αποτελεί *terminus post quem* για την κατασκευή του χαμάμ, καθώς εκείνη τη χρονιά η παρουσία του καταγράφηκε από τον περιηγητή Evliyâ Çelebi. Ο Çelebi παρουσιάζει μια σύντομη περιγραφή του κτίσματος και αναφέρει ότι το χαμάμ δεν είχε διαρκή χρήση (Germanidou and Gerolimou 2015, 3). Η λειτουργία του χαμάμ επιβεβαιώνεται από άλλες μαρτυρίες μέχρι και τις αρχές του 19<sup>ου</sup> αι. μ.Χ.

### 5.3.2 Περιγραφή δειγμάτων

Η συλλογή αποτελείται από 42 γυάλινα θραύσματα από φιαλίδια, μπουκάλια, μικρές κανάτες και ποτήρια (Πίνακας 5-1). Η πλειοψηφία των δειγμάτων είναι άχρωμα ή φυσικά χρωματισμένα με ελαφριά κίτρινη/πράσινη, ρόδινη ή γκρι απόχρωση. Από τα συνολικά 6 έγχρωμα δείγματα, ένα έχει πράσινο χρώμα, τρία ανοιχτό μπλε και 2 σκούρο μπλε χρώμα. Τα δείγματα της συλλογής φαίνεται να είναι καθημερινά αντικείμενα μικρής αξίας, γεγονός που μπορούμε να συμπεράνουμε από το μεγάλο πάχος των τοιχωμάτων (3-6 mm στα τοιχώματα και αυξημένο πάχος στις βάσεις και τα χερούλια των αγγείων) και την σχεδόν πλήρη έλλειψη διακοσμητικών σχεδίων. Ο αναλυτικός φωτογραφικός κατάλογος των δειγμάτων της συλλογής παρουσιάζεται στον Πίνακα 5 του Παραρτήματος Β. Τα δείγματα δεν έχουν μέχρι στιγμής μελετηθεί από αρχαιολογικής σκοπιάς, συνεπώς δεν υπάρχουν διαθέσιμες ενδείξεις χρονολογίας ή προέλευσης βάσει της τυπολογίας τους.

Τα δείγματα δεν έχουν υποστεί καθαρισμό ή συντήρηση. Διατηρούνται σε σχετικά καλή κατάσταση, αν και στις περισσότερες περιπτώσεις υπάρχουν περιοχές με ίχνη ιριδισμού ή/και θαμπώματος. Τα δύο σκούρα μπλε δείγματα φέρουν πιο έντονα σημάδια διάβρωσης, καθώς είναι σχεδόν πλήρως καλυμμένα από κρούστα φυλλώδους διάβρωσης, παρουσιάζοντας έντονο ιριδισμό σε όλη την επιφάνειά τους.

**Πίνακας 5-1. Βασικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων της συλλογής Οθωμανικού γυαλιού από την Κυπαρισσία.**

Δείγμα	Χρώμα	Περιγραφή
1 215-1	Άχρωμο	Τμήμα φιαλιδίου (λαιμός)
2 215-2	Άχρωμο	Τμήμα κλειστού αγγείου (πλαϊνό τοίχωμα)
3 215-3	Άχρωμο	Τμήμα κλειστού αγγείου (βάση)
4 215-4	Φυσικά χρωματισμένο (κίτρινη χροιά)	Τμήμα κλειστού αγγείου (πλαϊνό τοίχωμα)
5 215-5	Φυσικά χρωματισμένο (γκρι χροιά)	Τμήμα κλειστού αγγείου (καπάκι)
6 215-6	Φυσικά χρωματισμένο (ρόδινη χροιά)	Τμήμα κλειστού αγγείου (πλαϊνό τοίχωμα)
7 215-7	Φυσικά χρωματισμένο (πράσινη χροιά)	Τμήμα κλειστού αγγείου (λαιμός)
8 216-1	Μπλε	Τμήμα φιαλιδίου (πλαϊνό τοίχωμα)
9 216-2	Άχρωμο	Τμήμα φιαλιδίου (βάση)
10 216-3	Άχρωμο	Τμήμα φιαλιδίου (λαιμός)
11 216-4	Άχρωμο	Τμήμα φιαλιδίου (βάση)
12 216-5	Φυσικά χρωματισμένο (κίτρινη χροιά)	Τμήμα μικρής κανάτας (λαβή)
13 216-6	Φυσικά χρωματισμένο (πράσινη χροιά)	Τμήμα φιαλιδίου (λαιμός)
14 216B	Φυσικά χρωματισμένο (γκρι χροιά)	Τμήμα φιαλιδίου (λαιμός)

15	217-1	Ανοιχτό μπλε	Τμήμα φιαλιδίου (πλαϊνό τοίχωμα)
16	217-2	Ανοιχτό μπλε	Τμήμα κλειστού αγγείου (πλαϊνό τοίχωμα)
17	217-3	Ανοιχτό μπλε	Τμήμα κλειστού αγγείου (πλαϊνό τοίχωμα)
18	217-4	Άχρωμο	Τμήμα μικρής κανάτας (λαβή)
19	217-5	Άχρωμο	Τμήμα κλειστού αγγείου (πλαϊνό τοίχωμα)
20	217-6	Άχρωμο	Τμήμα κλειστού αγγείου (πλαϊνό τοίχωμα)
21	217-7	Φυσικά χρωματισμένο (γκρι χροιά)	Τμήμα κλειστού αγγείου (πλαϊνό τοίχωμα)
22	218-1	Άχρωμο	Τμήμα μπουκαλιού (βάση)
23	218-2	Άχρωμο	Τμήμα μικρού αγγείου (πλαϊνό τοίχωμα)
24	218-3	Άχρωμο	Τμήμα μικρού αγγείου (πλαϊνό τοίχωμα)
25	218-4	Πράσινο	Τμήμα μπουκαλιού (πλαϊνό τοίχωμα)
26	219-1	Άχρωμο	Τμήμα μπουκαλιού (βάση)
27	219-2	Άχρωμο	Τμήμα μπουκαλιού (βάση)
28	219-3	Άχρωμο	Τμήμα ποτηριού (πλαϊνό τοίχωμα)
29	219-4	Άχρωμο	Τμήμα ποτηριού (πλαϊνό τοίχωμα)
30	219-5	Άχρωμο	Τμήμα ποτηριού (πλαϊνό τοίχωμα)
31	219-6	Φυσικά χρωματισμένο (κίτρινη χροιά)	Τμήμα από πόδιο ποτηριού
32	220	Άχρωμο	Τμήμα μπουκαλιού (βάση)
33	221	Μπλε	Τμήμα φιαλιδίου (λαιμός)
34	222-1	Άχρωμο	Τμήμα ποτηριού (βάση)
35	222-2	Άχρωμο	Τμήμα ποτηριού (βάση)
36	222-3	Άχρωμο	Τμήμα ποτηριού (πλαϊνό τοίχωμα)
37	222-4	Άχρωμο	Τμήμα ποτηριού (πλαϊνό τοίχωμα)
38	222-5	Άχρωμο	Τμήμα ποτηριού (πλαϊνό τοίχωμα)
39	222-6	Άχρωμο	Τμήμα ποτηριού (πλαϊνό τοίχωμα)
40	222-7	Άχρωμο	Τμήμα ποτηριού (πλαϊνό τοίχωμα)
41	222-8	Φυσικά χρωματισμένο (γκρι χροιά)	Τμήμα ποτηριού (βάση)
42	UN	Άχρωμο	Γυάλινο θραύσμα

## 5.4 Μεθοδολογία ανάλυσης

Η μεθοδολογία ανάλυσης που ακολουθήθηκε για τα 42 θραύσματα βασίστηκε στην προτυποποιημένη μεθοδολογία που περιγράφηκε στην Παράγραφο 2.5.1 με σκοπό τον καθορισμό της χημικής σύστασης του καθαρού γυαλιού, αλλά και τον προσδιορισμό των στρωμάτων διάβρωσης στην επιφάνεια των δειγμάτων. Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν οι ακόλουθες τεχνικές:

- Οπτική μικροσκοπία: Όλα τα δείγματα μελετήθηκαν με φορητό μικροσκόπιο LED (βλ. Παράγραφο 2.5.2). Η μικροσκοπική παρατήρηση

βοήθησε στην αρχική καταγραφή της κατάστασης συντήρησης των θραυσμάτων. Καταγράφηκαν και φωτογραφήθηκαν οι περιοχές που παρουσιάζουν έντονα φαινόμενα διάβρωσης και επιλέχθηκαν οι πλέον κατάλληλες περιοχές για την πραγματοποίηση αναλύσεων.

- Τα θραύσματα αναλύθηκαν με τη χρήση φορητού ανιχνευτή XRF, βάσει των συνθηκών λειτουργίας και ποσοτικοποίησης των δεδομένων που περιγράφηκαν στην Παράγραφο 2.5.4.4. Τα δείγματα δεν είχαν καθαριστεί πριν την ανάλυση, αλλά δόθηκε μεγάλη προσοχή στην επιλογή κατά το δυνατόν καθαρών και επίπεδων περιοχών.

Η αρχική ποσοτικοποίηση των δεδομένων οδήγησε στον υπολογισμό πολύ χαμηλών συγκεντρώσεων σε αλκάλια και αντίστοιχα υψηλών τιμών σε οξείδιο του πυριτίου (στο σύνολο των περιπτώσεων υψηλότερο από 90% κ.β.). Η σημαντική υποεκτίμηση των αλκαλίων, και κυρίως του νατρίου, μπορεί να αποδοθεί σε φαινόμενα διάβρωσης του γυαλιού που οδηγούν σε απώλεια αλκαλίων. Παράλληλα, πιθανώς να έχουν παίξει ρόλο και οι γνωστές αδυναμίες της τεχνικής στην ποσοτικοποίηση ελαφριών στοιχείων (Παράγραφος 2.5.4.3).

Στην Παράγραφο 4.4.1 περιγράφηκε μια διαδικασία αντιμετώπισης αντίστοιχων προβλημάτων που παρουσιάστηκαν στην ανάλυση της συλλογής ρωμαϊκού γυαλιού με την αντικατάσταση της τιμής του νατρίου από μια πρότυπη τιμή, η οποία υπολογίζεται είτε βάσει κάποιας άλλης τεχνικής με υψηλότερη ορθότητα, είτε βάσει αξιόπιστων δημοσιευμένων τιμών από αντίστοιχες συλλογές. Η σαφώς μεγαλύτερη ποικιλομορφία στη σύσταση των δειγμάτων της παρούσας συλλογής, με την παράλληλη παρουσία αρκετών διαφορετικών χημικών ομάδων γυαλιού, καθώς και η έλλειψη αναλύσεων αντίστοιχων συλλογών από τον ελλαδικό χώρο, καθιστούν ιδιαίτερα σύνθετη την επιλογή πρότυπων τιμών για το νάτριο. Συνεπώς, σε αυτήν την περίπτωση επιλέχθηκε να μην χρησιμοποιηθούν τα ποσοτικά δεδομένα του XRF και η ανάλυση να περιοριστεί στον ποιοτικό προσδιορισμό των ιχνοστοιχείων που χρησιμοποιούνται ως χρωματιστές και αποχρωματιστές.

- Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM/EDS): Για τον ορθό προσδιορισμό της χημικής σύστασης του γυαλιού μέσω SEM/EDS ήταν

απαραίτητη η προετοιμασία καθαρών τομών, ώστε να αποφευχθεί η επίδραση των φαινομένων διάβρωσης. Από κάθε θραύσμα λήφθηκε ένα μικροδείγμα, το οποίο εγκιβωτίστηκε σε ρητίνη και λειάνθηκε σύμφωνα με τη διαδικασία που περιγράφηκε στην Παράγραφο 2.5.3.4. Σε κάθε τομή πραγματοποιήθηκαν 3 με 4 αναλύσεις σε διαφορετικές περιοχές, βάσει των συνθηκών που περιγράφηκαν στην Παράγραφο 2.5.3.3. Η μέση τιμή και η τυπική απόκλιση των αναλύσεων για κάθε θραύσμα παρουσιάζεται στον Πίνακα 5-2, ενώ τα πλήρη δεδομένα παρουσιάζονται για λόγους πληρότητας στον Πίνακα 1 του Παραρτήματος Δ.

Στη συνέχεια, σε επιλεγμένα θραύσματα πραγματοποιήθηκε σάρωση κατά μήκος της τομής των θραυσμάτων (line scan). Σκοπός των αναλύσεων αυτών ήταν η μελέτη των φαινομένων διάβρωσης στην εσωτερική και την εξωτερική πλευρά των τοιχωμάτων. Τα αποτελέσματα των line scan θα συζητηθούν αναλυτικά στην Παράγραφο 4.8.3.

- Φασματοσκοπία Raman: Η φασματοσκοπία Raman εφαρμόστηκε στις καθαρές τομές επιλεγμένων δειγμάτων με σκοπό: (1) τον χαρακτηρισμό του πυριτικού πλέγματος στο γυαλί, και (2) τη μελέτη των αλλαγών που έχει επιφέρει η διάβρωση στη μοριακή δομή των δειγμάτων. Αναλυτικές πληροφορίες για τις ρυθμίσεις των φασματοσκοπικών αναλύσεων Raman δόθηκαν στην Παράγραφο 2.5.6.3.

## **5.5 Σύσταση γυαλιού**

Η μέση τιμή και η τυπική απόκλιση των αναλύσεων της χημικής συγκέντρωσης των κύριων οξειδίων των γυάλινων θραυσμάτων της συλλογής, προσδιορισμένα βάσει SEM/EDS, παρουσιάζεται στον Πίνακα 5-2. Για λόγους πληρότητας, τα πλήρη αναλυτικά δεδομένα παρουσιάζονται στον Πίνακα 1 του Παραρτήματος Δ. Η χημική σύσταση των δειγμάτων παρουσιάζει αξιοσημείωτα μεγάλη διακύμανση ακόμα και για τα κύρια οξείδια, υποδηλώνοντας την παράλληλη παρουσία πολλών διαφορετικών τύπων γυαλιού μεταξύ των δειγμάτων της συλλογής.

Η βασικότερη πηγή διαφοροποίησης είναι η πηγή των αλκαλίων, καθώς ανάμεσα στα δείγματα της συλλογής υπάρχουν παραδείγματα γυαλιού πλούσιων σε κάλιο, πλούσιων σε νάτριο, αλλά και δείγματα με ταυτόχρονη υψηλή συγκέντρωση και των δύο αλκαλίων. Επίσης, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η παρουσία μολύβδου σε

τέσσερα δείγματα. Οι παράμετροι αυτές θα παρουσιαστούν αναλυτικά στη συνέχεια με σκοπό τον τελικό προσδιορισμό διακριτών χημικών ομάδων γυαλιού βάσει της συγκέντρωσης των κύριων οξειδίων.

**Πίνακας 5-2. Μέση τιμή ( $\mu$ ) και τυπική απόκλιση (s) της χημικής σύστασης των γυάλινων θραυσμάτων, προσδιορισμένη μέσω SEM/EDS (οξείδια % κ.β., κανονικοποιημένα στο 100%, 'nd': δεν ανιχνεύθηκε).**

Δείγμα	Αριθμός αναλύσεων		Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	FeO	CuO	PbO
215-1	3	$\mu$	15,69	0,16	0,05	77,38	nd	0,51	5,95	0,19	nd	0,07	nd	nd
		s	0,42	0,03	0,07	0,47	-	0,07	0,27	0,00	-	0,04	-	-
215-2	3	$\mu$	13,98	0,33	0,19	78,86	0,07	0,96	5,25	0,11	0,11	0,13	nd	nd
		s	0,17	0,01	0,03	0,05	0,10	0,08	0,18	0,05	0,05	0,05	-	-
215-3	3	$\mu$	11,96	0,29	0,20	77,94	0,20	4,66	4,71	0,03	nd	nd	nd	nd
		s	1,01	0,24	0,14	0,35	0,08	0,28	0,50	0,05	-	-	-	-
215-4	4	$\mu$	20,19	1,53	0,35	71,58	nd	0,41	5,84	0,06	nd	0,04	nd	nd
		s	1,53	0,90	0,18	3,26	-	0,24	1,14	0,03	-	-	-	-
215-5	3	$\mu$	16,03	1,88	0,95	71,56	0,47	3,25	5,29	nd	0,32	0,25	nd	nd
		s	0,61	0,10	0,10	0,47	0,07	0,19	0,31	-	0,09	0,12	-	-
215-6	3	$\mu$	17,53	0,11	0,05	74,53	0,07	0,03	7,60	0,09	nd	nd	nd	nd
		s	0,23	0,06	0,03	0,04	0,04	0,01	0,21	0,03	-	-	-	-
215-7	3	$\mu$	15,13	0,75	2,37	71,04	nd	0,51	9,59	0,16	0,11	0,34	nd	nd
		S	0,33	0,25	0,15	0,30	-	0,07	0,31	0,11	0,05	0,06	-	-
216-1	3	$\mu$	13,89	0,49	1,18	72,73	nd	0,23	10,77	0,16	0,31	0,23	nd	nd
		s	1,06	0,03	0,30	0,30	-	0,03	0,98	0,08	0,14	0,11	-	-
216-2	3	$\mu$	15,13	1,83	1,14	71,05	0,42	3,01	5,95	nd	0,27	0,32	nd	nd
		s	0,09	0,12	0,07	0,24	0,04	0,06	0,08	-	0,11	0,05	-	-
216-3	3	$\mu$	16,68	0,41	0,15	75,70	nd	1,34	5,54	0,04	0,15	nd	nd	nd
		s	0,47	0,02	0,11	0,36	-	0,08	0,21	0,01	0,14	-	-	-
216-4	3	$\mu$	6,87	0,62	0,15	78,65	0,18	6,26	7,02	nd	0,22	0,05	nd	nd
		s	0,47	0,27	0,08	0,42	0,09	0,21	0,63	-	0,13	0,02	-	-
216-5	3	$\mu$	7,35	0,28	0,24	77,73	nd	6,78	6,92	nd	0,47	0,22	nd	nd
		s	0,28	0,17	0,10	0,70	-	0,25	0,17	-	0,53	0,37	-	-
216-6	3	$\mu$	14,28	0,48	1,00	72,46	nd	0,63	10,84	0,04	0,06	0,19	nd	nd
		s	0,6	0,07	0,14	0,06	-	0,04	0,21	0,01	0,01	0,04	-	-
216B	4	$\mu$	19,99	4,71	1,59	65,89	0,28	1,62	5,35	0,06	0,30	0,22	nd	nd
		s	1,83	0,23	0,19	0,83	0,19	0,24	1,10	0,04	0,22	0,05	-	-
217-1	3	$\mu$	17,45	0,28	0,29	75,13	nd	0,97	5,00	0,06	0,09	0,10	0,61	nd
		s	0,37	0,06	0,09	0,31	-	0,05	0,15	0,04	0,04	0,02	0,09	-
217-2	3	$\mu$	17,27	0,30	0,19	75,40	nd	0,91	5,08	0,13	nd	0,10	0,62	nd
		s	0,22	0,11	0,12	0,13	-	0,02	0,07	0,09	-	0,06	0,13	-
217-3	3	$\mu$	18,22	0,34	0,32	74,68	0,08	0,92	4,69	nd	0,07	0,13	0,56	nd
		s	0,15	0,11	0,05	0,44	0,01	0,06	0,06	-	0,07	0,11	0,10	-

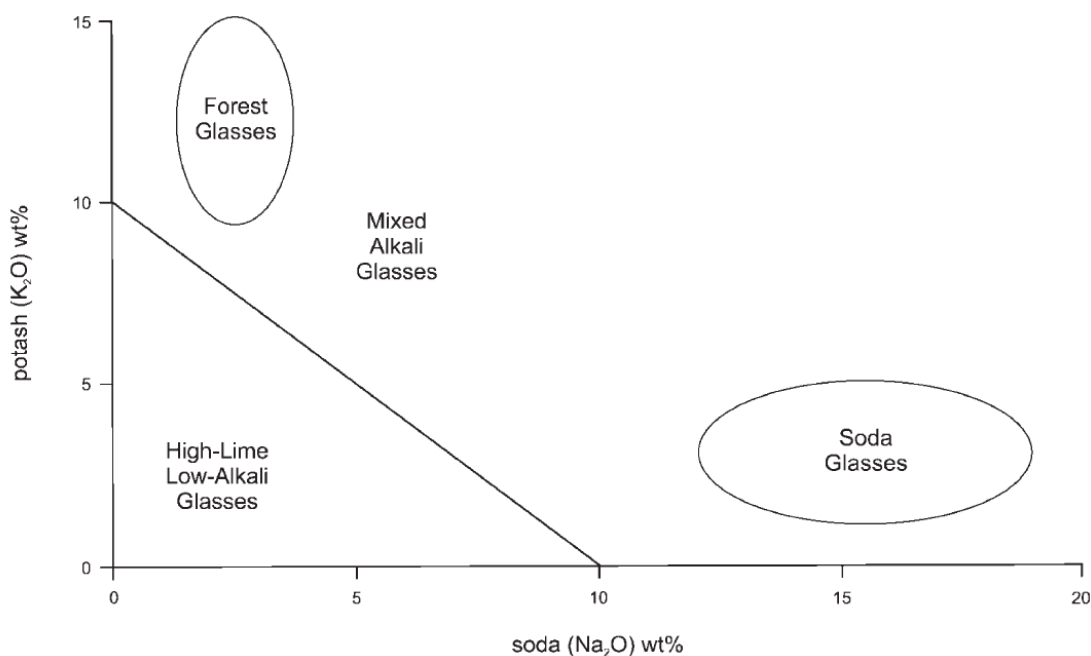


217-4	4	μ	0,72	0,26	0,08	76,45	0,17	14,16	8,01	0,10	nd	0,06	nd	nd
		s	0,20	0,08	0,08	1,31	0,05	0,85	0,69	0,09	-	0,04	-	-
217-5	3	μ	9,59	0,21	0,04	78,35	0,09	7,01	4,56	0,01	0,08	0,08	nd	nd
		s	0,42	0,07	0,01	0,09	0,16	0,10	0,25	0,02	0,10	0,10	-	-
217-6	3	μ	14,44	0,14	0,13	77,83	0,03	0,50	6,79	0,04	0,09	nd	nd	nd
		s	0,10	0,02	0,04	0,31	0,03	0,03	0,18	0,06	0,03	-	-	-
217-7	3	μ	16,98	0,23	0,23	75,74	nd	0,65	5,85	0,10	0,22	nd	nd	nd
		s	0,29	0,02	0,10	0,19	-	0,11	0,30	0,01	0,05	-	-	-
218-1	3	μ	13,85	0,29	0,29	77,51	0,04	4,16	3,87	nd	nd	nd	nd	nd
		s	0,58	0,28	0,15	0,66	0,01	0,19	0,10	-	-	-	-	-
218-2	4	μ	17,35	0,55	0,65	73,77	nd	0,17	7,34	nd	nd	0,16	nd	nd
		s	2,99	0,20	0,32	0,92	-	0,03	2,41	-	-	0,13	-	-
218-3	3	μ	16,51	0,12	0,56	75,91	0,06	0,42	6,05	0,06	0,18	0,15	nd	nd
		s	0,06	0,09	0,10	0,33	0,01	0,07	0,15	0,05	0,01	0,16	-	-
218-4	3	μ	15,57	0,31	1,63	72,35	0,18	0,17	9,44	0,12	nd	0,23	nd	nd
		s	0,17	0,02	0,12	0,20	0,03	0,05	0,15	0,05	-	0,06	-	-
219-1	4	μ	13,28	1,00	0,07	76,13	0,21	4,31	4,72	0,05	0,13	0,09	nd	nd
		s	0,37	0,66	0,07	2,16	0,11	0,34	0,59	0,05	0,01	0,06	-	-
219-2	4	μ	1,70	1,40	0,21	75,64	0,15	13,53	7,20	0,06	nd	0,11	nd	nd
		s	0,54	0,11	0,02	0,95	0,06	0,54	0,55	0,04	-	0,01	-	-
219-3	4	μ	13,74	0,39	0,28	75,71	0,11	4,46	5,22	nd	nd	0,09	nd	nd
		s	1,24	0,09	0,17	0,30	0,10	0,56	0,86	-	-	0,06	-	-
219-4	4	μ	2,51	0,25	0,29	64,51	0,26	8,65	0,37	0,12	nd	nd	nd	23,06
		s	0,32	0,17	0,18	1,32	0,17	1,19	0,24	0,15	-	-	-	0,40
219-5	3	μ	13,94	0,34	0,60	73,65	0,01	0,26	10,97	0,05	0,11	0,08	nd	nd
		s	0,70	0,06	0,13	0,29	0,00	0,03	0,48	0,04	0,05	0,04	-	-
219-6	4	μ	10,70	0,10	0,11	77,36	0,18	6,23	5,20	0,07	nd	0,06	nd	nd
		s	0,83	0,03	0,08	0,08	0,09	0,36	0,48	0,03	-	0,03	-	-
220	4	μ	1,39	1,27	0,06	77,85	0,09	13,63	5,54	0,07	nd	0,11	nd	nd
		s	0,29	0,23	0,12	1,55	0,13	1,59	0,63	0,06	-	0,04	-	-
221	3	μ	18,33	0,58	0,20	73,29	nd	0,43	6,77	0,01	0,13	0,17	0,09	nd
		s	0,45	0,03	0,18	0,11	-	0,05	0,33	0,01	0,07	0,11	0,01	-
222-1	3	μ	14,73	0,58	0,19	78,57	0,04	0,32	5,40	nd	0,03	0,14	nd	nd
		s	0,26	0,02	0,07	0,09	0,01	0,05	0,17	-	0,05	0,07	-	-
222-2	3	μ	15,83	0,40	0,28	76,96	0,18	0,87	5,34	nd	0,14	nd	nd	nd
		s	0,45	0,12	0,05	0,33	0,12	0,10	0,67	-	0,05	-	-	-
222-3	3	μ	15,06	0,56	0,33	75,27	0,02	0,79	5,66	nd	0,13	0,06	nd	2,12
		s	0,11	0,07	0,04	0,27	0,02	0,05	0,46	-	0,13	0,05	-	0,14
222-4	3	μ	14,73	0,61	0,31	75,12	nd	0,95	5,93	0,05	0,10	nd	nd	2,21
		s	0,40	0,07	0,06	0,14	-	0,04	0,46	0,02	0,05	-	-	0,18
222-5	3	μ	15,31	0,53	0,26	77,98	nd	0,35	5,21	0,12	0,11	0,13	nd	nd
		s	0,26	0,10	0,03	0,16	-	0,09	0,27	0,08	0,10	0,01	-	-
222-6	3	μ	15,41	0,55	0,24	77,84	nd	0,32	5,46	nd	0,08	0,11	nd	nd
		s	0,23	0,06	0,09	0,24	-	0,07	0,09	-	0,02	0,03	-	-

222-7	4	μ	16,48	0,54	0,27	72,55	nd	1,74	5,52	0,11	0,12	0,08	nd	2,58
		s	0,69	0,11	0,08	0,20	-	0,08	0,33	0,13	0,04	0,10	-	0,23
222-8	3	μ	15,93	0,07	0,26	75,41	0,05	0,12	7,90	0,04	0,22	nd	nd	nd
		s	0,51	0,03	0,11	0,19	0,01	0,08	0,25	0,01	0,19	-	-	-
UN	3	μ	14,27	0,50	1,71	71,58	nd	0,74	10,60	0,04	0,46	0,08	nd	nd
		s	0,33	0,14	0,22	0,55	-	0,06	0,29	0,04	0,13	0,06	-	-

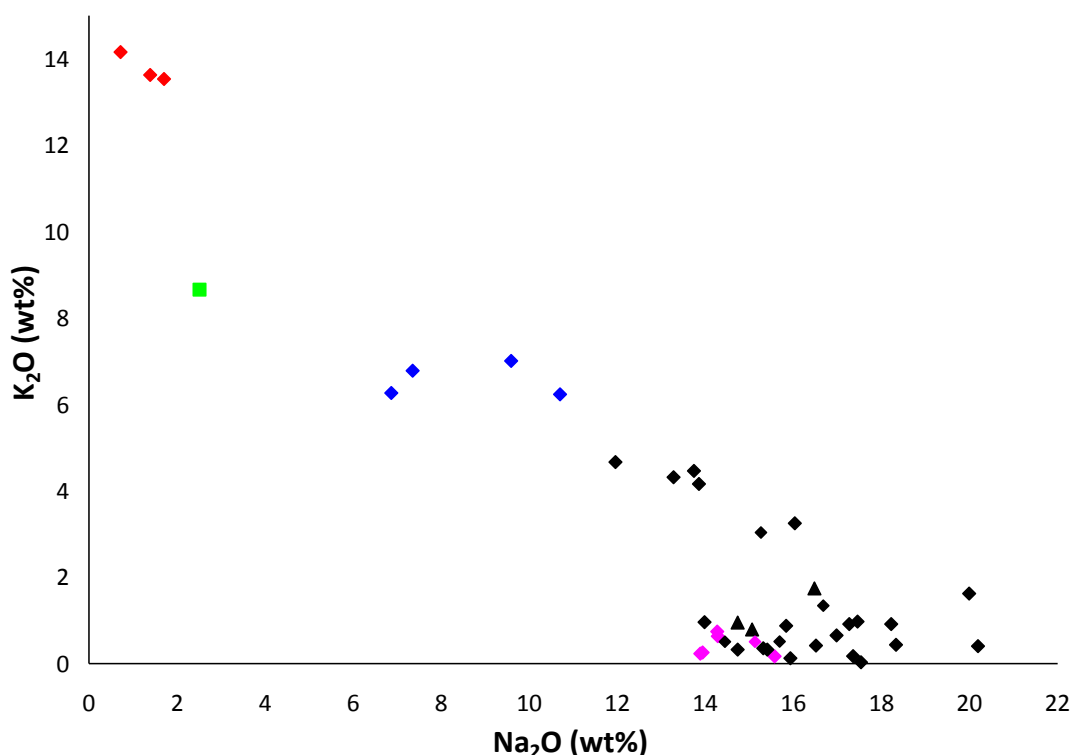
### 5.5.1 Πηγή αλκαλίων

Στο Διάγραμμα 5-1 παρουσιάζονται οι τυπικές συγκεντρώσεις αλκαλίων ( $\text{Na}_2\text{O}$  και  $\text{K}_2\text{O}$ ) για τις βασικές κατηγορίες γυαλιού κατά τη Μεσαιωνική και Υστερομεσαιωνική περίοδο στην Ευρώπη (Dungworth et al 2006, 171). Το HLLA γυαλί διακρίνεται από τη συνολικά χαμηλή συγκέντρωση σε αλκάλια ( $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} < 10\%$  κ.β.). Τα γυαλιά νατρίου περιέχουν οξείδιο του νατρίου σε συγκέντρωση υψηλότερη του 12% κ.β. και οξείδιο του καλίου χαμηλότερο από 5% κ.β. Αντιθέτως, τα γυαλιά καλίου περιέχουν υψηλό οξείδιο του καλίου (10-15% κ.β.) και οξείδιο του νατρίου χαμηλότερο από 5% κ.β. Τα γυαλιά μικτών αλκαλίων καταλαμβάνουν την ενδιάμεση περιοχή μεταξύ των γυαλιών νατρίου και καλίου, παρουσιάζοντας σημαντική διακύμανση στη συγκέντρωση.



**Διάγραμμα 5-1.** Τυπικές συγκεντρώσεις αλκαλίων ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ) για τις βασικές κατηγορίες γυαλιού κατά τη Μεσαιωνική και Υστερομεσαιωνική περίοδο στην Ευρώπη (Dungworth et al 2006, Εικόνα 8, σελίδα 171).

Βάσει των παραπάνω δεδομένων, και εστιάζοντας κατ' αρχήν αποκλειστικά στην πηγή των αλκαλίων, τα δείγματα της συλλογής διακρίνονται σε τρεις ομάδες (Διάγραμμα 5-2): (1) Γυαλιά στα οποία χρησιμοποιήθηκε τέφρα φυτών πλούσια σε νάτριο, που χαρακτηρίζονται από υψηλές συγκεντρώσεις οξειδίου του νατρίου και χαμηλές συγκεντρώσεις οξειδίου του καλίου (μαύρες και ροζ κουκίδες). Τα δείγματα αυτά αποτελούν την πλειοψηφία της συλλογής. (2) Γυαλιά που παρουσιάζουν υψηλή συγκέντρωση σε οξείδιο του καλίου και πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις σε οξείδιο του νατρίου (χαμηλότερες από 2% κ.β.) (κόκκινες κουκίδες). Έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον ότι όλα τα δείγματα αυτού του τύπου παρουσιάζουν χαμηλή συγκέντρωση σε μαγνήσιο και φώσφορο, στοιχεία που συνήθως εμφανίζονται αυξημένα σε γυαλί στο οποίο έχει προστεθεί τέφρα φυτών πλούσια σε κάλιο. Το γεγονός αυτό ενδεχομένως υποδηλώνει τη χρήση ποτάσας (ή/και νιτρικού καλίου) ως την πηγή των αλκαλίων. Η υπόθεση αυτή έχει και χρονολογικές συνέπειες, καθώς η χρήση της ποτάσας ξεκίνησε μετά το δεύτερο μισό του 17<sup>ου</sup> αι. μ.Χ. (Mádl and Kunicki-Goldfinger 2006, 244). (3) Γυαλιά μικτών αλκαλίων, με παράλληλη υψηλή συγκέντρωση και των δύο αλκαλίων (μπλε κουκίδες).

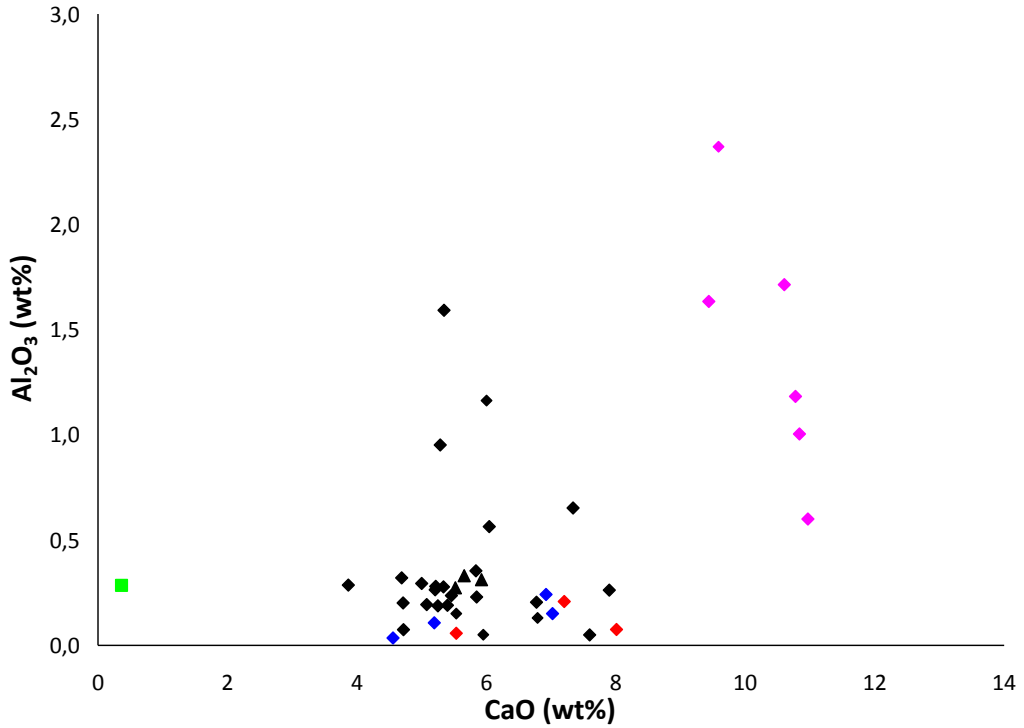


**Διάγραμμα 5-2.** Σύγκριση της συγκέντρωσης Na<sub>2</sub>O με K<sub>2</sub>O για τα δείγματα οθωμανικού γυαλιού (Γυαλί νατρίου: Μαύρες και ροζ κουκίδες. Γυαλί καλίου: Κόκκινες κουκίδες. Γυαλί μικτών αλκαλίων: μπλε κουκίδες. Γυαλί μολύβδου: πράσινη κουκίδα).

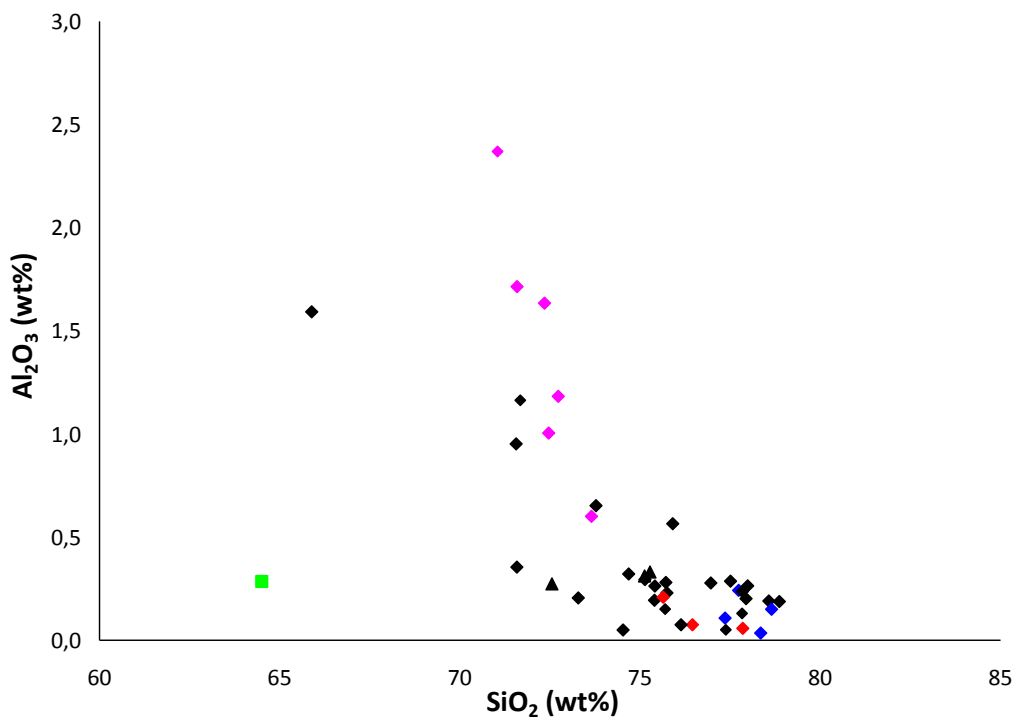
## 5.5.2 Συγκέντρωση ασβεστίου, αργιλίου και πυριτίου

Εκτός από τη συγκέντρωση των οξειδίων καλίου και νατρίου, η οποία καθορίζεται από την πηγή των αλκαλίων που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή του γυαλιού, ιδιαίτερη αξία έχει και η σύγκριση της συγκέντρωσης των οξειδίων του αργιλίου, του ασβεστίου και του πυριτίου. Η συγκέντρωση αυτών των τριών οξειδίων εξαρτάται άμεσα από τη χρησιμοποιούμενη πηγή του πυριτίου. Από τα Διαγράμματα 5-3 και 5-4 προκύπτουν οι ακόλουθες παρατηρήσεις:

- Έξι από τα Na-πλούσια δείγματα διαφοροποιούνται σημαντικά στη σύσταση και μπορούν να χαρακτηριστούν ως διακριτή ομάδα (ροζ κουκίδες). Τα δείγματα αυτά παρουσιάζουν σημαντικά υψηλότερη συγκέντρωση σε οξείδιο του ασβεστίου (~11% κ.β.), ενώ τα υπόλοιπα Na-πλούσια δείγματα περιέχουν οξείδιο του ασβεστίου που δεν υπερβαίνει το 5% κ.β. Επίσης, η συγκέντρωση του οξειδίου του πυριτίου είναι χαμηλότερη από όλα τα υπόλοιπα δείγματα (~72,5% κ.β.). Τέλος, η συγκέντρωση οξείδιο του αργιλίου σε αυτήν την ομάδα παρουσιάζει σημαντική διακύμανση (από 0,5 έως 2,5 % κ.β.), και πάλι όμως διαφοροποιείται ξεκάθαρα σε σύγκριση με τα υπόλοιπα δείγματα της συλλογής.
- Τα υπόλοιπα Na-πλούσια δείγματα (μαύρες κουκίδες) παρουσιάζουν παρόμοια συγκέντρωση με τα δείγματα μικτών αλκαλίων (μπλε κουκίδες) και με τα K-πλούσια δείγματα (κόκκινες κουκίδες). Τα δείγματα μικτών αλκαλίων ενδεχομένως παρουσιάζουν ελαφρώς χαμηλότερη συγκέντρωση σε οξείδιο του ασβεστίου και υψηλότερη συγκέντρωση σε οξείδιο του πυριτίου, οι διαφοροποιήσεις όμως είναι πολύ μικρές.
- Το δείγμα 216B (πράσινη κουκίδα), που είναι πλούσιο σε νάτριο, εμφανίζει διακριτά διαφορετική σύσταση από όλα τα δείγματα της συλλογής καθώς παρουσιάζει παράλληλα υψηλή συγκέντρωση οξειδίου του αργιλίου και ιδιαίτερα χαμηλή συγκέντρωση σε οξείδιο του ασβεστίου.



**Διάγραμμα 5-3.** Σύγκριση της συγκέντρωσης CaO με Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> για τα δείγματα οθωμανικού γυαλιού (Γυαλί νατρίου: Μαύρες κουκίδες. Γυαλί νατρίου με υψηλό ασβέστιο: ροζ κουκίδες. Γυαλί καλίου: Κόκκινες κουκίδες. Γυαλί μικτών αλκαλίων: μπλε κουκίδες. Γυαλί μολύβδου: πράσινη κουκίδα).



**Διάγραμμα 5-4.** Σύγκριση της συγκέντρωσης SiO<sub>2</sub> με Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> για τα δείγματα οθωμανικού γυαλιού (Γυαλί νατρίου: Μαύρες κουκίδες. Γυαλί νατρίου με υψηλό ασβέστιο: ροζ κουκίδες. Γυαλί καλίου: Κόκκινες κουκίδες. Γυαλί μικτών αλκαλίων: μπλε κουκίδες. Γυαλί μολύβδου: πράσινη κουκίδα).

### 5.5.3 Γυαλί μολύβδου

Σε 4 άχρωμα δείγματα της συλλογής ανιχνεύτηκε μόλυβδος σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από 2 έως και 23% κ.β. Πιο συγκεκριμένα, τα 3 δείγματα (222-3, 222-4, 222-7) παρουσιάζουν συγκέντρωση μολύβδου μεταξύ 2,1 και 2,6% κ.β. Αυτά τα δείγματα ανήκουν στον τύπο σόδας-ασβεστίου-πυριτίου και εμφανίζουν μεταξύ τους συνολικά μεγάλες ομοιότητες στη χημική σύσταση. Η ποσότητα του μολύβδου είναι πολύ μικρή για να περιγραφούν ως γυαλί μολύβδου. Παράλληλα, δεν είναι σίγουρο αν τόσο μικρές ποσότητες μολύβδου είναι ικανές να μεταβάλλουν τις φυσικές ιδιότητες του γυαλιού, όπως π.χ. τη θερμοκρασία τήξης, το ιξώδες κτλ. (Dungworth 2006, 4).

Μικρές ποσότητες μολύβδου (<5%) έχουν ανιχνευθεί σε πολλά άχρωμα γυαλιά της υπό μελέτη περιόδου, με σημαντικές διαφορές τόσο στην τυπολογία όσο και στη χημική σύσταση. Ενδεικτικά αναφέρονται συλλογές από υαλοπίνακες του 18<sup>ου</sup> αι. μ.Χ. από το Yorkshire (Dungworth 2006) και γυάλινα αγγεία του 18<sup>ου</sup> αι. μ.Χ. από την κεντρική Ευρώπη (Kunicki-Goldfinger et al. 2003a). Σε όλες αυτές τις περιπτώσεις δεν είναι γνωστό κατά πόσο η εισαγωγή του μολύβδου έγινε εκούσια ή πρόκειται για τυχαία πρόσμειξη.

Το τέταρτο δείγμα (219-4) παρουσιάζει σημαντικά υψηλότερη συγκέντρωση σε μόλυβδο (23% κ.β.), η οποία δικαιολογεί τον χαρακτηρισμό του ως γυαλί μολύβδου. Το δείγμα παρουσιάζει σχετικά χαμηλή συγκέντρωση σε κάλιο (8,65% κ.β.) και υψηλότερη από το αναμενόμενο συγκέντρωση σε νάτριο (2,5% κ.β.). Συνολικά, η χημική του σύσταση είναι αρκετά ιδιόμορφη και δεν φαίνεται να συμπίπτει με δημοσιευμένες τιμές για γυαλί μολύβδου του 17<sup>ου</sup>-18<sup>ου</sup> αι. μ.Χ. από την Αγγλία, όπως θα συζητηθεί στην Παράγραφο 5.6.

### 5.5.4 Αποχρωματιστές

Εν αντιθέσει με παλαιότερες περιόδους, κατά τις οποίες παρατηρείται προσθήκη ενός ή και περισσότερων αποχρωματιστών σε μεγάλες ποσότητες, από τον μεσαίωνα και ύστερα οι υαλοουργοί είχαν πολύ καλύτερο έλεγχο των πρώτων υλών τους με αποτέλεσμα τη χρήση περιορισμένων ποσοτήτων από αποχρωματιστές. Ειδικά οι Βενετοί υαλοουργοί, φαίνεται ότι προσέθεταν τον αποχρωματιστή σε σταδιακά βήματα απευθείας στο γυάλινο τήγμα, με αποτέλεσμα τη χρήση της ελάχιστης απαιτούμενης ποσότητας για τον αποχρωματισμό (Verità 2014, 56).

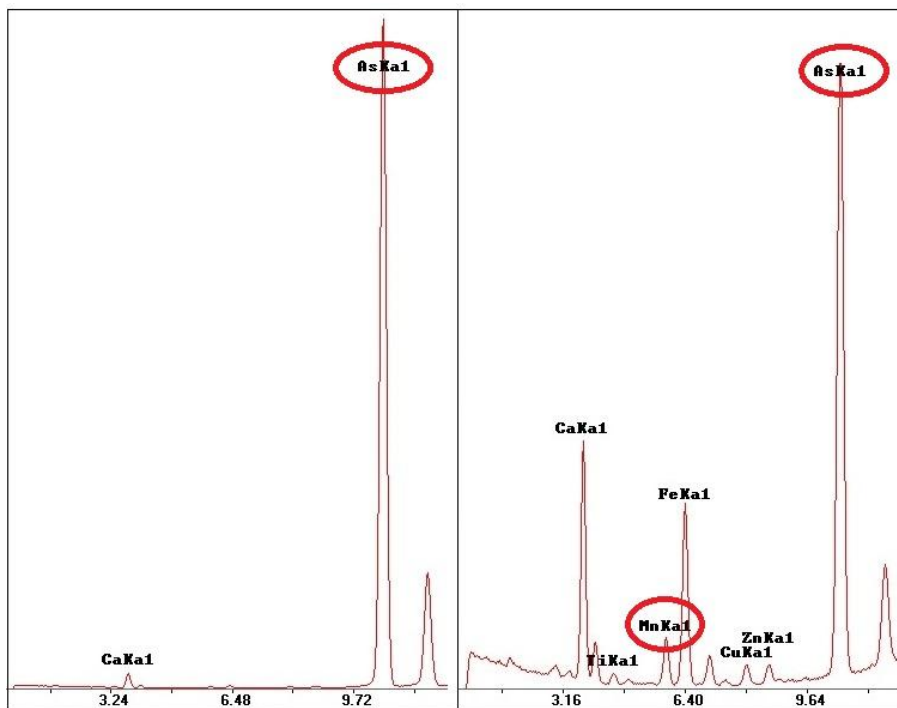
Κατά την υπό μελέτη περίοδο ο πιο κοινός αποχρωματιστής ήταν το μαγγάνιο, το οποίο χρησιμοποιείτο στη μορφή του πυρολουσίτη. Στη Βενετία εισήγαγαν μαγγάνιο

από την περιοχή Piemonte της Ιταλίας, την Καταλονία και περιοχές της Γερμανίας και της Γαλλίας (Verità 2013, 526). Από τον 17<sup>ο</sup> αι. μ.Χ. άρχισε να χρησιμοποιείται ως αποχρωματιστής και το τριοξείδιο του αρσενικού ( $As_2O_3$ ) (Verità 2013, 527). Το  $As_2O_3$  χρησιμοποιείτο και στην κεντρική Ευρώπη για τον αποχρωματισμό των πλέον «καθαρών» τύπων άχρωμου γυαλιού (κρύσταλλο, γυαλί Βοημίας) (Kunicki-Goldfinger et al. 2003a, 226).

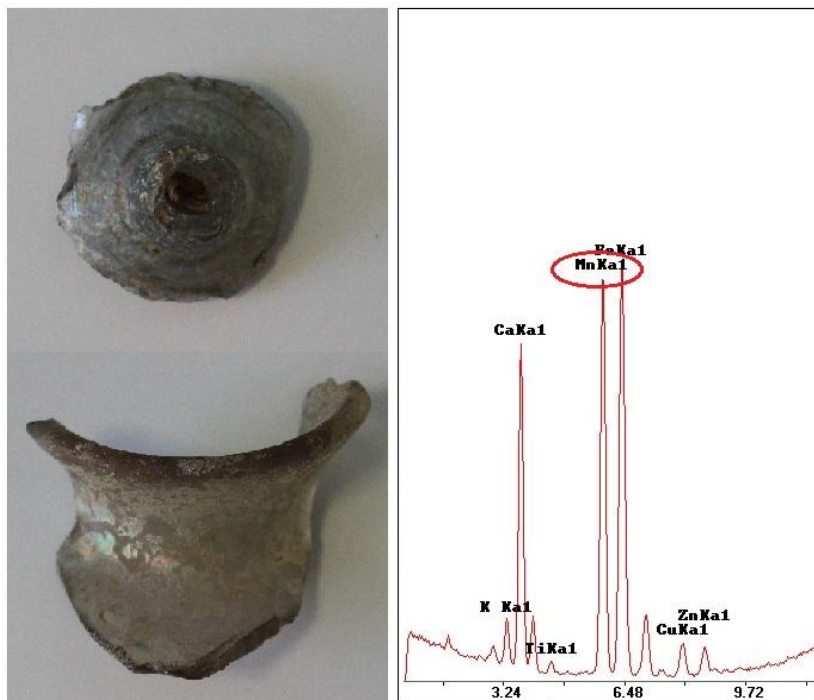
Η πλειοψηφία των δειγμάτων της συλλογής (26) είναι απολύτως άχρωμα, ενώ τα 9 είναι φυσικά χρωματισμένα με κίτρινη/πράσινη, ρόδινη ή γκρι απόχρωση. Τα όρια ανίχνευσης της τεχνικής SEM/EDS δεν είναι αρκετά χαμηλά ώστε να προσδιοριστούν με ακρίβεια οι εκάστοτε αποχρωματιστές. Η απουσία ποσοτικών δεδομένων από το XRF δυσχεραίνει τη μελέτη, όμως ακόμα και η ποιοτική εξέταση των φασμάτων μπορεί να οδηγήσει σε ορισμένα ενδιαφέροντα συμπεράσματα. Πιο συγκεκριμένα, από τα φάσματα XRF προκύπτουν οι ακόλουθες παρατηρήσεις:

- Σε οκτώ δείγματα παρουσιάζεται υψηλή συγκέντρωση σε αρσενικό ενώ απουσιάζει πλήρως η κορυφή του μαγγανίου (Εικόνα 5-2). Και τα οκτώ δείγματα είναι απολύτως άχρωμα. Πρέπει να σημειωθεί ότι στην κατηγορία αυτή ανήκουν και τα τρία δείγματα του τύπου καλίου-ασβεστίου-πυριτίου.
- Στην πλειοψηφία των δειγμάτων παρατηρείται παράλληλη παρουσία μικρών ποσοτήτων από μαγγάνιο και αρσενικό (Εικόνα 5-2). Η παράλληλη χρήση των δύο αποχρωματιστών ενδεχομένως παραπέμπει σε παραγωγή του γυαλιού κατά τον 18<sup>ο</sup> αι. μ.Χ., περίοδο κατά την οποία έχει παρατηρηθεί η μείξη μαγγανίου και αρσενικού (Verità 2013, 538).
- Τέσσερα δείγματα με γκρι απόχρωση παρουσιάζουν υψηλές συγκεντρώσεις μαγγανίου (Εικόνα 5-3). Αυξημένη ποσότητα μαγγανίου είναι γνωστό ότι μπορεί να δράσει ως χρωματιστής δίνοντας ιώδη ή γκρι χρώμα. Στα δείγματα αυτά δεν εμφανίζεται καθόλου αρσενικό.
- Μόνο ένα από τα πλήρως άχρωμα γυαλιά (δείγμα UN) εμφανίζει υψηλή συγκέντρωση μαγγανίου και παράλληλα πλήρη απουσία αρσενικού. Το δείγμα αυτό ανήκει στην κατηγορία σόδας-ασβεστίου-πυριτίου, όπως και τα 4 δείγματα με γκρι χροιά, η συνολική του όμως χημική σύσταση διαφοροποιείται σημαντικά από αυτά. Συνεπώς, δεν μπορεί να εξαχθεί κάποιο ξεκάθαρο συμπέρασμα ως προς την επιλεκτική χρήση μαγγανίου σε ορισμένη χημική ομάδα γυαλιού.

- Σε κανένα από τα δείγματα δεν ανιχνεύθηκε αντιμόνιο ή άλλος αποχρωματιστής εκτός του μαγγανίου και του αρσενικού.



Εικόνα 5-2. Χαρακτηριστικό XRF φάσμα από άχρωμο δείγμα με υψηλή συγκέντρωση σε αρσενικό (αριστερά) και με παράλληλη παρουσία μαγγανίου και αρσενικού (δεξιά).

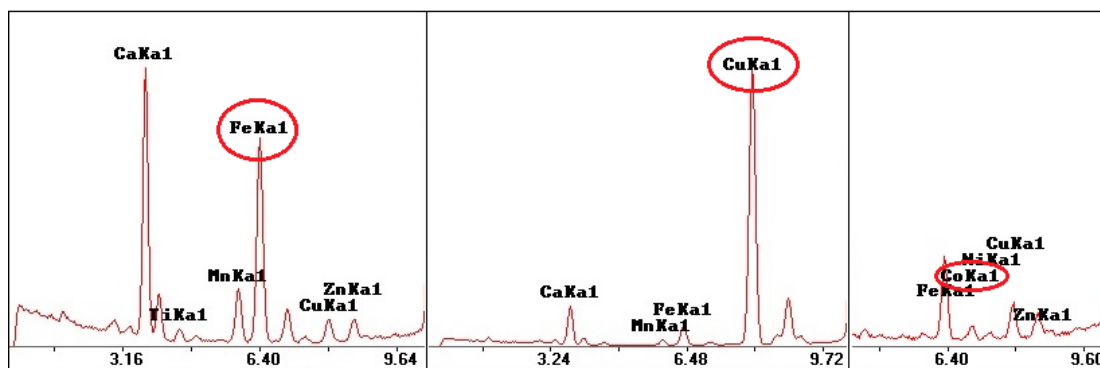


Εικόνα 5-3. Φυσικά χρωματισμένα δείγματα με γκρι χροιά (215-5 και 216B) (αριστερά) και χαρακτηριστικό φάσμα XRF (δεξιά) στο οποίο διακρίνεται η σημαντική παρουσία μαγγανίου.



### 5.5.5 Χρωματιστές

Η ποιοτική ανάλυση XRF βοήθησε στον προσδιορισμό των χρωματιστών για τα έντονα χρωματισμένα δείγματα της συλλογής. Πιο συγκεκριμένα, προσδιορίστηκε η χρήση κοβαλτίου για τα δείγματα μπλε χρώματος, χαλκού για τα δείγματα ανοιχτού μπλε χρώματος και σιδήρου για τα δείγματα πράσινου χρώματος. Χαρακτηριστικά φάσματα για κάθε χρωματιστή παρουσιάζονται στην Εικόνα 5-4.



Εικόνα 5-4. Χαρακτηριστικά φάσματα XRF δειγμάτων πράσινου (αριστερά), ανοιχτού μπλε (κέντρο) και μπλε χρώματος (δεξιά).

### 5.5.6 Διάκριση σε χημικές ομάδες

Βάσει της συζήτησης των διάφορων παραμέτρων της χημικής σύστασης που πραγματοποιήθηκε στις παραπάνω παραγράφους, τα 42 δείγματα της συλλογής μπορούν να διακριθούν σε 4 βασικές χημικές ομάδες, η μία εκ των οποίων διακρίνεται περαιτέρω σε υπο-ομάδες. Οι μέσες τιμές και οι τυπικές αποκλίσεις των ομάδων αυτών παρουσιάζονται περιληπτικά στον Πίνακα 5-3.

- Ομάδα I: Αποτελείται από τα τρία δείγματα γυαλιού πλούσιο σε οξείδιο του καλίου. Όλα τα δείγματα είναι άχρωμα και φαίνεται ότι έχει χρησιμοποιηθεί αποκλειστικά αρσενικό για τον αποχρωματισμό τους. Δεδομένου των χαμηλών οξειδίων μαγνησίου και φωσφόρου, η πιο πιθανή πηγή των αλκαλίων είναι η ποτάσα (ή/και το νιτρικό κάλιο). Ο συνδυασμός της χρήσης ποτάσας και αρσενικού παραπέμπει σε τύπους άχρωμου γυαλιού της κεντρικής Ευρώπης που ξεκίνησαν να παράγονται μετά από το δεύτερο μισό του 17<sup>ου</sup> αι. μ.Χ. (Mádl and Kunicki-Goldfinger 2006, 244). Η ομάδα χαρακτηρίζεται από ιδιαίτερα χαμηλή συγκέντρωση οξειδίου του αργιλίου

(<0,25% κ.β.). Η συγκέντρωση σε οξείδιο του ασβεστίου διαφοροποιείται σημαντικά μεταξύ των δειγμάτων (από 5,5 έως 8% κ.β. αντίστοιχα).

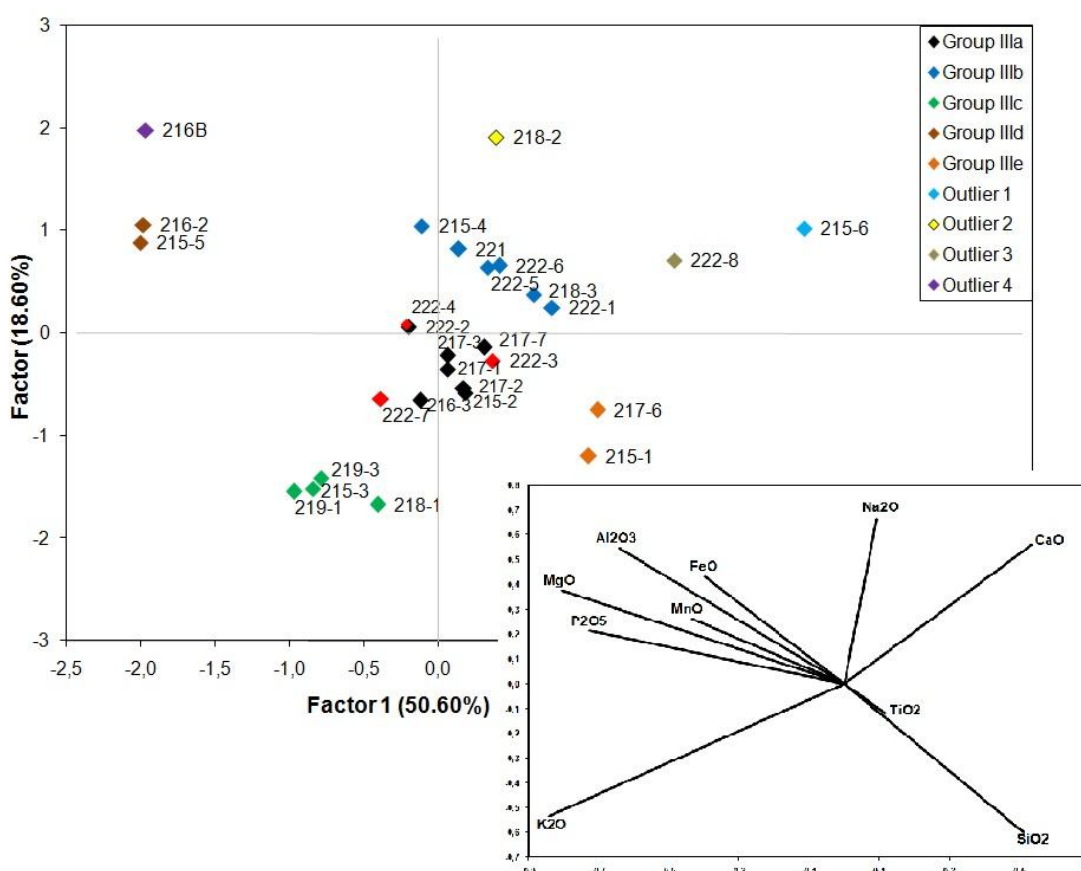
- Ομάδα II: Αποτελείται από τα 4 δείγματα γυαλιού μικτών αλκαλίων. Όλα τα δείγματα της ομάδας είναι άχρωμα ή φυσικά χρωματισμένα με κίτρινη χροιά. Τα δείγματα της Ομάδας II παρουσιάζουν μεγάλη ανομοιογένεια στη συγκέντρωση των κύριων οξειδίων. Όλα τα δείγματα χαρακτηρίζονται από υψηλές συγκεντρώσεις οξειδίου του πυριτίου (υψηλότερη από 77% κ.β.) και συγκέντρωση οξειδίου του ασβεστίου που κυμαίνεται σημαντικά (μεταξύ 4,6 και 7% κ.β.). Ο λόγος  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$  κυμαίνεται από 1,1 έως 1,7% κ.β.
- Ομάδα III: Αποτελείται από 28 δείγματα γυαλιού του τύπου σόδας-ασβεστίου-πυριτίου. Τρία δείγματα έχουν ανοιχτό μπλε χρώμα και ένα έχει έντονο μπλε χρώμα. Τα υπόλοιπα είναι πλήρως άχρωμα ή άχρωμα με κίτρινη, ρόδινη ή γκρι απόχρωση. Στην ομάδα αυτή περιέχονται και τα τρία δείγματα με χαμηλή συγκέντρωση μολύβδου.

Τα δείγματα της ομάδας αυτής παρουσιάζουν μεγάλη διακύμανση στις τιμές όλων των κύριων οξειδίων. Για την περαιτέρω διάκριση σε υπό-ομάδες πραγματοποιήθηκε Ανάλυση Κύριων Συνιστωσών (PCA) μόνο για τα 25 δείγματα της ομάδας αυτής (τα 3 δείγματα με χαμηλή συγκέντρωση μολύβδου δεν λήφθηκαν υπόψιν στην ανάλυση καθώς θεωρήθηκαν εξαρχής μια διακριτή υπό-ομάδα). Τα αποτελέσματα της ανάλυσης PCA (Διάγραμμα 5-5) δείχνουν την ύπαρξη τουλάχιστον τριών υπό-ομάδων, αποτελούμενες από 7, 6, και 4 δείγματα αντίστοιχα. Άλλα δύο ζεύγη δειγμάτων ενδεχομένως σχηματίζουν διακριτές υπό-ομάδες, ενώ τέσσερα δείγματα παρουσιάζουν μια συνολικά ξεχωριστή χημική σύσταση.

Ο αναλογικά μικρός αριθμός δειγμάτων δεν επιτρέπει την ξεκάθαρη διάκριση σε υπο-ομάδες με στατιστικά σημαντικές διαφορές στη σύσταση. Η ανάλυση των ιχνοστοιχείων ενδεχομένως να επέτρεπε μια πιο ολοκληρωμένη ομαδοποίηση. Η παρατηρούμενη χημική ετερογένεια πιθανώς να οφείλεται σε εκτεταμένη ανακύκλωση. Δεδομένου, όμως, του πλήθους των εργαστηρίων της περιόδου που παρήγαγαν γυαλί με ντόπιες ύλες, αλλά ακολουθώντας παρόμοιες συνταγές, οι παρατηρούμενες διαφοροποιήσεις ενδεχομένως να σηματοδοτούν και διαφορετική προέλευση

και αξίζει να μελετηθούν πιο αναλυτικά στη συνέχεια. Η μέση τιμή για κάθε μία από αυτές τις υπό-ομάδες παρουσιάζεται στον Πίνακα 5-3.

- Ομάδα IV: Αποτελείται από 6 δείγματα γυαλιού πλούσιο σε οξείδιο του νατρίου. Τέσσερα από τα δείγματα είναι άχρωμα ή φυσικά χρωματισμένα με πράσινη απόχρωση. Τα άλλα δύο δείγματα είναι χρώματος πράσινου και μπλε. Η Ομάδα IV έχει παρόμοια συγκέντρωση σε οξείδια του νατρίου, καλίου και μαγνησίου με την Ομάδα III. Διακρίνεται όμως λόγω της σημαντικά υψηλότερης και ομοιογενής συγκέντρωσης σε οξείδιο του ασβεστίου (περίπου 11% κ.β.). Παράλληλα, η συγκέντρωση σε οξείδιο του αργιλίου είναι και αυτή αυξημένη, παρουσιάζει όμως έντονη διακύμανση (κυμαίνεται μεταξύ 0,5 και 2,5% κ.β.).
- Τέλος, το δείγμα 219-4 περιέχει κάλιο και σε χαμηλότερη περιεκτικότητα νάτριο, χαρακτηρίζεται όμως κυρίως από την υψηλή συγκέντρωση σε μόλυβδο (~23% κ.β.).



Διάγραμμα 5-5. Γράφημα PCA βάσει των κύριων οξειδίων για τα δείγματα της Ομάδας III (Ενθετο διάγραμμα: Διάγραμμα ανυσμάτων PCA).

**Πίνακας 5-3. Μέση τιμή ( $\mu$ ) και τυπική απόκλιση ( $s$ ) για κάθε μία από τις χημικές ομάδες και υποομάδες στις οποίες διακρίνονται τα δείγματα της συλλογής βάσει της συγκέντρωσης σε κύρια οξείδια (οξείδια % κ.β., κανονικοποιημένα στο 100%, 'nd': δεν ανιχνεύθηκε).**

Ομάδα	Αριθμός δειγμάτων		Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	FeO	CuO	PbO
I	3	$\mu$	1,27	0,98	0,11	76,65	0,14	13,77	6,92	0,08	nd	0,09	nd	nd
		$s$	0,50	0,62	0,08	1,12	0,04	0,34	1,26	0,02	-	0,03	-	-
II	4	$\mu$	8,63	0,30	0,13	78,02	0,11	6,57	5,92	0,02	0,19	0,10	nd	nd
		$s$	1,82	0,22	0,09	0,58	0,08	0,38	1,24	0,03	0,21	0,08	-	-
IIIa	7	$\mu$	16,63	0,33	0,24	76,07	0,05	0,95	5,25	0,06	0,11	0,07	0,25	nd
		$s$	1,38	0,06	0,06	1,42	0,07	0,20	0,38	0,05	0,07	0,06	0,32	-
IIIb	6	$\mu$	16,75	0,65	0,30	75,86	0,02	0,38	5,79	0,04	0,09	0,12	0,02	nd
		$s$	2,11	0,47	0,14	2,85	0,02	0,05	0,57	0,05	0,07	0,04	0,04	-
IIIc	4	$\mu$	13,21	0,49	0,21	76,83	0,14	4,40	4,63	0,02	0,03	0,04	nd	nd
		$s$	0,87	0,34	0,10	1,07	0,08	0,22	0,56	0,02	0,06	0,05	-	-
IIId	2	$\mu$	15,65	1,86	1,06	71,62	0,45	3,14	5,64	nd	0,29	0,29	nd	nd
		$s$	0,54	0,03	0,15	0,08	0,04	0,15	0,51	-	0,03	0,05	-	-
IIIe	2	$\mu$	15,07	0,15	0,09	77,61	0,02	0,51	6,37	0,12	0,04	0,03	nd	nd
		$s$	0,88	0,02	0,06	0,32	0,02	0,00	0,59	0,11	0,06	0,05	-	-
III+Pb	3	$\mu$	15,42	0,57	0,31	74,32	0,01	1,16	5,70	0,05	0,12	0,05	nd	2,30
		$s$	0,93	0,03	0,03	1,53	0,01	0,51	0,21	0,06	0,02	0,04	-	0,24
Outlier 1	1		17,53	0,11	0,05	74,53	0,07	0,03	7,60	0,09	nd	nd	nd	nd
Outlier 2	1		17,35	0,55	0,65	73,77	0,00	0,17	7,34	nd	nd	0,16	nd	nd
Outlier 3	1		15,93	0,07	0,26	75,41	0,05	0,12	7,90	0,04	0,22	nd	nd	nd
Outlier 4	1		19,99	4,71	1,59	65,89	0,28	1,62	5,35	0,06	0,30	0,22	nd	nd
IV	6	$\mu$	14,51	0,48	1,42	72,30	0,03	0,42	10,37	0,10	0,18	0,19	nd	nd
		$s$	0,68	0,16	0,62	0,91	0,07	0,24	0,67	0,06	0,18	0,10	-	-
Pb	1		2,51	0,25	0,29	64,51	0,26	8,65	0,37	0,12	nd	nd	nd	23,06

## 5.6 Προέλευση

Για τον προσδιορισμό της προέλευσης των διαφορετικών χημικών ομάδων που αναγνωρίστηκαν στην παρούσα συλλογή επιχειρήθηκε η σύγκριση με δημοσιευμένα δεδομένα από συλλογές γυαλιού της ίδιας περιόδου από την Ευρώπη και τη Μέση Ανατολή. Πέρα από τις γνωστές δυσκολίες στη μελέτη της προέλευσης του γυαλιού, όπως αυτές συζητήθηκαν στην Παράγραφο 4.6, η σύγκριση των δεδομένων σε αυτήν την περίπτωση δυσχεραίνει περαιτέρω λόγω των ακόλουθων παραμέτρων: (1) κατά την

υπό μελέτη περίοδο είναι μεγάλος ο αριθμός των διακριτών χημικών ομάδων γυαλιού, (2) ένας μεγάλος αριθμός από πρωτογενή εργαστήρια ήταν ενεργός και παρήγαγε γυαλί χρησιμοποιώντας παραπλήσιες συνταγές, αλλά ντόπιες ύλες, (3) την περίοδο αυτή λάμβανε χώρα εκτεταμένη ανακύκλωση γυάλινων αντικειμένων, ενίοτε και διαφορετικών αρχικών χημικών συστάσεων, με αποτέλεσμα την παραγωγή γυαλιού με ενδιάμεση σύσταση συγκριτικά με τις χαρακτηριστικές συνταγές, και (4) τα δημοσιευμένα δεδομένα κατά περίπτωση αναφέρονται σε γυάλινα αγγεία καθημερινής χρήσης, πολυτελή αγγεία, υαλοπίνακες ή και υπολείμματα της διαδικασίας παραγωγής.

Δεδομένων των δυσκολιών αυτών, για τη μελέτη της προέλευσης χρησιμοποιήθηκαν κυρίως τα δεδομένα από πολυπληθείς και καλά αναλυμένες συλλογές, που αντιπροσωπεύουν σημαντικά εργαστήρια ή χαρακτηριστικές τεχνολογικές ομάδες. Η συλλογή και ανάλυση επιμέρους πληροφοριών για μικρότερα εργαστήρια ή επιμέρους υπο-ομάδες δεν είναι δυνατή στα πλαίσια της παρούσας ΔΔ. Χρησιμοποιήθηκαν συλλογές τύπου καλίου-ασβεστίου-πυριτίου, νατρίου-ασβεστίου-πυριτίου, μικτών αλκαλίων και τύπου HLLA. Για τα δείγματα μολύβδου πραγματοποιήθηκε ξεχωριστή ανάλυση, καθώς αποτελούν μια τεχνολογικά και χημικά διακριτή κατηγορία. Οι βασικές πληροφορίες για κάθε συλλογή και οι αντίστοιχες βιβλιογραφικές αναφορές παρουσιάζονται στον Πίνακα 2 του Παραρτήματος Δ.

### **5.6.1 Γυαλί νατρίου και μικτών αλκαλίων**

Η σύγκριση των δειγμάτων της παρούσας συλλογής με τα βιβλιογραφικά δεδομένα οδηγεί κατ' αρχήν στο συμπέρασμα ότι οι περισσότερες ομάδες από τα οθωμανικά Na-πλούσια γυαλιά της Κυπαρισσίας εμφανίζουν ιδιαίτερα υψηλές συγκεντρώσεις πυριτίου. Δεδομένης της προετοιμασίας που έχουν υποστεί τα δείγματα πριν την ανάλυση, θεωρείται απίθανο το υψηλό πυρίτιο να οφείλεται σε φαινόμενα διάβρωσης. Ανάλογα υψηλές τιμές πυριτίου παρουσιάζουν ορισμένα δείγματα του 18<sup>ου</sup>-19<sup>ου</sup> αι. μ.Χ. από την Πολωνία, αλλά φαίνεται απίθανο το σύνολο των δειγμάτων της συλλογής να προέρχεται από την κεντρική Ευρώπη. Βάσει και των Διαγραμμάτων 5-6 και 5-7 προκύπτουν οι ακόλουθες υποθέσεις για την προέλευση των δειγμάτων νατρίου και μικτών αλκαλίων:

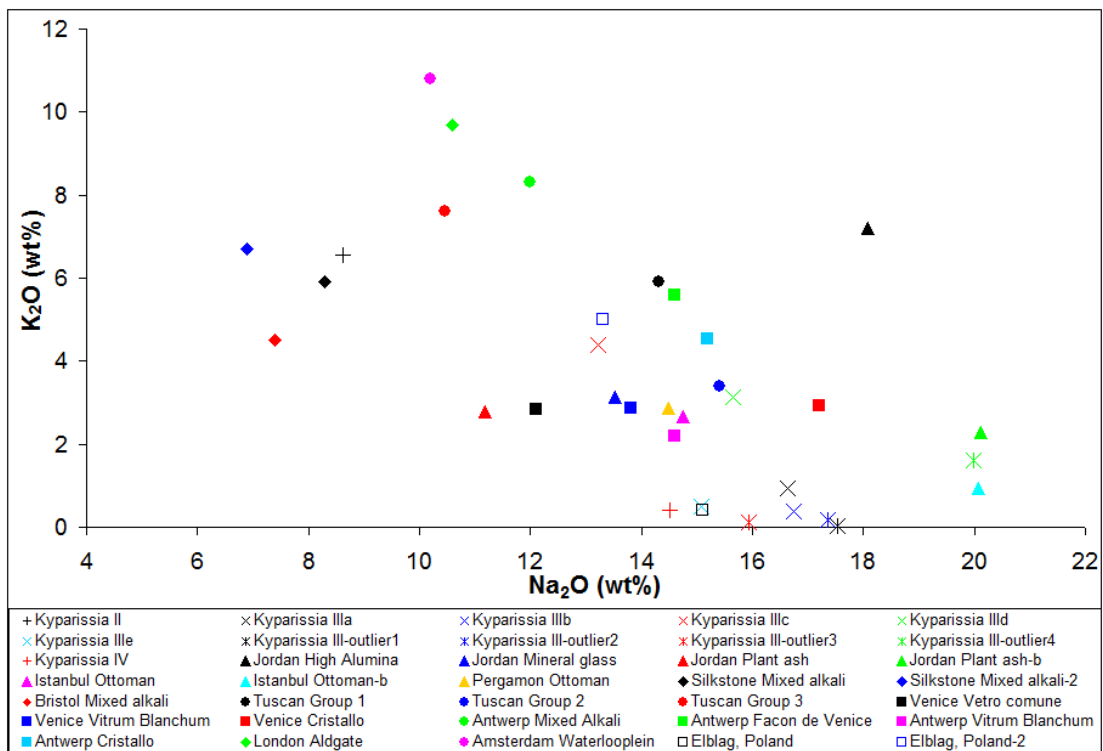
- Η Ομάδα II (γυαλί μικτών αλκαλίων) δεν συμπίπτει με κάποια από τις ομάδες μικτών αλκαλίων από τη Βρετανία και την κεντρική Ευρώπη. Εν αντιθέσει με τα βιβλιογραφικά δεδομένα, τα γυαλιά μικτών αλκαλίων της Κυπαρισσίας παρουσιάζουν ιδιαίτερα χαμηλές συγκεντρώσεις οξειδίων του

μαγνησίου και αργιλίου. Η ομάδα αυτή ενδεχομένως να αποτελεί προϊόν ανακύκλωσης, κατόπιν πρόσμιξης χημικά διαφορετικών γυάλινων θραυσμάτων.

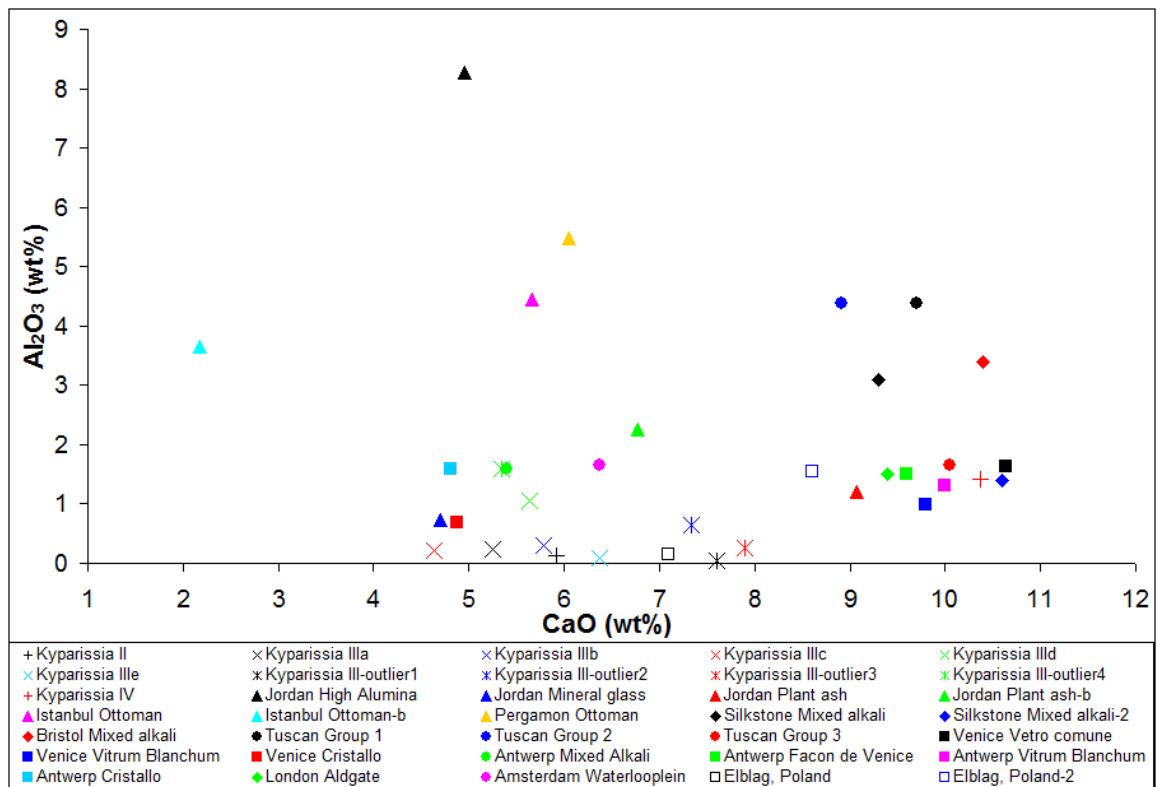
- Η υπό-ομάδα IIIe και το δείγμα 222-8 φαίνεται να συμπίπτουν με γυαλί από την Πολωνία, χρονολογημένο στον 18<sup>ο</sup>-19<sup>ο</sup> αι. μ.Χ. Τα δείγματα αυτά παρουσιάζουν πολύ υψηλό οξείδιο του πυριτίου, συγκέντρωση οξειδίου του νατρίου ~15% κ.β. και οξειδίου του ασβεστίου ~7% κ.β.
- Η υπό-ομάδα IIId φαίνεται να συμπίπτει με τη συγκέντρωση βενετικού γυαλιού, και συγκεκριμένα τύπου *cristallo*, χωρίς να είναι δυνατή η διάκριση μεταξύ αυθεντικού βενετικού γυαλιού αυτού του τύπου ή απομίμησης από άλλα ευρωπαϊκά εργαστήρια (*façon de Venise*). Παρά το γεγονός ότι το *cristallo* έχει συνδεθεί με την παρασκευή πολυτελών αντικειμένων, η χρήση του δεν ήταν πάντα περιορισμένη στα ανώτερα οικονομικά στρώματα. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η εύρεση μεγάλων ποσοτήτων από ποτήρια κρασιού παρασκευασμένα από *cristallo* σε μία ταβέρνα του 16<sup>ου</sup> αι. μ.Χ. στο Σάλτσμπουργκ της Αυστρίας. Και σε αυτή την περίπτωση, δεν ήταν δυνατό να εξακριβωθεί αν το *cristallo* είχε παρασκευαστεί στη Βενετία ή σε κάποιο αυστριακό εργαστήριο (Whitehouse 2012, 72).
- Η υπό-ομάδα IIIc συμπίπτει στη συγκέντρωση όλων των βασικών στοιχείων με μια ομάδα γυαλιών που βρέθηκαν στην Ιορδανία. Η προέλευση του γυαλιού αυτού δεν προσδιορίζεται από τους συγγραφείς, ενώ η χρονολόγηση βάσει των τυπολογικών χαρακτηριστικών προσδιορίζεται μεταξύ 13<sup>ου</sup> και 19<sup>ου</sup> αι. μ.Χ. Αξίζει, όμως, να σημειωθεί ότι σύμφωνα με τους Boulogne και Henderson (2009), είναι πιο πιθανό τα γυαλιά αυτά να χρονολογούνται στον 19<sup>ο</sup> αι. μ.Χ., καθώς θεωρούν ότι η σύσταση αυτή είναι πιο κοντά στη σύγχρονη παραγωγή.
- Το δείγμα 216B παρουσιάζει χαρακτηριστικά υψηλές τιμές οξειδίου του νατρίου και του μαγνησίου (20% και 4,7% κ.β. αντίστοιχα), οι οποίες συμπίπτουν με δύο δείγματα από την Ιορδανία. Η υψηλή συγκέντρωση σε οξείδιο του αργιλίου εξηγήθηκε από τους συγγραφείς με τη χρήση άμμου πλούσιας σε αλκαλικούς άστριους (Boulogne and Henderson 2009, 63). Σύμφωνα με τους συγγραφείς, τα δείγματα αυτά συμπίπτουν με τον τύπο γυαλιού Raqqa 4, ο οποίος παραγόταν στη Συρία. Όμως, σύμφωνα με τον

Henderson (2003, 119), αυτός ο τύπος γυαλιού παραγόταν για ένα περιορισμένο διάστημα περίπου 3 αιώνων, μεταξύ του 800 και 1100 μ.Χ.

- Για τις υπό-ομάδες IIIa και IIIb δεν ήταν δυνατή η ταύτιση με κάποια από τις βιβλιογραφικές ομάδες, κυρίως εξαιτίας των ιδιαίτερα χαμηλών τιμών σε οξείδιο του αργιλίου και του μαγνησίου.
- Η Ομάδα IV παρουσιάζει τιμές οξειδίων ασβεστίου, νατρίου και αργιλίου παραπλήσιες με τις τιμές των ομάδων vitrum blanchum από εργαστήρια τόσο της Βενετίας όσο και της Αμβέρσας. Όμως, οι ιδιαίτερα χαμηλές τιμές σε οξείδια του μαγνησίου και του καλίου στα δείγματα της Κυπαρισσίας δεν επιτρέπουν την ασφαλή ταύτιση των συλλογών.



**Διάγραμμα 5-6. Διάγραμμα Na<sub>2</sub>O-K<sub>2</sub>O για τα δείγματα νατρίου και μικτών αλκαλίων της συλλογής οθωμανικού γυαλιού της Κυπαρισσίας και των σχετικών βιβλιογραφικών δεδομένων.**

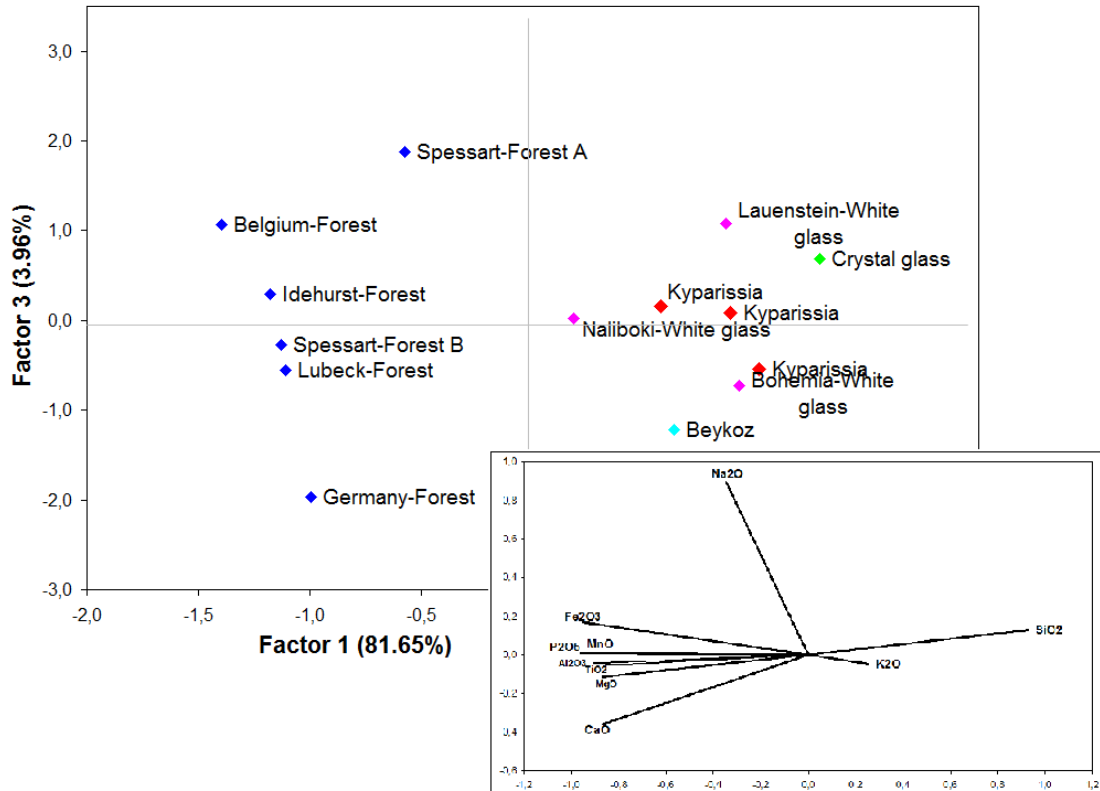


Διάγραμμα 5-7. Διάγραμμα CaO-MgO για τα δείγματα νατρίου και μικτών αλκαλίων της συλλογής οθωμανικού γυαλιού της Κυπαρισσίας και των σχετικών βιβλιογραφικών δεδομένων.

## 5.6.2 Γυαλί καλίου

Για το γυαλί καλίου πραγματοποιήθηκε στατιστική ανάλυση PCA βάσει όλων των κύριων οξειδίων. Η ανάλυση δείχνει ότι τα δείγματα έχουν σύσταση πιο κοντά στο γυαλί τύπου Βοημίας και στο γυαλί από την Βεγκοζ, ενώ διαφέρουν ξεκάθαρα από την ύαλο δασών και το HLLA γυαλί της Αγγλίας και της κεντρικής Ευρώπης (Διάγραμμα 5-8). Συνεπώς, επιβεβαιώνεται ότι τα τρία γυαλιά καλίου της συλλογής δεν έχουν σαν πηγή αλκαλίων τέφρα φυτών πλούσια σε κάλιο, αλλά ποτάσα ή/και νιτρικό κάλιο. Τα βιβλιογραφικά δεδομένα με τα οποία συμπίπτουν ανήκουν σε συλλογές γυαλιού τύπου Βοημίας του 18<sup>ου</sup> αι. μ.Χ. από την κεντρική Ευρώπη και από την περιοχή Βεγκοζ της Κωνσταντινούπολης του 19<sup>ου</sup> αι. Δεδομένων των ομοιοτήτων μεταξύ του γυαλιού της Βεγκοζ και του γυαλιού της κεντρικής Ευρώπης, είναι δύσκολο να προσδιοριστεί η προέλευση των δειγμάτων. Σε κάθε περίπτωση, όμως, τα τρία δείγματα καλίου χρονολογούνται μετά από το τέλος του 17<sup>ου</sup> αι. μ.Χ., οπότε και εφευρέθηκε αυτός ο τύπος γυαλιού.

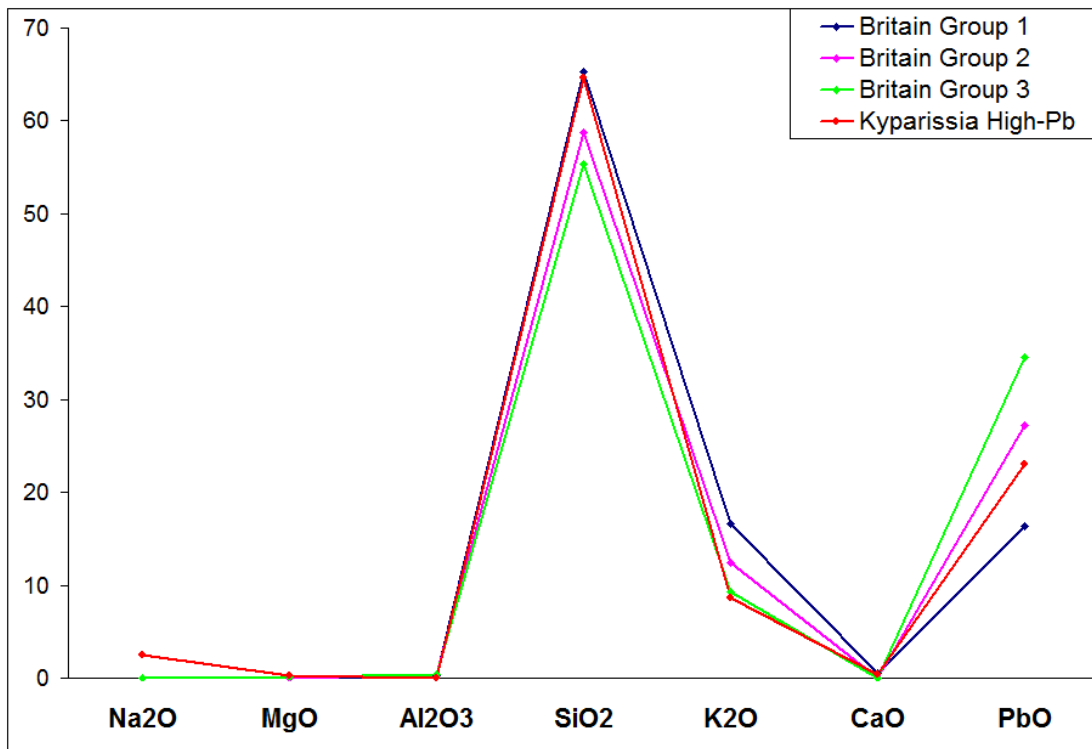




Διάγραμμα 5-8. Γράφημα PCA βάση των κύριων οξειδίων για τα γυαλιά καλίου της συλλογής οθωμανικού γυαλιού της Κυπαρισσίας και των βιβλιογραφικών δεδομένων (Ενθετο διάγραμμα: Διάγραμμα ανυσμάτων PCA).

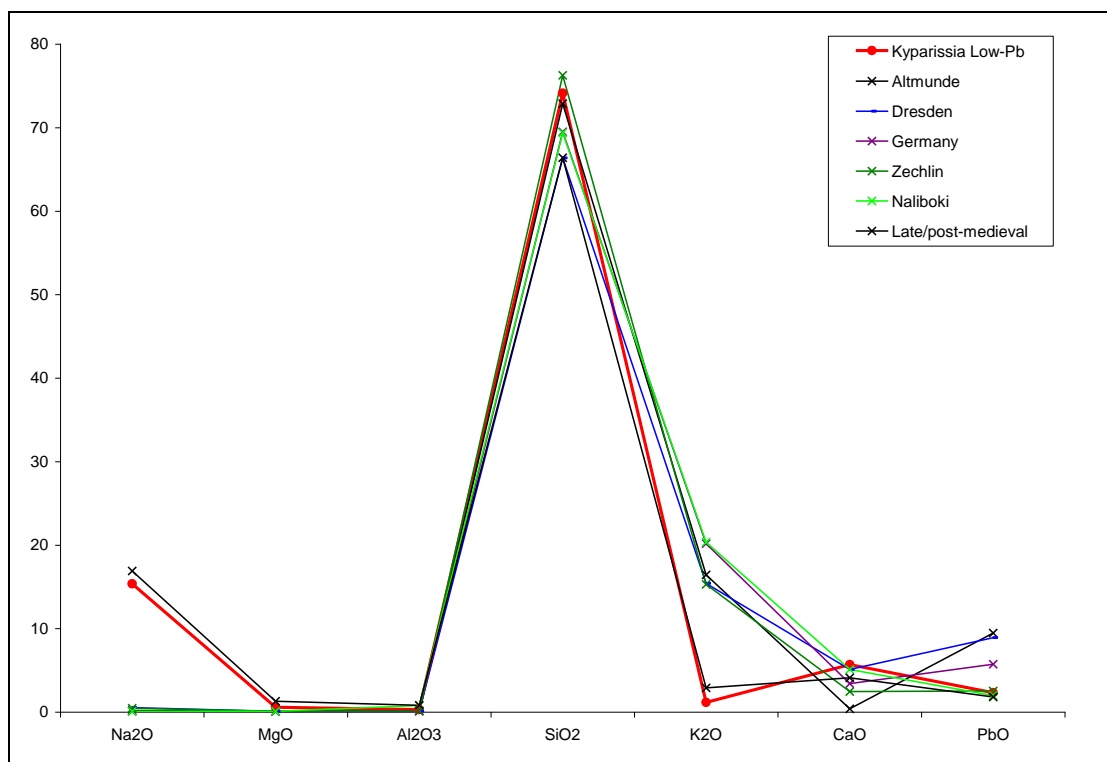
### 5.6.3 Γυαλί μολύβδου

Στο Διάγραμμα 5-9 παρουσιάζεται η σύγκριση της συγκέντρωσης των κύριων οξειδίων μεταξύ του γυαλιού μολύβδου της παρούσας συλλογής και των τριών κύριων τύπων αγγλικού γυαλιού μολύβδου της εποχής. Από το διάγραμμα δεν μπορεί να προκύψει ξεκάθαρη ταύτιση με κάποια από τις ομάδες, καθώς το δείγμα 219-4 εμφανίζει ενδιάμεση σύσταση μεταξύ των αγγλικών Ομάδων 1 και 2 για τα κύρια οξείδια. Εξάιρεση αποτελεί το κάλιο που εμφανίζει χαμηλή συγκέντρωση, η οποία συμπίπτει με την αγγλική Ομάδα 3. Συνεπώς, είτε πρόκειται για μεταγενέστερο γυαλί μολύβδου πιθανότατα παρασκευασμένο σε άλλη περιοχή ακολουθώντας τις αγγλικές συνταγές, είτε αποτελεί προϊόν ανακύκλωσης, η οποία έχει οδηγήσει σε αλλοίωση της αρχικής του σύστασης.



Διάγραμμα 5-9. Σύγκριση των τιμών συγκέντρωσης των κύριων οξειδίων για γυαλιά μολύβδου της συλλογής οθωμανικού γυαλιού της Κυπαρισσίας και των βιβλιογραφικών δεδομένων.

Στο Διάγραμμα 5-10 παρουσιάζεται η σύγκριση της συγκέντρωσης των κύριων οξειδίων μεταξύ γυαλιών με χαμηλή συγκέντρωση σε μόλυβδο (<10% κ.β.). Τα βιβλιογραφικά δεδομένα ανήκουν σε κρύσταλλα και γυαλιά τύπου Βοημίας από διάφορες περιοχές της κεντρικής Ευρώπης. Είναι στο σύνολό τους γυαλιά καλίου με μηδενικές συγκεντρώσεις νατρίου και με ιδιαίτερα χαμηλό ασβέστιο. Όμως, ένα μεμονωμένο δείγμα από την Πολωνία, παρουσιάζει πανομοιότυπη σύσταση με τα τρία δείγματα της συλλογής. Το δείγμα αυτό χρονολογείται σε μία ευρεία περίοδο μεταξύ του 14<sup>ου</sup> και του 18<sup>ου</sup> αι. μ.Χ.



**Διάγραμμα 5-10.** Σύγκριση των τιμών συγκέντρωσης των κύριων οξειδίων για γυαλιά που περιέχουν χαμηλές συγκεντρώσεις μολύβδου (<10% κ.β.) της συλλογής οθωμανικού γυαλιού της Κυπαρισσίας και των βιβλιογραφικών δεδομένων.

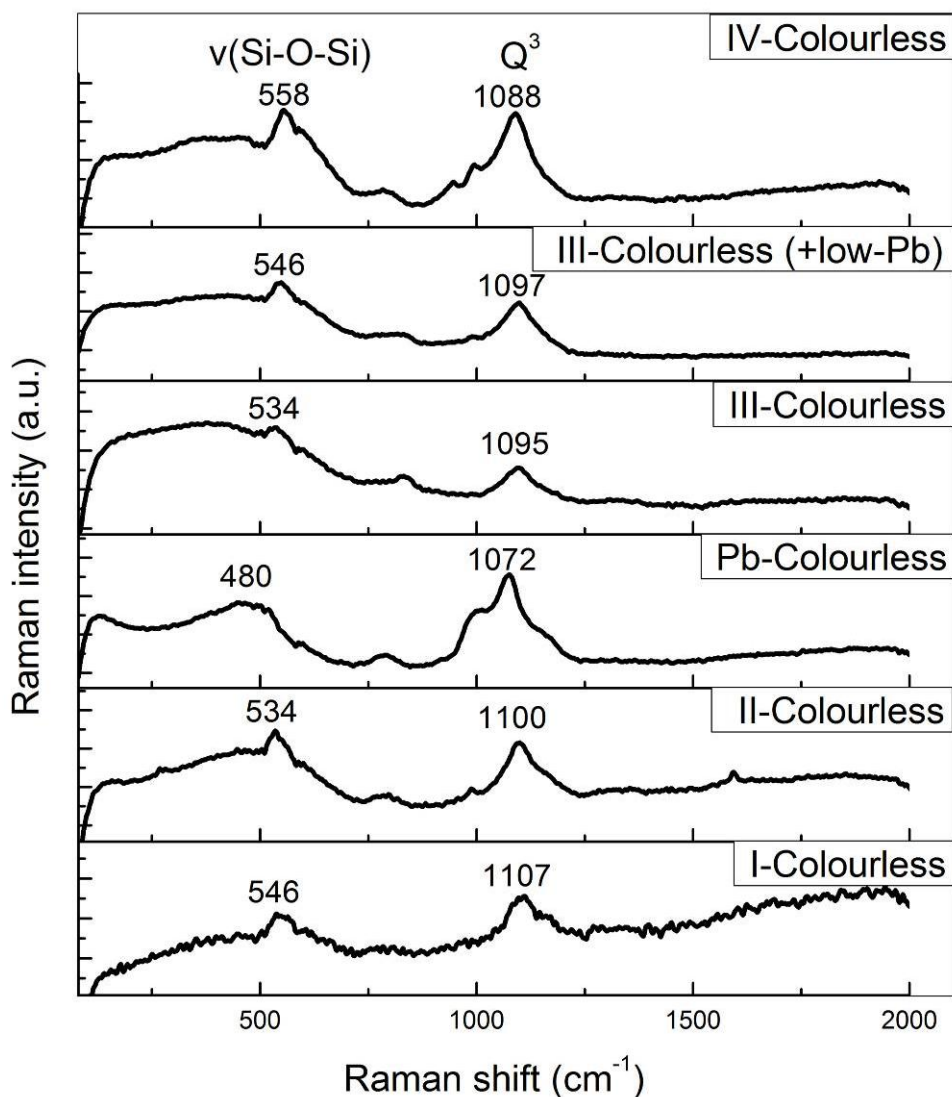
## 5.7 Χρήση Raman

Για την ολοκλήρωση της ανάλυσης των δειγμάτων της συλλογής πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις Raman σε επιλεγμένα δείγματα. Επιλέχθηκαν δείγματα που να καλύπτουν όλες τις κατηγορίες χημικής σύστασης και χρώματος. Οι αναλύσεις έγιναν με ακτίνα laser στα 1064 nm, υπό τις συνθήκες ανάλυσης που περιγράφονται στην Παράγραφο 2.5.6.3. Οι αναλύσεις έγιναν σε μη-καθαρισμένες επιφάνειες. Δεδομένου, όμως, του βάθους διείσδυσης της ακτίνας και των πολύ λεπτών στρωμάτων διάβρωσης που εμφανίζονται στα δείγματα (όπως θα συζητηθεί αναλυτικά στην Παράγραφο 5.8), η ανάλυση Raman μπορεί να θεωρηθεί αντιπροσωπευτική του υγιούς τμήματος του γυαλιού εκάστοτε δείγματος.

Στην Εικόνα 5-5 παρουσιάζονται χαρακτηριστικά φάσματα από άχρωμα δείγματα από τις 4 βασικές χημικές ομάδες γυαλιού της συλλογής. Τα φάσματα κάθε ομάδας παρουσιάζουν πολύ μεγάλη ομοιογένεια, όμως μεταξύ των χημικών ομάδων εμφανίζονται ορισμένες μικρές διαφοροποιήσεις. Η κορυφή  $Q^3$  εμφανίζεται σε υψηλότερες ενέργειες, στα  $1107\text{ cm}^{-1}$ , για το γυαλί καλίου (Ομάδα Ι) σε σύγκριση με τα

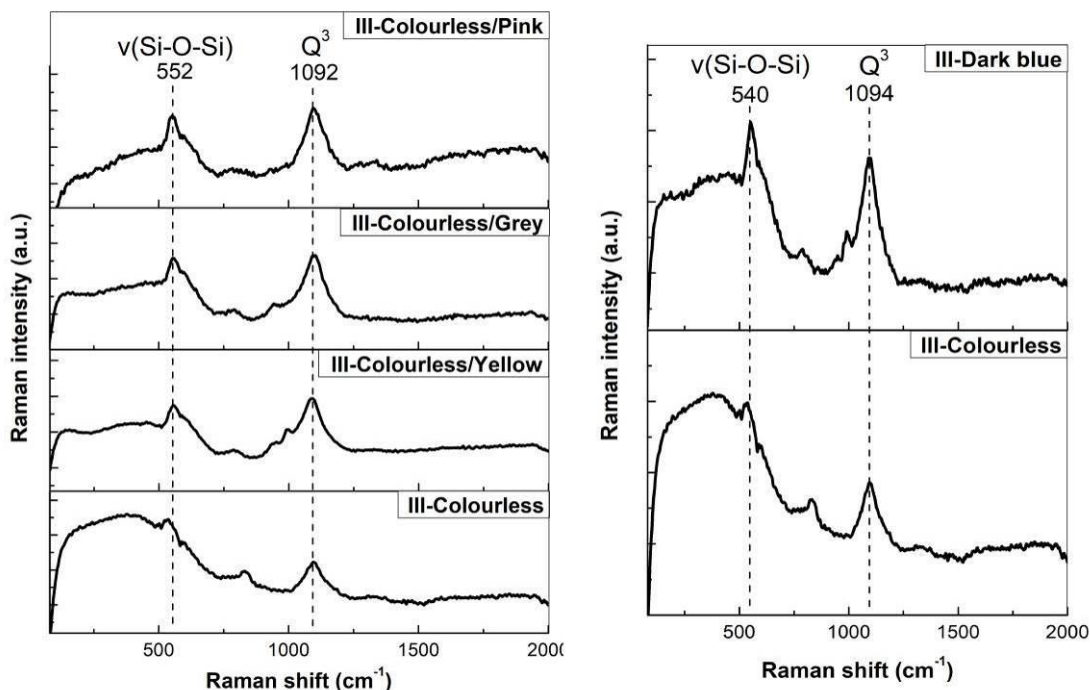
γυαλιά νατρίου (Ομάδες III και IV), όπου εμφανίζεται σε μια περιοχή μεταξύ του 1088 και του 1097  $\text{cm}^{-1}$ . Αυτή η διαφοροποίηση στα φάσματα Raman μεταξύ γυαλιών πλούσιων σε κάλιο και νάτριο έχει επισημανθεί και από τους Baert et al. (2011, 1057). Τα γυαλιά μικτών αλκαλίων παρουσιάζουν μια ενδιάμεση συμπεριφορά, με εμφάνιση της κορυφής  $Q^3$  στα 1100  $\text{cm}^{-1}$ . Έχει ακόμα ενδιαφέρον να επισημανθεί ότι στα φάσματα της Ομάδας IV εμφανίζονται επιπλέον οι κορυφές  $Q^2$  και  $Q^1$ , με κυμαινόμενες εντάσεις στα ~994 και ~947  $\text{cm}^{-1}$ , αντίστοιχα. Ο αυξημένος αποπολυμερισμός του πυριτικού πλέγματος στα δείγματα αυτής της ομάδας γίνεται εμφανής και από το γεγονός ότι η κορυφή των δονήσεων τάσης  $\nu(\text{Si-O-Si})$  παρουσιάζεται σε υψηλότερη ενέργεια (στα 558  $\text{cm}^{-1}$ ). Ο αυξημένος αποπολυμερισμός μπορεί να αποδοθεί στην αυξημένη συγκέντρωση αλκαλικών γαιών που χαρακτηρίζει τα γυαλιά της Ομάδας IV.

Το γυαλί μολύβδου (δείγμα 219-4) παρουσιάζει ένα συνολικά διαφορετικά φάσμα Raman, γεγονός αναμενόμενο καθώς ο μολύβδος παίρνει εν μέρει και τον ρόλο του υαλοσχηματιστή. Οι κορυφές  $\nu(Q^3)$  και  $\nu(\text{Si-O-Si})$  εμφανίζονται φαρδύτερες και σε σημαντικά χαμηλότερες ενέργειες (στα 1072 και 480  $\text{cm}^{-1}$ , αντίστοιχα). Αντίστοιχα φάσματα έχουν παρατηρηθεί σε σύγχρονα γυαλιά αποτελούμενα αποκλειστικά από μολύβδο και πυρίτιο (Feller et al. 2010, 310). Αντιθέτως, τα φάσματα των δειγμάτων με χαμηλή συγκέντρωση σε μολύβδο δεν παρουσιάζουν σημαντικές διαφοροποιήσεις συγκριτικά με τα γυαλιά της Ομάδας III. Το γεγονός αυτό ήταν αναμενόμενο, καθώς σε αυτά τα δείγματα η συγκέντρωση του μολύβδου είναι πολύ χαμηλή για να προκαλέσει σημαντικές μεταβολές στο πυριτικό πλέγμα.



Εικόνα 5-5. Φάσματα Raman από αντιπροσωπευτικά άχρωμα δείγματα κάθε χημικής ομάδας γυαλιού της οθωμανικής συλλογής από την Κυπριασία (I: δείγμα 217-4; II: δείγμα 217-5; III: δείγμα 222-6; III+low Pb: δείγμα 222-7; IV: δείγμα 219-5; High-Pb: δείγμα 219-4).

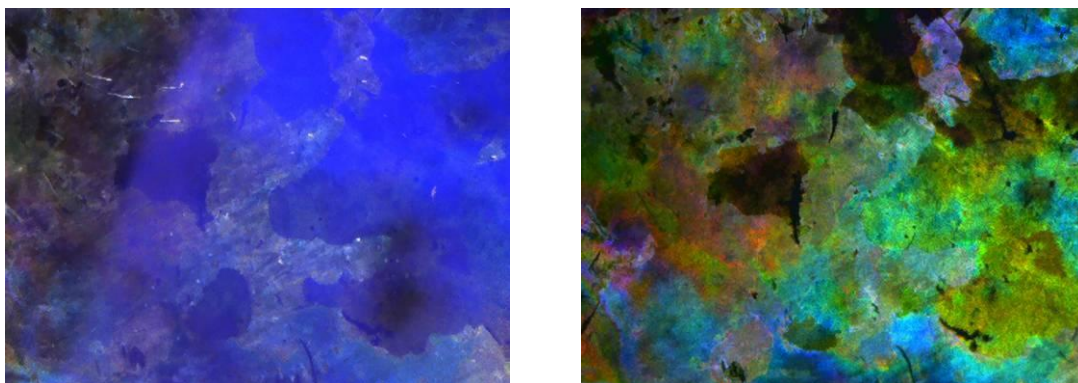
Στην Εικόνα 5-6 παρουσιάζεται η σύγκριση των φασμάτων μεταξύ δειγμάτων της ίδιας χημικής ομάδας (Ομάδα III) αλλά διαφορετικού χρώματος (άχρωμο, φυσικά χρωματισμένο και έντονα χρωματισμένο). Τόσο το έντονα χρωματισμένο δείγμα (χρώματος μπλε) όσο και το φυσικά χρωματισμένο δείγμα παρουσιάζουν αυξημένο αποπολυμερισμό σε σχέση με το άχρωμο δείγμα, γεγονός που φαίνεται από την εμφάνιση των κορυφών  $Q^1$  ή/και  $Q^2$  με κυμαινόμενες εντάσεις. Η αύξηση του αποπολυμερισμού μπορεί να αποδοθεί στην αυξημένη συγκέντρωση οξειδίων μεταλλικών ιόντων στα έντονα και φυσικά χρωματισμένα δείγματα. Τα ιόντα αυτά μπορούν να διασπασούν τους δεσμούς Si-O-Si στο πυριτικό πλέγμα.



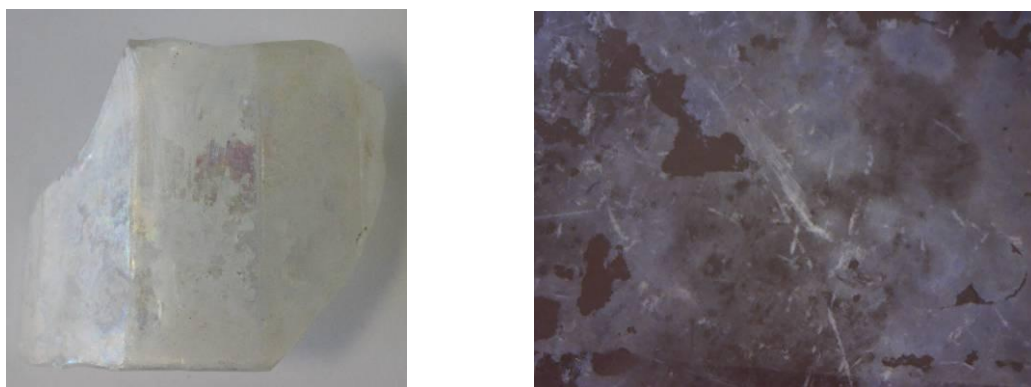
Εικόνα 5-6. Σύγκριση αντιπροσωπευτικών φασμάτων Raman μεταξύ ενός άχρωμου και φυσικά χρωματισμένων δειγμάτων της Ομάδας III (αριστερά) και μεταξύ ενός άχρωμου και ενός έντονα χρωματισμένου δείγματος της Ομάδας III (δεξιά) (III-colourless: δείγμα 222-6; III-colourless/yellow: δείγμα 215-4; III-colourless/grey: δείγμα 215-5; III colourless/pink: δείγμα 215-6; III-dark blue: δείγμα 221).

## 5.8 Φαινόμενα διάβρωσης

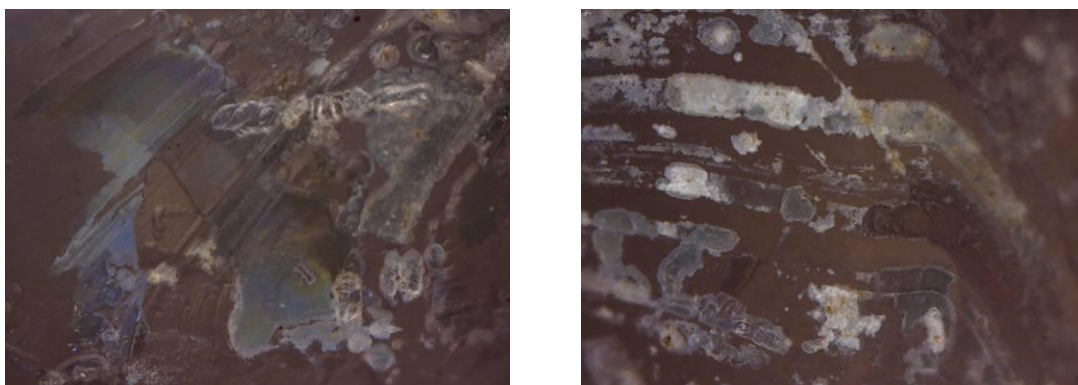
Βάσει της μακροσκοπικής και μικροσκοπικής παρατήρησης, τα δείγματα της συλλογής δεν παρουσιάζουν ιδιαίτερα έντονες ενδείξεις διάβρωσης. Τα περισσότερα δείγματα παρουσιάζουν ιριδισμό ή/και θάμπωμα σε περιοχές της επιφάνειάς τους. Τα δύο σκούρα μπλε δείγματα παρουσιάζουν την πιο έντονη διάβρωση, καθώς ολόκληρη η επιφάνεια παρουσιάζει έντονο ιριδισμό. Σε ορισμένα δείγματα εμφανίζεται γαλακτώδης αλλοίωση και βελονισμοί σε περιορισμένες περιοχές της επιφάνειάς τους. Χαρακτηριστικά παραδείγματα του κάθε τύπου διάβρωσης παρουσιάζονται στις Εικόνες 5-7, 5-8 και 5-9. Τέλος, πρέπει να σημειωθεί ότι στο δείγμα υψηλού μολύβδου (219-4) δεν εμφανίζεται μικρορηγμάτωση, είδος διάβρωσης που χαρακτηρίζεται από τον σχηματισμό ενός δικτύου λεπτών ρωγμών στην επιφάνεια του γυαλιού. Η μικρορηγμάτωση είναι πολύ συχνό φαινόμενο στα γυαλιά μολύβδου, ιδίως στα πιο πρώιμα γυαλιά του τύπου, η σύσταση των οποίων χαρακτηρίζεται από υψηλές τιμές καλίου και σχετικά χαμηλότερες συγκεντρώσεις μολύβδου.



**Εικόνα 5-7.** Εικόνες από μικροσκόπιο LED (μεγέθυνση x50) από περιοχή μπλε δείγματος με έντονο ιριδισμό (Αριστερά: με φυσικό φως, Δεξιά: με πολωμένο φως).



**Εικόνα 5-8.** Φωτογραφία (αριστερά) και εικόνα από μικροσκόπιο LED (δεξιά), με μεγέθυνση x50, από άχρωμο δείγμα με έντονο θάμπωμα.



**Εικόνα 5-9.** Εικόνες από μικροσκόπιο LED (μεγέθυνση x50) από περιοχές άχρωμου δείγματος με βελονισμούς (αριστερά και δεξιά) και με γαλακτώδη αλλοίωση (δεξιά).

Για την περαιτέρω εξέταση του βαθμού και των μηχανισμών διάβρωσης των δειγμάτων, καθώς και για να αξιολογηθεί εάν υπάρχουν διαφοροποιήσεις μεταξύ των διαφορετικών τύπων γυαλιού, πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις της χημικής σύστασης με

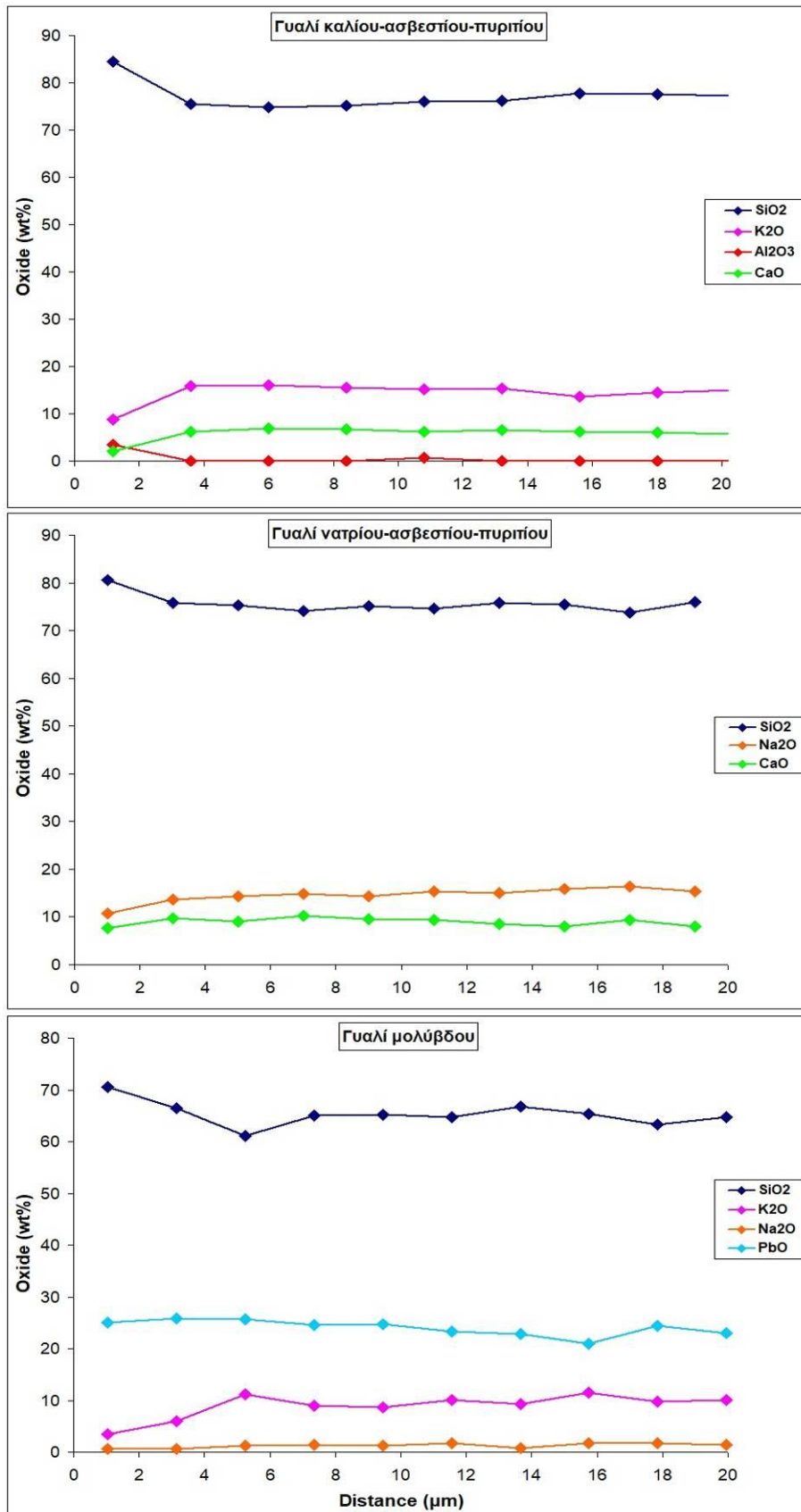
SEM/EDS κατά μήκος των καθαρών τομών από χαρακτηριστικά δείγματα κάθε τύπου. Στο Διάγραμμα 5-11 παρουσιάζονται τα προφίλ της συγκέντρωσης των κύριων οξειδίων κατά μήκος καθαρών τομών από άχρωμα γυαλιά καλίου, νατρίου και μολύβδου. Σε κάθε περίπτωση, το προφίλ που παρουσιάζεται επικεντρώνεται σε μία ζώνη 20  $\mu\text{m}$  στην εξωτερική πλευρά του τοιχώματος.

Από τα προφίλ της συγκέντρωσης προκύπτει ότι σε κάθε περίπτωση η διάβρωση είναι περιορισμένη, με την εμφάνιση λεπτών εξωτερικών στρωμάτων διάβρωσης πάχους 3-6  $\mu\text{m}$ . Το γυαλί νατρίου παρουσιάζει τη μικρότερη διάβρωση, με μικρή μείωση οξειδίου του νατρίου και επακόλουθη αύξηση οξειδίου του πυριτίου σε ένα λεπτό στρώμα 3  $\mu\text{m}$ . Το οξείδιο του ασβεστίου διατηρείται σταθερό κατά μήκος της τομής, ενώ η συγκέντρωση του οξειδίου του αργιλίου ήταν πολύ χαμηλή για να αξιολογηθεί η διακύμανσή του. Η συνολική εικόνα του προφίλ παραπέμπει σε επιφάνεια Τύπου II, βάσει της κατηγοριοποίησης των γυάλινων επιφανειών κατά τη διάβρωση από τον Hench (1982).

Το γυαλί καλίου παρουσιάζει πιο έντονη διάβρωση, με σημαντική απώλεια οξειδίων του καλίου αλλά και του ασβεστίου και συνακόλουθη αύξηση του οξειδίου του πυριτίου. Παράλληλα, παρατηρείται σημαντική αύξηση του οξειδίου του αργιλίου, η οποία μπορεί να εξηγηθεί με τον σχηματισμό ενός εξωτερικού προστατευτικού στρώματος  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . Η εμφάνιση αυτού του στρώματος κατηγοριοποιεί την επιφάνεια ως Τύπου III. Είναι γνωστό από τη βιβλιογραφία ότι τα γυαλιά με αυξημένη συγκέντρωση σε οξείδιο του καλίου παρουσιάζουν διαφορετικούς μηχανισμούς και ταχύτερους ρυθμούς διάβρωσης από τα γυαλιά νατρίου (Bertoncello et al. 2002, 255; Domenech-Carbo et al. 2006, 130; Tournie et al. 2008, 2143). Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται και από τα δείγματα της παρούσας συλλογής.

Τέλος, το γυαλί μολύβδου παρουσιάζει το πιο παχύ στρώμα διάβρωσης, πάχους 6  $\mu\text{m}$ , στο οποίο παρατηρείται υποδιπλασιασμός του οξειδίου του καλίου και συνακόλουθη αύξηση του οξειδίου του πυριτίου. Η συγκέντρωση του μολύβδου διατηρείται σταθερή κατά μήκος της τομής.





Διάγραμμα 5-11. Χαρακτηριστικά προφίλ της συγκέντρωσης των κύριων οξειδίων, προσδιορισμένα με SEM/EDS, για γυαλί καλίου-ασβεστίου-πυριτίου (πάνω), νατρίου-ασβεστίου-πυριτίου (κέντρο) και γυαλί μολύβδου (κάτω). (0 μm: Εξωτερική επιφάνεια).

## 5.9 Συμπεράσματα

Η ανάλυση μιας συλλογής απλών χρηστικών γυάλινων αντικειμένων της οθωμανικής περιόδου από ένα χαμάμ στην Κυπαρισσία έδειξε την ύπαρξη απρόσμενα μεγάλης ποικιλίας στη χημική σύσταση των αντικειμένων. Στη συλλογή συμπεριλαμβάνονται δείγματα του τύπου σόδας-ασβεστίου-πυριτίου και καλίου-ασβεστίου-πυριτίου, ενώ υπάρχουν και παραδείγματα γυαλιού μικτών αλκαλίων. Εκτός από τη χρήση διαφορετικής πηγής αλκαλίων τα δείγματα διαφοροποιούνται και ως προς τη χρήση αποχρωματιστή: υπάρχουν δείγματα στα οποία ανιχνεύεται αποκλειστικά μαγγάνιο, αποκλειστικά αρσενικό, ή παράλληλα μαγγάνιο και αρσενικό. Τέλος, ανάμεσα στα δείγματα συμπεριλαμβάνονται και τρία δείγματα με χαμηλή συγκέντρωση σε μόλυβδο, καθώς και ένα δείγμα που μπορεί να θεωρηθεί γυαλί μολύβδου (συγκέντρωση μολύβδου ίση με 23% κ.β.).

Πιο συγκεκριμένα, στη συλλογή εμφανίστηκαν οι ακόλουθοι βασικοί τύπου γυαλιού:

- Γυαλί τύπου Βοημίας: 3 δείγματα καλίου-ασβεστίου-πυριτίου ταυτίζονται χημικά με γυαλί τύπου Βοημίας, με πιθανή προέλευση είτε την κεντρική Ευρώπη είτε την Κωνσταντινούπολη (εφόσον είναι μεταγενέστερα). Η πηγή του καλίου ήταν ποτάσα ή/και νιτρικό κάλιο και ο κύριος αποχρωματιστής το αρσενικό, τυπικές πρώτες ύλες για το γυαλί αυτού του τύπου.
- Γυαλί μικτών αλκαλίων: Τα δείγματα αυτού του τύπου διαφοροποιούνται από γυαλιά μικτών αλκαλίων της ίδιας περιόδου από την Αγγλία και την κεντρική Ευρώπη και δεν ταυτίστηκαν με βιβλιογραφικά δεδομένα. Ενδεχομένως αποτελούν προϊόν ανακύκλωσης.
- Γυαλί νατρίου-ασβεστίου-πυριτίου: Τα δείγματα αυτής της ομάδας έχουν ως πηγή αλκαλίων τέφρα φυτών πλούσια σε νάτριο και παρουσιάζουν μεγάλες διακυμάνσεις στη σύσταση των βασικών οξειδίων. Μια υπό-ομάδα φαίνεται να προέρχεται από την κεντρική Ευρώπη, καθώς η σύστασή της ταυτίζεται με δείγμα της εποχής που έχει βρεθεί στην Πολωνία. Μια δεύτερη υπό-ομάδα μπορεί να χαρακτηριστεί ως ισλαμικό γυαλί, καθώς ταυτίζεται στη σύσταση με γυαλιά της ίδιας περιόδου που έχουν βρεθεί στην Ιορδανία, καθώς και με υπολείμματα υαλοποιίας από τους κλιβάνους στην Raqqa της Συρίας. Τέλος, μια υπό-ομάδα παρουσιάζει χημικές ομοιότητες με γυαλιά τύπου *crystallo*.

- Γυαλί νατρίου-ασβεστίου-πυριτίου, με διακριτά αυξημένη συγκέντρωση ασβεστίου και αργιλίου: Η πηγή των αλκαλίων είναι τέφρα φυτών πλούσια σε νάτριο και σε αυτή την περίπτωση. Η ομάδα αυτή παρουσιάζει ορισμένες ομοιότητες στη σύσταση με γυαλιά τύπου vitrum blanchum, είτε βενετικά είτε από άλλα εργαστήρια της βόρειας Ευρώπης, χωρίς όμως να είναι δυνατή η ασφαλής ταύτιση της προέλευσης.
- Γυαλί νατρίου-ασβεστίου-πυριτίου, το οποίο περιείχε μικρές ποσότητες μολύβδου (~2% κ.β.): Η εισαγωγή μολύβδου σε τόσο χαμηλές συγκεντρώσεις ενδεχομένως να μην ήταν εκούσια. Τα δείγματα αυτού του τύπου ταυτίζονται πλήρως με γυαλί της ίδιας περιόδου από την Πολωνία.
- Γυαλί μολύβδου: Το δείγμα προσομοιάζει στη σύσταση τα αγγλικά γυαλιά μολύβδου, χωρίς όμως να ταυτίζεται πλήρως με κάποια από τις βασικές τυπολογικές ομάδες που κυριάρχησαν στην Αγγλία από τα τέλη του 17<sup>ου</sup> έως και τις αρχές του 19<sup>ου</sup> αι. μ.Χ. Ενδεχομένως πρόκειται για γυαλί που παράχθηκε σε εργαστήριο της βόρειας ή κεντρικής Ευρώπης καθ' ομοίωση των αγγλικών γυαλιών μολύβδου, ή η σύστασή του έχει αλλοιωθεί κατόπιν ανακύκλωσης.

Η μεγάλη ποικιλία χημικών τύπων γυαλιού και η διαφορετική προέλευση των αντικειμένων αποτελεί ένα μη αναμενόμενο εύρημα. Παρά το γεγονός ότι η Κυπριαρχία είχε λιμάνι με διαρκείς δεσμούς με τη Δύση, η εύρεση γυαλιών από την Κεντρική Ευρώπη, την Αγγλία, ενδεχομένως την Ιταλία και τη βόρεια Ευρώπη, καθώς και την οθωμανική Ανατολή σε ένα μικρό περιφερειακό χαμάμ παραμένει εντυπωσιακή.

Ορισμένες από τις τυπολογικές ομάδες παρέχουν επιπρόσθετα πληροφορίες για τη χρονολόγηση ορισμένων από τα αντικείμενα της συλλογής. Πιο συγκεκριμένα, το γυαλί μολύβδου δεν μπορεί να παρασκευάστηκε νωρίτερα από το τέλος του 17<sup>ου</sup> αι. μ.Χ., οπότε και εφευρέθηκε αυτός ο τύπος. Επίσης, η χρήση αρσενικού ως αποχρωματιστή χρονολογείται στον 17<sup>ο</sup> αι. μ.Χ., όπως και η χρήση της ποτάσας ως πηγή αλκαλίων. Παράλληλα, σχεδόν όλα τα δείγματα από τη βιβλιογραφία που ταυτίστηκαν χημικά με δείγματα της συλλογής χρονολογούνται στον 18<sup>ο</sup> και 19<sup>ο</sup> αι. μ.Χ. Αυτό ισχύει τόσο για τα δείγματα δυτικής όσο και ανατολικής προέλευσης. Ξεκάθαρες ενδείξεις για ομοιότητες με τυπολογικές ομάδες που χαρακτηρίζουν τον 15<sup>ο</sup> ή 16<sup>ο</sup> αι. μ.Χ. δεν υπάρχουν, χωρίς φυσικά αυτό να αποτελεί επαρκή απόδειξη για τον

σαφή προσδιορισμό της περιόδου κτισίματος του χαμάμ. Άλλωστε, θα ήταν λογικό τα γυάλινα αντικείμενα που βρέθηκαν στον χώρο να αντιπροσωπεύουν μόνο την τελική περίοδο λειτουργίας του χαμάμ, καθώς τα παλαιότερα αντικείμενα πιθανώς να είχαν ήδη καταστραφεί ή απορριφθεί.

Δεδομένης της μεγάλης χημικής ποικιλίας που παρουσίαζαν τα δείγματα της συλλογής, είχε ιδιαίτερο ενδιαφέρον η φασματοσκοπική ανάλυση Raman χαρακτηριστικών δειγμάτων από κάθε ομάδα. Η ανάλυση έδειξε σημαντικές μεταβολές ανάμεσα στα γυαλιά νατρίου, καλίου και μικτών αλκαλίων, ενώ το γυαλί μολύβδου παρουσίασε συνολικά διαφορετικό φάσμα. Παράλληλα, παρατηρήθηκαν διακριτές διαφοροποιήσεις μεταξύ άχρωμων, φυσικά χρωματισμένων και έντονα χρωματισμένων γυαλιών παρόμοιας χημικής σύστασης. Η μελέτη αυτή τονίζει και πάλι τις σημαντικές δυνατότητες που παρέχει η τεχνική Raman για την προκαταρκτική διάκριση και κατηγοριοποίηση πολυπληθών συλλογών γυαλιού.

Η μελέτη διάβρωσης έδειξε ότι όλα τα δείγματα παρουσιάζουν περιορισμένες μακροσκοπικά ορατές ενδείξεις φθοράς. Το προφίλ της συγκέντρωσης κατά μήκος καθαρών τομών απέδειξε την ύπαρξη διαφορών στον ρυθμό και τον μηχανισμό διάβρωσης μεταξύ δειγμάτων διαφορετικής χημικής σύστασης. Το γυαλί μολύβδου έφερε το πιο παχύ στρώμα εξωτερικής διάβρωσης, με έντονη απώλεια αλκαλίων. Τα γυαλιά καλίου παρουσίασαν επίσης έντονη απώλεια αλκαλίων, ενώ στην εξωτερική τους επιφάνεια παρατηρήθηκε η δημιουργία προστατευτικού στρώματος  $Al_2O_3-SiO_2$ . Τέλος, τα γυαλιά νατρίου παρουσίασαν τον μικρότερο βαθμό διάβρωσης, τυπικής μορφής για γυαλί αυτού του τύπου.

## **6 Συλλογή υαλωμάτων από την Κόρινθο (10<sup>ος</sup>-14<sup>ος</sup> αι. μ.Χ.)**

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζεται η μελέτη μιας πολυάριθμης συλλογής βυζαντινής εφυαλωμένης κεραμικής, η οποία έχει βρεθεί στην Κόρινθο και χρονολογείται βάσει τυπολογικών κριτηρίων μεταξύ του 10<sup>ου</sup> και του 14<sup>ου</sup> αι. μ.Χ. (Palamara et al. 2016b). Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε βάσει της προτυποποιημένης διαδικασίας που περιγράφηκε στα προηγούμενα κεφάλαια, με εξαίρεση την αντικατάσταση της τεχνικής XRF με την PIXE με στόχο την αντιμετώπιση αναλυτικών προβλημάτων της παρούσας συλλογής (στρωματογραφία δειγμάτων). Η μελέτη εστίασε κυρίως στον προσδιορισμό της χημικής σύστασης των υαλωμάτων, και κατ' επέκταση των πρώτων υλών που χρησιμοποιήθηκαν. Παράλληλα, δόθηκε ιδιαίτερη έμφαση στη μελέτη σημαντικών τεχνολογικών παραμέτρων της διαδικασίας παραγωγής των υαλωμάτων (εφαρμογή σε άψητο/προψημένο κεραμικό σώμα, θερμοκρασία ψησίματος κ.ά.), για την οποία ήταν απαραίτητη η λεπτομερής μικροσκοπική και χημική εξέταση της διεπιφάνειας πηλού-υαλώματος. Τέλος, μελετήθηκε με λεπτομέρεια η μεταβολή των χημικών και τεχνολογικών παραμέτρων των υαλωμάτων δια μέσω των αιώνων και επιχειρήθηκε η διασύνδεση με τις σημαντικές κοινωνικές, οικονομικές και τεχνολογικές μεταβολές που έλαβαν χώρα την υπό μελέτη περίοδο.

### **6.1 Υαλώματα**

Τα παλαιότερα αντικείμενα εφυαλωμένης κεραμικής έχουν βρεθεί στη Μέση Ανατολή, χρονολογούνται στην Εποχή του Χαλκού και χαρακτηρίζονται ως αλκαλικά υαλώματα (Henderson 2001, 473). Τα παλαιότερα αντικείμενα αυτού του τύπου έχουν βρεθεί στην πόλη Alalakh της σημερινής Τουρκίας και χρονολογούνται περίπου στο 1600 π.Χ., ενώ τους επόμενους δύο αιώνες η διάδοσή τους στην Μεσοποταμία ήταν ευρεία (Peltenburg 1971, 8). Παρασκευάζονταν με τη μείξη τέφρας φυτών με κονιορτοποιημένα χαλίκια ή πυριτιούχα άμμο. Το υάλωμα που προέκυπτε ήταν πλούσιο σε αλκάλια, ενώ παράλληλα είχε και υψηλές συγκεντρώσεις οξειδίων ασβεστίου και μαγνησίου (Simpson 1997, 75). Πιο συγκεκριμένα, τα αλκαλικά υαλώματα περιείχαν οξείδιο του νατρίου σε συγκέντρωση μεταξύ 10 και 18% κ.β. και οξείδιο του καλίου μεταξύ 3 και 5% κ.β. (Pace et al. 2008, 591). Ήταν έντονα χρωματισμένα, συνήθως μπλε και πράσινου χρώματος, τα οποία οφείλονταν στην παρουσία σιδήρου και

ορισμένες φορές χαλκού. Η εφαρμογή του υαλώματος στο κεραμικό σώμα μπορούσε να επιτευχθεί με διάφορες τεχνικές, κυρίως με τρίψιμο ή εμβάπτιση (Al-Saad 2002, 805).

Το μεγάλο μειονέκτημα των υαλωμάτων αυτού του τύπου είναι ότι έχουν υψηλό συντελεστή διαστολής, με αποτέλεσμα κατά τη ψύξη να συστέλλονται με μεγαλύτερη ταχύτητα από το κεραμικό σώμα, δημιουργώντας ρωγμές. Επιπλέον, τα υαλώματα αυτά είναι ιδιαίτερα υδατοδιαλυτά και παρουσιάζουν σημαντικές δυσκολίες στην επιτυχή προσκόλληση τους στο κεραμικό σώμα (Al-Saad 2002, 805).

Τα αλκαλικά υαλώματα επικράτησαν μέχρι και τον 1<sup>ο</sup> αι. π.Χ. οπότε και διαδόθηκε στην Ευρώπη η παραγωγή διάφανων υαλωμάτων μολύβδου, αποτελούμενα από οξείδιο του πυριτίου, οξείδιο του μολύβδου σε συγκέντρωση μεταξύ 45 και 60% κ.β. και πολύ χαμηλή συγκέντρωση οξειδίων αλκαλίων (μικρότερη από 2% κ.β.) (Pace et al. 2008, 592). Την ίδια περίπου εποχή τα υαλώματα μολύβδου εφευρέθηκαν ανεξάρτητα και στην Κίνα (Tite et al. 1998, 242). Τα υαλώματα μολύβδου επικράτησαν στην παραγωγή εφυσωμένης κεραμικής αλλά και στην εφύαλωση δομικών υλικών από τη Ρωμαϊκή περίοδο μέχρι και τον Μεσαίωνα, τόσο στη βυζαντινή όσο και στην ισλαμική επικράτεια (White 2009, 7). Τα βασικά τους πλεονεκτήματα σε σχέση με τα αλκαλικά υαλώματα ήταν η ευκολία παραγωγής και εφαρμογής στο κεραμικό σώμα, η σπανιότερη εμφάνιση ρωγμών ('κρακελάρισμα' - craquelé) και η έντονη λάμψη (Tite et al. 1998, 241). Από την άλλη, τα υαλώματα μολύβδου είναι ιδιαίτερα ευάλωτα ακόμα και σε πολύ ασθενή οξέα, ενώ σε επαφή με τη φωτιά δημιουργούνται φουσκάλες στην επιφάνειά τους (Γιαννοπούλου 2002, 202).

Η παρασκευή εφυσωμένης κεραμικής με υάλωμα μολύβδου μπορεί να επιτευχθεί με διάφορες τεχνολογικές συνταγές, κυρίως όσον αφορά τη σύσταση του υαλώματος, τον τρόπο εφαρμογής, το προγενέστερο ψήσιμο του κεραμικού κ.ά. (Tite et al. 1998, 248). Οι σημαντικότερες από αυτές τις τεχνολογικές παραλλαγές θα συζητηθούν αναλυτικά στην Παράγραφο 6.7.

Τέλος, μια ακόμα σημαντική κατηγορία ιστορικών υαλωμάτων είναι τα υαλώματα κασσιτέρου, γνωστά στη διεθνή βιβλιογραφία ως 'tin opacified lead glazes'. Τα υαλώματα αυτά εφευρέθηκαν κατά την Ισλαμική περίοδο, αλλά χρησιμοποιήθηκαν ευρέως και στη μεσαιωνική Ευρώπη, και κυρίως στην Ιταλία και την Ισπανία (Mason and Tite 1997, 48). Η σύσταση τους χαρακτηρίζεται από χαμηλότερη συγκέντρωση οξειδίου του μολύβδου συγκριτικά με τα υαλώματα μολύβδου (μεταξύ 20 και 40%

κ.β.), ενώ περιέχουν επίσης οξείδιο του πυριτίου και οξείδια αλκαλίων (μεταξύ 5 και 12% κ.β.) (Pace et al. 2008, 591).

## **6.2 Κόρινθος (10<sup>ος</sup>-14<sup>ος</sup> αι. μ.Χ.)**

Η Κόρινθος αποτελούσε κατά τη Μέση και Ύστερη Βυζαντινή περίοδο το πιο σημαντικό αστικό κέντρο νότια της Θεσσαλονίκης. Η επιβεβαιωμένη παραγωγή εφυαλωμένης κεραμικής στην περιοχή της Κορίνθου ήδη από τον 9<sup>ο</sup> αι. μ.Χ., καθώς και το θαλάσσιο εμπόριο που λάμβανε χώρα τόσο με αστικά κέντρα της Δύσης όσο και της Ανατολής, καθιστούν την Κόρινθο ένα ιδιαίτερα σημαντικό κέντρο παραγωγής και διακίνησης βυζαντινής κεραμικής.

### **6.2.1 Ιστορική επισκόπηση**

Από τις αρχές του 9<sup>ου</sup> αι. μ.Χ. η Βυζαντινή Αυτοκρατορία είχε εισέλθει σε μια νέα περίοδο ειρήνης και ακμής. Μετά από την επιτυχή εκδίωξη των Σλάβων από την κεντρική Ελλάδα και την Πελοπόννησο, πραγματοποιήθηκε αναδιοργάνωση του στρατιωτικού/διοικητικού θεσμού των «θεμάτων» (Λαΐου 2006, 66). Η Κόρινθος διατήρησε την προγενέστερη σημαντική της θέση, καθώς ορίστηκε πρωτεύουσα του θέματος της Πελοποννήσου, θέση που διατήρησε έως και τις αρχές του 11<sup>ου</sup> αι. μ.Χ. Παράλληλα, το διάστημα αυτό η Κόρινθος αποτελούσε την έδρα αρκετών κυβερνητικών αξιωματούχων, ενώ αποτελούσε και την έδρα αρχιεπισκόπου (Sanders 2006, 400).

Στις αρχές του 11<sup>ου</sup> αι. μ.Χ. τα θέματα της Πελοποννήσου και της Ελλάδος συνενώθηκαν και ως νέα πρωτεύουσα ορίστηκε η Θήβα. Το γεγονός ότι η Κόρινθος έχασε τον ρόλο της πρωτεύουσας του νέου θέματος ενδεχομένως να μην σχετίζεται με έναν γενικότερο περιορισμό της σημασίας της πόλης κατά την περίοδο αυτή, αλλά απλά να σηματοδοτεί την έναρξη μιας περιόδου μεγαλύτερης στρατιωτικής και πολιτικής ηρεμίας στην Πελοπόννησο που καθιστούσε την παρουσία σημαντικών στρατιωτικών δυνάμεων στην Κόρινθο μη απαραίτητη (Scranton 1957, 35). Πάντως, τα ανασκαφικά ευρήματα αποδεικνύουν ότι από τον 11<sup>ο</sup> και κατά τον 12<sup>ο</sup> αι. μ.Χ. υπήρξε έντονη οικοδομική δραστηριότητα στην Κόρινθο, τόσο ιδιωτικών οικιών όσο και εμπορικών ή βιοτεχνικών οικοδομημάτων.

Την περίοδο αυτή η Κόρινθος αποτελούσε το κέντρο του τοπικού εμπορίου της περιοχής, παράλληλα όμως είχε σημαντική συμμετοχή και στο διεθνές εμπόριο, ιδίως με τη Βενετία. Η παρουσία βενετών εμπόρων στην Κόρινθο είναι καταγεγραμμένη ήδη

από το 1088, ενώ συγκεκριμένα εμπορικά προνόμια με τη Βενετία ανανεώθηκαν και επεκτάθηκαν και σε άλλες ιταλικές πόλεις το 1126 και το 1147 (Scranton 1957, 50). Είναι ενδεικτικό ότι στα τέλη του 12<sup>ου</sup> αι. μ.Χ. ο βυζαντινός ιστορικός Νικήτας Χωνιάτης περιέγραψε την Κόρινθο ως μια πλούσια πόλη με δύο λιμάνια, εκ των οποίων στο ένα αγκυροβολούσαν καράβια από την Ασία και στο άλλο από την Ιταλία, επιβεβαιώνοντας εμπορικές επαφές της Κορίνθου τόσο με τη Δύση όσο και με την Ανατολή (Sanders 2006, 402).

Ο 13<sup>ος</sup> αι. μ.Χ. ήταν μια περίοδος νέων πολιτικών και στρατιωτικών αναταραχών στο Βυζάντιο. Το 1204 οι Σταυροφόροι κατέλαβαν την Κωνσταντινούπολη και μέσα στον επόμενο χρόνο οι Φράγκοι κατέλαβαν σημαντικές περιοχές της Ελλάδας, φτάνοντας και στην Πελοπόννησο. Η Βυζαντινή Αυτοκρατορία διασπάστηκε προσωρινά, με τη δημιουργία νέων κρατών στην επικράτειά της. Η Ακροκόρινθος, το φρούριο που προστάτευε την Κόρινθο, ήταν υπό πολιορκία από το 1205 μέχρι και το 1210, οπότε και τελικά η πόλη κατακτήθηκε από τους Φράγκους. Η Κόρινθος αποτέλεσε σημαντικό φυλάκιο του Βιλαρδουίνου, όμως δεν είχε κυρίαρχο ρόλο μεταξύ των κύριων Βαρωνιών του Μοριά (Scranton 1957, 84). Συνολικά, κατά το πρώτο μισό του 13<sup>ου</sup> αι. μ.Χ. παρατηρήθηκε πτώση του επιπέδου ζωής των πολιτών της Κορίνθου και μείωση του μεγέθους της πόλης. Η παρατηρούμενη παρακμή της Κορίνθου ανατράπηκε προσωρινά στο 2<sup>ο</sup> μισό του 13<sup>ου</sup> αι. μ.Χ. Αξίζει να επισημανθεί ότι οι μεταβολές που επέφερε στην καθημερινή ζωή η αλλαγή του καθεστώτος στην Κόρινθο ήταν μικρής εμβέλειας. Ως αποτέλεσμα ο υλικός πολιτισμός της περιοχής διατηρήθηκε πρακτικά αμετάβλητος κατά τον 13<sup>ο</sup> αι. μ.Χ. (Sanders 2006, 403).

Τέλος, στις αρχές του 14<sup>ου</sup> αι. μ.Χ. η Κόρινθος έπεσε σε βαθιά παρακμή ύστερα από μια σειρά από δυσμενή γεγονότα, όπως οι καταστροφικοί σεισμοί του 1300 και 1320, η λεηλασία από τους Καταλανούς το 1312 και η εξάπλωση της Μαύρης Πανούκλας το 1348 (MacKay 2003, 402; Sanders 2006, 403).

### **6.2.2 Εφυαλωμένη κεραμική στην Κόρινθο**

Η βυζαντινή εφυαλωμένη κεραμική της Κορίνθου έχει αποτελέσει το αντικείμενο πολλών μελετών, κατά κύριο λόγο από τυπολογική σκοπιά. Η εκτενής μελέτη των τυπολογικών και διακοσμητικών χαρακτηριστικών της κεραμικής από τον 9<sup>ο</sup> έως τον 12<sup>ο</sup> αι. μ.Χ. των Morgan (1942) και Sanders (1995; 2003) έχει οδηγήσει στη δημιουργία μιας καλά ορισμένης χρονολογικής ακολουθίας. Συνεπώς, είναι εφικτή η έμμεση χρονολόγηση των κεραμικών της Κορίνθου βάσει της τυπολογικής τους



μελέτης (White 2009, 2). Αντιθέτως, η μελέτη των τεχνολογικών χαρακτηριστικών της βυζαντινής εφυαλωμένης κεραμικής είναι μέχρι στιγμής περιορισμένη (Παπανικόλα-Μπακιρτζή 2005, 23).

Κατά τη διάρκεια των ανασκαφών που πραγματοποιήθηκαν τη δεκαετία του 1930 ένα πλήθος από ανασκαφικά ευρήματα απέδειξαν την ύπαρξη ντόπιας παραγωγής κεραμικής στην Κόρινθο από τον 9<sup>ο</sup> αι. μ.Χ. Τα κύρια σχετικά ευρήματα που ανευρέθηκαν αφορούν έναν αριθμό από κλιβάνους χρονολογημένους στη Βυζαντινή περίοδο, καθώς και υπολείμματα της διαδικασίας παραγωγής, όπως για παράδειγμα προψημένα θραύσματα με επίχρισμα στα οποία δεν έχει εφαρμοστεί ακόμα υάλωμα, κεραμικά απορρίμματα και εργαλεία (White 2009, 3). Μάλιστα, τα περισσότερα από τα βιοτεχνικά εργαστήρια της Κορίνθου έχουν αναγνωριστεί ως κέντρα παραγωγής κεραμικών αγγείων, με σημαντικά μικρότερο αριθμό από εργαστήρια βαφής υφασμάτων και εργαστήρια επεξεργασίας αγροτικών προϊόντων (Λεοντσίνη 1998, 325).

Παράλληλα, θεωρείται βέβαια και η εισαγωγή εφυαλωμένης κεραμικής. Κατά το β' μισό του 10<sup>ου</sup> αι. μ.Χ. επανεμφανίστηκε στην Κόρινθο Λευκή Εφυαλωμένη Κεραμική με προέλευση από την Κωνσταντινούπολη. Η εισαγωγή από την Κωνσταντινούπολη συνεχίστηκε σε μεγάλο βαθμό μέχρι και τον 11<sup>ο</sup> αι. μ.Χ., με αποτέλεσμα ο τύπος αυτός να κυριαρχεί στην τοπική αγορά κεραμικής, με την παράλληλη παρουσία μικρής μόνο ποσότητας τοπικά παρασκευασμένης εφυαλωμένης κεραμικής χωρίς διακοσμητικά μοτίβα (Sanders 2003, 390).

Στο τέλος του 11<sup>ου</sup> αι. μ.Χ. παρατηρήθηκε διακοπή της εισαγωγής Λευκής Εφυαλωμένης Κεραμικής από την Κωνσταντινούπολη, ενώ παράλληλα άρχισε να αναπτύσσεται περισσότερο η τοπική παραγωγή εφυαλωμένης κεραμικής με ερυθρό πηλό (Sanders 2003, 394). Έχει επίσης ενδιαφέρον να σημειωθεί ότι το ποσοστό της εφυαλωμένης κεραμικής συγκριτικά με το σύνολο της κεραμικής, άρχισε από την εποχή αυτή να αυξάνει (από 0,7% της συνολικής παραγωγής κατά τον 10<sup>ο</sup> αι. μ.Χ. έφτασε σταδιακά το 20% έως τα μέσα του 13<sup>ου</sup> αι. μ.Χ.) (Sanders 2003, 394). Η τάση σημαντικής αύξησης του ποσοστού της εφυαλωμένης κεραμικής παρατηρήθηκε την περίοδο αυτή σε όλη τη βυζαντινή επικράτεια και σχετίζεται με την εισαγωγή εφυαλωμένης κεραμικής με ερυθρό πηλό (Armstrong and Hatcher 1997, 2).

Η έναρξη της Φραγκοκρατίας στις αρχές του 13<sup>ου</sup> αι. μ.Χ. φαίνεται πως δεν επηρέασε σημαντικά το εμπόριο, με αποτέλεσμα η Κόρινθος να διατηρήσει τη σημασία της ως διεθνές κέντρο διακίνησης κεραμικής. Τύποι κεραμικής που ήταν ιδιαίτερα

διαδομένοι κατά τον προηγούμενο αιώνα συνέχισαν να χρησιμοποιούνται ευρέως, αποτελώντας κατά πάσα πιθανότητα εισαγωγές από την κεντρική Ελλάδα ή τη Μικρά Ασία (MacKay 2003, 404). Παράλληλα, η ντόπια παραγωγή εφυαλωμένης κεραμικής συνεχίστηκε στην Κόρινθο (White 2009, 43). Προς το τέλος του 13<sup>ου</sup> αι. μ.Χ. αυξήθηκε σημαντικά ο αριθμός ιταλικών τύπων κεραμικής, γεγονός που πιθανότατα οφείλεται στην κυριαρχία των Φράγκων στην περιοχή (MacKay 2003, 413).

### **6.3 Δείγματα**

Η πολυάριθμη συλλογή βυζαντινής εφυαλωμένης κεραμικής που θα συζητηθεί στο παρόν κεφάλαιο έχει βρεθεί στην Κόρινθο. Αποτελείται από θραύσματα που χρονολογούνται μεταξύ του 10<sup>ου</sup> και 14<sup>ου</sup> αι. μ.Χ. και αντιπροσωπεύουν όλες τις σημαντικές τυπολογικές ομάδες της περιόδου, τόσο λευκής όσο και ερυθρής κεραμικής. Ο σημαντικός ρόλος της Κορίνθου ως κέντρο παραγωγής και διακίνησης εφυαλωμένης κεραμικής, καθώς και οι σημαντικές πολιτικές και τεχνολογικές μεταβολές της περιόδου, καθιστούν την ανάλυση της παρούσας συλλογής ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα.

#### **6.3.1 Αρχαιολογικός χώρος**

Η ανασκαφή στην περιοχή της Κορίνθου ξεκίνησε το 1896 από την Αμερικάνικη Σχολή Κλασικών Σπουδών της Αθήνας και έχει συνεχιστεί σχεδόν χωρίς διακοπή μέχρι σήμερα. Τα στρώματα που αντιστοιχούν στη Βυζαντινή περίοδο και στη Φραγκοκρατία έχουν ανασκαφεί σε σχετικά περιορισμένο βαθμό, με την μέχρι τώρα ανασκαφική δραστηριότητα να επικεντρώνεται κυρίως στις περιοχές μέσα και γύρω από τη ρωμαϊκή αγορά, στο Λουτρό της οδού προς το Λέχαιο, στο θέατρο και στην Ακροκόρινθο, περιοχές που ενδεχομένως να μην είναι απόλυτα αντιπροσωπευτικές της συνολικής εικόνας που είχε η πόλη (Sanders 2006, 398). Παρ' όλα αυτά, η ανασκαφή της βυζαντινής Κορίνθου θεωρείται η πλέον εκτενής και μεθοδολογικά ορθή ανασκαφή αστικού κέντρου της περιόδου στον ελλαδικό χώρο (White 2009, 2).

Η υπό μελέτη συλλογή αποτελείται από μη-στρωματογραφημένα αντικείμενα. Παρ' όλα αυτά, με δεδομένη την ύπαρξη επαρκούς και ολοκληρωμένης χρονολογικής ακολουθίας των τυπολογικών χαρακτηριστικών της εφυαλωμένης κεραμικής της περιοχής, η τυπολογική μελέτη των αντικειμένων θεωρείται ικανή να οδηγήσει σε ασφαλή χρονολόγηση των αντικειμένων (White 2009, 2). Η προσπάθεια της έμμεσης χρονολόγησης των δειγμάτων διευκολύνθηκε και από το γεγονός ότι η συλλογή αποτελείται ως επί το πλείστον από κεραμικά όστρακα μεγάλου μεγέθους, τα οποία

επιπλέον βρίσκονται σε καλή κατάσταση, επιτρέποντας έτσι την ασφαλή και λεπτομερή τυπολογική κατηγοριοποίησή τους.

### 6.3.2 Περιγραφή δειγμάτων

Η συλλογή αποτελείται από συνολικά 75 θραύσματα βυζαντινής κεραμικής, τα οποία αντιπροσωπεύουν όλες τις σημαντικές τυπολογικές ομάδες της περιόδου. Από αυτά στο παρόν κεφάλαιο θα παρουσιαστούν μόνο τα 69 στα οποία παρατηρείται υάλωμα. Τα δείγματα έχουν χρονολογηθεί βάσει των τυπολογικών τους χαρακτηριστικών και των διακοσμητικών μοτίβων μεταξύ του 10<sup>ου</sup> και 14<sup>ου</sup> αι. μ.Χ. Πιο συγκεκριμένα, η χρονολογία και τυπολογική περιγραφή κάθε θραύσματος παρουσιάζεται στον Πίνακα 6-1, ενώ ο πλήρης φωτογραφικός κατάλογος των δειγμάτων παρουσιάζεται στον Πίνακα 6 του Παραρτήματος Β.

**Πίνακας 6-1. Τυπολογία και χρονολογία των δειγμάτων βυζαντινής εφυαλωμένης κεραμικής από την Κόρινθο.**

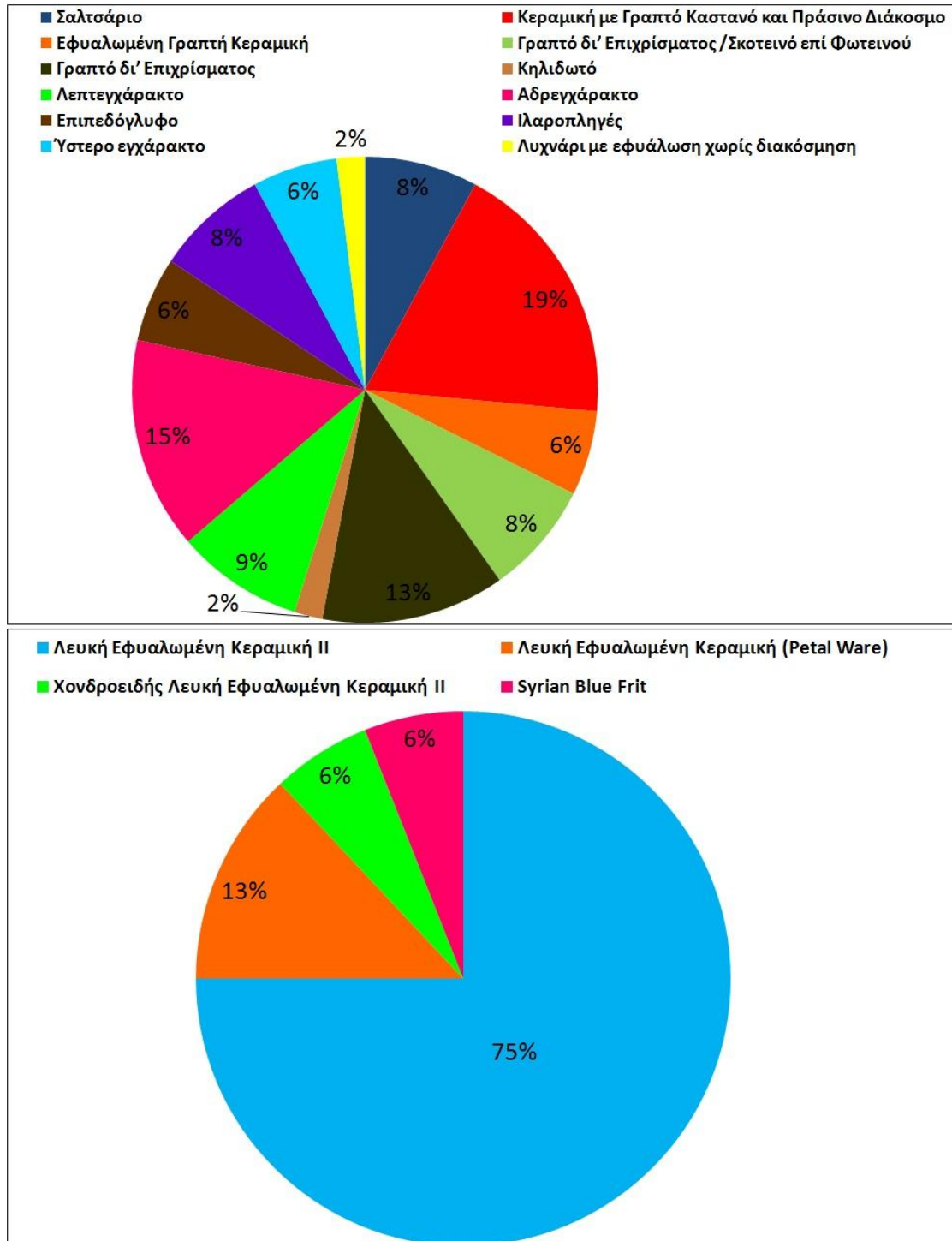
A/A	Δείγμα	Τύπος πηλού	Τύπος κεραμικής	Χρονολογία
1	BYZ51	Ερυθρός	Σαλτσάριο	β' μισό του 10 <sup>ου</sup> αι. μ.Χ.
2	BYZ52	Ερυθρός	Σαλτσάριο	β' μισό του 10 <sup>ου</sup> αι. μ.Χ.
3	BYZ53	Ερυθρός	Σαλτσάριο	β' μισό του 10 <sup>ου</sup> αι. μ.Χ.
4	BYZ54	Ερυθρός	Εφυαλωμένο όστρακο	β' μισό του 10 <sup>ου</sup> αι. μ.Χ.
5	BYZ56	Λευκός	Λευκή Εφυαλωμένη Κεραμική II	10 <sup>ος</sup> – 12 <sup>ος</sup> αι. μ.Χ.
6	BYZ57	Λευκός	Λευκή Εφυαλωμένη Κεραμική II	10 <sup>ος</sup> – 12 <sup>ος</sup> αι. μ.Χ.
7	BYZ58	Λευκός	Λευκή Εφυαλωμένη Κεραμική II	10 <sup>ος</sup> – 12 <sup>ος</sup> αι. μ.Χ.
8	BYZ59	Λευκός	Λευκή Εφυαλωμένη Κεραμική II	10 <sup>ος</sup> – 12 <sup>ος</sup> αι. μ.Χ.
9	BYZ60	Λευκός	Λευκή Εφυαλωμένη Κεραμική II	10 <sup>ος</sup> – 12 <sup>ος</sup> αι. μ.Χ.
10	BYZ61	Λευκός	Λευκή Εφυαλωμένη Κεραμική II	10 <sup>ος</sup> – 12 <sup>ος</sup> αι. μ.Χ.
11	BYZ62	Λευκός	Λευκή Εφυαλωμένη Κεραμική II	10 <sup>ος</sup> – 12 <sup>ος</sup> αι. μ.Χ.
12	BYZ63	Λευκός	Λευκή Εφυαλωμένη Κεραμική II	Τέλη 10 <sup>ου</sup> – Μέσα 11 <sup>ου</sup> αι. μ.Χ.
13	BYZ64	Λευκός	Λευκή Εφυαλωμένη Κεραμική II (Με Εμπίεστο Διάκοσμο)	Τέλη 10 <sup>ου</sup> – Μέσα 11 <sup>ου</sup> αι. μ.Χ.
14	BYZ66	Λευκός	Λευκή Εφυαλωμένη Κεραμική	Άγνωστη χρονολογία
15	BYZ67	Λευκός	Λευκή Εφυαλωμένη Κεραμική (Petal Ware)	10 <sup>ος</sup> αι. μ.Χ.
16	BYZ68	Λευκός	Λευκή Εφυαλωμένη Κεραμική (Petal Ware)	10 <sup>ος</sup> αι. μ.Χ.
17	BYZ69	Λευκός	Λευκή Εφυαλωμένη Κεραμική II	Τέλη 10 <sup>ου</sup> – Μέσα 11 <sup>ου</sup> αι. μ.Χ.
18	BYZ70	Λευκός	Λευκή Εφυαλωμένη Κεραμική II	10 <sup>ος</sup> – 12 <sup>ος</sup> αι. μ.Χ.

19	BYZ71	Λευκός	Χονδροειδής Λευκή Εφυαλωμένη Κεραμική II	10 <sup>ος</sup> – 12 <sup>ος</sup> αι. μ.Χ.
20	BYZ72	Ερυθρός	Κεραμική με Γραπτό Καστανό και Πράσινο Διάκοσμο	Τέλη 11 <sup>ου</sup> – Αρχές 12 <sup>ου</sup> αι. μ.Χ.
21	BYZ73	Ερυθρός	Κεραμική με Γραπτό Καστανό και Πράσινο Διάκοσμο	Τέλη 11 <sup>ου</sup> – Αρχές 12 <sup>ου</sup> αι. μ.Χ.
22	BYZ74	Ερυθρός	Κεραμική με Γραπτό Καστανό και Πράσινο Διάκοσμο	α' μισό 12 <sup>ου</sup> αι. μ.Χ.
23	BYZ75	Ερυθρός	Κεραμική με Γραπτό Καστανό και Πράσινο Διάκοσμο	Αρχές 12 <sup>ου</sup> αι. μ.Χ.
24	BYZ76	Ερυθρός	Κεραμική με Γραπτό Καστανό και Πράσινο Διάκοσμο	Μέσα 12 <sup>ου</sup> αι. μ.Χ.
25	BYZ77	Ερυθρός	Κεραμική με Γραπτό Καστανό και Πράσινο Διάκοσμο	α' μισό 12 <sup>ου</sup> αι. μ.Χ.
26	BYZ78	Ερυθρός	Κεραμική με Γραπτό Καστανό και Πράσινο Διάκοσμο	Μέσα 12 <sup>ου</sup> αι. μ.Χ.
27	BYZ79	Ερυθρός	Κεραμική με Γραπτό Καστανό και Πράσινο Διάκοσμο	Μέσα 12 <sup>ου</sup> αι. μ.Χ.
28	BYZ80	Ερυθρός	Κεραμική με Γραπτό Καστανό και Πράσινο Διάκοσμο	Μέσα 12 <sup>ου</sup> αι. μ.Χ.
29	BYZ81	Ερυθρός	Εφυαλωμένη Γραπτή Κεραμική	13 <sup>ος</sup> αι. μ.Χ.
30	BYZ82	Ερυθρός	Εφυαλωμένη Γραπτή Κεραμική	13 <sup>ος</sup> αι. μ.Χ.
31	BYZ83	Ερυθρός	Εφυαλωμένη Γραπτή Κεραμική	13 <sup>ος</sup> αι. μ.Χ.
32	BYZ84	Ερυθρός	Κεραμική με Γραπτό Καστανό και Πράσινο Διάκοσμο	Μέσα 12 <sup>ου</sup> αι. μ.Χ.
33	BYZ86	Ερυθρός	Γραπτό δι' Επιχρίσματος /Σκοτεινό επί Φωτεινού	Αρχές 12 <sup>ου</sup> αι. μ.Χ.
34	BYZ87	Ερυθρός	Γραπτό δι' Επιχρίσματος	Τέλη 11 <sup>ου</sup> – Αρχές 12 <sup>ου</sup> αι. μ.Χ.
35	BYZ88	Ερυθρός	Γραπτό δι' Επιχρίσματος	Μέσα 12 <sup>ου</sup> αι. μ.Χ.
36	BYZ89	Ερυθρός	Γραπτό δι' Επιχρίσματος	Μέσα 12 <sup>ου</sup> αι. μ.Χ.
37	BYZ90	Ερυθρός	Γραπτό δι' Επιχρίσματος	Μέσα 12 <sup>ου</sup> αι. μ.Χ.
38	BYZ91	Ερυθρός	Γραπτό δι' Επιχρίσματος	Τέλη 12 <sup>ου</sup> – Αρχές 13 <sup>ου</sup> αι. μ.Χ.
39	BYZ92	Ερυθρός	Γραπτό δι' Επιχρίσματος	Τέλη 12 <sup>ου</sup> – Αρχές 13 <sup>ου</sup> αι. μ.Χ.
40	BYZ93	Ερυθρός	Γραπτό δι' Επιχρίσματος	Τέλη 12 <sup>ου</sup> – Αρχές 13 <sup>ου</sup> αι. μ.Χ.
41	BYZ94	Ερυθρός	Γραπτό δι' Επιχρίσματος /Σκοτεινό επί Φωτεινού	β' τέταρτο του 12 <sup>ου</sup> αι. μ.Χ.
42	BYZ95	Ερυθρός	Γραπτό δι' Επιχρίσματος /Σκοτεινό επί Φωτεινού	β' τέταρτο του 12 <sup>ου</sup> αι. μ.Χ.

43	BYZ96	Ερυθρός	Γραπτό δι' Επιχρίσματος /Σκοτεινό επί Φωτεινού	β' τέταρτο του 12 <sup>ου</sup> αι. μ.Χ.
44	BYZ97	Ερυθρός	Κηλιδωτό	β' τέταρτο του 12 <sup>ου</sup> αι. μ.Χ.
45	BYZ98	Λευκός	Syrian Blue Frit	12 <sup>th</sup> – 13 <sup>th</sup> c. AD
46	BYZ99	Ερυθρός	Λεπτεγχάρακτο (Duochrome)	Αρχές 12 <sup>ου</sup> αι. μ.Χ.
47	BYZ100	Ερυθρός	Λεπτεγχάρακτο (Duochrome)	Αρχές 12 <sup>ου</sup> αι. μ.Χ.
48	BYZ101	Ερυθρός	Λεπτεγχάρακτο	Μέσα 12 <sup>ου</sup> αι. μ.Χ.
49	BYZ102	Ερυθρός	Λεπτεγχάρακτο	Μέσα 12 <sup>ου</sup> αι. μ.Χ.
50	BYZ103	Ερυθρός	Λεπτεγχάρακτο	Μέσα 12 <sup>ου</sup> αι. μ.Χ.
51	BYZ104	Ερυθρός	Αδρεγχάρακτο	γ' τέταρτο του 12 <sup>ου</sup> αι. μ.Χ.
52	BYZ105	Ερυθρός	Αδρεγχάρακτο	Τέλη 12 <sup>ου</sup> – Αρχές 13 <sup>ου</sup> αι. μ.Χ.
53	BYZ106	Ερυθρός	Αδρεγχάρακτο	Τέλη 12 <sup>ου</sup> – Αρχές 13 <sup>ου</sup> αι. μ.Χ.
54	BYZ107	Ερυθρός	Αδρεγχάρακτο	Τέλη 12 <sup>ου</sup> – Αρχές 13 <sup>ου</sup> αι. μ.Χ.
55	BYZ108	Ερυθρός	Αδρεγχάρακτο	α' μισό 13 <sup>ου</sup> αι. μ.Χ.
56	BYZ109	Ερυθρός	Αδρεγχάρακτο	α' μισό 13 <sup>ου</sup> αι. μ.Χ.
57	BYZ110	Ερυθρός	Αδρεγχάρακτο	α' μισό 13 <sup>ου</sup> αι. μ.Χ.
58	BYZ111	Ερυθρός	Επιπεδόγλυφο	α' μισό 13 <sup>ου</sup> αι. μ.Χ.
59	BYZ112	Ερυθρός	Επιπεδόγλυφο	α' μισό 13 <sup>ου</sup> αι. μ.Χ.
60	BYZ113	Ερυθρός	Αδρεγχάρακτο	Τέλη 12 <sup>ου</sup> – Αρχές 13 <sup>ου</sup> αι. μ.Χ.
61	BYZ114	Ερυθρός	Επιπεδόγλυφο	α' μισό 13 <sup>ου</sup> αι. μ.Χ.
62	BYZ115	Ερυθρός	Ιαροπληγές	β' τέταρτο του 12 <sup>ου</sup> αι. μ.Χ.
63	BYZ116	Ερυθρός	Ιαροπληγές	β' τέταρτο του 12 <sup>ου</sup> αι. μ.Χ.
64	BYZ117	Ερυθρός	Ιαροπληγές	β' τέταρτο του 12 <sup>ου</sup> αι. μ.Χ.
65	BYZ118	Ερυθρός	Ιαροπληγές	β' τέταρτο του 12 <sup>ου</sup> αι. μ.Χ.
66	BYZ119	Ερυθρός	Ύστερο εγχάρακτο	Τέλη 13 <sup>ου</sup> – Αρχές 14 <sup>ου</sup> αι. μ.Χ.
67	BYZ120	Ερυθρός	Ύστερο εγχάρακτο	Τέλη 13 <sup>ου</sup> – Αρχές 14 <sup>ου</sup> αι. μ.Χ.
68	BYZ121	Ερυθρός	Ύστερο εγχάρακτο	Τέλη 13 <sup>ου</sup> – Αρχές 14 <sup>ου</sup> αι. μ.Χ.
69	BYZ157	Ερυθρός	Λυχνάρι με εφύαλωση χωρίς διακόσμηση	12 <sup>95</sup> αι. μ.Χ.

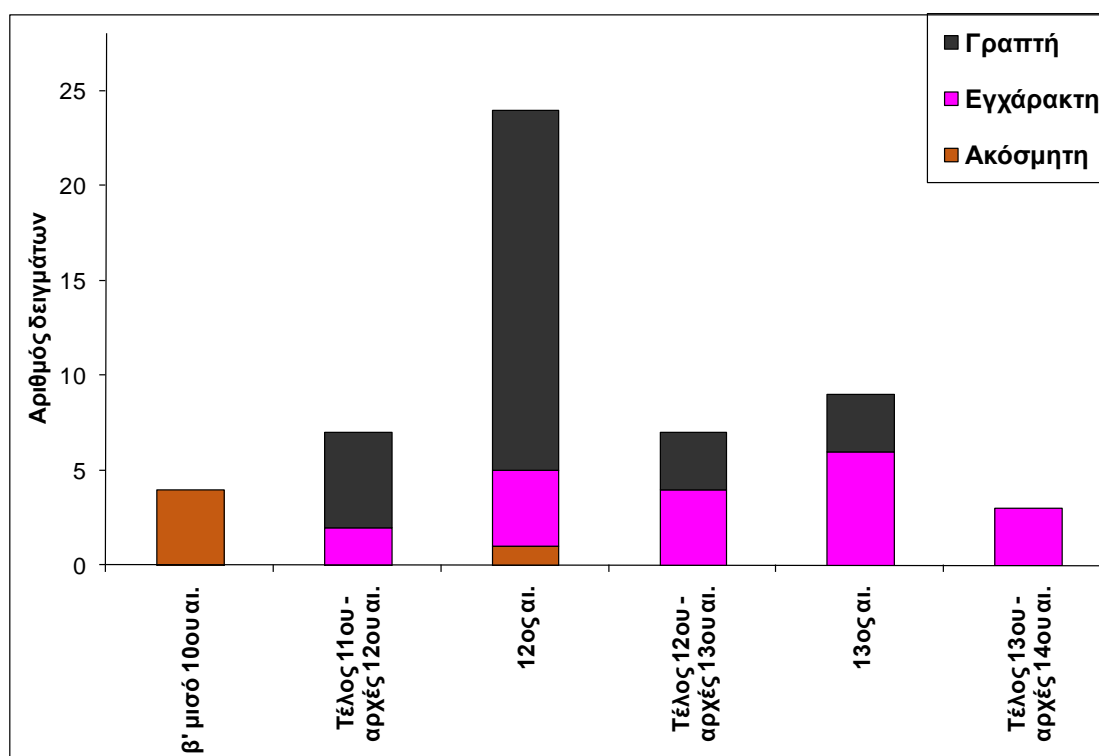
Η συλλογή αποτελείται κυρίως από ερυθρή κεραμική, σε ποσοστό 83%. Τα αντικείμενα λευκής κεραμικής χρονολογούνται από τον 10<sup>ο</sup> έως τον 12<sup>ο</sup> αι. μ.Χ., ενώ δεν εμφανίζονται καθόλου κατά τον 13<sup>ο</sup> αι. μ.Χ., περίοδος που όπως αναφέρθηκε θεωρείται ότι διακόπηκε η εισαγωγή τους από την Κωνσταντινούπολη. Τα δείγματα λευκού πηλού ανήκουν κατά κύριο λόγο στην τυπολογική ομάδα της Λευκής Εφυαλωμένης Κεραμικής II και χρονολογούνται στον 12<sup>ο</sup> αι. μ.Χ. (Διάγραμμα 6-1). Αντιθέτως, τα δείγματα ερυθρής κεραμικής παρουσιάζουν πολύ μεγαλύτερη ποικιλία τυπολογικών χαρακτηριστικών, με κυρίαρχους τύπους την Κεραμική με Γραπτό

Καστανό και Πράσινο Διάκοσμο, την Αδρεγγάρακτη Κεραμική και τη Γραπτή δι' Επιχρίσματος Κεραμική (Διάγραμμα 6-1). Η πλειοψηφία των δειγμάτων ερυθρής κεραμικής χρονολογείται στον 12<sup>ο</sup> αι. μ.Χ.



Διάγραμμα 6-1. Τυπολογική κατανομή εφυσιασμένων θραυσμάτων ερυθρής κεραμικής (πάνω) και λευκής κεραμικής (κάτω) της συλλογής από την Κόρινθο.

Στο Διάγραμμα 6-2 παρουσιάζεται η χρονολογική κατανομή των τριών βασικών κατηγοριών διακόσμησης για την ερυθρή κεραμική, όπως αυτές καθορίστηκαν από τον Morgan (1942): εγχάρακτη, γραπτή και ακόσμητη. Δείγματα με ανάγλυφη διακόσμηση δεν συμπεριλαμβάνονται στην υπό ανάλυση συλλογή. Προκύπτει ότι μέχρι και τα τέλη του 12<sup>ου</sup> αι. μ.Χ. κυριαρχούσε η γραπτή διακόσμηση. Αντιθέτως, από το τέλος του 12<sup>ου</sup> αι. και μέχρι τις αρχές του 14<sup>ου</sup> αι. μ.Χ. κυριάρχησαν οι τύποι εγχάρακτης διακόσμησης.



Διάγραμμα 6-2. Συσχετισμός τύπου διακόσμησης και χρονολόγησης για τα εφυαλωμένα δείγματα ερυθρής κεραμικής της συλλογής από την Κόρινθο.

#### 6.4 Μεθοδολογία ανάλυσης

Η μεθοδολογία ανάλυσης που ακολουθήθηκε για την παρούσα συλλογή διαφοροποιήθηκε σε μικρό βαθμό σε σχέση με την προτυποποιημένη μεθοδολογία των προηγούμενων κεφαλαίων, ώστε να καλυφθούν συγκεκριμένες ανάγκες που παρουσιάζει η ανάλυση των υαλωμάτων (στρωματογραφία υλικού, μικρή επιφάνεια επιμέρους υαλωμάτων). Πιο συγκεκριμένα αντικαταστάθηκε η χρήση της τεχνικής XRF με τη μη-καταστροφική φασματοσκοπία PIXE. Η μεθοδολογία εστίασε στον πλήρη

προσδιορισμό των πρώτων υλών, αλλά και της τεχνολογίας παραγωγής των υαλωμάτων.

#### 6.4.1 Μεθοδολογία ανάλυσης

Η μεθοδολογία ανάλυσης που ακολουθήθηκε για τα 69 εφυαλωμένα θραύσματα διαφοροποιήθηκε σε μικρό βαθμό σε σχέση με την προτυποποιημένη μεθοδολογία που περιγράφηκε στην Παράγραφο 2.5.1, εξαιτίας ορισμένων ιδιοτεροτήτων που παρουσιάζει το συγκεκριμένο υλικό. Ποιο συγκεκριμένα, έπρεπε να ληφθούν ικανοποιητικά υπόψη οι ακόλουθες παράμετροι:

- Το υάλωμα στο σύνολο των περιπτώσεων αποτελούσε ένα λεπτό στρώμα (πάχους 0,05-0,5 mm) πάνω από το κεραμικό σώμα, καθιστώντας την μη-καταστροφική ανάλυση σε οριζόντιο προσανατολισμό αδύνατη για τεχνικές με μεγάλο βάθος διείσδυσης (όπως για παράδειγμα είναι η φορητή XRF).
- Στις περισσότερες περιπτώσεις η επιφάνεια των θραυσμάτων περιελάμβανε υαλώματα διαφορετικών χρωμάτων. Σε πολλές περιπτώσεις η επιφάνεια που κάλυπτε το κάθε υάλωμα ήταν ιδιαίτερα μικρή, καθιστώντας απαραίτητη την αξιοποίηση τεχνικών που επιτρέπουν την ταυτόχρονη μικροσκοπική παρατήρηση και την εστίαση σε περιοχές μικρότερες από 0,5 mm<sup>2</sup>.

Δεδομένης και της πάγιας ανάγκης για κατά το δυνατόν περιορισμό της φθοράς των δειγμάτων κατά τη διάρκεια της αναλυτικής διαδικασίας, αποφασίστηκε η μεταβολή της μεθοδολογίας και η εφαρμογή των ακόλουθων τεχνικών (Πίνακας 6-2):

1. Οπτική μικροσκοπία: Όλα τα δείγματα μελετήθηκαν με φορητό μικροσκόπιο LED (βλ. Παράγραφο 2.5.2). Η μικροσκοπική παρατήρηση βοήθησε στην αρχική καταγραφή της κατάστασης συντήρησης των υαλωμάτων. Καταγράφηκαν και φωτογραφήθηκαν οι περιοχές που παρουσιάζουν πιο έντονη φθορά, καθώς και οι περιοχές στις οποίες τα υαλώματα έχουν πολύ λεπτό πάχος με αποτέλεσμα να είναι ακατάλληλες για μη-καταστροφικές αναλύσεις.
2. Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM/EDS): Για τον ορθό προσδιορισμό της χημικής σύστασης των υαλωμάτων μέσω SEM/EDS ήταν απαραίτητη η προετοιμασία καθαρών τομών, ώστε να αποφευχθεί η παράλληλη ανάλυση του κεραμικού σώματος ή ενδεχόμενων επιχρισμάτων. Με δεδομένη την ύπαρξη υαλωμάτων διαφορετικών χρωμάτων στα περισσότερα από τα θραύσματα και της ανάγκης για κατά το δυνατόν



περιορισμό της φθοράς των δειγμάτων, επιλέχθηκαν περιοχές λήψης μικροδειγμάτων από 50 δείγματα. Από τις τομές αυτές επιτεύχθηκε η ανάλυση συνολικά 68 διαφορετικών υαλωμάτων. Έμφαση δόθηκε στην ανάλυση υαλωμάτων κάθε διαφορετικού χρώματος, που επιπλέον καλύπτουν κάθε διαφορετική τυπολογία, ομάδα πηλού και χρονολογική περίοδο των δειγμάτων.

Τα μικροδείγματα εγκιβωτίστηκαν σε ρητίνη και λειάνθηκαν, βάσει των παραμέτρων που περιγράφηκαν στην Παράγραφο 2.5.3.4. Σε κάθε υάλωμα πραγματοποιήθηκαν 2 με 5 αναλύσεις σε διαφορετικές περιοχές, βάσει των συνθηκών που περιγράφηκαν στην Παράγραφο 2.5.3.3. Ο αριθμός των αναλύσεων κάθε υαλώματος εξαρτήθηκε από την παρατηρούμενη ετερογένεια της χημικής σύστασης και από το μέγεθος της περιοχής που κάλυπτε κάθε υάλωμα. Η μέση τιμή και η τυπική απόκλιση των αναλύσεων για κάθε θραύσμα παρουσιάζεται στον Πίνακα 6-3, ενώ τα πλήρη δεδομένα των αναλύσεων παρουσιάζονται για λόγους πληρότητας στον Πίνακα 1 του Παραρτήματος Ε.

3. PIXE: Η χρήση XRF για τον προσδιορισμό των ιχνοστοιχείων των υαλωμάτων δεν ήταν δυνατή, λόγω της σχετικά μεγάλης διαμέτρου της ακτίνας του φορητού φασματομέτρου Bruker Tracer III-SD (βλ. Παράγραφο 2.5.4.4). Για τον λόγο αυτό, η ανάλυση των ιχνοστοιχείων πραγματοποιήθηκε με εφαρμογή της τεχνικής PIXE βάσει των παραμέτρων λειτουργίας που περιγράφηκαν στην Παράγραφο 2.5.5. Η ανάλυση PIXE πραγματοποιήθηκε σε συνολικά 20 διαφορετικά υαλώματα, χωρίς προγενέστερη προετοιμασία των δειγμάτων, καθώς κρίθηκε ότι το βάθος διείσδυσης της ακτίνας είναι πολύ περιορισμένο για να επηρεαστεί από το κεραμικό σώμα. Η τεχνική οδήγησε στον ποιοτικό προσδιορισμό τόσο των κύριων στοιχείων όσο και των ιχνοστοιχείων (Πίνακας 6-4).
4. Φασματοσκοπία Raman: Η φασματοσκοπία Raman εφαρμόστηκε σε 38 υαλώματα, τα οποία δεν είχαν προηγουμένως υποστεί προετοιμασία. Και σε αυτή την περίπτωση, κρίθηκε ότι το πάχος των υαλωμάτων επαρκεί ώστε η ακτίνα λέιζερ να μην διεισδύσει έως το κεραμικό σώμα. Ιδιαίτερη προσοχή δόθηκε στην επιλογή περιοχών με περιορισμένη διάβρωση, βάσει και των παρατηρήσεων της οπτικής μικροσκοπίας. Η φασματοσκοπία Raman χρησιμοποιήθηκε κυρίως για: (1) τη διερεύνηση τυχών αλλαγών στη δομή

των υαλωμάτων εξαιτίας μικρών διαφοροποιήσεων στη σύσταση ή στην τεχνολογία παραγωγής, και (2) τον προσδιορισμό της θερμοκρασίας ψησίματος, μέσω του υπολογισμού του Δείκτη Πολυμερισμού, που θα συζητηθεί αναλυτικά στην Παράγραφο 6.6.3. Αναλυτικές πληροφορίες για τις ρυθμίσεις των φασματοσκοπικών αναλύσεων δόθηκαν στην Παράγραφο 2.5.6.3.

**Πίνακας 6-2. Βασικά χαρακτηριστικά των τεχνικών που χρησιμοποιήθηκαν για την ανάλυση των υαλωμάτων της συλλογής.**

Τεχνική	#αντικειμένων που αναλύθηκαν	#υαλωμάτων που αναλύθηκαν	Προετοιμασία δείγματος	Στοιχεία που αναλύθηκαν
LED	69	-	Χωρίς προετοιμασία & σε λειασμένη καθαρή τομή	-
SEM/EDS	50	68	Λειασμένη καθαρή τομή	Κύρια οξείδια
PIXE	17	20	Χωρίς προετοιμασία	Κύρια οξείδια / ιχνοστοιχεία
Raman	25	38	Χωρίς προετοιμασία	Πυριτικό πλέγμα

#### 6.4.2 Κύρια ερευνητικά ερωτήματα

Η ανάλυση των υαλωμάτων εστίασε στα ακόλουθα κύρια ερωτήματα:

1. Προσδιορισμό της χημικής σύστασης των κύριων οξειδίων των υαλωμάτων.
2. Αναγνώριση των ιχνοστοιχείων, ώστε να προσδιοριστούν οι εκάστοτε χρωματιστές.
3. Μελέτη σημαντικών παραμέτρων της τεχνολογίας παραγωγής, με σκοπό τον προσδιορισμό της χρησιμοποιούμενης τεχνολογικής διαδικασίας και της διερεύνησης των πιθανών παραλλαγών της.
4. Διερεύνηση τυχών μεταβολών στην τεχνολογία παραγωγής και τη σύσταση των υαλωμάτων σε σχέση με τη χρονολογία, την προέλευση ή την τυπολογία των αντικείμενων.

#### 6.4.3 Μελέτη κεραμικού σώματος

Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφερθεί ότι, παράλληλα με τα υαλώματα, εξετάστηκε αναλυτικά και το κεραμικό σώμα όλων των δειγμάτων της συλλογής με σκοπό: (1) τη διάκριση σε ομάδες πηλού βάσει των μικροσκοπικών, χημικών και

ορυκτολογικών τους χαρακτηριστικών, (2) τον προσδιορισμό της πιθανής προέλευσης κάθε ομάδας, και (3) τη μελέτη των διαφοροποιήσεων στην επιλογή των πρώτων υλών από τον 10<sup>ο</sup> έως τον 14<sup>ο</sup> αι. μ.Χ. Η μελέτη του κεραμικού σώματος υπερβαίνει το κύριο ερευνητικό αντικείμενο της παρούσας ΔΔ. Παρ' όλα αυτά, δεδομένου ότι οι παράμετροι τεχνολογίας και προέλευσης των κεραμικών σωμάτων παρέχουν σημαντικές πληροφορίες για τα δείγματα, τα κυριότερα στοιχεία της μελέτης παρουσιάζονται στον Πίνακα 2 του Παραρτήματος Ε, ενώ αναλυτικότερες πληροφορίες είναι δημοσιευμένες (Palamara et al. 2016b). Συνοπτικά, να αναφερθεί ότι για τον ερυθρό πηλό διαχωρίστηκαν τρεις κύριες και μία μικρότερη ομάδα πηλού (Ομάδες Α, Β, Γ, Δ), εκ των οποίων οι Ομάδες Β και Δ θεωρούνται τοπικής προέλευσης, η Ομάδα Α θεωρείται εισαγωγή από τη Χαλκίδα, ενώ η Ομάδα Γ είναι πάλι εισηγμένη με άγνωστη προέλευση. Για τον λευκό πηλό, βρέθηκαν δύο δείγματα υαλώδους πηλού (stonepaste), ενώ όλα τα υπόλοιπα δείγματα αποτελούν μια ενιαία ομάδα με πιθανή προέλευση την Κωνσταντινούπολη.

## 6.5 Χημική σύσταση υαλωμάτων

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, η ανάλυση των υαλωμάτων εστίασε τελικά σε 68 διακριτά υαλώματα από 50 δείγματα, τα οποία καλύπτουν κάθε τυπολογική και διακοσμητική κατηγορία, ομάδα πηλού, χρονολογία και απόχρωση υαλώματος. Η μέση τιμή και η τυπική απόκλιση της συγκέντρωσης των κύριων οξειδίων για κάθε υάλωμα, όπως προσδιορίστηκε μέσω SEM/EDS, παρουσιάζεται στον Πίνακα 6-3, ενώ για λόγους πληρότητας τα αναλυτικά δεδομένα παρουσιάζονται στον Πίνακα 1 του Παραρτήματος Ε.

**Πίνακας 6-3. Μέση τιμή και τυπική απόκλιση της συγκέντρωσης των κύριων οξειδίων των υαλωμάτων της συλλογής εφυσωμένης κεραμικής από την Κόρινθο, προσδιορισμένη μέσω SEM/EDS (συγκέντρωση % κ.β., κανονικοποιημένη στο 100%, 'n.d.': υπό το όριο ανίχνευσης).**

Δείγμα	Χρώμα	#	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	FeO	CuO	PbO	
BYZ51	Σκούρο καφέ	3	μ	0,33	1,20	8,14	35,68	0,76	0,90	0,40	nd	2,94	nd	49,66
			s	0,03	0,09	0,37	1,22	0,02	0,13	0,16	-	0,62	-	0,66
BYZ52	Σκούρο καφέ	3	μ	0,42	1,25	8,05	36,74	0,79	4,61	0,39	nd	2,57	nd	45,17
			s	0,02	0,08	0,36	0,61	0,17	0,60	0,05	-	0,49	-	0,42
BYZ56	Κίτρινο	4	μ	nd	0,20	9,29	28,98	0,11	0,24	nd	nd	0,29	nd	60,91
			s	-	0,14	0,13	0,87	0,07	0,05	-	-	0,09	-	0,58

BYZ56	Ανοιχτό πράσινο	3	μ	0,27	0,40	9,12	27,82	1,46	0,83	0,54	nd	0,87	0,33	58,35
			s	0,03	0,12	0,41	0,48	0,12	0,13	0,11	-	0,10	0,28	0,75
BYZ59	Πράσινο	3	μ	nd	0,45	10,33	30,13	nd	0,31	nd	nd	nd	nd	58,79
			s	-	0,09	0,20	0,42	-	0,09	-	-	-	-	0,18
BYZ62	Πορτοκαλί	5	μ	nd	0,41	11,34	33,52	0,14	nd	0,26	nd	0,58	nd	53,79
			s	-	0,11	1,26	0,67	0,10	-	0,12	-	0,12	-	1,98
BYZ66	Μπλε	3	μ	21,87	4,57	2,22	63,51	1,57	5,93	nd	nd	0,34	nd	nd
			s	1,92	0,22	0,16	0,40	0,24	1,07	-	-	0,06	-	-
BYZ67	Κίτρινο	4	μ	0,31	0,34	11,10	32,27	nd	0,17	0,36	nd	0,23	nd	55,23
			s	0,15	0,11	0,50	1,10	-	0,11	0,18	-	0,09	-	1,62
BYZ67	Καφέ- Κόκκινο	3	μ	1,93	0,45	11,60	29,32	0,68	1,04	0,42	nd	2,06	nd	52,49
			s	1,21	0,22	0,29	0,95	0,17	0,16	0,08	-	0,12	-	1,75
BYZ69	Κίτρινο	3	μ	nd	0,29	10,10	32,54	0,18	0,42	nd	nd	0,21	nd	56,25
			s	-	0,13	0,56	0,44	0,09	0,14	-	-	0,06	-	0,37
BYZ70	Πράσινο	3	μ	nd	0,39	10,18	30,05	0,34	0,35	0,39	nd	0,45	0,54	57,29
			s	-	0,22	0,09	1,05	0,06	0,09	0,12	-	0,28	0,23	1,47
BYZ70	Σκούρο καφέ	3	μ	nd	0,33	9,14	29,58	0,25	0,18	0,25	nd	0,49	nd	59,79
			s	-	0,08	0,22	0,39	0,04	0,14	0,11	-	0,15	-	0,45
BYZ71	Ανοιχτό πράσινο	3	μ	nd	0,25	5,24	40,15	0,27	0,41	0,21	nd	0,37	0,24	52,84
			s	-	0,05	0,69	0,31	0,04	0,07	0,09	-	0,21	0,01	0,64
BYZ72	Ανοιχτό κίτρινο	4	μ	nd	0,29	4,08	35,85	0,14	0,24	nd	nd	0,20	nd	59,20
			s	-	0,15	0,55	0,57	0,07	0,06	-	-	0,09	-	0,36
BYZ72	Σκούρο καφέ	4	μ	nd	0,44	3,97	35,06	0,13	0,70	nd	0,89	0,21	nd	58,61
			s	-	0,02	0,52	0,71	0,05	0,09	-	0,13	0,04	-	1,06
BYZ73	Ανοιχτό κίτρινο	3	μ	0,15	0,25	1,40	37,35	nd	0,29	nd	nd	nd	nd	60,57
			s	0,10	0,08	0,51	1,46	-	0,12	-	-	-	-	1,36
BYZ74	Σκούρο καφέ	3	μ	0,18	0,35	1,54	27,98	0,28	1,84	nd	nd	0,24	nd	67,60
			s	0,12	0,07	0,07	0,92	0,10	0,15	-	-	0,05	-	1,06
BYZ74	Ανοιχτό κίτρινο	4	μ	0,32	0,69	3,28	28,52	0,63	2,69	nd	nd	0,58	nd	63,31
			s	0,05	0,08	0,26	0,34	0,08	0,17	-	-	0,04	-	0,31
BYZ76	Ανοιχτό κίτρινο	3	μ	0,37	0,39	3,32	37,83	1,00	1,15	nd	nd	0,46	nd	55,47
			s	0,12	0,10	0,71	0,93	0,17	0,75	-	-	0,13	-	0,91
BYZ76	Πράσινο	2	μ	nd	0,44	1,61	37,97	0,35	1,05	nd	nd	0,39	2,09	56,14
			s	-	0,02	0,19	1,35	0,06	0,30	-	-	0,06	1,15	0,18

BYZ76	Σκούρο καφέ	3	μ	nd	0,57	2,40	38,74	0,55	0,78	nd	2,31	0,52	nd	54,12
			s	-	0,03	0,43	2,43	0,23	0,10	-	0,38	0,07	-	2,78
BYZ78	Καφέ	3	μ	0,51	0,68	6,87	44,90	0,54	1,58	nd	1,60	2,31	nd	41,01
			s	0,19	0,33	0,24	1,66	0,13	0,45	-	0,65	0,37	-	0,48
BYZ79	Πράσινο	2	μ	0,28	0,18	5,21	32,86	1,16	1,02	0,26	nd	0,46	3,07	55,52
			s	0,18	0,06	3,98	0,36	0,82	0,11	0,00	-	0,55	0,74	5,59
BYZ81	Κίτρινο	3	μ	0,93	1,27	6,84	29,60	0,68	0,34	nd	nd	0,48	nd	59,86
			s	0,15	0,14	0,47	1,04	0,14	0,12	-	-	0,06	-	1,76
BYZ81	Πράσινο	3	μ	0,74	1,08	6,55	27,84	1,58	1,42	0,14	nd	1,17	0,47	59,01
			s	0,10	0,10	0,21	2,19	0,13	1,03	0,04	-	0,29	0,25	3,64
BYZ83	Κίτρινο	4	μ	0,36	0,97	5,16	33,44	0,68	1,16	0,16	nd	0,65	nd	57,43
			s	0,14	0,07	0,14	0,30	0,11	0,08	0,09	-	0,07	-	0,30
BYZ83	Πράσινο	3	μ	0,38	1,19	6,38	34,45	0,72	1,42	0,22	nd	0,71	1,92	52,60
			s	0,01	0,20	0,19	2,43	0,19	0,16	0,09	-	0,12	0,34	1,85
BYZ85	Καφέ	3	μ	0,44	1,22	4,79	30,67	0,51	2,47	nd	nd	2,00	nd	57,91
			s	0,08	0,29	0,51	0,35	0,05	0,29	-	-	0,12	-	0,90
BYZ86	Καφέ	4	μ	0,20	0,37	2,91	30,09	0,38	0,76	nd	nd	0,42	nd	64,88
			s	0,12	0,19	0,50	1,07	0,09	0,09	-	-	0,06	-	0,84
BYZ86	Σκούρο καφέ	3	μ	0,17	0,29	1,60	35,96	0,24	0,87	nd	nd	1,30	nd	59,57
			s	0,16	0,06	0,31	1,43	0,02	0,12	-	-	0,03	-	1,44
BYZ87	Κίτρινο	4	μ	0,24	0,41	3,43	29,32	0,47	0,66	0,14	nd	0,44	nd	64,89
			s	0,09	0,07	0,53	1,33	0,16	0,19	0,02	-	0,08	-	1,92
BYZ87	Καφέ	4	μ	0,14	0,43	2,49	30,02	0,29	1,29	nd	nd	0,56	nd	64,78
			s	0,08	0,05	0,18	0,50	0,04	0,05	-	-	0,16	-	0,76
BYZ89	Καφέ	3	μ	0,35	0,61	4,13	31,17	1,01	1,44	0,15	nd	2,43	nd	58,71
			s	0,02	0,06	0,05	1,03	0,17	0,51	0,07	-	0,37	-	2,08
BYZ90	Πράσινο	3	μ	0,24	0,87	4,48	33,28	0,34	1,38	nd	nd	0,93	0,96	57,51
			s	0,15	0,06	0,31	0,13	0,04	0,11	-	-	0,23	0,31	0,27
BYZ90	Καφέ	3	μ	0,32	1,03	4,87	34,26	0,50	1,59	0,14	nd	1,03	1,00	55,28
			s	0,04	0,11	0,44	1,34	0,08	0,15	0,03	-	0,23	0,37	0,91
BYZ93	Κίτρινο	3	μ	0,65	0,85	5,93	34,55	1,50	1,02	0,30	nd	0,92	nd	54,27
			s	0,13	0,10	0,12	1,01	0,20	0,22	0,20	-	0,30	-	0,52
BYZ93	Πράσινο	3	μ	0,66	0,78	5,05	29,93	0,94	0,66	0,39	nd	1,26	4,45	55,88
			s	0,27	0,10	0,31	0,85	0,15	0,07	0,16	-	0,43	0,42	1,23
BYZ93	Καφέ	3	μ	0,64	1,26	5,75	31,54	1,08	2,02	0,50	nd	2,66	nd	54,55
			s	0,03	0,14	0,55	0,75	0,11	0,17	0,30	-	0,35	-	0,90
BYZ94	Κίτρινο	2	μ	0,16	0,57	2,39	40,44	0,70	0,38	nd	nd	0,52	nd	54,86
			s	0,13	0,10	0,13	0,19	0,01	0,00	-	-	0,46	-	0,39
BYZ94	Καφέ	4	μ	0,14	0,56	3,58	40,13	0,89	0,43	0,17	nd	0,68	nd	53,44
			s	0,07	0,22	0,82	1,34	0,19	0,10	0,09	-	0,42	-	2,06
BYZ96	Κίτρινο	3	μ	0,34	0,28	1,96	31,40	0,72	1,88	0,19	nd	2,97	nd	60,25
			s	0,16	0,21	0,36	0,93	0,03	0,42	0,17	-	1,57	-	0,44

BYZ96	Καφέ	3	μ	0,31	0,76	3,15	36,25	0,36	0,65	nd	nd	0,36	nd	58,15
			s	0,15	0,08	0,26	0,35	0,07	0,12	-	-	0,12	-	0,17
BYZ97	Σκούρο καφέ	3	μ	0,24	0,49	2,32	36,14	0,10	1,41	nd	1,41	2,11	nd	55,77
			s	0,08	0,10	0,39	0,37	0,07	0,17	-	0,35	0,64	-	1,04
BYZ98	Μπλε	3	μ	20,71	2,38	3,74	71,51	0,79	0,87	nd	nd	nd	nd	nd
			s	1,91	0,32	0,17	2,14	0,28	0,70	-	-	-	-	-
BYZ99	Κίτρινο	3	μ	0,38	0,84	4,43	33,02	0,58	1,52	nd	nd	0,33	nd	58,90
			s	0,01	0,10	0,59	1,54	0,12	0,42	-	-	0,22	-	1,48
BYZ101	Κίτρινο	3	μ	0,60	0,41	3,33	36,70	0,31	0,44	nd	nd	nd	nd	58,23
			s	0,06	0,22	0,45	0,73	0,18	0,10	-	-	-	-	1,42
BYZ102	Κίτρινο	3	μ	0,23	0,41	6,23	38,40	0,63	0,47	0,13	nd	0,38	nd	53,11
			s	0,02	0,05	0,34	0,98	0,09	0,07	0,08	-	0,03	-	0,85
BYZ103	Κίτρινο	5	μ	0,80	0,41	4,03	35,04	0,37	1,67	nd	nd	0,44	nd	57,23
			s	0,55	0,21	0,58	1,67	0,39	0,45	-	-	0,56	-	3,08
BYZ104	Κίτρινο	3	μ	0,36	0,54	4,02	36,44	0,48	1,89	nd	nd	0,53	nd	55,74
			s	0,14	0,11	0,19	1,41	0,06	0,49	-	-	0,12	-	1,70
BYZ104	Καφέ	3	μ	0,62	1,08	6,01	34,10	0,71	1,73	0,17	nd	1,14	nd	54,44
			s	0,12	0,14	0,35	0,68	0,07	0,70	0,09	-	0,26	-	0,23
BYZ106	Καφέ	3	μ	0,83	1,05	4,85	33,63	0,61	1,54	0,28	nd	1,49	nd	55,71
			s	0,13	0,15	0,28	0,37	0,25	0,07	0,21	-	0,29	-	0,70
BYZ107	Κίτρινο	3	μ	0,38	0,43	7,61	39,33	0,63	1,34	nd	nd	0,46	nd	49,82
			s	0,13	0,05	0,21	0,38	0,02	0,12	-	-	0,04	-	0,27
BYZ108	Κίτρινο	3	μ	0,41	0,30	6,39	38,15	0,50	1,17	0,27	nd	0,84	nd	51,97
			s	0,07	0,07	0,25	2,84	0,08	0,09	0,03	-	0,07	-	2,60
BYZ108	Καφέ	3	μ	0,60	0,92	7,13	33,90	0,49	1,49	0,20	nd	0,87	nd	54,39
			s	0,05	0,13	0,37	0,48	0,06	0,03	0,04	-	0,35	-	0,50
BYZ109	Κίτρινο	3	μ	0,40	0,50	7,05	35,50	0,51	1,04	0,21	nd	0,56	nd	54,24
			s	0,14	0,23	0,57	0,13	0,09	0,04	0,12	-	0,15	-	0,37
BYZ110	Κίτρινο	3	μ	0,55	0,47	8,18	33,86	0,44	1,17	0,28	nd	0,54	nd	54,52
			s	0,06	0,08	0,25	0,45	0,08	0,04	0,11	-	0,02	-	0,25
BYZ112	Κίτρινο	4	μ	0,41	0,84	7,55	34,40	0,55	1,77	nd	nd	1,06	nd	53,44
			s	0,11	0,16	0,91	0,44	0,11	0,95	-	-	0,38	-	0,82
BYZ112	Καφέ	4	μ	0,39	1,10	8,07	34,20	0,54	1,43	nd	nd	0,71	nd	53,57
			s	0,14	0,26	0,30	0,86	0,12	0,14	-	-	0,29	-	1,05
BYZ114	Κίτρινο	3	μ	0,77	0,71	7,70	32,88	0,64	1,94	nd	nd	0,58	nd	54,77
			s	0,05	0,12	0,14	0,67	0,07	0,12	-	-	0,17	-	0,89
BYZ115	Ανοιχτό κίτρινο	3	μ	0,48	0,63	5,88	40,68	1,66	1,34	0,39	nd	0,58	nd	48,37
			s	0,10	0,23	0,38	1,31	0,18	0,12	0,34	-	0,13	-	1,05
BYZ115	Καφέ- Κόκκινο	4	μ	0,45	1,84	4,20	43,42	1,73	1,01	0,15	nd	1,45	nd	45,77
			s	0,05	0,28	0,60	1,66	0,26	0,17	0,02	-	0,39	-	2,57
BYZ116	Ανοιχτό	3	μ	0,59	0,98	3,36	41,58	1,65	3,12	nd	nd	0,61	nd	48,10

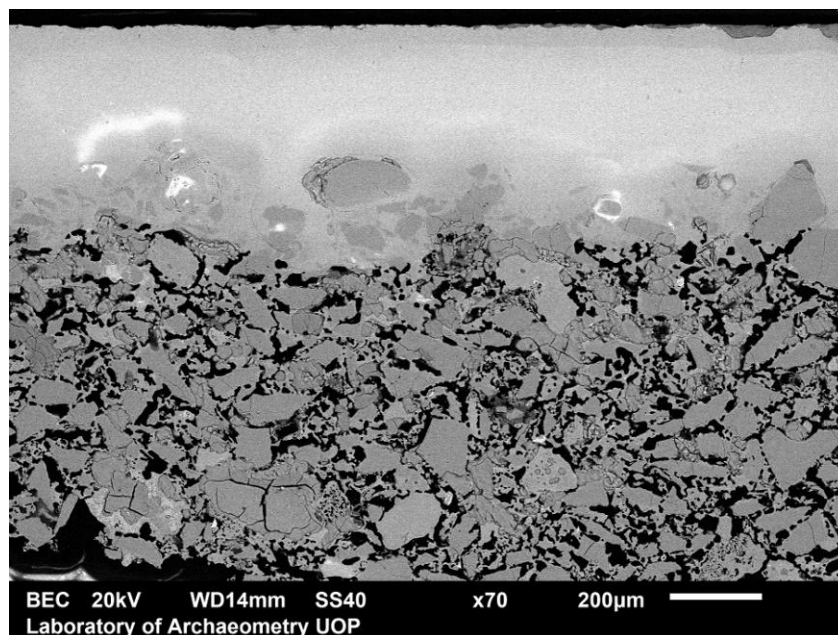
				κίτρινο	s	0,24	0,61	1,70	0,19	0,42	0,97	-	-	0,15	-	2,40
BYZ117	Ανοιχτό κίτρινο	3	μ	0,35	0,58	4,78	34,74	1,45	1,89	0,29	nd	0,68	nd	55,24		
					s	0,12	0,29	0,55	1,31	0,35	0,36	0,04	-	0,20	-	1,99
BYZ117	Καφέ-Κόκκινο	2	μ	0,36	2,64	5,56	34,70	1,50	1,76	0,41	nd	3,14	nd	49,94		
					s	0,09	0,24	0,54	1,35	0,30	0,49	0,58	-	1,58	-	1,39
BYZ120	Ανοιχτό πράσινο	5	μ	0,46	0,52	7,81	28,87	0,77	0,33	nd	nd	0,16	nd	61,08		
					s	0,09	0,06	0,71	3,38	0,11	0,09	-	-	0,07	-	2,85
BYZ121	Κίτρινο	3	μ	0,80	0,61	7,64	44,53	0,52	0,66	nd	nd	0,36	nd	44,89		
					s	0,26	0,17	0,65	0,61	0,06	0,13	-	-	0,20	-	1,11
BYZ121	Καφέ	3	μ	0,78	1,64	8,10	44,48	1,27	2,22	nd	nd	1,14	nd	40,37		
					s	0,17	1,53	0,42	2,07	0,59	1,09	-	-	0,23	-	1,20
BYZ157	Πράσινο	4	μ	0,79	0,56	3,59	38,36	1,23	1,16	nd	nd	0,33	0,59	53,41		
					s	0,12	0,04	1,06	1,05	0,31	0,26	-	-	0,16	0,12	2,45

Από τη χημική σύσταση των υαλωμάτων προκύπτει ότι η μεγάλη πλειοψηφία ανήκει στην κατηγορία των υαλωμάτων μολύβδου, καθώς χαρακτηρίζονται από υψηλή συγκέντρωση σε οξείδιο του μολύβδου (>40% κ.β.). Έχει σημασία να τονιστεί ότι η αναλογία της συγκέντρωσης PbO:SiO<sub>2</sub> παρουσιάζει σημαντική διακύμανση, μεταξύ 0,9 και 2,4. Η συνολική συγκέντρωση σε αλκάλια και αλκαλικές γαίες είναι ιδιαίτερα χαμηλή (<8% κ.β.). Η συγκέντρωση σε οξείδιο του αργιλίου κυμαίνεται σημαντικά, από 1 έως και 12% κ.β., γεγονός που οφείλεται σε παραμέτρους της τεχνολογίας παραγωγής, όπως θα συζητηθεί αναλυτικά στην Παράγραφο 6.7. Τέλος, τα υψηλότερα ποσοστά σιδήρου, χαλκού και μαγγανίου που παρατηρούνται σε ορισμένα υαλώματα, οφείλονται στη χρήση των στοιχείων αυτών ως χρωματιστών, όπως θα συζητηθεί αναλυτικά στην Παράγραφο 6.6.

Τα μοναδικά δύο υαλώματα με διακριτά διαφορετική σύσταση αντιστοιχούν στα δείγματα BYZ66 και BYZ98, τα οποία παρουσιάζουν χαρακτηριστική συγκέντρωση αλκαλικού υαλώματος. Πιο συγκεκριμένα, τα υαλώματα παρουσιάζουν υψηλή συγκέντρωση σε οξείδιο του πυριτίου (63,5 και 71,5% κ.β. αντίστοιχα) και υψηλή συνολική συγκέντρωση σε αλκάλια (~22% κ.β.). Η συγκέντρωση σε οξείδιο του ασβεστίου διαφοροποιείται σημαντικά μεταξύ των δύο δειγμάτων (6 και 0,9% κ.β. αντίστοιχα).

Έχει ενδιαφέρον ότι τα δύο αλκαλικά υαλώματα αποτελούν τα μοναδικά μπλε υαλώματα της συλλογής. Πρέπει επίσης να επισημανθεί ότι το κεραμικό σώμα των δύο

αντικειμένων ανήκει σε διακριτή κατηγορία. Τα δύο δείγματα αρχικά χαρακτηρίστηκαν ως χονδρόκοκκη λευκή κεραμική, όμως η μικροσκοπική και χημική εξέταση μέσω SEM υπέδειξε ότι πρόκειται στην πραγματικότητα για υαλώδη πηλό (stonepaste) (Εικόνα 6-1). Με τον όρο αυτό χαρακτηρίζεται ένας τύπος πυριτικού κεραμικού σώματος, αποτελούμενος από χαλαζία, κονιορτοποιημένο γυαλί και λευκό λεπτόκοκκο πηλό, ο οποίος χρησιμοποιούνταν για την παραγωγή όλων των πολυτελών τύπων ισλαμικής κεραμικής (Mason and Tite 1994, 77). Συνεπώς, τα δύο αυτά δείγματα αποτελούν μια διακριτή τεχνολογική κατηγορία και πρόκειται για αντικείμενα με προέλευση από την Ανατολή, ενδεχομένως τη Συρία.



Εικόνα 6-1. Αντιπροσωπευτική εικόνα SEM από δείγμα με μπλε υάλωμα. Οι κόκκοι χαλαζία συνδέονται μεταξύ τους με λιωμένο γυαλί, υποδεικνύοντας ότι πρόκειται για υαλώδη πηλό. Το υάλωμα ανήκει στον τύπο των αλκαλικών υαλωμάτων.

## 6.6 Χρωματιστές

Ο χρωματιστής που χρησιμοποιήθηκε για τη δημιουργία κάθε χρώματος υαλώματος προσδιορίστηκε από την ποιοτική ανίχνευση των ιχνοστοιχείων μέσω της τεχνικής PIXE (Πίνακας 6-4). Παράλληλα, σε ορισμένες περιπτώσεις το ακριβές ορυκτό που χρησιμοποιήθηκε προσδιορίστηκε με την ανάλυση διακριτών εγκλεισμάτων βάσει φασματοσκοπίας Raman. Τα δύο μπλε αλκαλικά υαλώματα παρήχθησαν με την εισαγωγή οξειδίων του χαλκού σε πολύ μικρές ποσότητες (επίπεδα



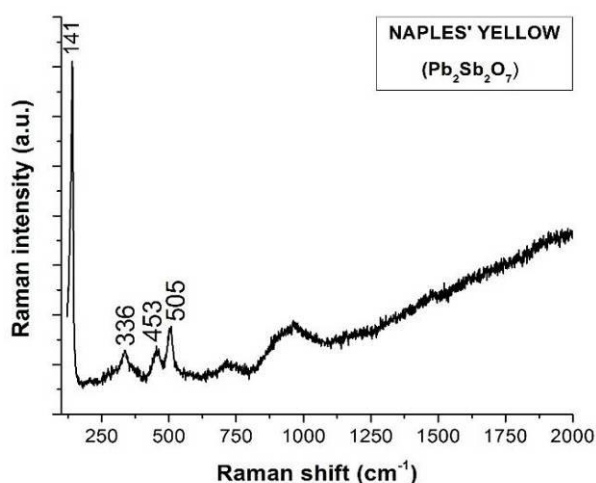
ιχνοστοιχείου). Οι διάφορες πράσινες αποχρώσεις των μολύβδινων υαλωμάτων παρήχθησαν με την εισαγωγή οξειδίου του χαλκού σε κυμαινόμενες συγκεντρώσεις (0,5-5,5% κ.β.). Η χρήση χαλκού για την παρασκευή πράσινων υαλωμάτων έχει αποδειχθεί και για υαλώματα μολύβδου αντίστοιχης περιόδου από τον Άνω Εγκλιανό (Karydas 2013, 724). Οι πορτοκαλί και οι συνήθεις καφέ αποχρώσεις οφείλονται στην εισαγωγή οξειδίων του σιδήρου. Αντιθέτως, σε λίγες περιπτώσεις Κεραμικής με Γραπτό Καστανό και Πράσινο Διάκοσμο, η παρασκευή ενός ιδιαίτερα σκούρου καφέ χρώματος επιτεύχθηκε με την προσθήκη μαγγανίου.

**Πίνακας 6-4. Ποιοτική χημική σύσταση αντιπροσωπευτικών υαλωμάτων, προσδιορισμένη μέσω PIXE.**

Δείγμα	Χρώμα	Στοιχεία που ανιχνεύτηκαν (κύρια και ιχνοστοιχεία)	Χρωματιστές
BYZ52	Σκούρο καφέ	Pb, Si, K, Ca, Fe, Cl, Ti, Mn, Cr, Ni, Cu, V	Fe
BYZ66	Μπλε	Si, K, Ca, Fe, S, Cl, Ti, Mn, Cr, Cu	Cu
BYZ69	Κίτρινο	Pb, Si, K, Ca, Fe, Cl, Ti, Mn, Cr, Ni, Cu, V	Fe
BYZ70	Πράσινο	Pb, Si, K, Ca, Fe, Cl, Ti, Mn, Cr, Ni, Cu, V	Cu
BYZ72	Σκούρο καφέ	Pb, Si, K, Ca, Fe, Cl, Ti, Mn, Cr, Ni, Cu	Mn
BYZ81	Κίτρινο	Pb, Si, K, Ca, Fe, Cl, Ti, Mn, Cr, Ni, Cu, V	Fe
BYZ83	Κίτρινο	Pb, Si, K, Ca, Fe, Cl, Ti, Mn, Cr, Ni, Cu, V	Fe
BYZ83	Πράσινο	Pb, Si, K, Ca, Fe, Cl, Ti, Mn, Cr, Ni, Cu, V	Cu
BYZ87	Κίτρινο	Pb, Si, K, Ca, Fe, Cl, Ti, Mn, Cr, Ni, Cu, V	Fe
BYZ89	Καφέ	Pb, Si, K, Ca, Fe, Cl, Ti, Mn, Cr, Ni, Cu, V	Fe (Mn)
BYZ94	Κίτρινο	Pb, Si, K, Ca, Fe, Cl, Ti, Mn, Cr, Ni, Cu, V	Fe
BYZ94	Καφέ	Pb, Si, K, Ca, Fe, Cl, Ti, Mn, Cr, Ni, Cu, V	Fe
BYZ97	Σκούρο καφέ	Pb, Si, K, Ca, Fe, Cl, Ti, Mn, Cr, Ni, Cu	Mn
BYZ97	Λευκό	Pb, Si, K, Ca, Fe, Cl, Ti, Mn, Ni, Cu	-
BYZ98	Μπλε	Si, K, Ca, Fe, S, Cl, Ti, Mn, Cr, Ni, Cu	Cu
BYZ101	Κίτρινο	Pb, Si, K, Ca, Fe, Cl, Ti, Mn, Cr, Ni, Cu, V	Fe
BYZ107	Κίτρινο	Pb, Si, K, Ca, Fe, Cl, Ti, Mn, Cr, Ni, Cu	Fe
BYZ112	Κίτρινο	Pb, Si, K, Ca, Fe, Cl, Ti, Mn, Cr, Ni, Cu, V	Fe
BYZ117	Κίτρινο	Pb, Si, K, Ca, Fe, Cl, Ti, Mn, Cr, Ni, Cu, V	Fe
BYZ120	Ανοιχτό πράσινο	Pb, Si, K, Ca, Fe, Cl, Ti, Mn, Cr, Ni, Cu, V	Cu

Η πλειοψηφία των κίτρινων υαλωμάτων χαρακτηρίζεται από ελαφρώς αυξημένη συγκέντρωση σε σίδηρο, όπως αναμένεται για υαλώματα της περιόδου (Mastrotheodoros et al. 2017, 8). Όμως, σε δύο θραύσματα που χρονολογούνται στις αρχές του 14<sup>ου</sup> αι. μ.Χ. η κίτρινη χρωστική αναγνωρίστηκε ως αντιμονικός μόλυβδος

(κίτρινο της Νάπολης). Η ταυτοποίηση της χρωστικής έγινε μέσω της φασματοσκοπικής ανάλυσης Raman αδιάλυτων σωματιδίων, τα οποία παρουσίασαν τις χαρακτηριστικές κορυφές στα 141, 336, 453 και 505  $\text{cm}^{-1}$  (Εικόνα 6-2) (Colomban et al. 2001, 356). Έχει ενδιαφέρον να σημειωθεί ότι στα κίτρινα υαλώματα του 12<sup>ου</sup>-13<sup>ου</sup> αι. μ.Χ. από τον Άνω Εγκλιανό το χρώμα αποδίδεται στην αυξημένη παρουσία σιδήρου. Αντιθέτως, σε ορισμένα μεταγενέστερα κίτρινα υαλώματα από την ίδια θέση, 15<sup>ος</sup>-16<sup>ος</sup> αι., ανιχνεύτηκε ένα οξείδιο μολύβδου-κασσιτέρου-αντιμονίου, η χρήση του οποίου πρόσφατα ταυτοποιήθηκε μέσω φασματοσκοπίας XRF και Raman (Karydas 2013, 724; Pelosi et al. 2010, 113). Η ποικιλία στη χρήση κίτρινων χρωστικών ενδεχομένως να σχετίζεται με διαφοροποίηση στη χρήση των πρώτων υλών δια μέσω των αιώνων, αν και θα μπορούσε να οφείλεται και στη χρήση διακριτών συνταγών από διαφορετικά εργαστήρια.



Εικόνα 6-2. Αντιπροσωπευτικό φάσμα Raman από έγκλεισμα αντιμονικού μολύβδου σε κίτρινο υάλωμα από θραύσμα Κεραμικής με Γραπτό Καστανό και Πράσινο Διάκοσμο των αρχών του 14<sup>ου</sup> αι. μ.Χ. της συλλογής της Κορίνθου.

## 6.7 Τεχνολογία παραγωγής υαλωμάτων μολύβδου

Η αρχαιομετρική διερεύνηση της τεχνολογίας παραγωγής των υαλωμάτων μολύβδου είναι μια ιδιαίτερα πολύπλοκη διαδικασία, καθώς τα τελικά αντικείμενα διαμορφώθηκαν έπειτα από μια σύνθετη διαδικασία πολλών διαδοχικών τεχνολογικών επιλογών, οι οποίες σε πολλές περιπτώσεις έχουν αλληλοεξαρτώμενες επιπτώσεις. Επιπλέον, σε αρκετές περιπτώσεις διαφορετικές τεχνολογικές επιλογές οδηγούν σε

πολύ παρόμοια χημικά και μορφολογικά (μακροσκοπικά ή/και μικροσκοπικά) χαρακτηριστικά στο τελικό αντικείμενο.

Βάσει των διαθέσιμων από τη βιβλιογραφία πληροφοριών για τις συνηθισμένες συνταγές παραγωγής υαλωμάτων μολύβδου στην υπό μελέτη περίοδο (Tite et al. 1998, 248; Walton and Tite 2010, 744) επιλέχθηκε να εξεταστούν αναλυτικά οι ακόλουθες τρεις βασικές τεχνολογικές παράμετροι: (α) η σύσταση του διαλύματος μολύβδου, (β) η εφαρμογή σε προψημένο ή άψητο κεραμικό σώμα, και (γ) η θερμοκρασία ψησίματος του κεραμικού.

### 6.7.1 Σύσταση διαλύματος μολύβδου

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, ο λόγος της συγκέντρωσης  $PbO:SiO_2$  στα υαλώματα μολύβδου της παρούσας συλλογής παρουσιάζει πολύ μεγάλη ετερογένεια. Δεδομένου ότι οι αναλύσεις λήφθηκαν σε καθαρή τομή και συνεπώς φαινόμενα διάβρωσης και φθοράς δεν αναμένεται να έχουν επηρεάσει τα αναλυτικά δεδομένα, η ετερογένεια στη συγκέντρωση  $PbO:SiO_2$  μπορεί να οφείλεται σε δύο αιτίες: (α) στη χρήση διαλύματος μολύβδου με εξαρχής διαφορετική σύσταση, και (β) στη χρήση διαφορετικής θερμοκρασίας ψησίματος του υαλώματος, δεδομένου ότι ο μολύβδος είναι ιδιαίτερα πτητικός σε υψηλές θερμοκρασίες. Στη παρούσα παράγραφο θα διερευνηθεί η 1<sup>η</sup> παράμετρος ενώ η 2<sup>η</sup> παράμετρος θα συζητηθεί αναλυτικά στην Παράγραφο 6.7.3.

Τα υαλώματα μολύβδου μπορούν να παραχθούν με τη χρήση διάφορων συνταγών, εκ των οποίων οι πιο συνηθισμένες είναι οι ακόλουθες (Tite et al. 1998, 248):

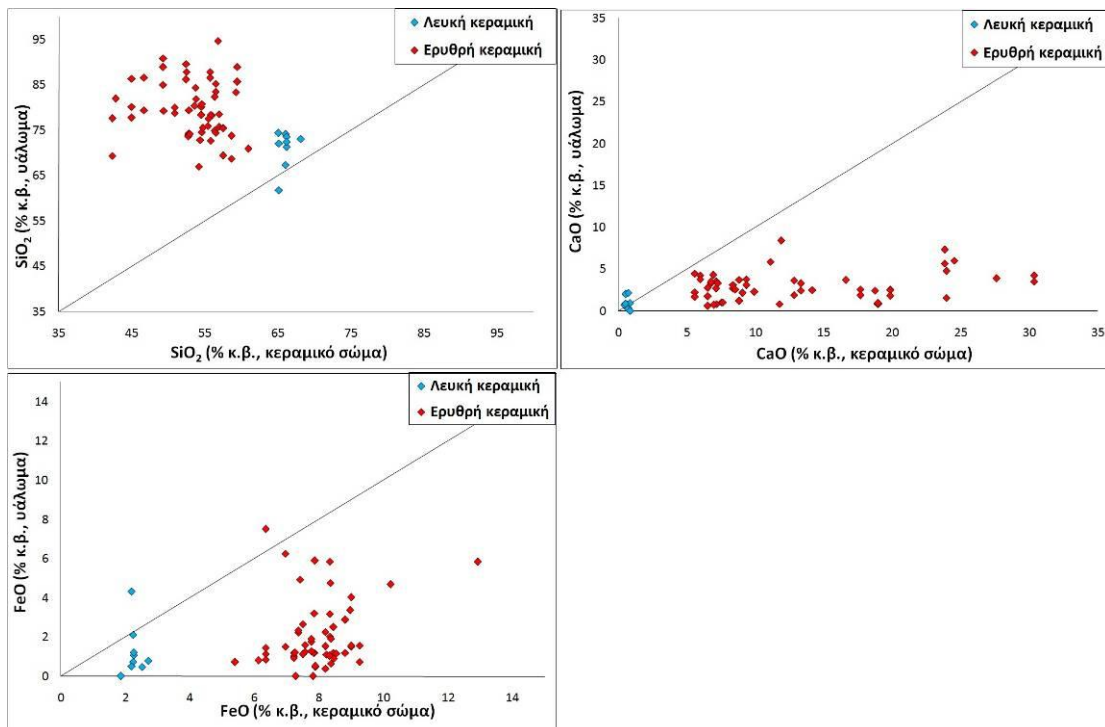
1. Αποκλειστική χρήση ένωσης μολύβδου, συνήθως με τη μορφή εναιωρήματος σε νερό. Συνηθισμένα ορυκτά μολύβδου που χρησιμοποιούνταν για την παραγωγή υαλωμάτων είναι ο λιθάργυρος ( $PbO$ ), το μίνιο ( $Pb_3O_4$ ), το ψιμύθιο ( $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ ) και ο γαληνίτης ( $PbS$ ).
2. Χρήση εναιωρήματος ένωσης μολύβδου με πυρίτιο στη μορφή χαλαζιακής άμμου, κονιορτοποιημένου χαλαζία, ή πυριτικής αργίλου.
3. Σύμφωνα με την τρίτη συνταγή, απαιτείται πρώτα το ψήσιμο της μολυβδούχας ένωσης με το οξείδιο του πυριτίου ώστε να παραχθεί ένα αυτούαλωμα, το οποίο στη συνέχεια κονιορτοποιείται και διαλύεται σε νερό πριν την εφαρμογή στο κεραμικό σώμα. Η μέθοδος αυτή δεν χρησιμοποιούνταν από τους βυζαντινούς κεραμείς.

Στην πρώτη περίπτωση, ο μόλυβδος διαχέεται στο κεραμικό σώμα κατά τη διάρκεια του ψησίματος και αντιδρά με αυτό για την παραγωγή του υαλώματος. Συνεπώς, αν το ποσοστό της συγκέντρωσης του οξειδίου του μολύβδου αφαιρεθεί από τη σύσταση του υαλώματος, και στη συνέχεια η συγκέντρωση των υπόλοιπων στοιχείων κανονικοποιηθεί στο 100%, η σύσταση που θα προκύψει θα πρέπει να είναι πολύ κοντά στην σύσταση του κεραμικού σώματος. Αντιθέτως, στη δεύτερη περίπτωση, ο μόλυβδος αντιδρά μαζί με το πυρίτιο προς σχηματισμό υαλώματος. Επομένως, η σύσταση που θα προκύψει για το υάλωμα ύστερα από αφαίρεση της συγκέντρωσης του οξειδίου του μολύβδου και κανονικοποίηση στο 100% αναμένεται να διαφέρει σημαντικά από τη σύσταση του κεραμικού σώματος.

Οι Walton και Tite (2010, 748) προτείνουν τη χρήση δυσδιάστατων διαγραμμάτων με τη συγκέντρωση κάθε ενός από τα κύρια οξείδια στο κεραμικό σώμα σε σχέση με την αντίστοιχη συγκέντρωση στο υάλωμα, έπειτα από τη διαδικασία που αναφέρθηκε προηγουμένως (αφαίρεση του ποσοστού του οξειδίου του μολύβδου και κανονικοποίηση στο 100%) Εφόσον ένα σημείο στο διάγραμμα ταυτίζεται με την ευθεία 1:1, το αντίστοιχο κεραμικό σώμα έχει ίδια σύσταση με το υάλωμα, και συνεπώς πρόκειται για υάλωμα που παράχθηκε με την αποκλειστική χρήση ένωσης μολύβδου. Στην αντίθετη περίπτωση, αν δηλαδή ένα σημείο δεν συμπίπτει με την ευθεία 1:1, προκύπτει ότι το αντίστοιχο υάλωμα παράχθηκε με ταυτόχρονη προσθήκη ένωσης μολύβδου και πυριτίου.

Η διαδικασία αυτή ακολουθήθηκε για τα υαλώματα της συλλογής. Στο Διάγραμμα 6-3 παρουσιάζεται η συσχέτιση της συγκέντρωσης των οξειδίων πυριτίου, ασβεστίου και σιδήρου, τα οποία κρίθηκαν ως πλέον χαρακτηριστικά για την πραγματοποίηση της σύγκρισης. Από τα διαγράμματα προκύπτει ξεκάθαρα ότι όλα τα δείγματα λευκής κεραμικής παράχθηκαν με την αποκλειστική χρήση ένωσης μολύβδου. Αντιθέτως, όλα ανεξαιρέτως τα δείγματα ερυθρής κεραμικής παράχθηκαν με χρήση μείγματος μολύβδου και πυριτίου. Η τεχνολογική αυτή διαφοροποίηση παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Δεν μπορεί να αποκλειστεί το ενδεχόμενο η χρήση σταθερά διαφορετικής συνταγής υαλώματος κατά την παραγωγή εφυαλωμένης λευκής και ερυθρής κεραμικής να έχει κάποια πρακτική συνέπεια στα μακροσκοπικά χαρακτηριστικά του τελικού προϊόντος. Ενδεχομένως, όμως, να πρόκειται για σταθερή αποδοχή και χρήση «παραδοσιακών» συνταγών, χωρίς κάποιο ξεκάθαρο τεχνολογικό όφελος. Η περαιτέρω διερεύνηση του ερωτήματος αυτού παρουσιάζει ιδιαίτερο

ενδιαφέρον και θα μπορούσε να επιτευχθεί με τη δοκιμαστική παρασκευή αυθεντικών αντιγράφων, διαδικασία που υπερβαίνει τους σκοπούς της παρούσας ΔΔ.



Διάγραμμα 6-3. Διαγράμματα της συγκέντρωσης SiO<sub>2</sub>, CaO και FeO του κεραμικού σώματος και του υαλώματος (ύστερα από αφαίρεση της συγκέντρωσης του μολύβδου και κανονικοποίηση στο 100%) των δειγμάτων της συλλογής από την Κόρινθο.

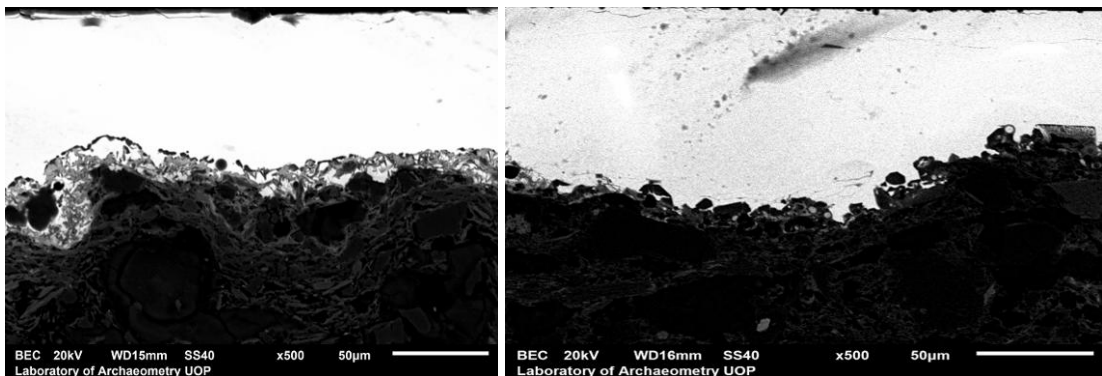
### 6.7.2 Άψητο/Προψημένο κεραμικό σώμα

Η δεύτερη τεχνολογική επιλογή που εξετάστηκε σχετίζεται με το εάν το υάλωμα εφαρμόστηκε σε άψητο ή προψημένο κεραμικό σώμα. Στη βιβλιογραφία συνήθως αναφέρεται πως η βυζαντινή εφυσωμένη κεραμική παραγόταν με διπλό ψήσιμο, δηλαδή η εφαρμογή του υαλώματος γινόταν σε προψημένο κεραμικό σώμα, άποψη που βασίζεται κυρίως στη μελέτη των απορριμμάτων από βυζαντινά εργαστήρια κεραμικής (Παπανικόλα-Μπακιρτζή 2005, 25).

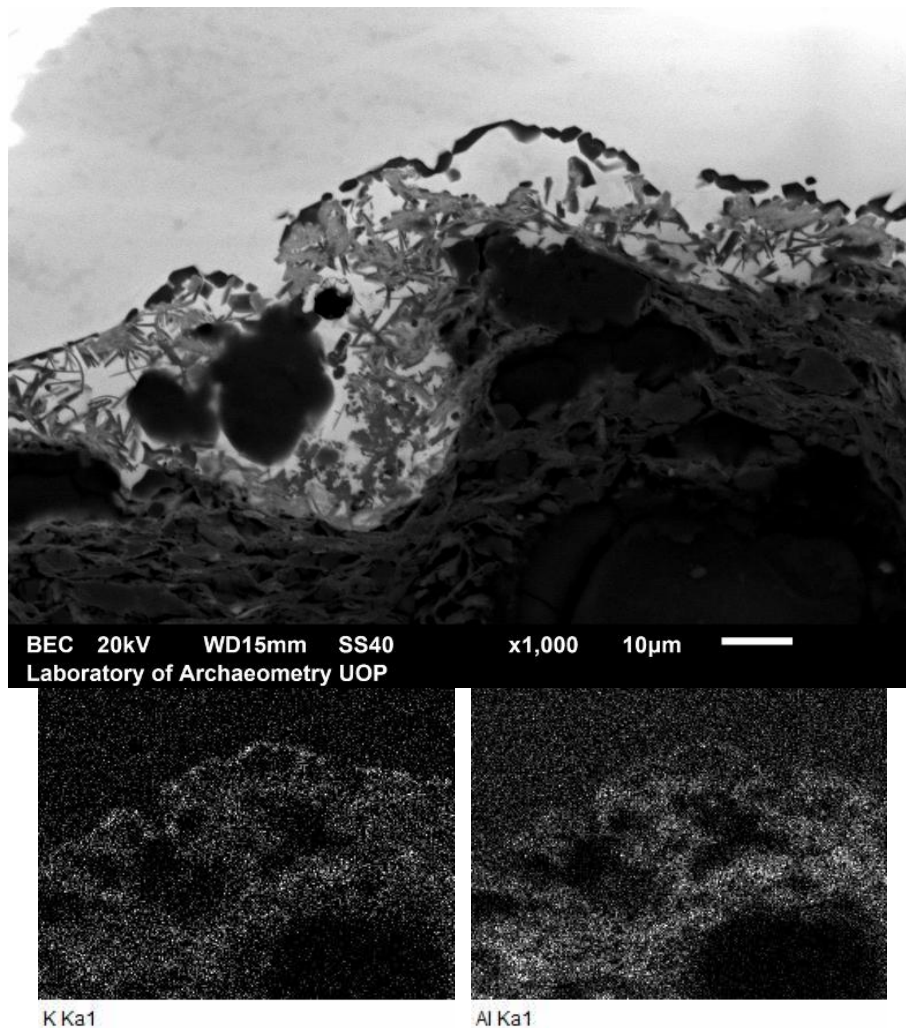
Η παρατήρηση των μικροσκοπικών χαρακτηριστικών της διεπιφάνειας πηλού-υαλώματος μπορεί να προσφέρει μια πρώτη ένδειξη σχετικά με τη χρησιμοποιούμενη τεχνική (Tite et al. 1998, 251). Κατά τη διάρκεια του ψησίματος ορισμένα χημικά στοιχεία, όπως παραδείγματος χάριν το αργίλιο, ο σίδηρος, το κάλιο, το ασβέστιο και το μαγνήσιο διαχέονται από το κεραμικό σώμα στο υάλωμα. Όσο αυξάνεται η συγκέντρωση των στοιχείων αυτών στο υάλωμα, παρατηρείται στη διεπιφάνεια πηλού-

υαλώματος η δημιουργία κρυστάλλων ενώσεων καλίου-μολύβδου-αργιλίου. Όταν το υάλωμα εφαρμοστεί σε άψητο κεραμικό σώμα η παρατηρούμενη διάχυση από τον πηλό στο υάλωμα είναι αισθητά μεγαλύτερη. Ως αποτέλεσμα, η συγκέντρωση κρυστάλλων ενώσεων καλίου-μολύβδου-αργιλίου είναι υψηλότερη. Παράλληλα οι κρύσταλλοι εισέρχονται σε μεγαλύτερο βάθος στο υάλωμα (μεγαλύτερο μέγεθος κρυστάλλων) στα αντικείμενα με άψητο σώμα σε αντιδιαστολή με όσα έχουν προψημένο σώμα.

Στην Εικόνα 6-3 παρουσιάζονται παραδείγματα της διεπιφάνειας πηλού-υαλώματος και για τις δύο τεχνικές από αντιπροσωπευτικά δείγματα της συλλογής. Η διαφορά στη διεπιφάνεια είναι εμφανής, με την έντονη παρουσία των κρυστάλλων καλίου-μολύβδου-αργιλίου στην περίπτωση του άψητου κεραμικού και «καθαρή» διεπιφάνεια στην περίπτωση του προψημένου κεραμικού. Η επιβεβαίωση της σύστασης των παρατηρούμενων κρυστάλλων επιτεύχθηκε με χαρτογράφηση της συγκέντρωσης σε διάφορα σημεία της διεπιφάνειας, όπως ενδεικτικά φαίνεται στην Εικόνα 6-4.



**Εικόνα 6-3.** Εικόνες SEM (μεγέθυνση x500) από τη διεπιφάνεια πηλού-υαλώματος για υαλώματα μολύβδου. Η διαφορετική συγκέντρωση κρυστάλλων ενώσεων καλίου-μολύβδου-αργιλίου υποδεικνύει αντίστοιχα τη χρήση άψητου κεραμικού σώματος (αριστερά) και προψημένου κεραμικού σώματος (δεξιά).

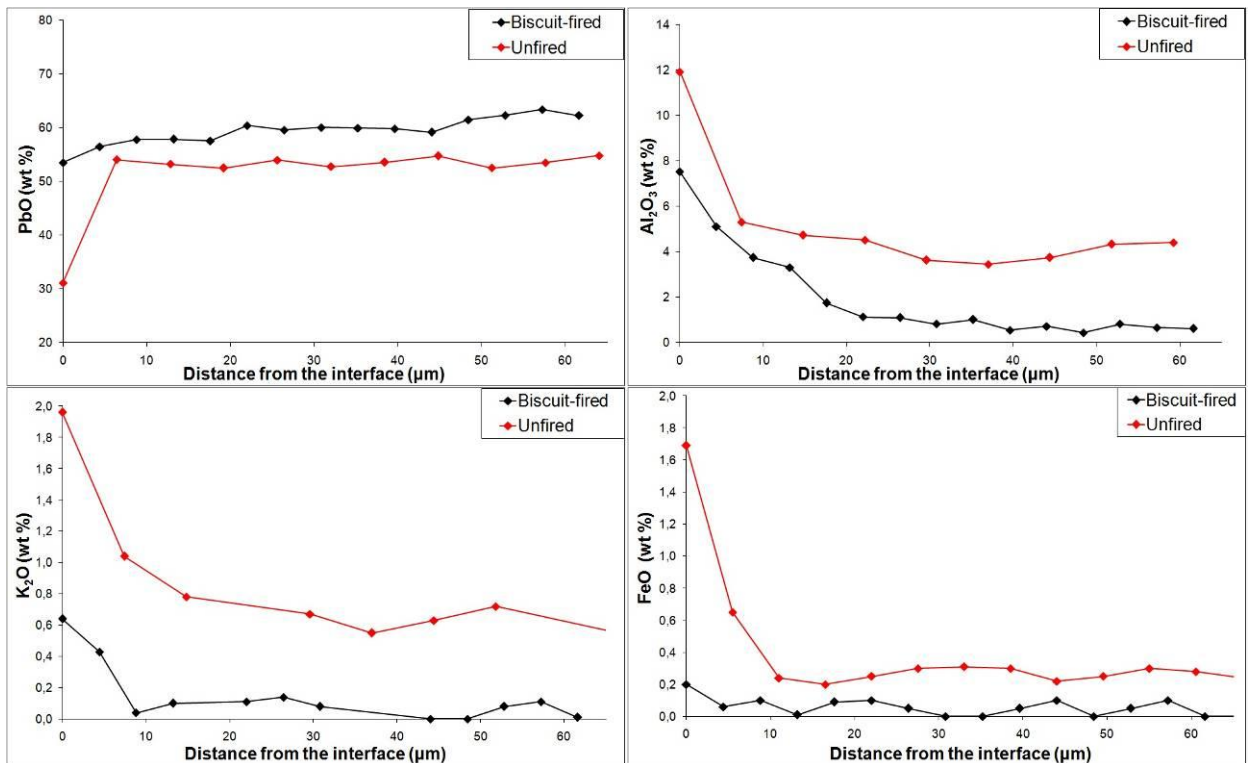


Εικόνα 6-4. Χαρτογράφηση μέσω SEM/EDS χαρακτηριστικού κρυστάλλου ενώσεων καλίου-μολύβδου-αργιλίου στη διεπιφάνεια πηλού-υαλώματος. (Αριστερά: συγκέντρωση καλίου. Δεξιά: Συγκέντρωση αργιλίου).

Η συγκέντρωση των κρυστάλλων στη διεπιφάνεια πηλού-υαλώματος, εκτός από τη χρήση άψητου ή προψημένου κεραμικού σώματος, επηρεάζεται και από άλλους παράγοντες οι σημαντικότεροι εκ των οποίων είναι η σύσταση του πηλού, η θερμοκρασία και η διάρκεια του ψησίματος, και ο ρυθμός ψύξης (Molera et al. 2001, 1122; De Benedetto et al. 2004, 622). Για να επιβεβαιωθεί η παράλληλη χρήση και των δύο τεχνικών, είναι απαραίτητη η επιπρόσθετη μελέτη των χημικών χαρακτηριστικών της διεπιφάνειας.

Ο διαφορετικός βαθμός διάχυσης μεταξύ άψητων και προψημένων κεραμικών σωμάτων οδηγεί σε διαφορετικά προφίλ στη συγκέντρωση των κύριων οξειδίων κατά μήκος του υαλώματος, όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 6-4. Σε αντικείμενα με προψημένο κεραμικό σώμα, ορισμένα χημικά στοιχεία που εμφανίζονται στο υάλωμα

αποκλειστικά ως αποτέλεσμα διάχυσης, χωρίς να περιέχονται στο αρχικό τήγμα του υαλώματος, όπως το κάλιο, το αργίλιο, ο σίδηρος και το μαγνήσιο, παρουσιάζουν χαμηλή συγκέντρωση σε μια στενή περιοχή κοντά στη διεπιφάνεια πηλού-υαλώματος και στη συνέχεια η συγκέντρωσή τους σχεδόν μηδενίζεται. Παράλληλα, η συγκέντρωση του μολύβδου διατηρείται σχεδόν σταθερή κατά μήκος της τομής. Αντιθέτως, σε αντικείμενα με άψητο κεραμικό σώμα, η συγκέντρωση καλίου, αργιλίου, σιδήρου και μαγνησίου είναι πολύ υψηλότερη στη διεπιφάνεια και διατηρείται σε σχετικά υψηλά επίπεδα κατά μήκος της τομής του υαλώματος. Η συγκέντρωση του μολύβδου είναι πολύ χαμηλότερη κοντά στη διεπιφάνεια, καθώς ένα ποσοστό του μολύβδου έχει διαχυθεί στον πηλό.

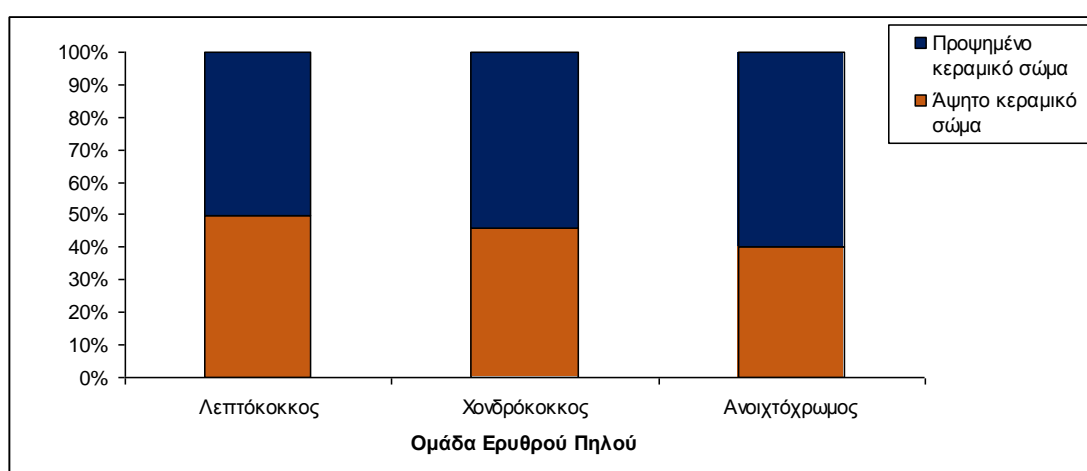


**Διάγραμμα 6-4.** Προφίλ συγκέντρωσης οξειδίων μολύβδου, αργιλίου, καλίου και σιδήρου κατά μήκος καθαρής τομής υαλωμάτων που παρασκευάστηκαν με εφαρμογή σε άψητο κεραμικό σώμα (κόκκινη γραμμή) και με εφαρμογή σε προψημένο κεραμικό σώμα (μαύρη γραμμή) (0 μm: διεπιφάνεια πηλού-υαλώματος).

Βάσει των διεπιφανειών που εξετάστηκαν προέκυψε ότι όλα τα υαλώματα σε αντικείμενα με λευκό πηλό εφαρμόστηκαν σε άψητο κεραμικό σώμα, συμπέρασμα που έρχεται σε αντίθεση με την μέχρι στιγμής αποδεκτή υπόθεση ότι στη βυζαντινή εφαλωμένη κεραμική γινόταν πάντα διπλό ψήσιμο. Για την ερυθρή κεραμική



βρέθηκαν παραδείγματα τόσο άψητου όσο και προψημένου κεραμικού σώματος. Έχει ενδιαφέρον να επισημανθεί ότι για όλες τις ομάδες ερυθρού πηλού η αναλογία μεταξύ άψητων και προψημένων κεραμικών σωμάτων είναι παρόμοια και κυμαίνεται μεταξύ 40 και 50% (Διάγραμμα 6-5). Δεδομένης της διαφορετικής προέλευσης των τριών ομάδων ερυθρού πηλού, φαίνεται ότι η χρήση και των δύο τεχνικών εφαρμογής του υαλώματος ήταν εξίσου διαδεδομένη και ενδεχομένως να χρησιμοποιούνταν παράλληλα ακόμα και στα ίδια εργαστήρια. Επιπλέον, η μέχρι στιγμής έρευνα δεν αποκάλυψε κανένα συσχετισμό μεταξύ της τεχνικής εφαρμογής και της χρονολογίας ή της τυπολογικής κατάταξης του αντικειμένου.

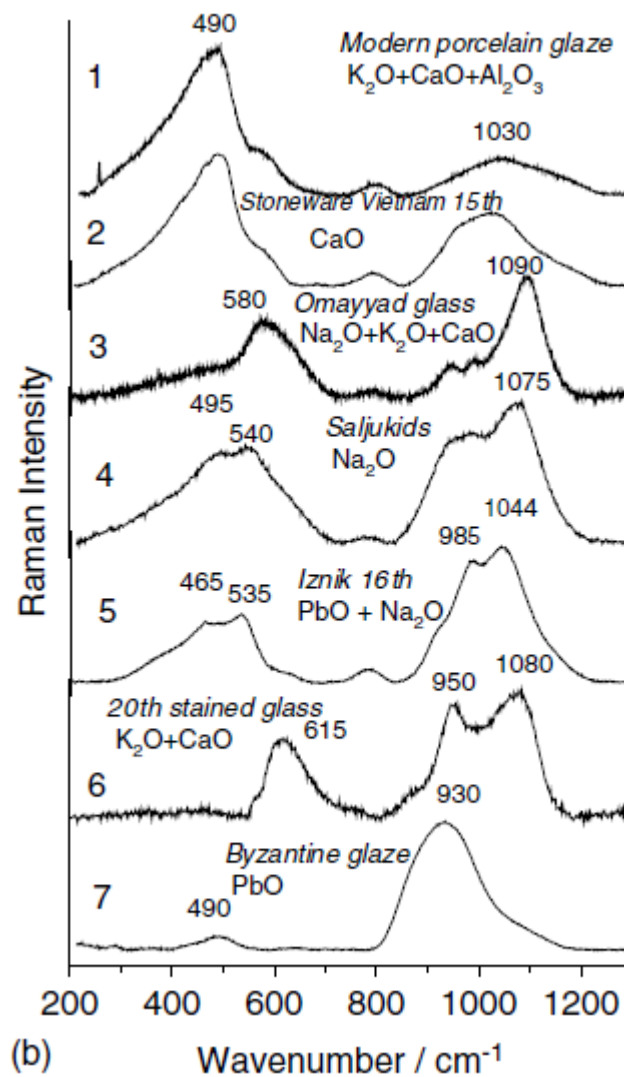


**Διάγραμμα 6-5.** Συσχετισμός της τεχνικής εφαρμογής του υαλώματος σε προψημένο ή άψητο κεραμικό σώμα με τις τρεις βασικές ομάδες ερυθρού πηλού για τα δείγματα της συλλογής από την Κόρινθο.

### 6.7.3 Θερμοκρασία ψησίματος

Σε μια σειρά δημοσιεύσεων οι Colomban et al. έχουν συζητήσει εκτενώς τη δυνατότητα χρήσης των φασμάτων Raman αρχαιολογικών γυαλιών και υαλωδών υλικών για την εκτίμηση της θερμοκρασίας ψησίματος μέσω του υπολογισμού του ‘Δείκτη Πολυμερισμού’ (Polymerization Index – Ip) (ενδεικτικά αναφέρονται: Colomban 2003, Colomban et al. 2006a, Colomban et al. 2006b). Οι δύο κύριες κορυφές στα υαλώδη υλικά αντιστοιχούν στις δονήσεις τάσεως των δεσμών Si-O<sup>-</sup> (συνήθως μεταξύ 930 και 1100 cm<sup>-1</sup>) και στις μικτές δονήσεις τάσεως-κάμψεως, ν(Si-O-Si), των γεφυρών Si-O-Si (συνήθως μεταξύ 470 και 580 cm<sup>-1</sup> (Εικόνα 6-5). Ο λόγος της έντασης αυτών των δύο κορυφών καθορίζει τον βαθμό πολυμερισμού της υαλώδους

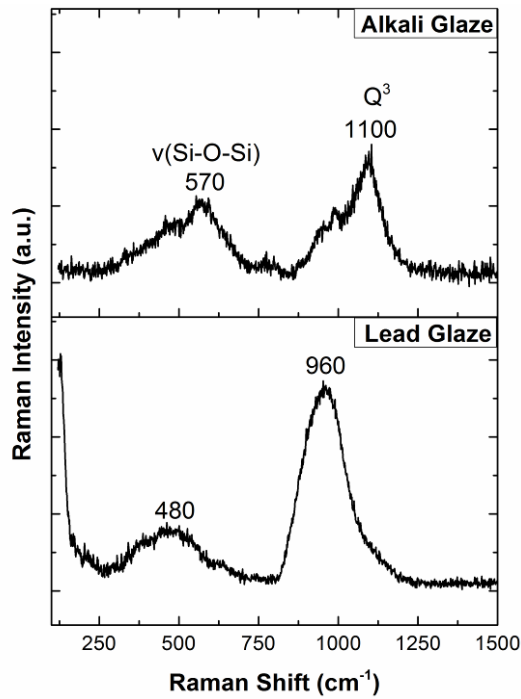
επιφάνειας και εξαρτάται από δύο παραμέτρους: (α) τη συγκέντρωση των κύριων οξειδίων του υλικού, και (β) τη θερμοκρασία ψησίματος. Ο Colomban (2003, 181) περιγράφει αναλυτικά ένα στατιστικό πρωτόκολλο για την επεξεργασία των φασμάτων Raman και τον υπολογισμό του Δείκτη Πολυμερισμού,  $I_p$ , (δηλαδή τον λόγο  $A_{500}/A_{1000}$ ). Η μελέτη ενός μεγάλου αριθμού διαφορετικών αρχαιολογικών γυαλιών και υαλωδών υλικών οδήγησε στον προσδιορισμό 7 διαφορετικών «οικογενειών», κάθε μία εκ των οποίων έχει χαρακτηριστικό φάσμα Raman και κατ' επέκταση και διαφορετική τιμή του  $I_p$  (Εικόνα 6-5). Οι «οικογένειες» αυτές των υαλωδών υλικών αντιπροσωπεύουν συγκεκριμένες χημικές συστάσεις και θερμοκρασίες ψησίματος (Colomban 2003, 183; Colomban et al. 2006a, 618; Colomban et al. 2006b, 845).



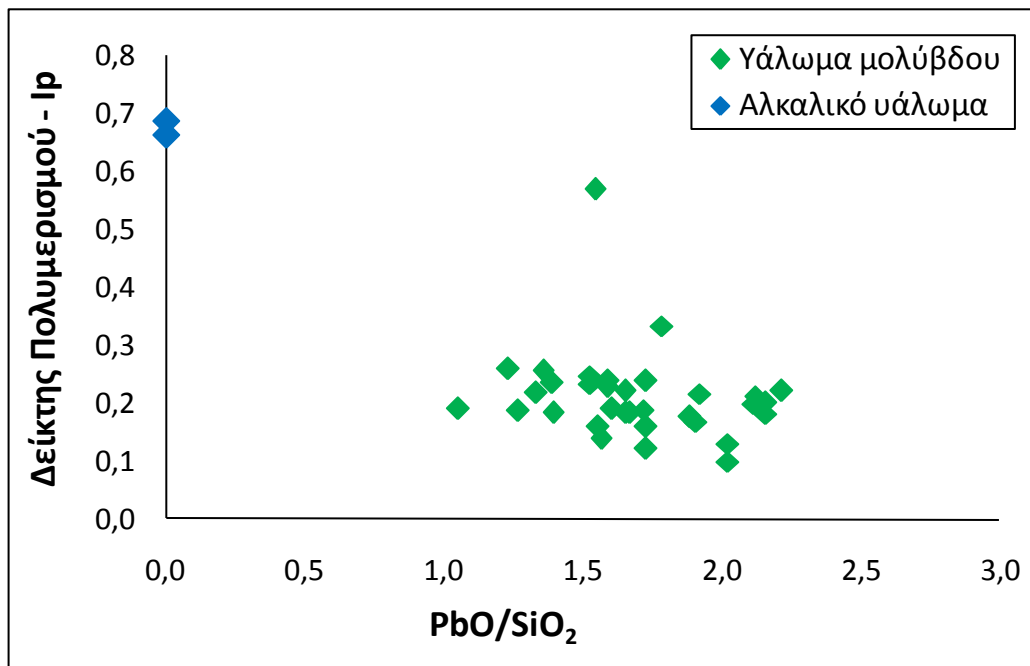
Εικόνα 6-5. Αντιπροσωπευτικά φάσματα Raman για τις 7 «οικογένειες» γυαλιών και υαλωδών υλικών, ύστερα από αφαίρεση του υποστρώματος (Colomban et al. 2006b, Εικόνα 4, σελίδα 845).

Ακολουθώντας το ίδιο πρωτόκολλο για τα υαλώματα της παρούσας συλλογής (Εικόνα 6-6), προέκυψε ότι όλα τα υαλώματα μολύβδου παρουσιάζουν χαμηλές τιμές του Δείκτη Πολυμερισμού ( $I_p < 0,3$ ) (Διάγραμμα 6-6). Οι τιμές αυτές του δείκτη  $I_p$  παρουσιάζουν καλή ταύτιση με τις προβλεπόμενες τιμές για υαλώματα μολύβδου βάσει της βιβλιογραφίας. Παράλληλα, υποδεικνύουν σχετικά χαμηλή θερμοκρασία ψησίματος για τα υαλώματα (περίπου 750 °C). Ένα μεμονωμένο υάλωμα μολύβδου με υψηλή τιμή  $I_p$  (0,57) παρουσιάζει εντονότερα σημάδια διάβρωσης στην εξωτερική του επιφάνεια. Συνεπώς, η παρατηρούμενη διαφοροποίηση στην τιμή του Δείκτη Πολυμερισμού μπορεί να αποδοθεί στην επίδραση των φαινομένων διάβρωσης στο πυριτικό πλέγμα. Η μικροσκοπική παρατήρηση με SEM της διεπιφάνειας των δειγμάτων της συλλογής ενισχύει το συμπέρασμα ότι τα υαλώματα μολύβδου ψήθηκαν σε χαμηλή θερμοκρασία, καθώς το πάχος της ζώνης διεπιφάνειας είναι στενό και οι κρύσταλλοι καλίου-αργιλίου-μολύβδου είναι μικροί. Και τα δύο αυτά μικροσκοπικά χαρακτηριστικά σχετίζονται με χαμηλές θερμοκρασίες ψησίματος (Molera et al. 2001, 1122).

Τέλος, τα δύο μπλε αλκαλικά υαλώματα εμφανίζουν σημαντικά υψηλότερες τιμές (~0,68) σε σχέση με τα υαλώματα μολύβδου, όπως ήταν αναμενόμενο. Όμως, οι καταγεγραμμένες στη βιβλιογραφία τιμές για αλκαλικά υαλώματα είναι αρκετά υψηλότερες (κυμαίνονται μεταξύ 0,8 και 1,1) και αντιστοιχούν σε θερμοκρασία ψησίματος περίπου 1000 °C. Αυτή η διαφοροποίηση σε σχέση με τις βιβλιογραφικές τιμές ενδεχομένως να μην σχετίζεται με τη θερμοκρασία ψησίματος, αλλά να οφείλεται στην ελαφρώς διαφορετική σύσταση των συγκεκριμένων υαλωμάτων, τα οποία παρουσιάζουν συγκριτικά υψηλότερες τιμές οξειδίων του νατρίου.



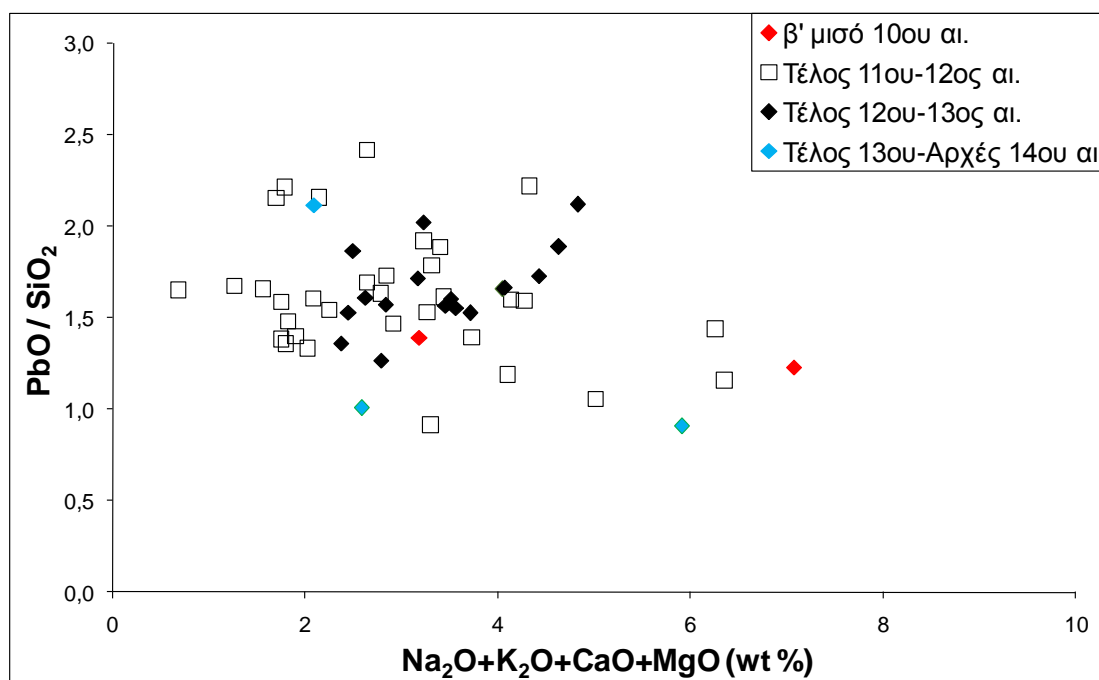
Εικόνα 6-6. Αντιπροσωπευτικά φάσματα Raman από ένα αλκαλικό υάλωμα (πάνω) και ένα υάλωμα μολύβδου (κάτω).



Διάγραμμα 6-6. Συσχετισμός του δείκτη πολυμερισμού –  $I_p$  με τον λόγο της συγκέντρωσης  $PbO/SiO_2$  για τα αλκαλικά υαλώματα (μπλε σημεία) και τα υαλώματα μολύβδου (πράσινα σημεία) της συλλογής από την Κόρινθο.

## 6.8 Μεταβολή στην παραγωγή στις αρχές του 13<sup>ου</sup> αι. μ.Χ.

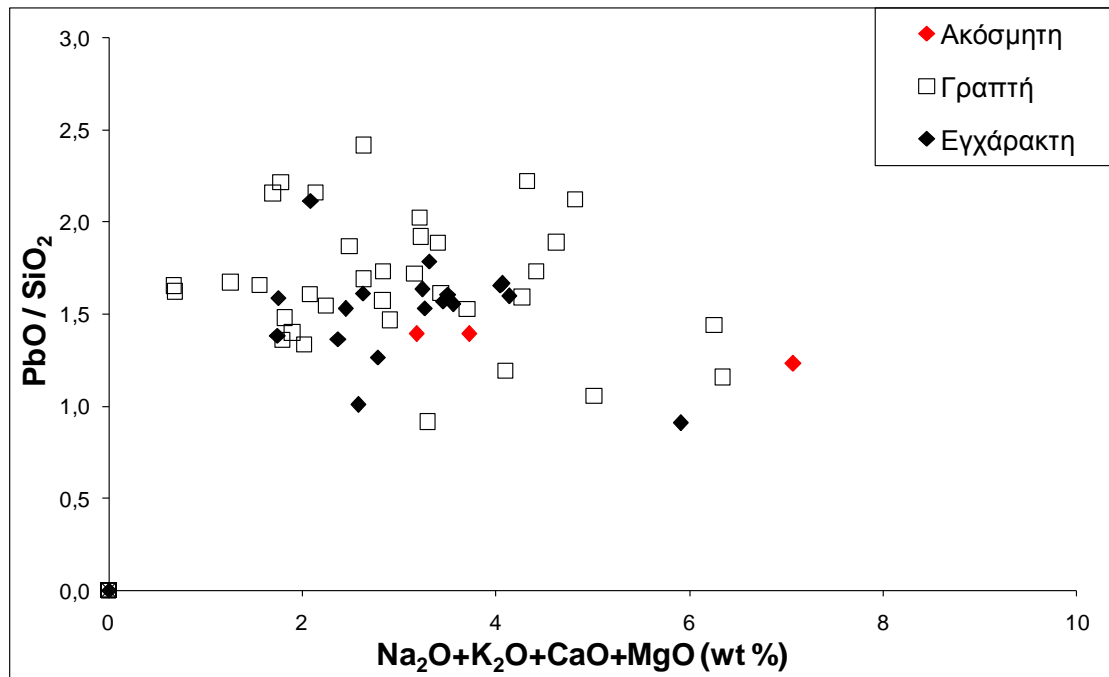
Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, τα δείγματα ερυθρής κεραμικής αποτελούν τη μεγάλη πλειοψηφία της παρούσα συλλογής. Η σύσταση των υαλωμάτων αυτών των δειγμάτων παρουσιάζει συσχέτιση με τη χρονολογία παραγωγής των αντικειμένων (Διάγραμμα 6-7). Τα υαλώματα που παρασκευάστηκαν από το τέλος του 12<sup>ου</sup> και κατά τον 13<sup>ο</sup> αι. μ.Χ. παρουσιάζουν σημαντικά χαμηλότερη διακύμανση στον λόγο της συγκέντρωσης PbO:SiO<sub>2</sub>, ο οποίος κυμαίνεται μεταξύ 1,3 και 2,1. Συνολικά, η χημική σύσταση των δειγμάτων αυτών παρουσιάζει μεγαλύτερη ομοιογένεια. Αντιθέτως, ο λόγος της συγκέντρωσης PbO:SiO<sub>2</sub> για τα δείγματα που παρασκευάστηκαν από το τέλος του 11<sup>ου</sup> και κατά τον 12<sup>ο</sup> αι. μ.Χ. παρουσιάζει πολύ υψηλή διακύμανση, που κυμαίνεται μεταξύ 0,9 και 2,4. Τα πιο πρώιμα υαλώματα παρουσιάζουν παράλληλα πολύ πιο σημαντική διακύμανση και στη συνολική συγκέντρωση αλκαλίων και αλκαλικών γαιών.



Διάγραμμα 6-7. Συσχέτιση της σύστασης του υαλώματος των δειγμάτων ερυθρής κεραμικής με τη χρονολόγηση των αντικειμένων.

Έχει ενδιαφέρον να σημειωθεί ότι η συγκέντρωση των υαλωμάτων της ερυθρής κεραμικής δεν παρουσιάζει καμία συσχέτιση με την τυπολογία των αντικειμένων και την κατηγορία της διακόσμησης, όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 6-8. Συνεπώς, οι παρατηρούμενες διαφοροποιήσεις στη συγκέντρωση των υαλωμάτων κατά τον 13<sup>ο</sup> αι.

μ.Χ. δεν μπορούν να αποδοθούν στη χρήση διαφορετικών συνταγών, εξειδικευμένων για ορισμένες τυπολογικές κατηγορίες εφυαλωμένης κεραμικής. Αντιθέτως, φαίνεται ότι αποκαλύπτουν μια γενικότερη τεχνολογική μεταβολή, που επηρέασε την παραγωγή βυζαντινής εφυαλωμένης κεραμικής σε όλη την επικράτεια του ελλαδικού χώρου.



Διάγραμμα 6-8. Συσχέτιση της σύστασης του υαλώματος των δειγμάτων ερυθρής κεραμικής με την τυπολογική τους κατάταξη (βάσει Morgan (1942)).

Η μεταβολή στη συγκέντρωση των υαλωμάτων της ερυθρής κεραμικής μπορεί να αποδοθεί στην εισαγωγή μιας σειράς από σημαντικές τεχνολογικές καινοτομίες στις αρχές του 13<sup>ου</sup> αι. μ.Χ. Η σημαντικότερη εξ αυτών σχετίζεται με τη χρήση τριποδίσκων κατά το ψήσιμο, τεχνολογία που διαδόθηκε ταχύτατα και επικράτησε άμεσα σε όλη τη βυζαντινή επικράτεια (Παπανικόλα-Μπακιρτζή 2005, 25). Οι τριποδίσκοι ήταν μικρά πήλινα αστερόσχημα αντικείμενα με τρία πόδια. Η παρεμβολή τους ανάμεσα στα εφυαλωμένα κεραμικά επέτρεπε το στοίβαγμα των αγγείων μέσα στο καμίνι κατά στήλες, χωρίς να υπάρχει ο κίνδυνος να κολλήσουν μεταξύ τους κατά το ψήσιμο (Παπανικόλα-Μπακιρτζή 1986, 641). Παράλληλα, η καθιέρωση του νέου τρόπου ψησίματος επέτρεπε την πιο ομαλή κυκλοφορία του αέρα μέσα στο καμίνι κατά τη διάρκεια του ψησίματος. Λαμβάνοντας υπόψιν το γεγονός ότι ο μόλυβδος είναι έντονα πτητικός, ο βελτιωμένος έλεγχος των συνθηκών ψησίματος μπορεί να εξηγήσει τόσο

την αύξηση στον λόγο της συγκέντρωσης  $PbO:SiO_2$ , όσο και την αύξηση της ομοιογένειας.

Την ίδια περίοδο παρατηρείται και μια ξεκάθαρη μεταβολή στις χρησιμοποιούμενες πρώτες ύλες του κεραμικού σώματος (Πίνακας 2 του Παραρτήματος Ε). Η Ομάδα Β, η οποία θεωρείται τοπικής προέλευσης, βρισκόταν σε συνεχή χρήση από τον 10<sup>ο</sup> μέχρι τον 12<sup>ο</sup> αι. μ.Χ. Κατά τον 13<sup>ο</sup> αι. μ.Χ. η χρήση του πηλού αυτού αυξήθηκε σημαντικά, οδηγώντας στην αποκλειστική χρήση του κατά τον 14<sup>ο</sup> αι. μ.Χ. Αντίθετα, η Ομάδα Α, η οποία εισαγόταν από τη Χαλκίδα, εμφανίζεται από τα τέλη του 11<sup>ου</sup> αι. μ.Χ. έως και τις αρχές του 13<sup>ου</sup> αι. μ.Χ., οπότε και διακόπηκε τελείως η εισαγωγή της. Είναι χαρακτηριστικό ότι κατά τον 12<sup>ο</sup> αι. μ.Χ. σχεδόν το 40% της εφυαλωμένης κεραμικής αντιστοιχεί στην Ομάδα Α. Τέλος, η παρουσία της Ομάδας Γ περιορίζεται αποκλειστικά στον 12<sup>ο</sup> αι. μ.Χ. Την περίοδο αυτή η Ομάδα Γ κυριαρχεί στην παραγωγή εφυαλωμένης κεραμικής, αποτελώντας πάνω από το 50% των δειγμάτων.

Οι παρατηρούμενες μεταβολές στην παρουσία των ομάδων πηλού διαφορετικής προέλευσης σχετίζονται άμεσα με τον πολιτικό κατακερματισμό που έλαβε χώρα στη Βυζαντινή Αυτοκρατορία κατά τον 13<sup>ο</sup> αι. μ.Χ., επηρεάζοντας σημαντικά όλες τις εκφάνσεις της καθημερινής ζωής των επαρχιακών περιοχών του Βυζαντίου. Όσον αφορά την παραγωγή της εφυαλωμένης κεραμικής, η κυριαρχία μικρού πλήθους εξειδικευμένων εργαστηρίων έπαψε να υφίσταται και το εμπόριο μεταξύ πόλεων περιορίστηκε σημαντικά. Μικρότερα τοπικά εργαστήρια κάλυπταν πλέον τις ανάγκες των τοπικών αγορών και κοινωνιών, χρησιμοποιώντας τοπικές πρώτες ύλες, οι οποίες συχνά ήταν χαμηλότερης ποιότητας.

Συνολικά, οι κοινωνικές, εμπορικές και τεχνολογικές μεταβολές που πραγματοποιήθηκαν από τα τέλη του 12<sup>ου</sup> και στις αρχές του 13<sup>ου</sup> αι. μ.Χ. επηρέασαν σημαντικά και ποικιλότροπα την παραγωγή της εφυαλωμένης κεραμικής στην επικράτεια της Βυζαντινής Αυτοκρατορίας. Από τη μία παρατηρείται η στροφή προς την περιορισμένης κλίμακας, τοπική παραγωγή κεραμικής, με χρήση πηλού που σε αρκετές περιπτώσεις ήταν χαμηλότερης ποιότητας από ότι οι πρώτες ύλες παλιότερων περιόδων. Παράλληλα, όμως, η εισαγωγή και μαζική υιοθέτηση τεχνολογικών καινοτομιών που σχετίζονται με την εφαρμογή και το ψήσιμο των υαλωμάτων, επέτρεψε τη βελτίωση της ποιότητας και την ομογενοποίηση της παραγωγής, ακόμα και μεταξύ διαφορετικών εργαστηρίων.

## 6.9 Συμπεράσματα

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάστηκε η ανάλυση μιας συλλογής βυζαντινής εφυσλωμένης κεραμικής από την Κόρινθο. Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε με την παράλληλη χρήση οπτικής μικροσκοπίας, ηλεκτρονικής μικροσκοπίας SEM/EDS, και φασματοσκοπίας Raman. Παράλληλα, εξαιτίας των ιδιαιτεροτήτων που παρουσίαζε η παρούσα συλλογή σε σχέση με τις συλλογές γυαλιών που συζητήθηκαν στα προηγούμενα κεφάλαια, αποφασίστηκε η αντικατάσταση της τεχνικής XRF με την τεχνική PIXE, για τον ποιοτικό προσδιορισμό των ιχνοστοιχείων των υαλωμάτων.

Η ανάλυση της συλλογής εστίασε κυρίως στον προσδιορισμό της χημικής σύστασης των υαλωμάτων και ορισμένων εκ των σημαντικότερων παραμέτρων της τεχνολογίας παραγωγής. Δόθηκε ιδιαίτερη έμφαση στη διερεύνηση της συσχέτισης των διαφορετικών χημικών και τεχνολογικών χαρακτηριστικών που παρατηρήθηκαν με διαφορές στην προέλευση των αντικειμένων, στην περίοδο κατασκευής ή την τυπολογία τους.

Πιο συγκεκριμένα, για τα αντικείμενα λευκής κεραμικής προέκυψε ότι υπάρχουν δύο διακριτές ομάδες: (1) 2 δείγματα με σώμα από υαλώδη πηλό και αλκαλικό υάλωμα, τα οποία αποτελούν μια διακριτή τεχνολογική ομάδα και έχουν πιθανώς προέλευση από τη Συρία, και (2) 14 δείγματα με όμοιο λεπτόκοκκο πηλό, η πλειοψηφία των οποίων ανήκει στον τύπο της Λευκής Εφυσλωμένης Κεραμικής II. Τα δείγματα αυτά πιθανώς να προέρχονται από την Κωνσταντινούπολη και παρουσιάζουν πανομοιότυπα τεχνολογικά χαρακτηριστικά (χρήση υαλώματος μόνο με διάλυμα μολύβδου, εφαρμογή σε άψητο κεραμικό σώμα, χαμηλή θερμοκρασία ψησίματος). Έχει ενδιαφέρον ότι η απόδειξη της χρήσης άψητου κεραμικού σώματος έρχεται σε αντίθεση με την έως τώρα αποδεκτή υπόθεση για τη Λευκή Εφυσλωμένη Κεραμική, καθιστώντας σημαντική τη μελλοντική περαιτέρω διερεύνηση αντικειμένων της ίδιας περιόδου από την Κόρινθο, ή άλλο μεγάλα κέντρα.

Για τα αντικείμενα ερυθρής κεραμικής η εικόνα είναι πιο περίπλοκη. Βάσει του πηλού τα δείγματα διαχωρίζονται σε τρεις βασικές ομάδες, μία από την Χαλκίδα, μία τοπικής παραγωγής και μία πιθανώς εισηγμένης, αλλά με άγνωστη προέλευση. Παρά τη διαφορετική προέλευση, σημαντικές τεχνολογικές παράμετροι είναι όμοιες ανάμεσα σε όλα τα δείγματα της ερυθρής κεραμικής, όπως για παράδειγμα η χρήση μείγματος μολύβδου και πυριτίου στο υάλωμα (εν αντιθέσει με τη λευκή κεραμική) και η χαμηλή θερμοκρασία ψησίματος. Η εφαρμογή του υαλώματος μπορούσε να πραγματοποιηθεί



τόσο σε άψητο όσο και σε προψημένο κεραμικό σώμα, χωρίς να παρατηρείται κάποια συσχέτιση με την προέλευση, τη χρονολογία ή την τυπολογία των αντικειμένων.

Ενδεχομένως το πιο ενδιαφέρον εύρημα της παρούσας μελέτη αποτελεί η ξεκάθαρη μεταβολή στη διαδικασία παραγωγής των υαλωμάτων από τις αρχές του 13<sup>ου</sup> αι. μ.Χ. και ύστερα. Είναι γνωστό από τη βιβλιογραφία, και αποδεικνύεται και από τη μελέτη των κεραμικών σωμάτων της παρούσας συλλογής, πως την περίοδο αυτή παρατηρήθηκε κατακερματισμός της κεραμικής παραγωγής. Ο μικρός αριθμός εξειδικευμένων εργαστηρίων που παρήγαγε μεγάλο αριθμό αντικειμένων υψηλής ποιότητας, τα οποία και εξήγαγε σε όλη την επικράτεια της Βυζαντινής Αυτοκρατορίας, αντικαταστάθηκε από ένα μεγάλο πλήθος μικρών τοπικών εργαστηρίων τα οποία χρησιμοποιούσαν τοπικές πρώτες ύλες, συχνά χαμηλότερης ποιότητας. Αντιθέτως, όμως, και παρά τον κατακερματισμό της παραγωγής, τα υαλώματα του 13<sup>ου</sup> αι. μ.Χ. παρουσιάζουν πολύ μεγαλύτερη ομοιογένεια και υψηλότερη ποιότητα αισθητικά από τα προγενέστερα υαλώματα. Η μεταβολή αυτή μπορεί να αποδοθεί στην εισαγωγή σημαντικών καινοτομιών στη διαδικασία της παραγωγής υαλωμάτων την περίοδο αυτή, και κυρίως τη χρήση τριποδίσκων. Οι καινοτομίες αυτές φαίνεται ότι έγιναν αποδεκτές και χρησιμοποιήθηκαν άμεσα από όλα τα τοπικά εργαστήρια, με αποτέλεσμα την παραγωγή σχεδόν πανομοιότυπων υαλωμάτων υψηλής αξίας από εργαστήρια διαφορετικών περιοχών.

Συνολικά, η μελέτη που παρουσιάστηκε καθιστά εμφανή την ανάγκη για την παράλληλη εξέταση τόσο του υαλώματος όσο και του κεραμικού σώματος, παράμετρος η οποία διέλαθε της προσοχής των σχετικών αναλυτικών ομάδων έως σήμερα, ώστε να δοθεί μια ολοκληρωμένη εικόνα των υπό μελέτη αντικειμένων. Παράλληλα, υπογραμμίστηκε η σημασία της αναλυτικής μελέτης των διεπιφανειών πηλού-υαλώματος για την πιο ολοκληρωμένη διερεύνηση σημαντικών παραμέτρων της τεχνολογίας παραγωγής της εφυσωμένης κεραμικής. Ακόμα και η μελέτη των μικροσκοπικών χαρακτηριστικών της διεπιφάνειας αρκεί για την εξαγωγή σημαντικών τεχνολογικών πληροφοριών, που μπορούν να ενισχύσουν σημαντικά την κατανόηση της συνολικής διαδικασίας παραγωγής εφυσωμένης κεραμικής.

## 7 Συμπεράσματα

Το γυαλί και τα υαλώδη υλικά αποτελούν μια κατηγορία αρχαιολογικών και ιστορικών υλικών που έχουν μέχρι στιγμής λάβει περιορισμένο ενδιαφέρον από τους ερευνητές διεθνώς. Ένας συνδυασμός από παράγοντες (όπως για παράδειγμα η εύρεση του υλικού σε συνήθως μικρές ποσότητες στις ανασκαφές, η υψηλή θερμοκρασία τήξης που μεταβάλλει τη χημική σύσταση των πρώτων υλών, η έλλειψη κρυσταλλικής δομής, οι σύνθετες επιπτώσεις της διάβρωσης κ.ά.) καθιστούν την αρχαιομετρική ανάλυση του γυαλιού ιδιαίτερα πολύπλοκη. Από την άλλη, η ιδιαίτερη συμβολική σημασία και η υψηλή οικονομική αξία που είχε το γυαλί κατά τις πρώτες 2 χιλιετίες της ιστορίας του, και η μαζική του χρήση για την παρασκευή πλήθους αντικειμένων καθημερινής χρήσης από τη Ρωμαϊκή περίοδο και έπειτα, καθιστούν το γυαλί ένα ιδιαίτερα ενδιαφέρον αρχαιολογικό υλικό, η μελέτη του οποίου προσφέρει σημαντικές πληροφορίες για τις εκάστοτε κοινωνίες που το παρήγαγαν και χρησιμοποιούσαν. Για τον λόγο αυτό, τα τελευταία χρόνια ο αριθμός των διεθνών μελετών σχετικά με το γυαλί και τα υαλώδη υλικά αυξάνεται διαρκώς, τάση που παρατηρείται και στην Ελλάδα.

Στα πλαίσια της παρούσας ΔΔ επιχειρήθηκε η διαμόρφωση μιας αναλυτικής μεθοδολογίας ικανής να αντιμετωπίσει τα πλέον συνηθισμένα ερωτήματα της μελέτης του γυαλιού και των υαλωδών υλικών, με τη μέγιστη χρήση μη-καταστροφικών αναλύσεων, και τον κατά το δυνατό περιορισμό της λήψης μικροδειγμάτων ή πρόκλησης άλλης φθοράς των αντικειμένων. Η μεθοδολογία αυτή βασίστηκε στον συνδυασμό μικροσκοπικών, αναλυτικών και φασματοσκοπικών τεχνικών. Παράλληλα, η παρούσα ΔΔ εστίασε στη φυσικοχημική μελέτη διαφορετικών συλλογών αρχαιολογικού και ιστορικού γυαλιού και υαλωμάτων. Ιδιαίτερη έμφαση δόθηκε στον προσδιορισμό των χημικών χαρακτηριστικών των συλλογών που μελετήθηκαν και μέσω αυτού, τη διερεύνηση της πιθανής προέλευσης και της τεχνολογίας παραγωγής. Παράλληλα, μελετήθηκε σε κάθε περίπτωση η κατάσταση συντήρησης και τα κύρια φαινόμενα διάβρωσης των αντικειμένων, ώστε να επιτευχθεί μια πιο ολοκληρωμένη διερεύνηση των χημικών χαρακτηριστικών των αντικειμένων.

### 7.1 Προτεινόμενη αναλυτική μεθοδολογία

Για την πραγματοποίηση της ΔΔ δόθηκε έμφαση στη συμπληρωματική χρήση πέντε τεχνικών: Οπτική Μικροσκοπία Διόδων Εκπομπής Φωτός (LED), Ηλεκτρονική

Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM/EDS), Φθορισμομετρία Ακτίνων Χ (XRF), Φασματοσκοπία Raman και Φασματοσκοπία IR. Παράλληλα, σε μία περίπτωση χρησιμοποιήθηκε η τεχνική PIXE, ώστε να καλυφθούν συγκεκριμένες επιμέρους ανάγκες της συλλογής. Από τις τεχνικές αυτές οι 3 πρώτες είναι ευρέως διαδεδομένες στην αρχαιομετρία γενικά, αλλά και πιο συγκεκριμένα στη μελέτη του αρχαιολογικού γυαλιού. Αντιθέτως, η χρήση των φασματοσκοπικών τεχνικών (Raman, IR) δεν είναι τόσο διαδεδομένη, παρ' ότι η αξία της εφαρμογής τους έχει πολλαπλώς επιβεβαιωθεί στην έρευνα του σύγχρονου γυαλιού.

Στα πλαίσια της ΔΔ εφαρμόστηκε η χρήση των ανωτέρω τεχνικών σε διαφορετικές συλλογές, με σκοπό κάθε φορά τη διερεύνηση διαφορετικών αρχαιολογικών ερωτημάτων. Το αναλυτικό πρωτόκολλο που διαμορφώθηκε παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα και η δοκιμαστική του εφαρμογή κρίνεται συνολικά επαρκής για την απάντηση των πλέον συνηθισμένων αρχαιολογικών ερωτημάτων που σχετίζονται με τη μελέτη του γυαλιού. Παράλληλα, ο συνδυασμός των μη-καταστροφικών, επιτόπιων τεχνικών με τις τεχνικές που απαιτούν δειγματοληψία επέτρεψε την αντιμετώπιση μερικών εκ των σημαντικότερων και πλέον συνηθισμένων προβλημάτων της αρχαιομετρικής ανάλυσης γυαλιού, με κύρια: (1) την αδυναμία δειγματοληψίας από ολόκληρα ή/και πολύτιμα αγγεία, (2) τη διάβρωση, που αλλοιώνει σημαντικά και με μη προβλεπόμενο τρόπο τα οπτικά και χημικά χαρακτηριστικά του γυαλιού, και (3) στοιχεία της γεωμετρίας των υπό μελέτη αντικειμένων που δυσχεραίνουν την ανάλυση (παραδείγματος χάριν, μικρό πάχος, μεγάλη καμπυλότητα κτλ.).

Πιο συγκεκριμένα, η κάθε τεχνική χρησιμοποιήθηκε για τους ακόλουθους λόγους:

- Η οπτική μικροσκοπία χρησιμοποιήθηκε για την αρχική παρατήρηση και καταγραφή της κατάστασης συντήρησης των αντικειμένων, επιτρέποντας την επιλογή των πλέον κατάλληλων και καθαρών περιοχών για τις μετέπειτα αναλύσεις.
- Η εφαρμογή επιτόπιας, μη-καταστροφικής ανάλυσης XRF με χρήση φορητής συσκευής, αν και χαρακτηρίζεται από σημαντικά αναλυτικά προβλήματα, επέτρεψε την προκαταρκτική ανάλυση ολόκληρων αντικειμένων, τα οποία είτε δεν μπορούσαν να μετακινηθούν από το Μουσείο, είτε δεν χωρούσαν λόγω όγκου στον θάλαμο της διάταξης

SEM/EDS, ενώ παράλληλα δεν υπήρχε η δυνατότητα λήψης μικροδειγμάτων. Επίσης, η ανάλυση XRF επέτρεψε τον ποιοτικό, έστω, προσδιορισμό των ιχνοστοιχείων, με αποτέλεσμα την καλύτερη κατανόηση των χρησιμοποιούμενων κατά περίπτωση χρωματιστών, αποχρωματιστών και αδιαφανοποιητών.

Στην περίπτωση της συλλογής της εφυαλωμένης κεραμικής η πολύπλοκη στρωματογραφία των δειγμάτων δεν επέτρεψε τη χρήση XRF, καθώς η τεχνική χαρακτηρίζεται από μεγάλο βάθος διείσδυσης. Η XRF αντικαταστάθηκε από τη φασματοσκοπία PIXE, η οποία είναι μη-καταστροφική, επιφανειακή και παρέχει τη δυνατότητα ανάλυσης ιχνοστοιχείων.

- Η εφαρμογή του SEM/EDS σε αντιπροσωπευτικά μικροδείγματα επέτρεψε τον πλήρη προσδιορισμό της συγκέντρωσης των κύριων οξειδίων και συνεπώς την κατηγοριοποίηση των δειγμάτων στις βασικές χημικές ομάδες κάθε περιόδου. Παράλληλα, οι δυνατότητες χαρτογράφησης και γραμμικής ανάλυσης κατά μήκος τομών επέτρεψε τη διερεύνηση των σημαντικών χημικών αλλοιώσεων που οφείλονται στα σύνθετα φαινόμενα διάβρωσης. Επιπρόσθετα, και ειδικά στην περίπτωση της εφυαλωμένης κεραμικής, η δυνατότητα υψηλής μεγέθυνσης που προσφέρει το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο επέτρεψε τον προσδιορισμό πλήθους σημαντικών τεχνολογικών παραμέτρων από τη μελέτη της διεπιφάνειας πηλού-υαλώματος.
- Τέλος, η εφαρμογή των συμπληρωματικών φασματοσκοπικών τεχνικών Raman και IR ενίσχυσε τον προσδιορισμό των χρωματιστών/αποχρωματιστών, μέσω της ανάλυσης αδιάλυτων σωματιδίων. Παράλληλα, οι φασματοσκοπικές αναλύσεις έδωσαν χρήσιμες πληροφορίες για το πυριτικό πλέγμα και την αλλοίωσή που υπόκειται λόγω διάβρωσης, οι οποίες σε πολλές περιπτώσεις επιβεβαίωσαν ή και ενίσχυσαν τα συμπεράσματα που είχαν εξαχθεί από το SEM/EDS. Τέλος, σε ορισμένες περιπτώσεις η μελέτη των φασματοσκοπικών δεδομένων οδήγησε στον προσδιορισμό τεχνολογικών παραμέτρων, όπως για παράδειγμα τη θερμοκρασία ψησίματος των υαλωμάτων.

Στο σημείο αυτό πρέπει να επισημανθεί ότι η προτεινόμενη μεθοδολογία κρίθηκε στο σύνολο των περιπτώσεων ανεπαρκής για τον ακριβή προσδιορισμό της προέλευσης των υπό μελέτη γυάλινων αντικειμένων. Η περαιτέρω βελτίωση του διαθέσιμου λογισμικού για το φορητό XRF και κυρίως η δημιουργία καμπύλης βαθμονόμησης που να καλύπτει τα πιο σημαντικά ιχνοστοιχεία θα αποτελούσε μια πολύ σημαντική εξέλιξη, η οποία ουσιαστικά θα αντιμετώπιζε το σημαντικότερο μειονέκτημα της προτεινόμενης μεθοδολογίας, χωρίς να απαιτείται η εφαρμογή και άλλων, πιο ακριβών ή καταστροφικών αναλυτικών τεχνικών.

## **7.2 Βασικά συμπεράσματα**

Για τη δοκιμαστική εφαρμογή της μεθοδολογίας που αναφέρθηκε παραπάνω, επιλέχθηκαν 4 συλλογές αρχαιολογικού και ιστορικού γυαλιού και 1 συλλογή ιστορικών υαλωμάτων. Όλες οι συλλογές προέρχονται από τη νότια Ελλάδα, και κυρίως την Πελοπόννησο. Χρονολογούνται σε τέσσερις διαφορετικές περιόδους που καλύπτουν συνολικά 2.500 χρόνια. Σε κάθε όμως περίπτωση, οι επιλεγμένες περίοδοι παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον καθώς είτε αποτελούν κομβικά σημεία στην ιστορική εξέλιξη των υαλωδών υλικών στον ευρύτερο χώρο της Μεσογείου, είτε πρόκειται για σχετικά άγνωστες περιόδους της υαλουργικής παράδοσης. Οι συλλογές που αναλύθηκαν και τα βασικότερα συμπεράσματα που εξήχθησαν σε κάθε περίπτωση συνοψίζονται στις επόμενες ενότητες.

### **7.2.1 Γυάλινα δείγματα της Αρχαϊκής/Κλασικής/Ελληνιστικής περιόδου από τη Θήβα**

Το διάστημα από την Αρχαϊκή έως και την Κλασική περίοδο αποτελεί ένα σημαντικό ορόσημο στην ιστορία του γυαλιού στον ελλαδικό χώρο, καθώς έχουμε για πρώτη φορά αποδεδειγμένη πρωτογενή παραγωγή γυαλιού στον νησί της Ρόδου. Η φασματοσκοπική μελέτη δύο συλλογών αποτελούμενες από συνολικά 36 αντικείμενα (27 χάνδρες και 9 θραύσματα αγγείων) από την περιοχή της Θήβας χρησιμοποιήθηκε για τη διαμόρφωση και τον έλεγχο της προτυποποιημένης μεθοδολογίας που ακολουθήθηκε στη ΔΔ. Διερευνήθηκαν συγκεκριμένα οι δυνατότητες που προσφέρουν οι φασματοσκοπικές τεχνικές Raman και IR στον προσδιορισμό των πρώτων υλών, και κυρίως των χρωματιστών και αποχρωματιστών, μέσω της ανάλυσης των αδιάλυτων

σωματιδίων. Επίσης, με την παράλληλη χρήση των δύο συμπληρωματικών φασματοσκοπικών τεχνικών διερευνήθηκαν ορισμένα σύνθετα φαινόμενα διάβρωσης.

Πιο συγκεκριμένα, η ανάλυση οδήγησε στο συμπέρασμα ότι τα δείγματα ίδιου χρώματος παρουσιάζουν σε κάθε περίπτωση συνολικά πανομοιότυπο φάσμα, αποδεικνύοντας την ύπαρξη μιας κοινής παράδοσης υαλοποιίας και υαλουργίας κατά τη διάρκεια των έξι υπό μελέτη αιώνων. Η ανάλυση εγκλεισμάτων βοήθησε στην αναγνώριση ορισμένων ορυκτών, η παρουσία των οποίων δεν ήταν αναμενόμενη (όπως για παράδειγμα η ανίχνευση ασβεστίτη, ο οποίος γενικά θεωρείται ότι διαλύεται πλήρως στο σώμα του γυαλιού). Κρύσταλλοι αντιμονικού ασβεστίου του τύπου  $\text{CaSb}_2\text{O}_6$  ανιχνεύθηκαν σε χάνδρες λευκού και μπλε-πράσινου χρώματος αλλά και στις λευκές διακοσμητικές ταινίες των αγγείων. Αντιθέτως, στις χάνδρες με οφθαλμωτή διακόσμηση ανιχνεύθηκαν κρύσταλλοι αντιμονικού ασβεστίου του τύπου  $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ , δηλώνοντας ενδεχομένως την επιλεκτική εφαρμογή διαφορετικής τεχνικής αδιαφανοποίησης του λευκού γυαλιού για την παρασκευή ακόσμητων και διακοσμημένων χανδρών.

Η μελέτη διάβρωσης των εξωτερικών επιφανειών ορισμένων αγγείων υπέδειξε τη δημιουργία δύο διαδοχικών στρωμάτων διάβρωσης: (1) ένα εξωτερικό λεπτό στρώμα, το οποίο χαρακτηρίζεται από έντονο πολυμερισμό και διακρίνεται στα φάσματα IR, και (2) ένα δεύτερο στρώμα, το οποίο μεσολαβεί μεταξύ του εξωτερικού πολυμερισμένου στρώματος και του καθαρού γυαλιού, το οποίο χαρακτηρίζεται από έντονο αποπολυμερισμό και διακρίνεται στα φάσματα Raman. Η παρατήρηση αυτή συνηγορεί στην υπόθεση της δημιουργίας ενός προστατευτικού gel στρώματος σε περιπτώσεις έντονης διάβρωσης, το οποίο μετατρέπεται στη συνέχεια σε πυριτικό πλέγμα.

### **7.2.2 Γυάλινα δείγματα της Ρωμαϊκής περιόδου από την Πάτρα**

Η Ρωμαϊκή περίοδος αποτελεί εποχή μεγάλης ακμής για το γυαλί, μετά και από την ανακάλυψη της τεχνολογίας του φουσητού γυαλιού. Παρ' όλα αυτά, οι διαθέσιμες πληροφορίες για την υαλοποιία και την υαλουργία κατά τους πρώτους 3 αιώνες μ.Χ. είναι ιδιαίτερα περιορισμένες. Η μελέτη μιας συλλογής 16 ταφικών αγγείων του 2<sup>ου</sup>-3<sup>ου</sup> αι. μ.Χ. από την Πάτρα προσέφερε σημαντικές νέες πληροφορίες σχετικά με τα πιθανά μοντέλα παραγωγής του γυαλιού στον ευρύτερο χώρο της Μεσογείου.

Τα αγγεία της συλλογής ανήκουν στον γενικό τύπο σόδας-ασβεστίου-πυριτίου και έχουν χημική σύσταση πολύ κοντά στην τυπική σύσταση του ρωμαϊκού γυαλιού

που απαντάται στη νότια και κεντρική Ευρώπη. Η αποκλειστική χρήση μαγγανίου για τον αποχρωματισμό των άχρωμων αγγείων είναι ασυνήθιστη για αυτή την περίοδο, αν και βρίσκεται σε συμφωνία με παλαιότερες αναλύσεις δειγμάτων ίδιας περιόδου από την Πάτρα. Η διαφοροποίηση αυτή ενδεχομένως να οφείλεται στην ύπαρξη πάγιων εμπορικών συνεργασιών των τοπικών εργαστηρίων υαλουργίας με κέντρα παραγωγής που παρασκεύαζαν άχρωμο γυαλί ακολουθώντας συγκεκριμένη συνταγή.

Πολύ μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζει η παρουσία ενός δείγματος στο οποίο η πηγή των αλκαλίων είναι τέφρα φυτών με υψηλή συγκέντρωση σε νάτριο. Στην Πάτρα έχουν αναφερθεί ακόμα τρία παραδείγματα πανομοιότυπων γυαλιών της ίδιας περιόδου με χρήση τέφρας φυτών, ίδιας μεταξύ τους και ιδιότυπης χημικής σύστασης και ίδιου χρώματος. Η ιδιόρρυθμη αυτή και επαναλαμβανομένη σύσταση σε αναλογικά μεγάλο αριθμό αγγείων των πρώτων δύο αιώνων μ.Χ. στην Πάτρα είναι ιδιαίτερα σημαντική και αξίζει να μελετηθεί πιο αναλυτικά στο μέλλον. Αν και δεν υπάρχουν ακόμα επαρκή στοιχεία, ενδεχομένως τα αγγεία αυτά να αποτελούν έμμεση απόδειξη της ύπαρξης ντόπιου εργαστηρίου υαλοποιίας, το οποίο χρησιμοποιούσε συγκεκριμένη συνταγή για την παραγωγή γυάλινων αγγείων, με εξειδίκευση τόσο στον τύπο όσο και στο χρώμα. Μια μάλλον πιθανότερη εξήγηση βάσει των σημερινών δεδομένων είναι η ύπαρξη ντόπιου εργαστηρίου υαλουργίας, με εξειδίκευση στην παραγωγή ορισμένων αγγείων, το οποίο χρησιμοποιούσε σαν πρώτη ύλη αργή ύαλο συγκεκριμένου τύπου από κάποιο εξειδικευμένο εργαστήριο της Ανατολής.

Σε ορισμένα από τα υπό μελέτη μυροδοχεία, η εύρεση υπολειμμάτων στο εσωτερικό των τοιχωμάτων επέτρεψε την πλήρη ταυτοποίηση του αρχικού περιεχομένου. Πρόκειται για ίχνη από κόκκινη χρωστική που βρισκόταν σε ευρεία χρήση κατά τη Ρωμαϊκή περίοδο, η οποία προκύπτει από επεξεργασία του φυτού ριζάρι (*Rubia Tinctorum* L.).

Τέλος, η εκτενής μελέτη των φαινομένων διάβρωσης των αγγείων οδήγησε σε δύο ενδιαφέρουσες παρατηρήσεις. Πρώτον, το ένα αγγείο που περιείχε τέφρα φυτών παρουσιάζει εκτενέστερη διάβρωση, η οποία έχει προκληθεί από διαφορετικούς μηχανισμούς σε σχέση με τα υπόλοιπα αγγεία. Η έντονη διαφοροποίηση στη διάβρωση δεν ήταν αναμενόμενη κυρίως εξαιτίας του τρόπου απόθεσης των αγγείων, τα οποία ήταν στοιβαγμένα σε ενιαίο σωρό, αποκλείοντας έτσι την επίδραση του μικροπεριβάλλοντος. Πολύ μικρές διαφοροποιήσεις στη σύσταση του δείγματος αυτού, και κυρίως η ελαφρώς υψηλότερη συγκέντρωση οξειδίων του καλίου, μαγνησίου και

φωσφόρου, καθώς και η παρουσία σιδήρου ως κύριου χρωματιστή, φαίνεται ότι επέδρασαν καθοριστικά στη διάβρωση του αγγείου.

Η δεύτερη παρατήρηση σε σχέση με τη διάβρωση των υπό μελέτη αγγείων σχετίζεται με τη διαπίστωση ότι οι εσωτερικές και οι εξωτερικές επιφάνειες των τοιχωμάτων παρουσιάζουν διαφορετικό βαθμό αλλά και διαφορετικούς μηχανισμούς διάβρωσης. Η παρατήρηση αυτή είναι πολύ σημαντική, καθώς υποδηλώνει ότι το αρχικό περιεχόμενο των αγγείων καθόρισε σε πολύ σημαντικό βαθμό τη διάβρωση του γυαλιού. Μπορούμε να συμπεράνουμε ότι η διάβρωση του γυαλιού δεν πραγματοποιήθηκε με σταθερό ρυθμό, αλλά με αρχικά υψηλό ρυθμό διάβρωσης ο οποίος μειώθηκε δραστικά σε σύντομο χρονικό διάστημα.

### **7.2.3 Γυάλινα δείγματα της Οθωμανικής περιόδου από την Κυπαρισσία**

Αντίστοιχης σημασίας ήταν και η μελέτη 42 χρηστικών οθωμανικών γυάλινων αντικειμένων από την Κυπαρισσία. Το διάστημα μεταξύ του 15<sup>ου</sup> και του 19<sup>ου</sup> αι. μ.Χ. χαρακτηρίζεται από την παρακμή του ισλαμικού και του βενετικού γυαλιού και την παράλληλη εφεύρεση νέων συνταγών γυαλιού με διακριτά χημικά χαρακτηριστικά στην κεντρική και βόρεια Ευρώπη. Η στρατηγική θέση της Κυπαρισσίας, η οποία εκείνη την εποχή αποτελούσε τμήμα της Οθωμανικής Αυτοκρατορίας αλλά παράλληλα διατηρούσε ισχυρές επαφές με τη Δύση, την καθιστά ιδιαίτερα σημαντική για τη μελέτη του δικτύου μεταφοράς και εμπορίας γυαλιού στη Μεσόγειο.

Η ανάλυση της συλλογής έδειξε την ύπαρξη απρόσμενα μεγάλης ποικιλίας στη σύσταση των αντικειμένων: δείγματα του τύπου σόδας-ασβεστίου-πυριτίου, καλίου-ασβεστίου-πυριτίου, μικτών αλκαλίων και γυαλί μολύβδου. Εκτός από τη χρήση διαφορετικής πηγής αλκαλίων τα δείγματα διαφοροποιούνται και ως προς τη χρήση αποχρωματιστή: υπάρχουν δείγματα στα οποία ανιχνεύεται αποκλειστικά μαγγάνιο, αποκλειστικά αρσενικό, ή παράλληλα μαγγάνιο και αρσενικό.

Σε αρκετές περιπτώσεις τα δείγματα της συλλογής ανήκουν σε χημικές ομάδες γυαλιού που παράγονταν κατά αποκλειστικότητα σε συγκεκριμένες περιοχές, επιτρέποντας τον προσδιορισμό της προέλευσης των αντικειμένων. Συγκεκριμένα, αποδείχτηκε η παρουσία γυαλιών από την Κωνσταντινούπολη, τη Συρία, την Κεντρική Ευρώπη, την Αγγλία και ίσως την Ιταλία. Το εύρος των διαφορετικών προελεύσεων των αντικειμένων αποτελεί ένα μη αναμενόμενο εύρημα. Παρά το γεγονός ότι η Κυπαρισσία είχε λιμάνι με διαρκείς δεσμούς με τη Δύση, η εύρεση γυαλιών από την



κεντρική Ευρώπη, την Αγγλία, την Ιταλία και την οθωμανική Ανατολή σε ένα μικρό περιφερειακό χαμάμ παραμένει εντυπωσιακή.

Ορισμένες από τις τυπολογικές ομάδες παρέχουν και έμμεσες πληροφορίες για τη χρονολόγηση ορισμένων από τα αντικείμενα της συλλογής. Πιο συγκεκριμένα, το γυαλί μολύβδου δεν μπορεί να παρασκευάστηκε νωρίτερα από το τέλος του 17<sup>ου</sup> αι. μ.Χ., οπότε και εφευρέθηκε αυτός ο τύπος. Επίσης, η χρήση αρσενικού ως αποχρωματιστή χρονολογείται στον 17<sup>ο</sup> αι. μ.Χ., όπως και η χρήση της ποτάσας ως πηγή αλκαλίων. Παράλληλα, σχεδόν όλα τα βιβλιογραφικά δείγματα που ταυτίστηκαν χημικά με δείγματα της συλλογής χρονολογούνται στον 18<sup>ο</sup> και 19<sup>ο</sup> αι. μ.Χ. Αυτό ισχύει τόσο για τα δείγματα δυτικής όσο και ανατολικής προέλευσης. Ξεκάθαρες ενδείξεις για τυπολογικές ομάδες που να χαρακτηρίζουν τον 15<sup>ο</sup> ή 16<sup>ο</sup> αι. μ.Χ. δεν υπάρχουν, χωρίς φυσικά αυτό να αποτελεί επαρκή απόδειξη για την περίοδο κτισίματος του χαμάμ.

Δεδομένης της μεγάλης τυπολογικής ποικιλίας που παρουσίασαν τα δείγματα της συλλογής, είχε ιδιαίτερο ενδιαφέρον η φασματοσκοπική ανάλυση Raman χαρακτηριστικών δειγμάτων από κάθε ομάδα. Η ανάλυση έδειξε σημαντικές μεταβολές ανάμεσα στα γυαλιά νατρίου, καλίου και μικτών αλκαλίων, ενώ το γυαλί μολύβδου παρουσίασε συνολικά διαφορετικό φάσμα. Παράλληλα, παρατηρήθηκαν διακριτές διαφοροποιήσεις μεταξύ άχρωμων, φυσικά χρωματισμένων και έντονα χρωματισμένων γυαλιών παρόμοιας χημικής σύστασης.

Η μελέτη διάβρωσης έδειξε ότι υπάρχουν σημαντικές διαφορές στο ρυθμό και μηχανισμό διάβρωσης μεταξύ δειγμάτων διαφορετικής χημικής σύστασης. Το γυαλί μολύβδου έφερε το πιο παχύ στρώμα εξωτερικής διάβρωσης, με έντονη απώλεια αλκαλίων, όπως ήταν και αναμενόμενο. Τα γυαλιά καλίου παρουσίασαν επίσης έντονη απώλεια αλκαλίων, ενώ στην εξωτερική τους επιφάνεια παρατηρήθηκε η δημιουργία προστατευτικού στρώματος  $Al_2O_3-SiO_2$ . Τέλος, τα γυαλιά νατρίου παρουσίαζαν τον μικρότερο βαθμό διάβρωσης, τυπικής μορφής για γυαλί του τύπου σόδας-ασβεστίου-πυριτίου.

#### **7.2.4 Εφυαλωμένη κεραμική της Βυζαντινής περιόδου από την Κόρινθο**

Η εφυαλωμένη κεραμική της Βυζαντινής περιόδου έχει μελετηθεί στο παρελθόν αναλυτικά, κυρίως από τυπολογικής απόψεως. Παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, κυρίως εξαιτίας των διαδοχικών και σημαντικών κοινωνικών, οικονομικών και

τεχνολογικών αλλαγών που έλαβαν χώρα αυτή την περίοδο. Η μελέτη της συλλογής 69 δειγμάτων του 10<sup>ου</sup>-14<sup>ου</sup> αι. μ.Χ. από την Κόρινθο εστίασε κυρίως στον προσδιορισμό της χημικής σύστασης των υαλωμάτων και ορισμένων εκ των σημαντικότερων παραμέτρων της τεχνολογίας παραγωγής. Δόθηκε ιδιαίτερη έμφαση στη διερεύνηση της συσχέτισης των διαφορετικών χημικών και τεχνολογικών χαρακτηριστικών που παρατηρήθηκαν με διαφορές στην προέλευση των αντικειμένων, στην περίοδο κατασκευής και στην τυπολογία τους.

Πιο συγκεκριμένα, για τα αντικείμενα λευκής κεραμικής προέκυψε ότι υπάρχουν δύο διακριτές ομάδες: (1) δύο δείγματα με σώμα από υαλώδη πηλό και αλκαλικό υάλωμα, με πιθανή προέλευση από τη Συρία, και (2) δείγματα με όμοιο λεπτόκοκκο πηλό, με πιθανή προέλευση από την Κωνσταντινούπολη. Τα δείγματα αυτής της ομάδας παρουσιάζουν πανομοιότυπα τεχνολογικά χαρακτηριστικά (χρήση υαλώματος μόνο με διάλυμα μολύβδου, εφαρμογή σε άψητο κεραμικό σώμα, χαμηλή θερμοκρασία ψησίματος). Έχει ενδιαφέρον ότι η απόδειξη της χρήσης άψητου κεραμικού σώματος έρχεται σε αντίθεση με την έως τώρα αποδεκτή θεωρία για την παρασκευή Λευκής Εφυσωμένης Κεραμικής.

Τα αντικείμενα ερυθρής κεραμικής διαχωρίζονται σε τρεις βασικές ομάδες βάσει του πηλού: μία από τη Χαλκίδα, μία τοπικής παραγωγής και μία πιθανώς εισηγμένη, αλλά με άγνωστη προέλευση. Παρά τη διαφορετική προέλευση, σημαντικές τεχνολογικές παράμετροι είναι όμοιες ανάμεσα σε όλα τα δείγματα της ερυθρής κεραμικής, όπως για παράδειγμα η χρήση μείγματος μολύβδου και πυριτίου στο υάλωμα (εν αντιθέσει με τη λευκή κεραμική) και η χαμηλή θερμοκρασία ψησίματος. Η εφαρμογή του υαλώματος μπορούσε να πραγματοποιηθεί τόσο σε άψητο όσο και σε προψημένο κεραμικό σώμα, χωρίς να παρατηρείται κάποια συσχέτιση με την προέλευση, τη χρονολογία ή την τυπολογία των αντικειμένων στην επιλογή της τεχνικής.

Το πιο σημαντικό εύρημα είναι η ξεκάθαρη μεταβολή στη διαδικασία παραγωγής των υαλωμάτων από τις αρχές του 13<sup>ου</sup> αι. μ.Χ. και ύστερα. Την περίοδο αυτή παρατηρήθηκε κατακερματισμός της κεραμικής παραγωγής, με σημαντική αύξηση των μικρών τοπικών εργαστηρίων. Παρ' όλα αυτά, τα υαλώματα του 13<sup>ου</sup> αι. μ.Χ. παρουσιάζουν πολύ μεγαλύτερη ομοιογένεια και υψηλότερη αισθητικά ποιότητα από τα προγενέστερα υαλώματα. Η μεταβολή αυτή μπορεί να αποδοθεί στην εισαγωγή σημαντικών καινοτομιών στη διαδικασία της παραγωγής υαλωμάτων την περίοδο αυτή, και κυρίως στη χρήση τριποδίσκων. Οι καινοτομίες αυτές φαίνεται ότι

έγιναν αποδεκτές και χρησιμοποιήθηκαν άμεσα από όλα τα τοπικά εργαστήρια στον ελλαδικό χώρο με αποτέλεσμα την παραγωγή σχεδόν πανομοιότυπων υαλωμάτων καλής ποιότητας από εργαστήρια διαφορετικών περιοχών.

### **7.3 Ερωτήματα για μελλοντική έρευνα**

Η ανάλυση των ανωτέρω συλλογών οδήγησε στην επισήμανση κάποιων σημαντικών δυσκολιών και μειονεκτημάτων που σχετίζονται γενικότερα με τη σύγχρονη ανάλυση και παρουσίαση του αρχαιολογικού γυαλιού και των υαλωδών υλικών. Οι αναλυτικές δυσκολίες, που οφείλονται κυρίως σε θέματα διάβρωσης και γεωμετρίας, είναι γνωστές και καλά καταγεγραμμένες στη διεθνή βιβλιογραφία. Παράλληλα, όμως, η παρούσα ΔΔ ανέδειξε ορισμένα επιπλέον σημαντικά ζητήματα που σχετίζονται με την ανάλυση του αρχαιολογικού γυαλιού και των υαλωμάτων.

Στη διεθνή βιβλιογραφία που σχετίζεται με την αρχαιομετρική ανάλυση γυαλιού παρατηρήθηκε σε πλήθος περιπτώσεων η ελλιπής, ή και πλήρως απύσθα, τυπολογική περιγραφή των δειγμάτων. Για τη σύγκριση και αξιολόγηση των αναλυτικών δεδομένων είναι απαραίτητη η γενική κατηγοριοποίηση σε χρηστικά ή τελετουργικά αντικείμενα, υαλοπίνακες, υαλοπλινθώματα ή κατάλοιπα της υαλοποιίας. Παράλληλα, η κατανόηση της αισθητικής και υλικής αξίας των υπό μελέτη αντικειμένων επιτρέπει την πιο ολοκληρωμένη διερεύνηση παραμέτρων τεχνολογίας ή προέλευσης. Για τον λόγο αυτό, παρ' ότι η αρχαιολογική και τυπολογική μελέτη των αντικειμένων υπερβαίνει κατά πολύ τους σκοπούς της παρούσας ΔΔ, έγινε προσπάθεια να δοθεί σε κάθε περίπτωση μια έστω επιγραμματική περιγραφή των αντικειμένων και να παρουσιαστεί εν συντομία ο λειτουργικός σκοπός και η συμβολική σημασία που είχαν κατά τη διάρκεια της χρήσης τους. Επιπλέον, κατά τη σύγκριση των αποτελεσμάτων της παρούσας μελέτης με βιβλιογραφικά δεδομένα δόθηκε μεγάλη προσοχή στη χρήση συγκρίσιμων συλλογών, όχι μόνο από άποψης προέλευσης και χρονολογίας, αλλά και βάσει τυπολογικών χαρακτηριστικών.

Σε σχέση με την ανάλυση των υαλωμάτων παρατηρήθηκε ένα αντίστοιχο πρόβλημα: η αρχαιομετρική ανάλυση εστιάζει συνήθως αποκλειστικά, ή κατά το μεγαλύτερο βαθμό, στη μελέτη είτε του κεραμικού σώματος είτε του υαλώματος. Όμως, και ειδικά για την ολοκληρωμένη κατανόηση της τεχνολογικής διαδικασίας, απαιτείται η συνεκτική μελέτη και των δύο τμημάτων του αντικειμένου, καθώς και της μεταξύ τους διεπιφάνειας. Η ανάλυση του κεραμικού σώματος υπερβαίνει τα πλαίσια

της παρούσας ΔΔ, παρ' όλα αυτά για λόγους πληρότητας, επιλέχθηκε η παρουσίαση των βασικών αποτελεσμάτων της κεραμικής μελέτης με έμφαση στα δεδομένα που σχετίζονται με τον συσχετισμό των τεχνολογικών επιλογών με την προέλευση ή τη χρονολόγηση των αντικειμένων. Παράλληλα, και επιπλέον των αναλύσεων των υαλωμάτων, εξετάστηκε με λεπτομέρεια η διεπιφάνεια πηλού-υαλώματος.

Για την αντιμετώπιση των παραπάνω ζητημάτων και τη συνολικά πιο αποδοτική αξιολόγηση και διασύνδεση του διαρκώς αυξανόμενου όγκου των αναλυτικών δεδομένων, είναι επιτακτική η ανάγκη της δημιουργία μιας ψηφιακής βάσης δεδομένων. Η βάση δεδομένων θα πρέπει να περιλαμβάνει μια συνολική περιγραφή των αντικειμένων, με συνδυασμό τυπολογικών, διακοσμητικών και χημικών δεδομένων, καθώς και περιγραφή της προέλευσης και της χρονολογίας τους. Παράλληλα, μεγάλη σημασία έχει η ομογενοποίηση των χημικών δεδομένων, καθώς εκάστοτε μελέτη υλοποιείται με διαφορετικές αναλυτικές τεχνικές και εργαστηριακό εξοπλισμό. Ως αποτέλεσμα, τα συλλεχθέντα ποσοτικά δεδομένα χαρακτηρίζονται από διαφορετικής τάξης ορθότητα και ακρίβεια, ενώ ακόμα και ο αριθμός των στοιχείων που μπορούν να ανιχνευθούν ποικίλλει σημαντικά. Τέλος, η βάση δεδομένων θα πρέπει να είναι εύκολα προσβάσιμη από τους ερευνητές τόσο για την ανάκτηση δεδομένων, όσο και για την προσθήκη νέων δεδομένων.

Τέλος, μια σημαντική δυσκολία που αναγνωρίστηκε κατά τη μελέτη τόσο των γυάλινων δειγμάτων όσο και των υαλωμάτων σχετίζεται με την έλλειψη ενός κοινού τρόπου κωδικοποιημένης περιγραφής του χρώματος. Το χρώμα αποτελεί ένα από τα βασικότερα μακροσκοπικά χαρακτηριστικά των γυάλινων αντικειμένων. Σχετίζεται με τα αισθητικά κριτήρια της περιόδου οπότε παράχθηκε εκάστοτε αντικείμενο και επηρεάζεται άμεσα από τη χημική σύσταση, ενδεχομένως και τη διάβρωση του αντικειμένου. Συνεπώς, η δημιουργία ενός κοινά αποδεκτού και κωδικοποιημένου 'καταλόγου χρωμάτων', ή η απόδοση του σήματος φασματομέτρησης για ακόμα μεγαλύτερη αξιοπιστία, θα διευκόλυνε σημαντικά την πιο ορθολογική σύγκριση μεταξύ βιβλιογραφικών δεδομένων, ενώ παράλληλα θα επέτρεπε την άμεση προκαταρκτική κατηγοριοποίηση πολυπληθών συλλογών βάσει του εκάστοτε χρησιμοποιούμενου χρωματιστή.

## Βιβλιογραφία

### *Ελληνόγλωσση βιβλιογραφία*

- Ανδρεοπούλου-Μάγκου, Ε. και Τριανταφυλλίδης, Π. (2002). Χημικές αναλύσεις γυάλινων αντικειμένων των ρωμαϊκών χρόνων από την Αμοργό. Στο: Π. Θέμελης, επιμ., *Το γυαλί: Από την αρχαιότητα έως σήμερα*. Αθήνα: Εταιρεία Μεσσηνιακών Αρχαιολογικών Σπουδών, σ. 171-180.
- Αντωνάρας, Α.Χ. (2009). *Ρωμαϊκή και παλαιοχριστιανική υαλοργία, 1ος αι. π.Χ. - 6ος αι. μ.Χ. Παραγωγή και προϊόντα: Τα αγγεία από τη Θεσσαλονίκη και την περιοχή της*. Αθήνα: Εκδόσεις Ι. Σιδέρης.
- Αρχαιολογικό Δελτίο, (Υπό δημοσίευση). *Χρονικά 2013*.
- Γιαννοπούλου, Μ. (2002). Εισαγωγή σε μια διαχρονική προσέγγιση των υαλωμάτων μολύβδου. Οι τεχνικές εφυάλωσης στην παραδοσιακή κεραμική. Στο: Π. Θέμελης, επιμ., *Το γυαλί από την αρχαιότητα ως σήμερα*. Αθήνα: Εταιρεία Μεσσηνιακών Αρχαιολογικών Σπουδών, σ. 201-217.
- Ζαχαριάς, Ν. και Henderson, J. (2010). Αρχαιολογικό γυαλί: Τύποι, αναλύσεις και μελέτες προέλευσης. Στο: Ι. Λυριτζής και Ν. Ζαχαριάς, επιμ., *ΑρχαιοΥλικά (αρχαιολογικές, αρχαιομετρικές και πολιτισμικές προσεγγίσεις)*. Αθήνα: Εκδόσεις Παπαζήση, σ. 177-200.
- Ζαχαριάς, Ν. και Οικονόμου, Α. (2010). Γυαλιά: Η φυσικοχημεία και η παθολογία τους. Στο: Ι. Λυριτζής και Ν. Ζαχαριάς, επιμ., *ΑρχαιοΥλικά (αρχαιολογικές, αρχαιομετρικές και πολιτισμικές προσεγγίσεις)*. Αθήνα: Εκδόσεις Παπαζήση, σ. 123-144.
- Ζαχαριάς, Ν., Αραβαντινός, Β., Οικονόμου, Α., Καπαρού, Μ., Μπέλτσιος, Κ., Μαστροθεόδωρος, Γ., Τσέλιος, Θ., Καλιγά, Κ. και Οικονόμου, Δ. (2012). Τεχνολογική μελέτη των πυρομεταλλουργικών προϊόντων της ανασκαφής χώρου αφιερωμένου στη λατρεία του Ηρακλή, πλησίον των Ηλεκτρών πυλών (Καδμεία), Θήβα. Στο: *Πρακτικά 5<sup>ov</sup> Συμποσίου Ελληνικής Αρχαιομετρικής Εταιρείας*. Αθήνα: Εκδόσεις Παπαζήση, σ. 345-364.
- Ιγνατιάδου Δ. και Αντωνάρας, Α. (2008). *Υαλοργία, αρχαία και μεσαιωνική. Ορολογία, τεχνολογία και τυπολογία*. Θεσσαλονίκη: Κέντρο Ελληνικής Γλώσσας, Τμήμα Λεξικογραφίας.

- Ιγνατιάδου, Δ. και Χατζηνικολάου, Κ. (2002). Γυάλινες χάντρες από το αρχαίο νεκροταφείο της Θέρμης (Σέδες) Θεσσαλονίκης. Στο: Π. Θέμελης, επιμ., *Το γυαλί: Από την αρχαιότητα έως σήμερα*. Αθήνα: Εταιρεία Μεσσηνιακών Αρχαιολογικών Σπουδών, σ. 57-72.
- Καπαρού, Μ. (2017). *Παραγωγή, τεχνολογία και διακίνηση γυαλιού κατά την ύστερη εποχή του χαλκού στην Πελοπόννησο*. Αδημοσίευτη διδακτορική διατριβή. Πανεπιστήμιο Πελοποννήσου.
- Κολώνας, Λ. (2002). Τα γυάλινα αγγεία της Πάτρας. Στο: Π. Θέμελης, επιμ., *Το γυαλί: Από την αρχαιότητα έως σήμερα*. Αθήνα: Εταιρεία Μεσσηνιακών Αρχαιολογικών Σπουδών, σ. 109-134.
- Λαΐου, Α.Ε. (2006). Περίγραμμα πολιτικής ιστορίας. Στο: Α.Ε. Λαΐου, επιμ., *Οικονομική ιστορία του Βυζαντίου: Από τον 7<sup>ο</sup> έως τον 15<sup>ο</sup> αιώνα, Τόμος Α'*. Αθήνα: Μορφωτικό Ίδρυμα Εθνικής Τράπεζας, σ. 55-83.
- Λεοντσίνη Μ. (1998). Τα υάλινα αντικείμενα της Κορίνθου: Βιοτεχνική ανάπτυξη και εμπορική δραστηριότητα (11<sup>ος</sup>-12<sup>ος</sup> αι.). Στο: *Πρακτικά του Ε' Διεθνούς Συνεδρίου Πελοποννησιακών Σπουδών*. Αθήνα: Εταιρεία Πελοποννησιακών Σπουδών, σ. 324-334.
- Μωραΐτου, Γ. (2014). *Μελέτη της φθοράς και προστασία αρχαίου γυαλιού. Η περίπτωση των υαλοθετημάτων των Κεγχρεών*. Αδημοσίευτη διδακτορική διατριβή. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
- Οικονόμου, Α. (2009). *Κυανά υάλινα αντικείμενα ιστορικής περιόδου, Θήβα 7<sup>ος</sup>-1<sup>ος</sup> αι. π.Χ.* Αδημοσίευτη μεταπτυχιακή εργασία. Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.
- Οικονόμου, Α. (2012). *Μελέτη αρχαίων υάλων και εφραλωμάτων του ελλαδικού χώρου*. Αδημοσίευτη διδακτορική διατριβή. Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.
- Οικονόμου, Α., Μπέλτσιος, Κ., Ζαχαριάς, Ν., Αραβαντινός, Β. και Τριανταφυλλίδης, Π. (2012). Υαλοι της ηπειρωτικής και αιγαιακής Ελλάδας των αρχαίων ιστορικών χρόνων. Στο: *Πρακτικά 5<sup>ου</sup> Συμποσίου Ελληνικής Αρχαιομετρικής Εταιρείας*. Αθήνα: Εκδόσεις Παπαζήση, σ. 507-528.
- Παναγιωτάκη, Μ. (2010). Υαλώδεις ύλες στο προϊστορικό Αιγαίο: Φαγεντιανή, αιγυπτιακό μπλε, υάλωμα, γυαλί. Στο: Ι. Λυριτζής και Ν. Ζαχαριάς, επιμ., *ΑρχαιοΥλικά (αρχαιολογικές, αρχαιομετρικές και πολιτισμικές προσεγγίσεις)*. Αθήνα: Εκδόσεις Παπαζήση, σ. 146-175.

- Παπαγεωργίου, Μ. (2014). *Αρχαιολογική και αρχαιομετρική ανάλυση υάλινων αντικειμένων της ύστερης αρχαιότητας από την Δυτική Πελοπόννησο*. Αδημοσίευτη διδακτορική διατριβή. Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών.
- Παπανικόλα-Μπακιρτζή, Δ. (1986). Τριποδίσκοι ψησίματος των βυζαντινών και μεταβυζαντινών αγγείων. Στο: *Αμητός. Τιμητικός τόμος για τον καθηγητή Μ. Ανδρόνικο*. Θεσσαλονίκη, σ. 641-648.
- Παπανικόλα-Μπακιρτζή, Δ. (2005). Γνωριμία με τη βυζαντινή εφυαλωμένη κεραμική. *Αρχαιολογία και Τέχνες*, 96, σ. 23-29.
- Πετρόνιος. *Σατυρικόν (πρώτος τόμος)* (Μετάφραση: Μ.Γ. Μερακλής). Τα Μικρά/Λατίνοι Συγγραφείς [2α]. Αθήνα: Εκδόσεις Πατάκη.
- Στράβων. *Γεωγραφικά, Βιβλίο ΙΣΤ'* (Μετάφραση: Π. Θεοδορίδης). Αρχαία Ελληνική Γραμματεία «Οι Έλληνες». Αθήνα: Εκδόσεις Κάκτος.
- Τριανταφυλλίδης, Π. (2002α). Ενδείξεις και εργαστήρια υαλοτεχνικής παραγωγής στη Ρόδο από τους προϊστορικούς έως και τους παλαιοχριστιανικούς χρόνους. Στο: Π. Θέμελης, επιμ., *Το γυαλί: Από την αρχαιότητα έως σήμερα*. Αθήνα: Εταιρεία Μεσσηνιακών Αρχαιολογικών Σπουδών, σ. 41-56.
- Τριανταφυλλίδης, Π. (2002β). Γυάλινα χυτά σκεύη πολυτελείας από τη Ρόδο. Φιάλες Αχαιμενιδικού τύπου και επιτραπέζια αγγεία των ύστερων κλασικών και πρώιμων ελληνιστικών χρόνων. Στο: Π. Θέμελης, επιμ., *Το γυαλί: Από την αρχαιότητα έως σήμερα*. Αθήνα: Εταιρεία Μεσσηνιακών Αρχαιολογικών Σπουδών, σ. 81-92.
- Τριανταφυλλίδης, Π. (2006). Προρωμαϊκή και ρωμαϊκή υαλοποιία και υαλουργία: Ο Ελλαδικός χώρος. Στο: 2ο Διεθνές Συνέδριο «Αρχαία Ελληνική Τεχνολογία». Αθήνα: Τεχνικό Επιμελητήριο Ελλάδας, σ. 254-260.
- Τριανταφυλλίδης, Π., Καρατάσιος, Ι. και Ανδρεοπούλου-Μάγκου, Ε. (2012) Μελέτη γυάλινων αγγείων τεχνικής του πυρήνα από τη Ρόδο. Στο: *Πρακτικά 5<sup>ου</sup> Συμποσίου Ελληνικής Αρχαιομετρικής Εταιρείας*. Αθήνα: Εκδόσεις Παπαζήση, σ. 345-364.
- Τσεβάς, Γ., (2006). *Ιστορία της Θήβας και της Βοιωτίας από τα αρχαιότατα χρόνια μέχρι σήμερα* (Μετάφραση: Γ. Κοίλης). Θήβα: Πνευματικό Κέντρο Δήμου Θηβαίων.

- Χριστοφορίδου Ε., Αλεξανδρή, Ε., Πρωτόπαππας, Σ. και Κοντογεωργής, Α. (2006). Το περίφημο ριζάρι (ερυθρόδανο το βαφικό) και η τεχνολογία του. *Αρχαιολογία και τέχνες*, 99, σ. 85-91.
- Sanders, G.D.R. (2006). Κόρινθος. Στο: Α.Ε. Λαΐου, επιμ., *Οικονομική ιστορία του Βυζαντίου: Από τον 7<sup>ο</sup> έως τον 15<sup>ο</sup> αιώνα, Τόμος Β΄*. Αθήνα: Μορφωτικό Ίδρυμα Εθνικής Τράπεζας, σ. 397-406.

### **Ξενόγλωσση βιβλιογραφία**

- Adriaens, A. (2015). Non-destructive analysis and testing of museum objects: An overview of 5 years of research. *Spectrochimica Acta, Part B*, 60, pp. 1503-1516.
- Al-Saad, Z. (2002). Chemical composition and manufacturing technology of a collection of various types of Islamic glazes excavated from Jordan. *Journal of Archaeological Science*, 29 (8), pp. 803-810.
- Arletti, R., Giordani, N., Tarpini, R. and Vezzalini, G. (2005). Archaeometrical analysis of glass of Western Emilia Romagna (Italy) from the Imperial Age. In: M.D. Nenna, ed., *Annales du 16e Congrès de l' Association Internationale pour l'Histoire du Verre*. Nottingham: AIHV, pp. 80-84.
- Arletti, R., Vezzalini, G., Biaggio Simona, S. and Maselli Scotti, F. (2008). Archaeometrical studies of Roman Imperial Age glass from Canton Ticino. *Archaeometry*, 50 (4), pp. 606-626.
- Armstrong, P., Hatcher, H. and Tite, M.S. (1997). Changes in Byzantine glazing technology from the ninth to thirteenth centuries. In: G.D. d' Archimbaud, ed., *La Céramique Médiévale en Méditerranée, Actes du VIe Congrès de l' AIECM2*. Aix-en-Provence: Narration, pp. 225-229.
- Baert, K., Meulebroeck, W., Wouters, H., Ceglia, A., Nys, K., Thienpont, H. and Terryn, H. (2011). Raman spectroscopy as a rapid screening method for ancient plain window glass. *Journal of Raman Spectroscopy*, 42, pp. 1055-1061.
- Barrera, J. and Velde, B. (1989). A study of French medieval glass composition. *Journal of Glass Studies*, 31, pp. 48-54.
- Baxter, M.J., Cool, H.E.M. and Jackson, C.M. (2005). Further studies in the compositional variability of colourless Romano-British vessel glass. *Archaeometry*, 47 (1), pp. 47-68.



- Beltsios, K.G., Oikonomou, Ar., Zacharias, N. and Triantafyllidis, P. (2012). Characterization and provenance of archaeological glass artifacts from mainland and Aegean Greece. In: I. Liritzis and C.M. Stevenson, eds., *Obsidian and ancient manufactured glasses*. Albuquerque: University of New Mexico Press, pp. 166-184.
- Bertoncetto, R., Milanese, L., Russo, U., Pedron, D., Guerriero, P. and Barison, S. (2002). Chemistry of cultural glasses: The early medieval glasses of Monselice's hill (Padova, Italy). *Journal of Non-Crystalline Solids*, 306, pp. 249-262.
- Boulogne, S. and Henderson, J. (2009). Indian glass in the Middle East? Medieval and Ottoman glass from central Jordan. *Journal of Glass Studies*, 59, pp. 53-75.
- Brill, R.H. and Wosinski, J.F. (1965). A huge slab of glass in the Ancient Necropolis of Beth She'arim. *Comptes Rendus, VII<sup>e</sup> Congrès International du Verre, Bruxelles*, Section B, paper 219, pp. 1-11.
- Cagno, S., Janssens, K. and Mendera, M. (2008). Compositional analysis of Tuscan glass samples: In search of raw materials fingerprints. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 391 (4), pp. 1389-1395.
- Cagno, S., Mendera, M., Jeffries, T. and Janssens, K. (2010). Raw materials for medieval to post-medieval Tuscan glassmaking: New insight from LA-ICP-MS analyses. *Journal of Archaeological Science*, 37, pp. 3030-3036.
- Cagno, S., Nuyts, G., Bugani, S., De Vis, K., Schalm, O., Caen, J., Helfen, K., Cotte, M., Reischig, P. and Janssens, K. (2011). Evaluation of manganese-bodies removal in historical stained glass windows via SR- $\mu$ -XANES/XRF and SR- $\mu$ -CT. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26, pp. 2442-2451.
- Callot, G., Maurette, M., Pottier, L. and Dubois, A. (1987). Biogenic etching of microfractures in amorphous and crystalline silicates. *Nature*, 328, pp. 147-149.
- Campbell, J.L., Hopman, T.L., Maxwell, J.A. and Nejedly, Z. (2000). The Guelph PIXE software package III: Alternative proton database. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 170, pp. 193-204.
- Canav-Özgümüş, U. (2012). Recent glass finds in Istanbul. In: D. Ignatiadou and A. Antonaras, eds., *Annales du 18<sup>e</sup> Congrès de l'Association Internationale pour l'Histoire du Verre*. Thessaloniki: Ziti Publications, pp. 326-332.

- Carmona, N., Laiz, L., Gonzalez, J.M., Garcia-Heras, M., Villegas, M.A. and Saiz-Jimenez, C. (2006). Biodeterioration of historic stained glasses from the Cartuja de Miraflores (Spain). *International Biodeterioration & Biodegradation*, 58, pp. 155-161.
- Charleston, R.J. (1960). Lead in glass. *Archaeometry*, 3 (1), pp. 1-4.
- Clark, R.J.H., Curri, L., Henshaw, G.S. and Laganara, C. (1997). Characterization of Brown–Black and Blue Pigments in Glazed Pottery Fragments from Castel Fiorentino (Foggia, Italy) by Raman Microscopy, X-Ray Powder Diffraction and X-Ray Photoelectron Spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy*, 28, pp. 105-109.
- Colomban, Ph. (2003). Polymerization degree and Raman identification of ancient glasses used for jewelry, ceramic enamels and mosaics. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 323, pp. 180-187.
- Colomban, Ph. (2013). Non-destructive Raman analysis of ancient glasses and glazes. In: K. Janssens, ed., *Modern methods for analyzing archaeological and historical glass*. Chichester: John Wiley and Sons Ltd, pp. 275-300.
- Colomban, Ph. and Paulsen, O. (2005). Non-destructive determination of the structure and composition of glazes by Raman spectroscopy. *Journal of American Ceramic Society*, 88 (2), pp. 390-395.
- Colomban, Ph., Sagon, G. and Faurel, X. (2001). Differentiation of antique ceramics from the Raman spectra of their coloured glazes and paintings. *Journal of Raman Spectroscopy*, 32, pp. 351-360.
- Colomban, Ph., March, G., Mazerolles, L., Karmous, T., Ayed, N., Ennabli, A. and Slim, H. (2003). Raman identification of materials used for jewellery and mosaics in Ifriqiya. *Journal of Raman Spectroscopy*, 34, pp. 205-213.
- Colomban, Ph., Etcheverry, M.-P., Asquier, M., Bounichou, M. and Tournié, A. (2006a). Raman identification of ancient stained glasses and their degree of deterioration. *Journal of Raman Spectroscopy*, 37, pp. 614-626.
- Colomban, Ph., Tournie, A. and Bellot-Gurlet, L. (2006b). Raman identification of glassy silicates used in ceramics, glass and jewellery: A tentative differentiation guide. *Journal of Raman Spectroscopy*, 37, pp. 841–852.

- Constantinescu, B., Cristea-Stan, D., Kovács, I. and Szőkefalvi-Nagy, Z. (2014). External milli-beam PIXE analysis of the mineral pigments of glazed Iznik (Turkey) ceramics. *Periodico di Mineralogia*, 83 (2), pp. 159–169.
- Davison, S. (2003). *Conservation and restoration of glass*. 2<sup>nd</sup> ed. Oxford: Buitenworth-Heinemann.
- De Benesetto, G.E., Acquafredda, P., Masieri, M., Quarta, G., Sabbatini, L., Zambonin, P.G., Tite, M. and Walton, M. (2004). Investigation on roman lead glaze from Canosa: Results of chemical analyses. *Archaeometry*, 46 (4), pp. 615-624.
- Degryse, P. (2014). *Glass making in the Greco-Roman World: Results of the Archglass Project*. Leuven: Leuven University Press.
- Degryse, P., Schneider, J., Poblome, J., Waelkens, M., Haack, U. and Muechez, P. (2005). A geochemical study of Roman to early Byzantine glass from Sagalassos, south-west Turkey. *Journal of Archaeological Science*, 32, pp. 287-299.
- Degryse, P. and Schneider, J. (2008). Pliny the Elder and Sr-Nd isotopes: tracing the provenance of raw materials for Roman glass production. *Journal of Archaeological Science*, 35, pp. 1993-2000.
- Doménech-Carbó, M.-T., Doménech-Carbó, A., Osete-Cortina, L. and Saurí-Peris, M.C. (2006). A study on corrosion processes of archaeological glass from the Valencian region (Spain) and its consolidation treatment. *Microchimica Acta*, 154, pp. 123-142.
- Dotsika, E., Poutoukis, D., Tzavidopoulos, I., Maniatis, Y., Ignatiadou, D. and Raco, B. (2009). A natron source at Pikrolimni Lake in Greece? Geochemical evidence. *Journal of Geochemical Exploration*, 103, pp. 133-43.
- Drewello, R. and Weissmann, R. (1997). Microbially influenced corrosion of glass. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 47, pp. 337-346.
- Drünert, F., Palamara, E., Zacharias, N., Wondraczek, L. and Möncke, D. Ancient Roman Nano-Technology: Insight into the manufacture of mosaic tesserae opacified by calcium antimonite. *Journal of the European Ceramic Society* (submitted).

- Dungworth, D. (2006). *Composition of early eighteenth century window glass from Silkstone, Yorkshire*. English Heritage: Research Department Report 18/2006.
- Dungworth, D. (2013). Innovations in the 17<sup>th</sup> century glass industry: The introduction of kelp (seaweed) ash in Britain. In: S. Lagabrielle and C. Maitte, eds., *Les Innovations Verrières et Leur Devenir*. Paris: Verre et Histoire, pp. 119–123.
- Dungworth, D. and Brain, C. (2013). Seventeenth- and eighteenth- century English lead glass In: K. Janssens, ed., *Modern methods for analysing archaeological and historical glass*. Chichester: John Wiley and Sons Ltd, pp. 573-582.
- Dungworth, D. and Clark, C. (2004). *SEM-EDS analysis of Wealden glass*. English Heritage: Centre for Archaeology Report 54/2004.
- Dungworth, D., Cromwell, T., Ashurst, D., Cumberpatch, C., Higgins, D. and Willmott, H. (2006). Glass and pottery manufacture at Silkstone, Yorkshire. *Post-Medieval Archaeology*, 40/1, pp. 160-190.
- Eastaugh, N., Wals, V., Chaplin, T. and Siddall, R. eds. (2004). *The pigment compendium: A dictionary of historical pigments*. Amsterdam: Elsevier Butterworth-Heinemann.
- Feller, S., Lodden, G., Riley, A., Edwards, T., Croskrey, J., Schue, A., Liss, D., Stentz, D., Blair, S., Kelley, M., Smith, G., Singleton, S., Affatigato, M., Holland, D., Smith, M.E., Kamitsos, E.I., Varsamis, C.P.E. and Ioannou, E. (2010). A multispectroscopic structural study of lead silicate glasses over an extended range of compositions. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 356, pp. 304-313.
- Fernández-Navarro, J.-M. and Villegas, M.-Á. (2013). What is glass? An introduction to the physics and chemistry of silicate glasses. In: K. Janssens, ed., *Modern methods for analyzing archaeological and historical glass*. Chichester: John Wiley and Sons Ltd, pp. 1-22.
- Fischer, A. and McCray, W.P. (1999). Glass production activities as practised at Sepphoris, Israel (37 BC – AD 1516). *Journal of Archaeological Science*, 26, pp. 893-905.

- Follmann-Schulz, A.-B. (2015). The Hambach glass production in the late Roman period. In: J. Bayley, I. Freestone and C. Jackson, eds., *Glass of the Roman world*. Oxford: OXBOWBOOKS, pp. 23-32.
- Foster, H.E. and Jackson, C.M. (2005). ‘A whiter shade of pale’? Chemical and experimental investigation of opaque white Roman glass gaming counters. *Glass Technology*, 46 (5), pp. 327-333.
- Fredrickx, P., De Ryck, I., Janssens, K., Schrvvers, D., Petit, J.-P. and Döcking, H. (2004). EPMA and  $\mu$ -SRXRF analysis and TEM-based microstructure characterization of a set of Roman glass fragments. *X-Ray Spectrometry*, 33, pp. 326-333.
- Freestone, I.C. (2003). Primary glass sources in the mid first millennium A.D. In: *Annales du 15e Congrès de l’ Association Internationale pour l’ Histoire du Verre*. Nottingham: Association Internationale pour l’ Histoire du Verre, pp. 111-115.
- Freestone, I.C. (2005). The provenance of ancient glass through compositional analysis. In: P.B. Vandiver, J.L. Mass and A. Murray, eds., *Materials Issues in Art and Archaeology VII*. Warrendale: Materials Research Society, pp. 195-208.
- Freestone, I.C. and Garin-Rosen, Y. (1999). The great glass slab at Bet She’arim, Israel: An early Islamic glassmaking experiment? *Journal of Glass Studies*, 41, pp. 105-116.
- Galli, S., Mastelloni, M., Ponterio, R., Sabatino, G. and Triscari, M. (2004). Raman and Scanning Electron Microscopy and Energy-Dispersive X-ray techniques for the characterization of colouring and opaquening agents in Roman mosaic. *Journal of Raman Spectroscopy*, 35, pp. 622-627.
- Gallo, F., Silvestri, A. and Molin, G. (2013). Glass from the Archaeological Museum of Adria (North-East Italy): New insights into Early Roman production technologies. *Journal of Archaeological Science*, 40, pp. 2589-2605.
- Ganio, M., Boyen, S., Fenn, T., Scott, R., Vanhoutte, S., Gimeno, D. and Degryse, P. (2012). Roman glass across the Empire: An elemental and isotopic characterization. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 27, pp. 743-753.
- Gedzevičiūtė, V., Welter, N., Schüssler, U. and Weiss, C. (2009). Chemical composition and colouring agents of Roman mosaic and millefiori glass, studied

by electron microprobe analysis and Raman microspectroscopy. *Archaeological and Anthropological Sciences*, 1, pp. 15-29.

- Germanidou, S. and Gerolimou, K. (2015). *The hamam of Kyparissia, western Messinia: An unknown Ottoman bath and its structure within the frame of local Ottoman architecture and topography*, "Against Gravity - Bulding Practices in the Pre-Industrial World", Philadelphia, 20-22 March 2015.
- Gorbushina, A.A. and Palinska, K.A. (1999). Biodeteriorative processes on glass: Experimental proof of the role of fungi and cyanobacteria. *Aerobiologia*, 15, pp. 183-191.
- Gorin-Rosen, Y. (2000). The ancient glass industry in Israel: Summary of the finds and new discoveries. In: M.D. Nenna, ed., *La Route du verre. Ateliers primaires et secondaires du second millénaire av. J.-C. au Moyen Âge*. Lyon: Maison de l'Orient et de la Méditerranée Jean Pouilloux, pp. 49-63.
- Grossmann, R.A. (2002). *Ancient glass. A guide to the Yale collection*. New Haven: Yale University Art Gallery.
- Gyódi, I., Demeter, I., Hollós-Nagy, I.K., Kovács, I. and Szőkefalvi-Nagy, Z. (1999). External-beam PIXE analysis of small sculptures. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 150 (1-4), pp. 605-610.
- Harima, H. (2006). Raman scattering characterization on SiC. *Microelectronic Enginnering*, 83, pp. 126-129.
- Hench, L.L. (1982). Glass surfaces. *Journal de Physique Colloques*, 43 (C9), pp. 625-636.
- Hench, L.L. and Clark, D.E. (1978). Physical chemistry of glass surfaces. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 28, pp. 83-105.
- Hench, L.L., Clark, D.E. and Yen-Bower, E.L. (1980). Corrosion of glasses and glass-ceramics. *Nuclear and Chemical Waste Management*, I, pp. 59-75.
- Henderson, J. (2001). Glasses and glazes. In: D.R. Brothwell and A.M. Pollard, eds., *Handbook of archaeological sciences*. Chichester: John Wiley and Sons Ltd, pp. 471-482.
- Henderson, J. (2003). Glass trade and chemical analysis: A possible model for Islamic glass production. In: D. Foy and M.D. Nenna, eds., *Échanges et commerce du verre ans le monde antique. Actes du colloque de l'Association*

*Francaise pour l'Archéologie du Verre, Aux-en-Provence et Marseille, 7-9 juin 2001*. Montagnae: Éditions Monique Mergoïl, pp. 109-123.

- Henderson, J. (2013). *Ancient glass: An interdisciplinary exploration*. New York: Cambridge University Press.
- Hess, C. and Wight, K. (2005). *Looking at glass. A guide to terms, styles and techniques*. Los Angeles: Getty Publications.
- Hottentot, W. and Van Lith, S.M.E. (2006). Römische Schönheitspflegemittel in Kugeln und Vögeln aus Glas. *BABESCH*, 81, pp. 185-198.
- Huisman, D.J., De Groot, T., Pols, S., Van Os, B.J.H. and Degryse, P. (2009). Compositional variation in roman colourless glass objects from the Bocholtz Burial (The Netherlands). *Archaeometry*, 51 (3), pp. 413-439.
- Ignatiadou, D., Dotsika, E., Kouras, A. and Maniatis, Y. (2005). Nitrum chalestricum: The natron of Macedonia. In: M.D. Nenna, ed., *Annales du 16e Congrès de l' Association Internationale pour l'Histoire du Verre*. Nottingham: AIHV, pp. 64–67.
- Iseghem, P. Van, Aertsens, M., Gin, S., Deneele, D., Grambow, B., McGrail, P., Strachan, D. and Wicks, G. (2007). *A critical evaluation of the dissolution mechanisms of high-level waste glasses in conditions of relevance for geological disposal (GLAMOR)*. Final Report.
- Iseghem, P. Van, Aertsens, M., Gin, S., Grambow, B., Strachan, D., McGrail, P., Wicks, G. and McMenamin, T. (2013). Glamor- or How we achieved a common understanding on the decrease of Glass Dissolution Kinetics through international cooperation. *Journal of the South Carolina Academy of Science*, 9 (1), pp. 9-12.
- Jackson, C.M. (2005). Making colourless glass in the Roman period. *Archaeometry*, 47 (4), pp. 763–780.
- Jackson, C.M. and Cottam, S. (2015). ‘A green thought in a green shade’; Compositional and typological observations concerning the production of emerald green glass vessels in the 1<sup>st</sup> century A.D. *Journal of Archaeological Science*, 61, pp. 139-148.
- Jackson, C.M. and Foster, H. (2015). Provenance studies and Roman glass. In: J. Bayley, I. Freestone and C. Jackson, eds., *Glass of the Roman world*. Oxford: OXBOWBOOKS, pp. 44-56.

- Jackson, C.M., Cool, H.E.M. and Wager, E.C.W. (1998). The manufacture of glass in Roman York. *Journal of Glass Studies*, 40, pp. 55-61.
- Jackson, C.M., Greenfield, D. and Howie, L.A. (2012). An assessment of compositional and morphological changes in model archaeological glasses in an acid burial matrix. *Archaeometry*, 54 (3), pp. 489-507.
- Jackson-Tal, R.E. (2004). The Late Hellenistic glass industry in Syro-Palestine: A reappraisal. *Journal of Glass Studies*, 46, pp. 11-32.
- Janssens, K. (2013a). Electron Microscopy. In: K. Janssens, ed., *Modern methods for analyzing archaeological and historical glass*. Chichester: John Wiley and Sons Ltd, pp. 129-154.
- Janssens, K. (2013b). X-Ray based methods of analysis. In: K. Janssens, ed., *Modern methods for analyzing archaeological and historical glass*. Chichester: John Wiley and Sons Ltd, pp. 79-128.
- Janssens, K., Cagno, S., De Raedt, I. and Degryse, P. (2013). Transfer of glass manufacturing technology in the sixteenth and seventeenth centuries from Southern to Northern Europe. In: K. Janssens, ed., *Modern methods for analyzing archaeological and historical glass*. Chichester: John Wiley and Sons Ltd, pp. 537-562.
- Kaiser, B. and Shugar, A. (2012). Glass analysis utilizing handheld X-ray fluorescence. In: A. Shugar and J. Mass, eds., *Handheld XRF for art and archaeology. Studies in Archaeological Sciences, Vol. 3*. Leuven University Press, pp. 449-470.
- Kamitsos, E.I., Patsis, A.P., Karakassides, M.A. and Chryssikos, G.D. (1990). Infrared reflectance spectra of lithium borate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 126, pp. 52-67.
- Kamitsos, E.I., Chryssikos, G.D. and Nikolaidis, C.A. (1991). Use of lasers in the study of the glassy state. In: K. Siomos, ed., *Laser applications in basic sciences, engineering and medicine*. Chania: Institute of Materials Structure and Laser Physics, Technical University of Crete, pp. 97-113.
- Kamitsos, E.I. (2015). Infrared spectroscopy of glasses. In: M. Affatigato, ed., *Modern Glass Characterization*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., pp. 32-73.



- Karydas, A.G. (2013). Appendix: Analysis of colourants and glazes. In: J.L. Davis and S.R. Stocker, *The Medieval deposit from the Northeast Gateway at the Palace of Nestor. Hesperia: The Journal of the American School of Classical Studies at Athens*, 82 (4), pp. 673-731.
- Konijnendijk, W.L. and Buster, J.H.J.M. (1977). Raman scattering measurements of silicate glasses containing sulphates. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 23, pp. 401-418.
- Krumbein, W.E., Urzì, C.E. and Gehrman, C. (1991). Biocorrosion and biodeterioration of antique and medieval glass. *Geomicrobiology Journal*, 9, pp. 139-160.
- Kunicki-Goldfinger, J., Kierzek, J., Kasprzak, A.J. and Malozewska-Bucko, B. (2003a). Analyses of 18<sup>th</sup> century central European colourless glass vessels. In: *Annales du 15e Congrès de l' Association Internationale pour l' Histoire du Verre*. Nottingham: Association Internationale pour l' Histoire du Verre, pp. 224-229.
- Kunicki-Goldfinger, J., Kierzek, J., Kasprzak, A.J., Dzierzanowski P. and Malozewska-Bucko, B. (2003b). Lead in central European 18<sup>th</sup> c. colourless vessel glass. *Archäometrie und Denkmalpflege. Kyrzberichte 2003*. Berlin, pp. 56-58.
- Kunicki-Goldfinger, J., Kierzek, L., Dzierzanowski, P. and Kasprzak, A.J. (2005). Central European crystal glass of the first half of the eighteenth century. In: M.D. Nenna, ed., *Annales du 16e Congrès de l' Association Internationale pour l' Histoire du Verre*. Nottingham: AIHV, pp. 258-262.
- Kunicki-Goldfinger, J., Pańczyk, E., Dzierzanowski, P. and Waliś, L. (2008). Trace element characterization of medieval and post-medieval glass objects by means of INAA and EPMA. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 278 (2), pp. 307-311.
- Lahlil, S., Biron, I., Cotte, M. and Susini, J. (2010a). New insight on the in situ crystallization of calcium antimonate opacified glass during the Roman period. *Applied Physics A*, 100 (3), pp. 683-692.
- Lahlil, S., Biron, I., Cotte, M., Susini, J. and Menguy, N. (2010b). Synthesis of calcium antimonate nano- crystals by the 18th dynasty Egyptian glassmakers. *Applied Physics A*, 98 (1), pp. 1-8.

- Lankton, J.W., Gratuze, B., Tantrakarn, K., Li, Q.H. and Liu, S. (2016). Scientific analysis of ancient glass: Answering the questions and questioning the answers. In: F. Gan, Q. Li and J. Henderson, eds., *Recent Advances in the Scientific Research on Ancient Glass and Glaze. Series on Archaeology and History of Science in China, Vol. 2*. Singapore: World Scientific, pp. 267-301.
- Lesigyarski, D., Šmit, Ž., Zlateva-Rangelova, B., Koseva, K. and Kuleff, I. (2013). Characterization of the chemical composition of archaeological glass finds from south-eastern Bulgaria using PIXE, PIGE and ICP-AES. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 295, pp. 1605-1619.
- Lierke, R. (2009). *Die nicht-geblasenen antiken Glasgefäße : Ihre Herstellung von den Anfängen bis zu den Luxusgläsern der Römer (The non-blown ancient glass vessels: Their manufacturing from the beginning to the luxury glasses of the Romans)*. Verlag der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft.
- Lightfoot, C.S. (2001). The pendant possibilities of core-formed glass bottles. *Metropolitan Museum Journal*, 36, pp. 59-67.
- Lima, A., Medici, T., Pires de Matos, A. and Verità, M. (2012). Chemical analysis of 17<sup>th</sup> century Millefiori glasses excavated in the Monastery of Sta. Clara-a-Velha, Portugal: Comparison with Venetian and façon-de-Venise production. *Journal of Archaeological Science*, 39, pp. 1238-1248.
- Liritzis, I., Salter, C. and Hatcher, H. (1997). Chemical composition of some Greco-Roman glass fragments from Patras, Greece. *European Journal of PACT*, 45 (I2), pp. 25-34.
- Liritzis, I. and Zacharias, N. (2010). Portable XRF of archaeological artefacts: Current research, potentials and limitations. In: M.S. Shackley, ed., *X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF) in Geoarchaeology*. New York: Springer, pp. 109-142.
- Lynch, M.E., Folz, D.C. and Clark, D.E. (2007). Use of FTIR reflectance spectroscopy to monitor corrosion mechanisms on glass surfaces. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353, pp. 2667-2674.
- MacDonald, S.A., Schardt, C.R., Masiello, D.J. and Simmons, J.H. (2000). Dispersion analysis of FTIR reflection measurements in silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 275, pp. 72-82.

- MacKay, T.S. (2003). Pottery of the Frankish Period: 13<sup>th</sup> and early 14<sup>th</sup> century. In: C.K. Williams and N. Bookidis, eds., *Corinth Volume XX: Corinth, the Centenary 1896-1996*. American School of Classical Studies at Athens, 401-422.
- Mádl, M. and Kunicki-Goldfinger, J. (2006). Eiland: Georg Gundelach and the glassworks on the Děčín Estate of Count Maximilian Thun-Hohenstein. *Journal of Glass Studies*, 48, pp. 225-247.
- Mahnke, H.-E. (2014). Nuclear physics methods in Cultural Heritage research – Accelerators for art. *Acta Physica Polonica B*, 45 (2), pp. 571-588.
- Mason, R.B. and Tite, M.S. (1997). The beginnings of tin-opacification of pottery glazes. *Archaeometry*, 39 (1), pp. 41-58.
- Mastrotheodoros, G.P., Beltsios, K.G., Bassiakos, Y. and Papadopoulou, V. (2017). Two unique Byzantine immured lead-glazed relief ceramic icons and related tiles from the church of St Basil in Arta, Greece: Investigation and interpretation of materials and techniques. *Archaeological and Anthropological Sciences*, [online]. Available at: <https://link.springer.com> [Accessed 19 September 2017].
- Mellor, E. (1923). Lichens and their action on the glass and leadings of church windows. *Nature*, 112, pp. 299-300.
- Mirti, P., Pace, M., Negro Ponzi, M.M. and Aceto, M. (2008). ICP-MS analysis of glass fragments of Parthian and Sasanian epoch from Seleucia and Veh Ardašīr (central Iraq). *Archaeometry*, 50 (3), pp. 429-450.
- Molera, J., Pradell, T., Salvado, N. and Vendrell-Saz, M. (2001). Interactions between clay bodies and lead glazes. *Journal of the American Ceramic Society*, 84 (5), pp. 1120-1128.
- Möncke, D., Palles, D., Zacharias, N., Kaparou, M., Kamitsos, E.I. and Wondraczek, L. (2013). Formation of an outer borosilicate glass layer on Late Bronze Age Mycenaean blue vitreous relief fragments. *Physics and Chemistry of Glasses: European Journal of Glass Science and Technology, Part B*, 54, pp. 52-59.
- Moretti, C. and Hreglich, S. (2013). Raw materials, recipes and procedures used for glass making. In: K. Janssens, ed., *Modern methods for analyzing*

archaeological and historical glass. Chichester: John Wiley and Sons Ltd, pp. 23-48.

- Morgan, C. (1942). *Corinth XI. The Byzantine pottery*. Cambridge, Mass: American School of Classical Studies at Athens.
- Moropoulou, A., Zacharias, N., Delegou, E.T., Maróti, B. and Kasztovszky, Zs. (2016). Analytical and technological examination of glass tesserae from Hagia Sophia. *Microchemical Journal*, 125, pp. 170-184.
- Munsell Soil Colour Charts, (2000).
- Musílek, L., Čechák, T. and Trojek, T. (2012). X-ray fluorescence in investigations of cultural relics and archaeological finds. *Applied Radiation and Isotopes*, 70, pp. 1193-1202.
- Nakamizo, M., Kammereck, R. and Walker Jr, P.L. (1974). Laser Raman studies on carbons. *Carbon*, 12, pp. 259-267.
- Nenna, M.D. (2015). Primary glass workshops in Graeco-Roman Egypt: Preliminary report on the excavations of the site of Beni Salama, Wadi Natrun (2003, 2005-9). In: J. Bayley, I. Freestone and C. Jackson, eds., *Glass of the Roman world*. Oxford: OXBOWBOOKS, pp. 1-22.
- Nenna, M.D., Picon, M. and Vichy, M. (2000). Ateliers primaires et secondaires en Égypte à l'époque gréco-romaine. In: M.D. Nenna, ed., *La Route du verre. Ateliers primaires et secondaires du second millénaire av. J.-C. au Moyen Âge*. Lyon: Maison de l'Orient et de la Méditerranée Jean Pouilloux, pp. 97-112.
- Newton, R. and Davison, S. (1996). *Conservation of glass*. Oxford: Butterworth-Heinemann Ltd.
- Oikonomou, A., Beltsios, K. and Zacharias, N. (2012). Analytical and technological study of an ancient glass collection from Thebes, Greece. An overall assessment. In: D. Ignatiadou and A. Antonaras, eds., *Annales du 18e Congrès de l'Association Internationale pour l'Histoire du Verre*. Thessaloniki: Ziti Publications, pp. 75-80.
- Pace, M., Bianco Prevot, A. and Mirti, P. (2008). The technology of production of Sasanian glazed pottery from Veh Ardašīr (central Iraq). *Archaeometry*, 50 (4), pp. 591-605.
- Palamara, E., Zacharias, N., Kamitsos, E.I., Oikonomou, A., Palles, D. and Möncke, D. (2015). Spectroscopic Study of a Historical Glass Collection from

Thebes, Greece, by Raman and IR. In: E. Photos Jones, ed., *Proceedings of the 6<sup>th</sup> HSA Symposium*. BAR International Series 2780, pp. 59-64.

- Palamara, E., Zacharias, N., Papakosta, L., Palles, D., Kamitsos, E.I. and Pérez-Arantegui, J. (2016a). Studying a Funerary Roman Vessel Glass Collection from Patras, Greece: An Interdisciplinary Characterisation and Use Study. *STAR: Science & Technology of Archaeological Research*, 2 (2), pp. 203-216.
- Palamara, E., Zacharias, N., Xanthopoulou, M., Kasztovszky, Zs., Kovács, I., Palles, D. and Kamitsos, E.I. (2016b). Technology issues of Byzantine glazed pottery from Corinth, Greece. *Microchemical Journal*, 129, pp. 137-150.
- Palamara, E., Zacharias, N., Germanidou, S. and Gerolymou, K. (2018). Analysis and Technology of Glass Finds from an Ottoman Bathhouse (hamam) in Kyparissia, Greece. *STAR: Science & Technology of Archaeological Research* (in press).
- Paynter, S. (2006). Analyses of colourless Roman glass from Binchester, County Durham. *Journal of Archaeological Science*, 3, pp. 1037-1057.
- Paynter, S. and Dungworth, D. (2011). *Archaeological evidence for glassworking. Guidelines for best practice*. Swindon, English Heritage.
- Pelosi, C., Agresti, G., Santamaria, U. and Mattei, E. (2010). Artificial yellow pigments: Production and characterization through spectroscopic methods of analysis. *E-Preservation Science*, 7, pp. 108-115.
- Peltenburg, E. (1971). Some early developments of vitreous materials. *World Archaeology*, 3, pp. 6-12.
- Pérez-Arantegui, J., Ribechini, E., Cepriá, G., Degano, I., Colombini, M.P., Paz-Peralta, J. and Ortiz-Palomar, E. (2009). Colorants and oils in Roman make-ups – an eye witness account. *Trends in Analytical Chemistry*, 28 (8), pp. 1019-1028.
- Perez Y Jorba, M., Dallas, J.P., Bauer, C., Bahezre, C. and Martin, J.C. (1980). Deterioration of stained glass by atmospheric corrosion and micro-organisms. *Journal of Materials Science*, 15, pp. 1640-1647.
- Piñar, G., Garcia-Valles, M., Gimeno-Torrente, D., Fernandez-Turiel, J.L., Effenauer, J. and Sterflinger, K. (2013). Microscopic, chemical, and molecular-biological investigation of the decayed medieval stained window glasses of two

Catalonian churches. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 84, pp. 388-400.

- Pliny, the Elder. *Natural History* (Translated by: H. Rackham). Loeb Classical Library. Cambridge, Mass.: Harvard University Press.
- Polard, A.M. and Heron, C. (1996). *Archaeological chemistry*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry.
- Polard, A.M., Batt, C.M., Stern, B. and Young, S.M.M. (2007). *Analytical chemistry in archaeology*. New York: Cambridge University Press.
- Polikreti, K., Murphy, J. M.A., Kantarelou, V. and Karydas, A.G. (2011). XRF analysis of glass beads from the Mycenaean palace of Nestor at Pylos, Peloponnesus, Greece: New insight into the LBA glass trade. *Journal of Archaeological Science*, 38, pp. 2889-2896.
- Raškovska, A., Minčeva-Šukarova, B., Grupče, O. and Colomban, Ph. (2010). Characterization of pottery from Republic of Macedonia II. Raman and infrared analyses of glazed pottery finds from Skopsko Kale. *Journal of Raman Spectroscopy*, 41, pp. 431-439.
- Rawson, H. (1980). *Properties and applications of glass*. Amsterdam: Elsevier Scientific Pub. Co.
- Rehren, Th., Connolly, P., Schibille, N. and Schwarzer, H. (2015). Changes in glass consumption in Pergamon (Turkey) from Hellenistic to late Byzantine and Islamic times. *Journal of Archaeological Science*, 55, pp. 266-279.
- Ricciardi, P., Colomban, Ph., Tournie, A., Macchiarola, M. and Ayed, N. (2009). A non-invasive study of Roman Age mosaic glass tesserae by means of Raman spectroscopy. *Journal of Archaeological Science*, 36, pp. 2551-2559.
- Robinet, L., Coupry, Cl., Eremin, K. and Hall, Ch. (2006). The use of Raman spectrometry to predict the stability of historic glasses. *Journal of Raman Spectroscopy*, 37, pp. 789-797.
- Sakellariou, K., Miliani, C., Morresi, A. and Ombelli, M. (2004). Spectroscopic investigation of yellow majolica glazes. *Journal of Raman Spectroscopy*, 35, pp. 61-67.
- Sanders, G.D.R. (1987). An assemblage of Frankish pottery at Corinth. *Hesperia*, 56, pp. 159-195.

- Sanders, G.D.R. (1995). *Byzantine glazed pottery at Corinth to c.1125*. DPhil thesis. University of Birmingham.
- Sanders, G.D.R. (2003). Recent Developments in the Chronology of Byzantine Corinth. In: C.K. Williams and N. Bookidis, eds., *Corinth Volume XX: Corinth, the Centenary 1896-1996*. American School of Classical Studies at Athens, 385-400.
- Sayre, E.V. (1963). The intentional use of antimony and manganese in ancient glasses. *Advances in Glass Technology*, 2, pp. 263-282.
- Sayre, E.V. and Smith, R.W. (1961). Compositional categories of ancient glass. *Science*, 133 (3467), pp. 1824-1826.
- Schalm, O., Proost, K., De Vis, K., Cagno, S., Janssens, K., Mees, F., Jacobs, P. and Caen, J. (2011). Manganese staining of archaeological glass: The characterization on Mn-rich inclusions in leached layers and a hypothesis of its formation. *Archaeometry*, 53 (1), pp. 103-122.
- Schibille, N., Degryse, P., O’Hea, M., Izmer, A., Vanhaecke, F. and McKenzie, J. (2012). Late roman glass from the ‘Great Temple’ at Petra and Khirbet et-Tannur, Jordan - Technology and provenance. *Archaeometry*, 54 (6), pp. 997-1022.
- Scranton, R.L. (1957). *Corinth, Volume XVI: Medieval architecture in the Central Area of Corinth*. Princeton: American School of Classical Studies at Athens.
- Sendova M., Zhelyaskov, V. and Scalera, M. (2007). Micro-Raman spectroscopy characterization of Della Robbia glazes. *Archaeometry*, 49 (4), pp. 655-664.
- Shackley, M.S. (2010). An introduction to X-Ray Fluorescence (XRF) Analysis in archaeology. In: M.S. Shackley, ed., *X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF) in Geoarchaeology*. New York: Springer, pp. 7-44.
- Silvestri, A. (2008). The coloured glass of Iulia Felix. *Journal of Archaeological Science*, 35, pp. 1489-1501.
- Silvestri, A., Molin, G. and Salviulo, G. (2005a). Archaeological glass alteration products in marine and land-based environments: Morphological, chemical and microtextural characterization. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351, pp. 1338-1349.

- Silvestri, A., Molin, G. and Salviulo, G. (2005b). Roman and medieval glass from the Italian area: Bulk characterization and relationships with production technologies. *Archaeometry*, 47 (4), pp. 797-816.
- Silvestri, A., Molin, G. and Salviulo, G. (2008). The colourless glass of Iulia Felix. *Journal of Archaeological Science*, 35, pp. 331-341.
- Simpson, St J. (1997). Partho-Sasanian ceramic industries in Mesopotamia. In: I. Freestone and D. Gaimster, eds., *Pottery in the making. World Ceramic Traditions*. London: British Museum Press, pp. 74-79.
- Šmit, Z. (2013). Ion-Beam Analysis methods. In: K. Janssens, ed., *Modern methods for analyzing archaeological and historical glass*. Chichester, John Wiley and Sons Ltd, pp. 155-183.
- Sokaras, D., Karydas, A.G., Oikonomou, A., Zacharias, N., Beltsios, K. and Kantarelou, V. (2009). Combined elemental analysis of ancient glass beads by means of ion beam, portable XRF and EPMA techniques. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 395, pp. 2199-2209.
- Soudavar Diba, L. (1983). Glass and glassmaking in the Eastern Islamic lands: Seventeenth to nineteenth century. *Journal of Glass Studies*, 25, pp. 187-193.
- Stern, E.M. (1999). Roman glassblowing in a cultural context. *American Journal of Archaeology*, 103 (3), pp. 441-484.
- Tal, O., Jackson-Tal, R.E. and Freestone, I.C. (2004). New evidence of the production of raw glass at Late Byzantine Apollonia-Arsuf, Israel. *Journal of Glass Studies*, 46, pp. 51-66.
- Thorseth, I.H., Furnes H. and Heldal, M. (1992). The importance of microbiological activity in the alteration of natural basaltic glass. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56, pp. 845-850.
- Tite, M.S., Freestone, I., Mason, R., Molera, J., Vendrell-Saz, M. and Wood N. (1998). Lead glazes in antiquity - Methods of production and reasons for use. *Archaeometry*, 40 (2), pp. 241-260.
- Tite, M.S., Shortland, A., Maniatis, Y., Kavoussanaki, D. and Harris, S.A. (2006). The composition of the soda-rich and mixed alkali plant ashes used in the production of glass. *Journal of Archaeological Science*, 33, pp. 1284-1292.
- Tite, M.S., Maniatis, Y., Panagiotaki, M. and Kaczmarczyk, A. (2008). Faience production in the East Mediterranean. In: M.S. Tite and A.J. Shortland, eds.,



*Production technology of faience and related early vitreous materials. Monograph 72.* Oxford: Oxford University School of Archaeology, pp. 111-125.

- Tournié, A., Ricciardi, P. and Colomban, Ph. (2008). Glass corrosion mechanisms: A multiscale analysis. *Solid State Ionics*, 179, pp. 2142-2154.
- Tournié, A., Prinsloo, L.C. and Colomban, Ph. (2010). Raman spectra database of the glass beads excavated on Mapungubwe hill and K2, two archaeological sites in South Africa. Available at: arXiv:1012.1465 [Accessed on 27 August 2012].
- Tournié, A., Prinsloo, L.C. and Colomban, Ph. (2011). Raman classification of glass beads excavated on Mapungubwe hill and K2, two archaeological sites in South Africa. *Journal of Raman Spectroscopy*, 43, pp. 532-542.
- Triantafyllidis, P. (2003). Classical and Hellenistic glassworkshops from Rhodes. In: D. Foy and M.D. Nenna, eds., *Actes du Colloque de l' AFAV Aix-en-Provence et Marseille, 7-9 Juin 2001*. Monographies Instrumentum 24, Montagnac: pp. 131-138.
- Triantafyllidis, P. (2007). Glassmakers of Late Antiquity in Greece: Philological references and new archaeological evidence. *Journal of Glass Studies*, 49, pp. 262-264.
- Truiča, G.I., Teodor, E.D., Teodor, E.S., Lițescu, S.C. and Radu, G.L. (2012). FTIR and statistical studies on amber artifacts from three Romanian archaeological sites. *Journal of Archaeological Science*, 39, pp. 3524-3533.
- Tuinstra, F. and Koenig, J.L. (1970). Raman spectrum of graphite. *The Journal of Chemical Physics*, 53, pp. 1126-1130.
- Turner, W.E.S. and Rooksby, H.P. (1961). Further historical studies based on X-ray diffraction methods of the reagents employed in making opal and opaque glasses. *Jahrbuch des Romisch-Germanischen Zentral Museums*, 8, pp. 1-6.
- Van der Linden, V., Cosyns, P., Schalm, O., Cagno, S., Nys, K., Janssens, K., Nowak, A., Wagner, B. and Bulska, E. (2009). Deeply coloured and black glass in the Northern provinces of the Roman Empire: Differences and similarities in chemical composition before and after AD 150. *Archaeometry*, 51 (5), pp. 822-844.

- Van Elslande, E., Guérineau, V., Thirioux, V., Richard, G., Richardin, P., Laprévotte, O., Hussler, G. and Walter, P. (2008). Analysis of ancient Greco–Roman cosmetic materials using laser desorption ionization and electrospray ionization mass spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 390, pp. 1873-1879.
- Velde, B. (1990). Alumina and calcium oxide content of glass found in western and northern Europe, first to ninth centuries. *Oxford Journal of Archaeology*, 9 (1), pp. 105-117.
- Verità, M. (2013). Venetian soda glass. In: K. Janssens, ed., *Modern methods for analysing archaeological and historical glass*. Chichester: John Wiley and Sons Ltd, pp. 515-536.
- Verità, M. (2014). Secrets and innovations of Venetian glass between the 15<sup>th</sup> and the 17<sup>th</sup> centuries: Raw materials, glass melting and artifacts. In: R. Barovier and C. Tonini, eds., *Proceedings of the Study Days on Venetian Glass, Approximately 1600's*. Venice: Atti dell'Istituto Veneto di Scienze, Lettere ed Arti 172, pp. 53-68.
- Verità, M., Renier, Al. and Zecchin, S. (2002). Chemical analyses of ancient glass findings excavated in the Venetian lagoon. *Journal of Cultural Heritage*, 3, pp. 261-271.
- Verney-Carron, Au. (2017). *Studies on natural and archaeological glasses. Opportunities to learn about long-term nuclear waste glass corrosion*. [pdf] U.S. Nuclear Waste Technical Review Board. Available at <http://www.nwtrb.gov/> [Accessed 17 September 2017].
- Vilarigues, M. and da Silva, R.C. (2009). The effect of Mn, Fe and Cu ions on potash-glass corrosion. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 355, pp. 1630-1637.
- Walton, M.S. and Tite, M.S. (2010). Production technology of Roman lead-glazed pottery and its continuance into late antiquity. *Archaeometry*, 52 (5), pp. 733-759.
- Wedepohl, K.H. (1997). Chemical composition of medieval glass from excavations in West Germany. *Glass Science Technology*, 70 (8), pp. 246-255.
- Wedepohl, K.H, Simon, K. and Kronz, A. (2011). Data on 61 chemical elements for the characterization of three major glass compositions in Late Antiquity and the Middle Ages. *Archaeometry*, 53 (1), pp. 81-102.

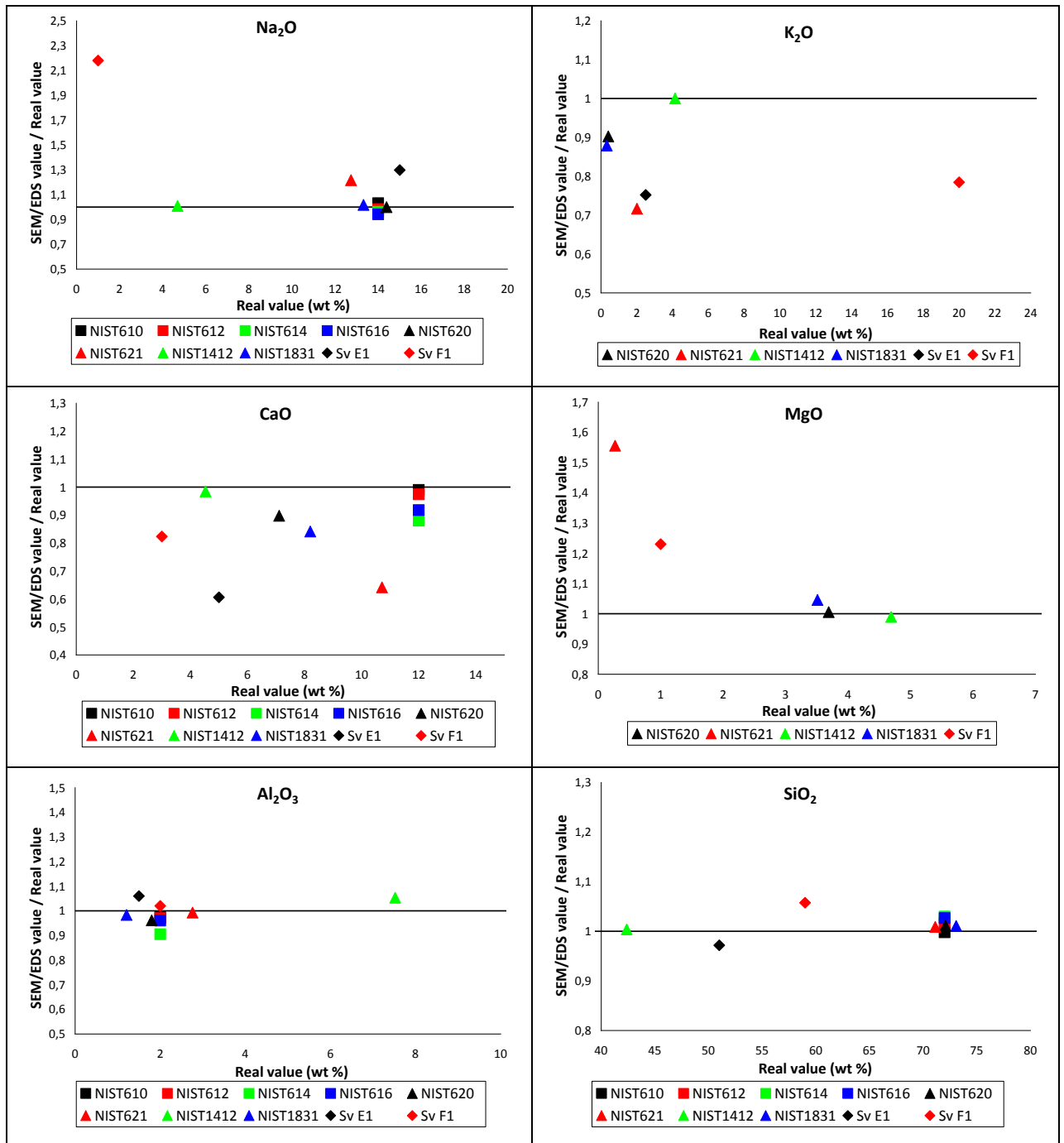
- Welter, N., Schüssler, U. and Kiefer, W. (2007). Characterisation of inorganic pigments in ancient glass beads by means of Raman microspectroscopy, microprobe analysis and X-ray diffractometry. *Journal of Raman Spectroscopy*, 38, pp. 113–121.
- White, H.E. (2009). *An investigation of production technologies of Byzantine glazed pottery from Corinth, Greece in the eleventh to thirteenth centuries*. Unpublished PhD thesis. University of Sheffield.
- Whitehouse, D. (2012). *Glass. A short history*. London: The British Museum Press.
- Zacharias, N., Beltsios, K., Oikonomou, A., Karydas, A.G., Bassiakos, Y., Michael, C.T. and Zarkadas, Ch. (2008). Solid-state luminescence for the optical examination of archaeological glass beads. *Optical Materials*, 30, pp. 1127-1133.
- Zacharias, N. and Palamara, E. (2016). Glass Corrosion: Issues and Approaches for Archaeological Science. In: F. Gan, Q. Li and J. Henderson, eds., *Recent Advances in the Scientific Research on Ancient Glass and Glaze. Series on Archaeology and History of Science in China, Vol. 2*. Singapore: World Scientific, pp. 267-301.
- Zachariasen, W.H. (1932). The atomic arrangement in glass. *Journal of the American Chemical Society*, 54 (10), pp. 3841–3851.
- Zhao, H. and Li, Q. (2016). Raman identification of glassy matrices in ancient glasses from China. In: F. Gan, Q. Li and J. Henderson, eds., *Recent Advances in the Scientific Research on Ancient Glass and Glaze. Series on Archaeology and History of Science in China, Vol. 2*. Singapore: World Scientific, pp. 249-265.
- Ziegler, J.F., Biersack, J.P. and Ziegler, M.D. (2008). *The stopping and range of ions in matter, SRIM*.

## Παράρτημα Α

Πίνακας 1. Επίδραση του χρόνου ανάλυσης στην ορθότητα και την ακρίβεια των αναλύσεων SEM/EDS, βάσει της ανάλυσης του πρότυπου γυάλινου δείγματος NIST612. Για κάθε χρόνο ανάλυσης (60, 120 και 300 sec) παρουσιάζονται τα δεδομένα τριών μετρήσεων, καθώς και εκάστοτε μέση τιμή ( $\mu$ ) και τυπική απόκλιση (s).

Χρόνος ανάλυσης (sec)	# Ανάλυσης	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO
<b>60</b>	1	7,83	2,57	77,77	11,83
	2	11,46	1,66	75,92	10,97
	3	12,71	1,34	74,02	11,94
	$\mu$	<b>10,31</b>	<b>2,26</b>	<b>75,75</b>	<b>11,68</b>
	s	<b>2,15</b>	<b>0,48</b>	<b>1,76</b>	<b>0,49</b>
	<b>120</b>	1	11,64	1,71	74,58
	2	11,81	0,95	73,55	13,69
	3	12,09	1,78	73,86	12,27
	$\mu$	<b>11,39</b>	<b>1,70</b>	<b>74,97</b>	<b>11,94</b>
	s	<b>0,46</b>	<b>0,77</b>	<b>1,25</b>	<b>1,52</b>
<b>300</b>	1	11,45	2,51	74,90	11,13
	2	10,90	2,49	75,43	11,17
	3	12,13	1,99	73,67	12,22
	$\mu$	<b>12,31</b>	<b>1,70</b>	<b>73,85</b>	<b>12,14</b>
	s	<b>0,35</b>	<b>0,33</b>	<b>0,18</b>	<b>0,18</b>
	<b>Πραγματικές τιμές</b>		14,00	2,00	72,00

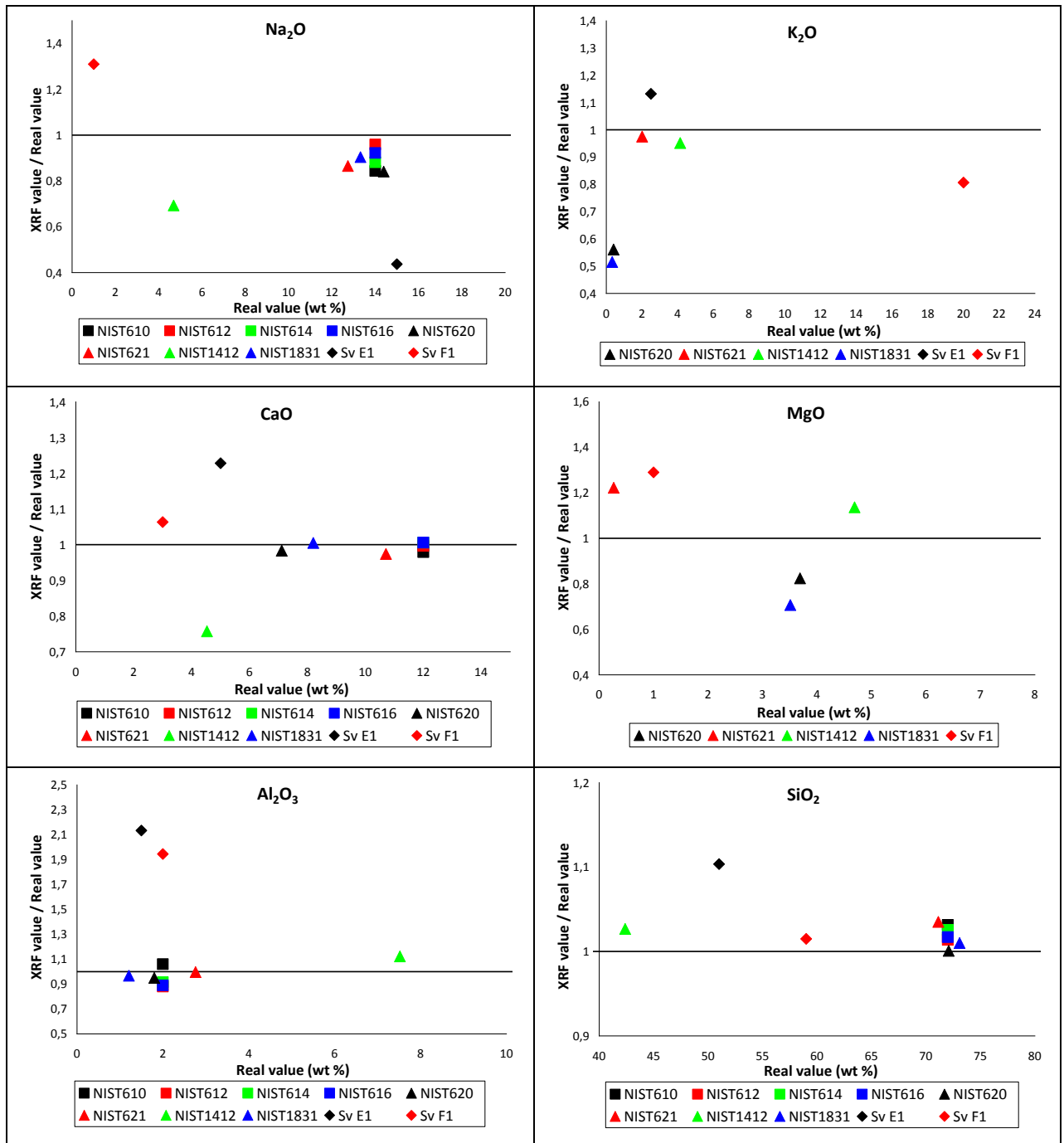
Πίνακας 2. Σύγκριση των δεδομένων SEM/EDS με τις πραγματικές τιμές συγκέντρωσης των βασικών οξειδίων για πρότυπα γυάλινα δείγματα διαφορετικής χημικής σύστασης (NIST610, NIST612, NIST614, NIST616, NIST620, NIST621, NIST1412, NIST1831, SvE1, SvF1).



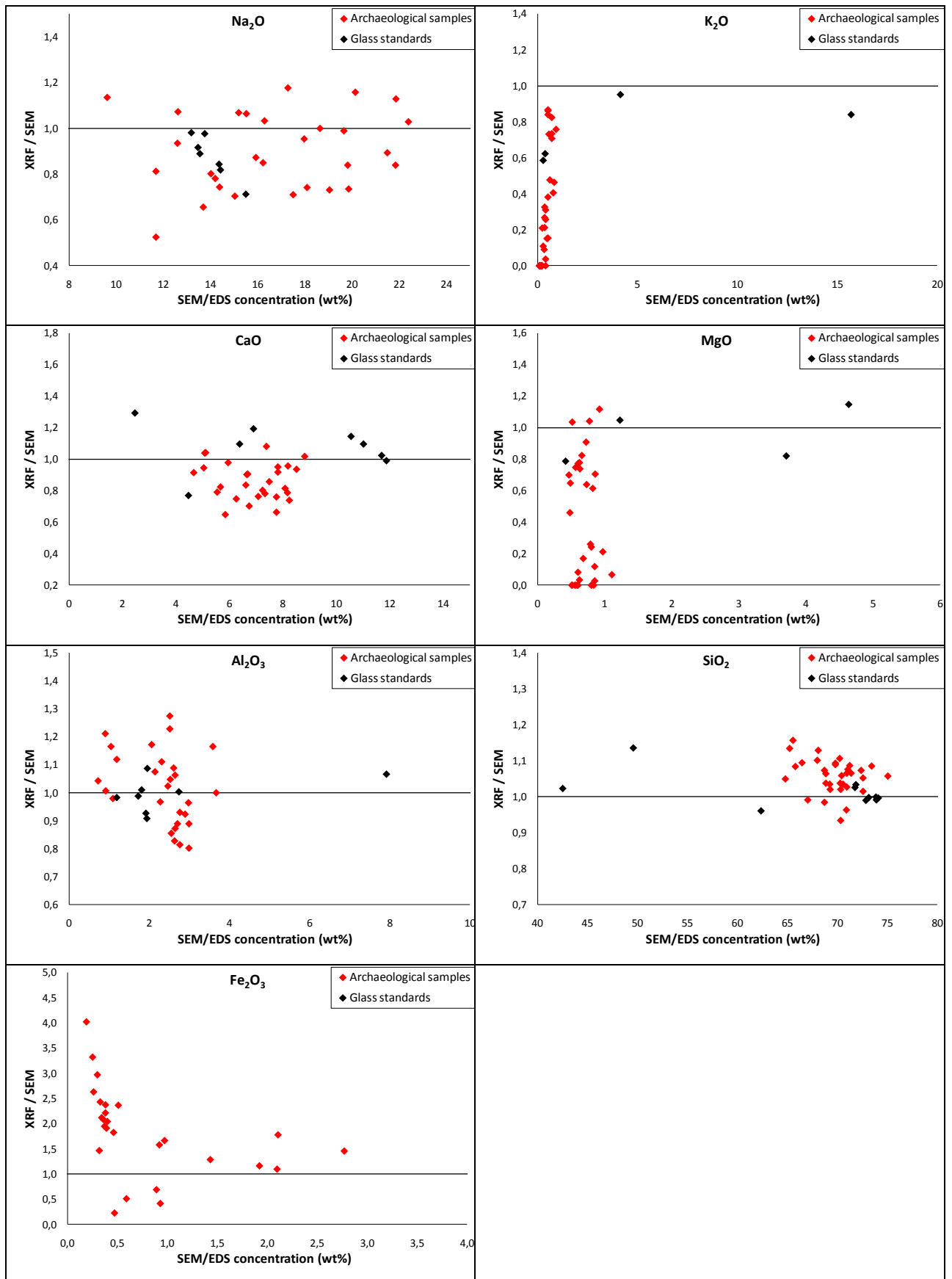
**Πίνακας 3. Επίδραση του χρόνου ανάλυσης στην ορθότητα και την ακρίβεια των αναλύσεων XRF, βάσει της ανάλυσης του πρότυπου γυάλινου δείγματος NIST612. Για κάθε χρόνο ανάλυσης (60, 120 και 300 sec) παρουσιάζονται τα δεδομένα τριών μετρήσεων, καθώς εκάστοτε μέση τιμή ( $\mu$ ) και τυπική απόκλιση (s).**

Χρόνος ανάλυσης (sec)	# Ανάλυσης	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO
<b>60</b>	1	10,42	2,18	74,49	12,91
	2	13,44	1,88	72,40	12,28
	3	10,97	1,89	74,79	12,35
	<b><math>\mu</math></b>	<b>11,61</b>	<b>1,99</b>	<b>73,89</b>	<b>12,51</b>
	<b>s</b>	<b>1,61</b>	<b>0,17</b>	<b>1,30</b>	<b>0,34</b>
<b>120</b>	1	13,06	1,78	73,09	12,07
	2	12,01	1,79	74,16	12,03
	3	14,21	1,66	72,37	11,76
	<b><math>\mu</math></b>	<b>13,09</b>	<b>1,74</b>	<b>73,21</b>	<b>11,95</b>
	<b>s</b>	<b>1,10</b>	<b>0,07</b>	<b>0,90</b>	<b>0,17</b>
<b>300</b>	1	12,93	1,67	73,39	12,02
	2	13,46	1,84	72,70	12,00
	3	13,43	1,76	72,99	11,96
	<b><math>\mu</math></b>	<b>13,27</b>	<b>1,76</b>	<b>73,03</b>	<b>11,99</b>
	<b>s</b>	<b>0,30</b>	<b>0,09</b>	<b>0,34</b>	<b>0,03</b>
<b>Πραγματικές τιμές</b>		14,00	2,00	72,00	12,00

Πίνακας 4. Σύγκριση των δεδομένων XRF με τις πραγματικές τιμές συγκέντρωσης των βασικών οξειδίων για πρότυπα γυάλινα δείγματα διαφορετικής χημικής σύστασης (NIST610, NIST612, NIST614, NIST616, NIST620, NIST621, NIST1412, NIST1831, SvE1, SvF1).



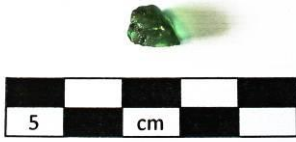
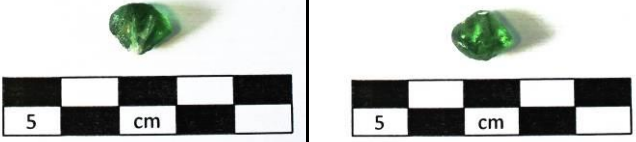
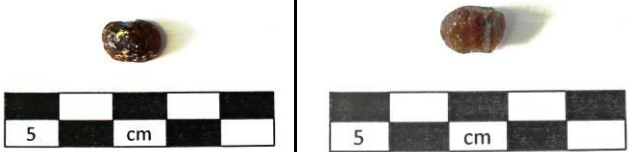

**Πίνακας 5. Σύγκριση των δεδομένων SEM/EDS και XRF για τις τιμές συγκέντρωσης των βασικών οξειδίων από γυάλινα πρότυπα και αρχαιολογικά δείγματα (λειασμένες τομές).**









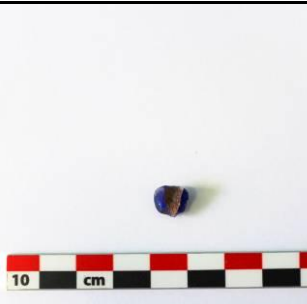





















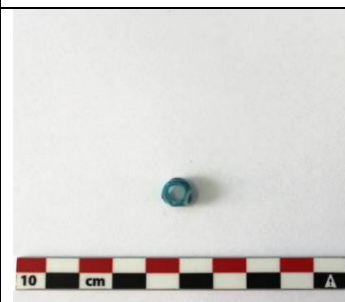
## Παράρτημα Β










Πίνακας 1. Κατάλογος γυάλινων χανδρών από τη Θήβα (Αρχαϊκής, Κλασικής και Ελληνιστικής περιόδου).

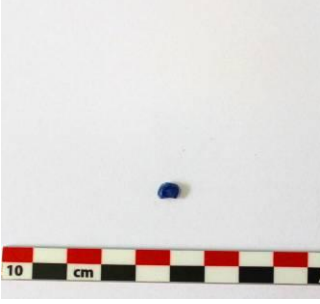
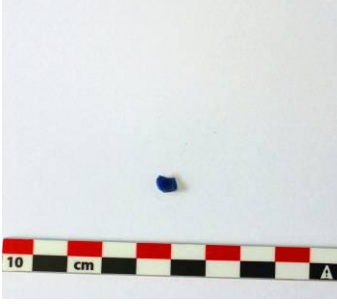
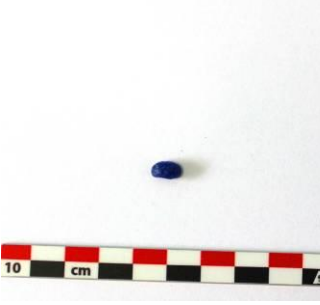



ΔΕΙΓΜΑ	ΧΡΩΜΑ	ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ	ΦΩΤΟΓΡΑΦΙΑ	
1	Πράσινο	Θραύσμα χάνδρας		
2	Πράσινο	Θραύσμα χάνδρας		
3	Κεχριμπαρένιο	Θραύσμα χάνδρας		
4	Κεχριμπαρένιο	Θραύσμα χάνδρας		

5	Κεχριμπαρένιο	Θραύσμα χάνδρας		
6	Κεχριμπαρένιο	Θραύσμα χάνδρας, με έντονη διάβρωση στην εξωτερική επιφάνεια		
7	Μαύρο	Θραύσματα χάνδρας		
8	Μαύρο	Θραύσμα χάνδρας		
11	Μπλε	Θραύσμα χάνδρας		











15	Άχρωμο	Θραύσματα χάνδρας		
16	Κεχριμπαρένιο	Θραύσμα χάνδρας		
17	Κεχριμπαρένιο	Θραύσματα χάνδρας		
21	Μαύρο	Θραύσμα χάνδρας		
22	Μαύρο	Θραύσμα χάνδρας		








23	Μαύρο	Θραύσμα χάνδρας		
26	Ανοιχτό πράσινο	Θραύσματα χάνδρας		
27	Ανοιχτό πράσινο	Θραύσμα χάνδρας		
28	Μπλε	Θραύσμα χάνδρας		
31	Γαλάζιο (μπλε και λευκό στη διακόσμηση)	Χάνδρα με οφθαλμωτή διακόσμηση		

32	Γαλάζιο (μπλε και λευκό στη διακόσμηση)	Χάνδρα με οφθαλμοτή διακόσμηση		
34	Μπλε-πράσινο	Θραύσματα χάνδρας		
37	Λευκό	Χάνδρα		
42	Άχρωμο	Θραύσμα χάνδρας		
45	Κεχριμπαρένιο	Χάνδρα		

50	Μπλε	Θραύσμα χάνδρας		
52	Μπλε	Θραύσμα χάνδρας		
54	Λευκό	Χάνδρα		






Πίνακας 2. Κατάλογος γυάλινων αγγείων της Κλασικής περιόδου από τη Θήβα.

ΔΕΙΓΜ Α	ΧΡΩΜ Α	ΠΕΡΙΓΡΑΦ Η	ΦΩΤΟΓΡΑΦΙΑ	
MAN01	Μπλε	Θραύσματα αγγείου, κίτρινη και λευκή διακόσμηση		
MAN02	Μπλε	Θραύσματα αγγείου, λευκή διακόσμηση		
MAN03	Μπλε	Θραύσματα αγγείου		
MAN04	Μπλε	Θραύσματα αγγείου, κίτρινη διακόσμηση		
MAN05	Μπλε	Θραύσματα αγγείου, κίτρινη διακόσμηση		

MAN06	Μπλε	Θραύσματα αγγείου, λευκή και κίτρινη διακόσμηση		
MAN07	Μπλε	Θραύσματα αγγείου, λευκή και κίτρινη διακόσμηση		
MAN08	Μπλε	Θραύσμα αγγείου, λευκή διακόσμηση		
MANB	Μπλε	Λαίμος αγγείου, λευκή διακόσμηση		




**Πίνακας 3. Κατάλογος συντηρημένων γυάλινων αγγείων της Ρωμαϊκής περιόδου από την Πάτρα.**






ΔΕΙΓΜΑ	ΧΡΩΜΑ	ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ	ΦΩΤΟΓΡΑΦΙΑ
Γ50Μ10	Αχρωμο	Μυροδοχείο	
Γ70Μ13	Φυσικά χρωματισμένο	Μυροδοχείο	
Γ150Μ13	Φυσικά χρωματισμένο	Κάνθαρος	
Γ160Μ13	Φυσικά χρωματισμένο	Μυροδοχείο	
Γ170Μ13	Φυσικά χρωματισμένο	Μυροδοχείο	






Γ18ΟΜ13	Άχρωμο	Μυροδοχείο	
Γ19ΟΜ13	Φυσικά χρωματισμένο	Καλαθόσχημο αγγείο	 
Γ21ΟΜ13	Φυσικά χρωματισμένο	Κάνθαρος	
Γ24ΟΜ13	Άχρωμο	Μυροδοχείο	
Γ25ΟΜ13α	Άχρωμο	-	Μη διαθέσιμη φωτογραφία
Γ25ΟΜ13β	Άχρωμο	-	Μη διαθέσιμη φωτογραφία

Γ43ΟΜ32	Ανοιχτό μπλε	Μυροδοχείο	
Γ13ΟΜ11	Πράσινο	Μυροδοχείο	
Γ41ΟΜ28	Ανοιχτό πράσινο	-	Μη διαθέσιμη φωτογραφία
Γ12ΟΜ11	Ιώδες	Ελαφόσχημο αγγείο	Μη διαθέσιμη φωτογραφία
Γ26ΟΜ13	Κίτρινο	Τρίποδο μυροδοχείο	










**Πίνακας 4. Κατάλογος θραυσμάτων από γυάλινα αγγεία της Ρωμαϊκής περιόδου από την Πάτρα.**





ΔΕΙΓΜΑ	ΧΡΩΜΑ	ΠΑΧΟΣ (mm)	ΦΩΤΟΓΡΑΦΙΑ
Γ31ΟΜ16	Άχρωμο	0,7	






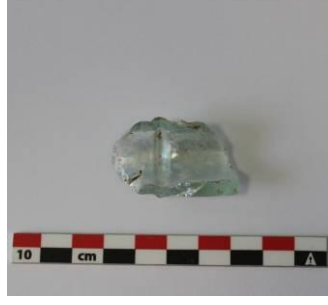


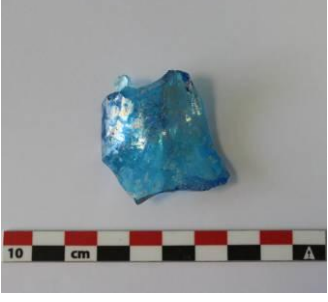

Γ31OM16b	Άχρωμο	0,5-1,0	
Γ31OM16c	Άχρωμο	0,5	
Γ34OM16	Άχρωμο	0,5	
Γ35OM16	Άχρωμο	0,5	
Ρυτό	Άχρωμο/ Ιώδες	1,0	

Γ12OM11	Ιώδες	1,0-2,0	
Γ41OM28	Ανοιχτό πράσινο	1,0	
Γ43OM32	Ανοιχτό μπλε	0,4	
Γ31OM16a	Μπλε	0,7	
Γ33OM16	Μπλε	0,3	


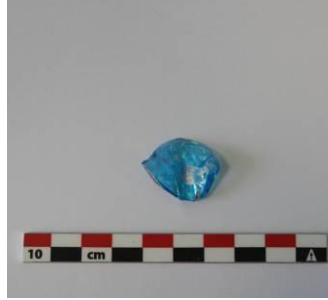








**Πίνακας 5. Κατάλογος θραυσμάτων από γυάλινα αγγεία της Οθωμανικής περιόδου από την Κυπαρισσία.**









ΔΕΙΓΜΑ	ΧΡΩΜΑ	ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ	ΦΩΤΟΓΡΑΦΙΑ	
215-1	Άχρωμο	Τμήμα από λαιμό (φιαλίδιο)		
215-2	Άχρωμο	Τμήμα πλαϊνού τοιχώματος (κλειστό αγγείο)		
215-3	Άχρωμο	Τμήμα βάσης (κλειστό αγγείο)		
215-4	Φυσικά χρωματισμένο (κίτρινη χροιά)	Τμήμα πλαϊνού τοιχώματος (κλειστό αγγείο)		
215-5	Φυσικά χρωματισμένο (γκρι χροιά)	Τμήμα από καπάκι (κλειστό αγγείο)		










215-6	Φυσικά χρωματισμένο (ρόδινη χροιά)	Τμήμα πλαϊνού τοιχώματος (κλειστό αγγείο)		
215-7	Φυσικά χρωματισμένο (πράσινη χροιά)	Τμήμα από λαιμό (κλειστό αγγείο)		
216-1	Μπλε	Τμήμα πλαϊνού τοιχώματος (φιαλίδιο)		
216-2	Άχρωμο	Τμήμα βάσης (φιαλίδιο)		
216-3	Άχρωμο	Τμήμα από λαιμό (φιαλίδιο)		





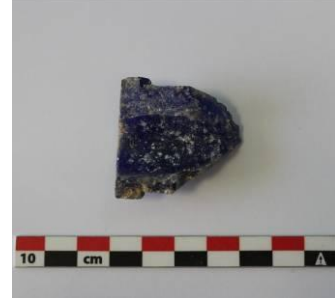




216-4	Αχρωμο	Τμήμα βάσης (φιαλίδιο)		
216-5	Φυσικά χρωματισμένο (κίτρινη χροιά)	Λαβή (μικρή κανάτα)		
216-6	Φυσικά χρωματισμένο (πράσινη χροιά)	Τμήμα από λαιμό (φιαλίδιο)		
216B	Φυσικά χρωματισμένο (γκρι χροιά)	Τμήμα από λαιμό (φιαλίδιο)		
217-1	Ανοιχτό μπλε	Τμήμα πλαϊνού τοιχώματος (φιαλίδιο)		

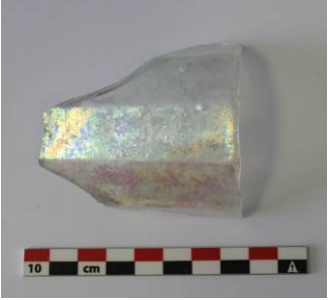


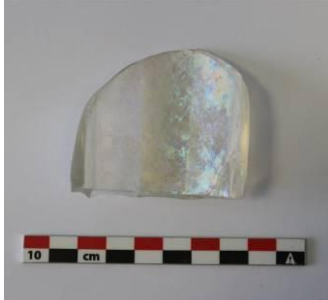





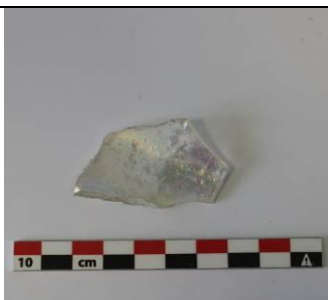






217-2	Ανοιχτό μπλε	Τμήμα πλαϊνού τοιχώματος (κλειστό αγγείο)		
217-3	Ανοιχτό μπλε	Τμήμα πλαϊνού τοιχώματος (κλειστό αγγείο)		
217-4	Άχρωμο	Λαβή (μικρή κανάτα)		
217-5	Άχρωμο	Τμήμα πλαϊνού τοιχώματος (κλειστό αγγείο)		
217-6	Άχρωμο	Τμήμα πλαϊνού τοιχώματος (κλειστό αγγείο)		

217-7	Φυσικά χρωματισμένο (γκρι χροιά)	Τμήμα πλαϊνού τοιχώματος (κλειστό αγγείο)		
218-1	Άχρωμο	Τμήμα βάσης (μπουκάλι)		
218-2	Άχρωμο	Τμήμα πλαϊνού τοιχώματος (μικρό αγγείο)		
218-3	Άχρωμο	Τμήμα πλαϊνού τοιχώματος (μικρό αγγείο)		
218-4	Πράσινο	Τμήμα πλαϊνού τοιχώματος (μπουκάλι)		

219-1	Άχρωμο	Βάση (μπουκάλι)		
219-2	Άχρωμο	Τμήμα βάσης (μπουκάλι)		
219-3	Άχρωμο	Τμήμα πλαϊνού τοιχώματος (ποτήρι)		
219-4	Άχρωμο	Τμήμα πλαϊνού τοιχώματος (ποτήρι)		
219-5	Άχρωμο	Τμήμα πλαϊνού τοιχώματος (ποτήρι)		




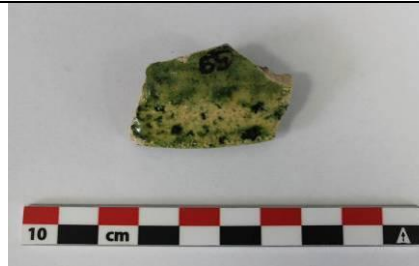

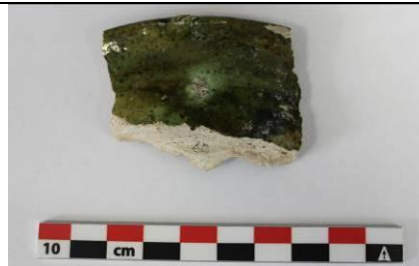



219-6	Φυσικά χρωματισμένο (κίτρινη χροιά)	Πόδιο (ποτήρι)		
220	Άχρωμο	Βάση (μπουκάλι)		
221	Μπλε	Τμήμα από λαιμό (φιαλίδιο)		
222-1	Άχρωμο	Βάση (ποτήρι)		
222-2	Άχρωμο	Τμήμα βάσης (ποτήρι)		

222-3	Άχρωμο	Τμήμα πλαϊνού τοιχώματος (ποτήρι)		
222-4	Άχρωμο	Τμήμα πλαϊνού τοιχώματος (ποτήρι)		
222-5	Άχρωμο	Τμήμα πλαϊνού τοιχώματος (ποτήρι)		
222-6	Άχρωμο	Τμήμα πλαϊνού τοιχώματος (ποτήρι)		
222-7	Άχρωμο	Τμήμα πλαϊνού τοιχώματος (ποτήρι)		










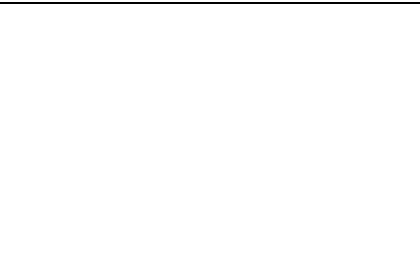


222-8	Φυσικά χρωματισμένο (γκρι χροιά)	Τμήμα βάσης (ποτήρι)		
UN	Άχρωμο	Απροσδιόριστο θραύσμα		


**Πίνακας 6. Κατάλογος οστράκων εφυαλωμένης κεραμικής της Βυζαντινής περιόδου από την Κόρινθο.**













Δείγμα	Κατηγορία/ Υποκατηγορία	Φωτογραφία	
		Εσωτερική Επιφάνεια	Εξωτερική Επιφάνεια
BYZ51	Σαλτσάριο		
BYZ52	Σαλτσάριο		
BYZ53	Σαλτσάριο		
BYZ54	Εφυαλωμένο όστρακο		
BYZ56	Λευκή Εφυαλωμένη Κεραμική II		













<p>BYZ57</p>	<p>Λευκή Εφυσλωμένη Κεραμική ΙΙ</p>		
<p>BYZ58</p>	<p>Λευκή Εφυσλωμένη Κεραμική ΙΙ</p>		
<p>BYZ59</p>	<p>Λευκή Εφυσλωμένη Κεραμική ΙΙ</p>		
<p>BYZ60</p>	<p>Λευκή Εφυσλωμένη Κεραμική ΙΙ</p>		
<p>BYZ61</p>	<p>Λευκή Εφυσλωμένη Κεραμική ΙΙ</p>		
<p>BYZ62</p>	<p>Λευκή Εφυσλωμένη Κεραμική ΙΙ</p>		














<p>BYZ63</p>	<p>Λευκή Εφυσλωμένη Κεραμική ΙΙ</p>		
<p>BYZ64</p>	<p>Λευκή Εφυσλωμένη Κεραμική ΙΙ (Με εμπίεστο διάκοσμο)</p>		
<p>BYZ66</p>	<p>Λευκή Εφυσλωμένη Κεραμική</p>		
<p>BYZ67</p>	<p>Λευκή Εφυσλωμένη Κεραμική (Petal Ware)</p>		
<p>BYZ68</p>	<p>Λευκή Εφυσλωμένη Κεραμική (Petal Ware)</p>		
<p>BYZ69</p>	<p>Λευκή Εφυσλωμένη Κεραμική ΙΙ</p>		












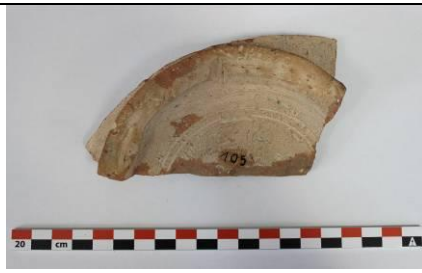
<p>BYZ70</p>	<p>Λευκή Εφυσλωμένη Κεραμική ΙΙ</p>		
<p>BYZ71</p>	<p>Χονδροειδής Λευκή Εφυσλωμένη Κεραμική ΙΙ</p>		
<p>BYZ72</p>	<p>Κεραμική με γραπτό καστανό και πράσινο διάκοσμο</p>		
<p>BYZ73</p>	<p>Κεραμική με γραπτό καστανό και πράσινο διάκοσμο</p>		
<p>BYZ74</p>	<p>Κεραμική με γραπτό καστανό και πράσινο διάκοσμο</p>		
<p>BYZ75</p>	<p>Κεραμική με γραπτό καστανό και πράσινο διάκοσμο</p>		




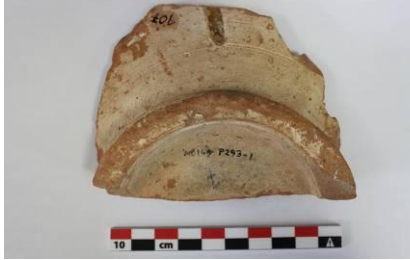








BYZ76	Κεραμική με γραφτό καστανό και πράσινο διάκοσμο	 A 10 cm scale bar is shown below the fragment.	 A 10 cm scale bar is shown below the fragment.
BYZ77	Κεραμική με γραφτό καστανό και πράσινο διάκοσμο	 A 10 cm scale bar is shown below the fragment.	 A 10 cm scale bar is shown below the fragment.
BYZ78	Κεραμική με γραφτό καστανό και πράσινο διάκοσμο	 A 10 cm scale bar is shown below the fragment.	 A 10 cm scale bar is shown below the fragment.
BYZ79	Κεραμική με γραφτό καστανό και πράσινο διάκοσμο	 A 10 cm scale bar is shown below the fragment.	 A 10 cm scale bar is shown below the fragment.
BYZ80	Κεραμική με γραφτό καστανό και πράσινο διάκοσμο	 A 10 cm scale bar is shown below the fragment.	 A 10 cm scale bar is shown below the fragment.
BYZ81	Εφουλωμένη Γραπτή Κεραμική	 A 10 cm scale bar is shown below the fragment.	 A 10 cm scale bar is shown below the fragment.

BYZ82	Εφυαλωμένη Γραπτή Κεραμική		
BYZ83	Εφυαλωμένη Γραπτή Κεραμική		
BYZ84	Κεραμική με γραπτό καστανό και πράσινο διάκοσμο		
BYZ85	Εφυαλωμένη Γραπτή Κεραμική		
BYZ86	Γραπτό δι' επιχρίσματος/ Σκοτεινό επί φωτεινού		
BYZ87	Γραπτό δι' επιχρίσματος		










BYZ88	Γραπτό δι' επιχρίσματος		
BYZ89	Γραπτό δι' επιχρίσματος		
BYZ90	Γραπτό δι' επιχρίσματος		
BYZ91	Γραπτό δι' επιχρίσματος		
BYZ92	Γραπτό δι' επιχρίσματος		
BYZ93	Γραπτό δι' επιχρίσματος		


BYZ94	Γραπτό δι' επιχρίσματος/ Σκοτεινό επί φωτεινού		
BYZ95	Γραπτό δι' επιχρίσματος/ Σκοτεινό επί φωτεινού		
BYZ96	Γραπτό δι' επιχρίσματος/ Σκοτεινό επί φωτεινού		
BYZ97	Κηλιδωτό		
BYZ98	Syrian Blue Frit		
BYZ99	Λεπτεγχάρακτο (Duochrome)		

BYZ10 0	Λεπτεγγάρακτο ο (Duochrome)		
BYZ10 1	Λεπτεγγάρακτο ο		
BYZ10 2	Λεπτεγγάρακτο ο		
BYZ10 3	Λεπτεγγάρακτο ο		
BYZ10 4	Αδρεγγάρακτο		
BYZ10 5	Αδρεγγάρακτο		

BYZ10 6	Αδρεγγάρακτο	 10 cm	 10 cm
BYZ10 7	Αδρεγγάρακτο	 10 cm	 10 cm
BYZ10 8	Αδρεγγάρακτο	 20 cm	 20 cm
BYZ10 9	Αδρεγγάρακτο	 10 cm	 10 cm
BYZ11 0	Αδρεγγάρακτο	 20 cm	 20 cm
BYZ11 1	Επιπεδόγλυφο	 10 cm	 10 cm



<p>BYZ11 2</p>	<p>Επιπεδόγλυφο</p>		
<p>BYZ11 3</p>	<p>Αδρεγχάρακτο</p>		
<p>BYZ11 4</p>	<p>Επιπεδόγλυφο</p>		
<p>BYZ11 5</p>	<p>Γαροπληγές</p>		
<p>BYZ11 6</p>	<p>Γαροπληγές</p>		
<p>BYZ11 7</p>	<p>Γαροπληγές</p>		

<p>BYZ11 8</p>	<p>Παροπληγές</p>		
<p>BYZ11 9</p>	<p>Ύστερο εγχάρακτο</p>		
<p>BYZ12 0</p>	<p>Ύστερο εγχάρακτο</p>		
<p>BYZ12 1</p>	<p>Ύστερο εγχάρακτο</p>		
<p>BYZ15 7</p>	<p>Λυχνάρι</p>		

## Παράρτημα Γ

Πίνακας 1. Χημική σύσταση των γυάλινων δειγμάτων της ρωμαϊκής συλλογής από την Πάτρα προσδιορισμένη με XRF (οξείδια % κ.β., τιμές κανονικοποιημένες στο 100%, 'nd': δεν ανιχνεύθηκε).

Δείγμα	Τύπος	Φάσμα	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CoO	CuO
Γ15OM13	Αγγείο	1	5,88	0,50	2,47	82,33	0,16	0,33	0,46	6,97	0,07	0,83	nd	nd	nd
		2	1,70	0,50	2,48	84,00	0,37	0,38	0,40	8,33	0,12	1,72	nd	nd	nd
Γ16OM13	Αγγείο	1	0,91	0,49	2,42	86,91	0,09	0,00	0,29	8,34	0,02	0,38	0,14	nd	nd
		2	3,43	0,49	2,42	85,34	0,08	0,19	0,30	7,18	0,01	0,32	0,24	nd	nd
Γ17OM13	Αγγείο	1	5,55	0,49	2,41	81,40	0,19	0,25	0,51	8,23	0,03	0,93	nd	nd	nd
		2	6,88	0,49	2,41	80,65	0,23	0,31	0,53	7,70	0,01	0,78	nd	nd	nd
Γ19OM13	Αγγείο	1	3,88	0,49	2,40	83,85	0,20	0,35	0,43	7,92	0,01	0,46	0,02	nd	nd
		2	4,15	0,49	2,43	82,11	0,47	0,69	0,47	8,57	0,04	0,59	nd	nd	nd
Γ21OM13	Αγγείο	1	0,60	0,50	2,46	87,79	0,15	0,17	0,47	7,00	0,07	0,62	0,17	nd	nd
		2	0,97	0,49	2,42	86,17	0,13	0,33	0,30	8,66	0,03	0,45	0,05	nd	nd
Γ7OM13	Αγγείο	1	3,06	0,49	2,40	84,83	0,14	0,14	0,31	7,80	0,01	0,15	0,66	nd	nd
		2	4,97	0,49	2,40	83,35	0,15	0,19	0,36	7,31	nd	0,14	0,64	nd	nd
Γ18OM13	Αγγείο	1	1,77	0,49	2,42	84,61	0,28	0,25	0,36	8,60	nd	1,23	nd	nd	nd
		2	5,29	0,50	2,44	81,32	0,38	0,52	0,39	8,02	0,01	1,13	nd	nd	nd
Γ24OM13	Αγγείο	1	1,16	0,49	2,41	86,74	0,08	0,58	0,33	7,08	0,01	1,13	nd	nd	nd
		2	1,80	0,50	2,46	83,77	0,34	0,73	0,35	8,21	0,02	1,81	nd	nd	nd
Γ5OM10	Αγγείο	1	5,10	0,49	2,42	82,70	0,21	0,20	0,48	7,69	0,03	0,33	0,34	nd	0,01
		2	2,71	0,49	2,41	85,72	0,10	nd	0,40	7,64	0,02	0,41	0,11	nd	nd
Γ25OM13a	Αγγείο	1	5,46	0,49	2,40	83,09	0,26	0,16	0,21	7,33	0,01	0,22	0,38	nd	nd
		2	5,56	0,49	2,40	82,91	0,25	0,21	0,20	7,35	0,01	0,21	0,42	nd	nd
Γ25OM13b	Αγγείο	1	0,46	0,50	2,44	87,57	0,19	0,10	0,51	7,18	0,02	0,05	0,98	nd	nd

		2	1,30	0,49	2,42	87,80	0,12	0,12	0,37	6,45	nd	0,04	0,90	nd	nd
Γ31OM16	Θραύσμα	1	10,21	0,50	2,46	77,93	0,69	1,02	0,21	6,24	0,02	0,23	0,48	nd	nd
		2	5,23	0,51	2,49	82,63	0,17	nd	0,63	7,14	0,09	0,37	0,73	nd	nd
Γ31OM16b	Θραύσμα		11,18	0,48	2,38	78,51	0,01	nd	0,28	6,67	0,03	0,29	0,15	nd	nd
Γ31OM16c	Θραύσμα	1	5,79	0,50	2,44	82,18	0,37	1,60	0,34	5,90	0,03	0,85	nd	nd	nd
		2	2,70	0,50	2,44	86,28	0,29	0,42	0,18	6,51	0,01	0,67	nd	nd	nd
Γ34OM16	Θραύσμα		8,42	0,49	2,39	81,62	0,11	0,08	0,36	5,96	0,02	0,22	0,33	nd	nd
Γ35OM16	Θραύσμα		2,54	0,49	2,41	87,02	0,09	0,06	0,21	6,47	0,02	0,69	nd	nd	nd
Γ43OM32	Αγγείο	1	0,88	0,48	2,38	88,55	nd	nd	0,36	6,66	0,04	0,58	nd	0,02	0,05
		2	1,16	0,48	2,38	88,46	0,01	nd	0,39	6,52	0,03	0,50	nd	0,02	0,04
Γ43OM32	Θραύσμα		5,14	0,50	2,46	81,57	0,32	1,05	0,54	6,64	0,02	1,40	nd	nd	0,35
Γ31OM16a	Θραύσμα		12,29	0,48	2,38	76,35	0,30	0,08	0,38	7,37	0,02	0,28	nd	0,03	0,03
Γ33OM16	Θραύσμα		10,26	0,49	2,39	78,65	0,07	nd	0,37	7,15	0,02	0,39	nd	0,14	0,09
Γ13OM11	Αγγείο	1	6,23	0,49	2,41	77,76	0,45	1,53	0,48	8,71	0,01	0,35	1,18	nd	0,40
		2	6,79	0,49	2,41	78,19	0,43	1,12	0,58	8,59	0,03	0,89	0,09	nd	0,41
Γ41OM28	Αγγείο		7,21	4,16	2,04	72,14	1,70	nd	1,70	7,16	0,10	3,78	nd	nd	nd
Γ41OM28	Θραύσμα		1,26	4,38	2,15	82,86	0,07	nd	0,64	6,17	0,09	2,38	nd	nd	0,01
Γ41OM28	Θραύσμα		4,59	4,15	2,04	75,19	1,63	nd	1,64	6,93	0,11	3,71	nd	nd	nd
Γ12OM11	Αγγείο		1,93	0,50	2,47	83,12	0,12	nd	0,70	7,72	0,03	3,41	nd	nd	nd
Γ12OM11	Θραύσμα		4,89	0,50	2,46	81,52	0,18	nd	0,61	6,71	0,03	3,09	nd	nd	nd
Ρυτό	Θραύσμα		14,11	0,48	2,38	70,69	0,19	0,02	0,42	6,25	0,03	5,42	nd	nd	nd
Γ26OM13	Αγγείο	1	0,00	0,50	2,44	88,64	0,08	0,47	0,26	6,57	0,03	0,03	1,00	nd	nd
		2	0,82	0,51	2,48	87,63	0,11	0,75	0,22	6,28	0,04	0,02	1,14	nd	nd

**Πίνακας 2.** Χημική σύσταση των γυάλινων δειγμάτων της ρωμαϊκής συλλογής από την Πάτρα προσδιορισμένη με XRF (οξείδια % κ.β., τιμές κανονικοποιημένες στο 100%, 'nd': δεν ανιχνεύθηκε) κατόπιν της στατιστικής επεξεργασίας που περιγράφεται στην Παράγραφο 4.4.1. Για το Na<sub>2</sub>O εκτιμήθηκε μέση τιμή (19,01 % κ.β.) μέσω SEM/EDS. Στα δείγματα με πολλαπλές διαθέσιμες αναλύσεις παρουσιάζεται η μέση τιμή (μ) καθώς και η τυπική απόκλιση (s).

Δείγμα	Τύπος		Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CoO	CuO
Γ50M10	Αγγείο	μ	19,01	0,41	2,03	70,97	0,13	0,08	0,37	6,46	0,02	0,31	0,19	nd	0,01
		s	-	0,01	0,04	0,55	0,07	0,12	0,06	0,14	0,01	0,04	0,14	-	-
Γ70M13	Αγγείο	μ	19,01	0,41	2,03	70,95	0,12	0,14	0,29	6,37	0,01	0,12	0,55	nd	nd
		s	-	0,00	0,02	0,11	0,01	0,04	0,03	0,20	0,01	0,01	0,00	-	-
Γ150M13	Αγγείο	μ	19,01	0,42	2,09	70,03	0,22	0,30	0,36	6,43	0,08	1,06	nd	nd	nd
		s	-	0,01	0,06	1,16	0,12	0,02	0,05	0,61	0,03	0,50	-	-	-
Γ160M13	Αγγείο	μ	19,01	0,41	2,00	71,30	0,07	0,08	0,25	6,42	0,01	0,29	0,16	nd	nd
		s	-	0,01	0,03	0,38	0,01	0,11	0,01	0,56	0,00	0,03	0,06	-	-
Γ170M13	Αγγείο	μ	19,01	0,42	2,08	69,97	0,18	0,24	0,45	6,88	0,02	0,74	nd	nd	nd
		s	-	0,01	0,03	0,38	0,01	0,11	0,01	0,56	0,00	0,03	-	-	-
Γ180M13	Αγγείο	μ	19,01	0,41	2,04	69,65	0,28	0,33	0,32	6,97	0,01	0,99	nd	nd	nd
		s	-	0,01	0,07	0,15	0,07	0,17	0,03	0,17	0,00	0,03	-	-	-
Γ190M13	Αγγείο	μ	19,01	0,41	2,04	70,01	0,28	0,44	0,38	6,96	0,02	0,44	0,01	nd	nd
		s	-	0,00	0,02	0,90	0,16	0,20	0,02	0,40	0,01	0,08	0,01	-	-
Γ210M13	Αγγείο	μ	19,01	0,41	1,99	71,00	0,11	0,21	0,31	6,39	0,04	0,44	0,09	nd	nd
		s	-	0,00	0,02	0,75	0,01	0,09	0,09	0,98	0,02	0,10	0,07	-	-
Γ240M13	Αγγείο	μ	19,01	0,41	2,00	70,08	0,17	0,54	0,28	6,29	0,01	1,21	nd	nd	nd
		s	-	0,01	0,04	1,40	0,15	0,09	0,02	0,69	0,01	0,40	-	-	-
Γ250M13a	Αγγείο	μ	19,01	0,42	2,06	71,14	0,22	0,16	0,18	6,29	0,01	0,18	0,34	nd	nd
		s	-	0,00	0,00	0,06	0,01	0,03	0,01	0,01	0,00	0,01	0,03	-	-
Γ250M13b	Αγγείο	μ	19,01	0,40	1,99	71,65	0,12	0,09	0,36	5,57	0,01	0,04	0,77	nd	nd
		s	-	0,00	0,00	0,56	0,04	0,01	0,08	0,39	0,01	0,011	0,04	-	-

Γ31OM16	Θραύσμα	μ	19,01	0,44	2,18	70,46	0,39	0,46	0,36	5,87	0,05	0,27	0,53	nd	nd
		s	-	0,01	0,07	0,23	0,33	0,25	0,34	0,04	0,04	0,08	0,14	-	-
Γ31OM16b	Θραύσμα		19,01	0,44	2,17	71,59	0,01	0,00	0,26	6,08	0,03	0,27	0,14	nd	nd
Γ31OM16c	Θραύσμα	μ	19,01	0,42	2,06	71,23	0,28	0,86	0,22	5,25	0,02	0,65	nd	nd	nd
		s	-	0,01	0,04	0,83	0,06	0,73	0,10	0,25	0,01	0,12	-	-	-
Γ34OM16	Θραύσμα		19,01	0,43	2,12	72,18	0,10	0,07	0,32	5,27	0,01	0,20	0,29	nd	nd
Γ35OM16	Θραύσμα		19,01	0,41	2,00	72,31	0,07	0,05	0,18	5,38	0,01	0,57	nd	nd	nd
Γ43OM32	Αγγείο	μ	19,01	0,40	1,95	72,42	0,00	nd	0,31	5,39	0,03	0,44	nd	0,02	0,04
		s	-	0,00	0,01	0,09	0,00	-	0,02	0,07	0,00	0,00	-	0,00	0,00
Γ43OM32	Θραύσμα		19,01	0,43	2,10	69,64	0,27	0,90	0,46	5,67	0,02	1,20	nd	nd	0,30
Γ31OM16a	Θραύσμα		19,01	0,45	2,20	70,51	0,27	0,07	0,35	6,81	0,02	0,25	nd	0,03	0,03
Γ33OM16	Θραύσμα		19,01	0,44	2,16	70,98	0,06	nd	0,33	6,45	0,02	0,35	nd	0,12	0,08
Γ13OM11	Αγγείο	μ	19,01	0,42	2,09	67,55	0,38	1,15	0,46	7,49	0,02	0,54	0,55	nd	0,35
		s	-	0,00	0,01	0,55	0,01	0,24	0,06	0,04	0,01	0,33	0,46	-	0,00
Γ41OM28	Αγγείο		19,01	3,63	1,78	62,97	1,49	nd	1,49	6,25	0,09	3,30	nd	nd	nd
Γ41OM28	Θραύσμα		19,01	3,56	1,75	65,90	0,72	nd	0,96	5,47	0,08	2,55	nd	nd	nd
Γ12OM11	Αγγείο		19,01	0,42	2,04	68,64	0,10	nd	0,58	6,37	0,02	2,82	nd	nd	nd
Γ12OM11	Θραύσμα		19,01	0,43	2,09	69,42	0,16	nd	0,52	5,72	0,03	2,64	nd	nd	nd
Ryto	Θραύσμα		19,01	0,46	2,25	66,66	0,18	0,02	0,39	5,89	0,03	5,11	nd	nd	nd
Γ26OM13	Αγγείο	μ	19,01	0,41	2,00	71,67	0,08	0,50	0,19	5,23	0,03	0,02	0,87	nd	nd
		s	-	0,01	0,04	0,16	0,02	0,16	0,02	0,14	0,01	0,00	0,09	-	-

**Πίνακας 3. Αναλυτική παρουσίαση της χημικής σύστασης των γυάλινων δειγμάτων της ρωμαϊκής συλλογής από την Πάτρα, προσδιορισμένη με SEM/EDS (οξειδία % κ.β., τιμές κανονικοποιημένες στο 100%, 'nd': δεν ανιχνεύθηκε).**

Δείγμα	Φάσμα	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	MnO	FeO	CoO	CuO
Γ31OM16	1	19,66	0,49	2,23	70,36	nd	0,57	6,37	0,16	0,16	nd	nd
	2	19,58	0,52	2,33	70,12	nd	0,59	6,16	0,31	0,39	nd	nd
	3	19,65	0,46	2,14	69,86	nd	0,63	6,58	0,44	0,24	nd	nd
	4	19,16	0,51	2,29	70,34	nd	0,57	6,37	0,33	0,43	nd	nd
Γ31OM16b	1	20,82	0,83	1,82	69,58	nd	0,46	5,61	0,36	0,52	nd	nd
	2	19,08	0,42	2,08	70,83	nd	0,35	6,45	0,33	0,47	nd	nd
	3	20,58	0,85	2,31	69,45	nd	0,47	5,76	0,20	0,38	nd	nd
	4	20,11	0,81	2,15	69,07	nd	0,51	6,85	0,50	0,00	nd	nd
Γ31OM16c	1	18,73	0,31	2,39	70,36	nd	0,45	5,66	0,21	nd	nd	nd
	2	20,32	0,46	2,82	69,49	nd	0,43	4,94	0,09	nd	nd	nd
	3	19,78	0,55	2,39	70,48	nd	0,56	6,00	0,24	nd	nd	nd
	4	20,49	0,53	2,28	69,95	nd	0,42	5,42	0,52	0,38	nd	nd
	5	20,25	0,23	2,74	69,85	nd	0,43	5,81	0,50	0,18	nd	nd
Γ34OM16	1	21,13	0,35	2,53	68,42	nd	0,51	5,81	0,23	0,18	nd	nd
	2	20,72	0,52	3,05	68,19	nd	0,42	5,80	0,39	0,00	nd	nd
	3	18,96	0,48	2,73	68,99	nd	0,57	6,60	0,36	0,22	nd	nd
	4	21,27	0,45	2,50	67,89	nd	0,62	5,75	0,34	0,22	nd	nd
Γ35OM16	1	20,01	0,50	2,91	69,89	nd	0,47	5,78	0,39	0,05	nd	nd
	2	20,09	0,62	2,68	69,80	nd	0,23	5,94	0,37	0,28	nd	nd
	3	19,41	0,43	2,47	70,48	nd	0,58	5,88	0,54	0,21	nd	nd
	4	19,70	0,52	2,61	70,40	nd	0,40	5,75	0,36	0,26	nd	nd
	5	19,90	0,43	2,94	69,68	nd	0,44	5,98	0,41	0,23	nd	nd
Ρυτό	1	20,35	0,52	2,46	69,91	nd	0,42	5,85	0,21	0,27	nd	nd
	2	20,68	0,45	2,63	69,36	nd	0,71	5,39	0,48	0,29	nd	nd
	3	19,85	0,55	2,34	70,33	nd	0,44	5,78	0,43	0,28	nd	nd
	4	19,51	0,46	2,49	69,85	nd	0,65	6,34	0,46	0,23	nd	nd
Γ12OM11	1	17,45	0,49	2,91	69,75	nd	0,47	7,59	1,25	0,08	nd	nd
	2	17,53	0,09	2,89	69,15	nd	0,64	7,90	1,05	0,75	nd	nd
	3	17,86	0,89	2,09	70,15	nd	0,40	6,81	0,89	0,91	nd	nd
	4	17,88	0,55	2,36	70,10	nd	0,65	7,01	0,81	0,64	nd	nd
	5	18,01	0,68	1,81	70,37	nd	0,45	7,35	0,93	0,39	nd	nd
Γ41OM28	1	19,92	5,72	1,79	63,44	1,04	1,35	4,71	0,82	1,20	nd	nd
	2	20,40	4,31	2,01	64,39	1,39	1,38	5,16	0,60	0,36	nd	nd
	3	20,17	4,24	2,27	64,27	0,93	1,00	5,65	0,79	0,68	nd	nd
	4	20,12	4,99	1,94	63,71	1,93	1,20	4,60	0,09	1,41	nd	nd
	5	19,46	4,01	1,93	63,32	0,95	2,01	6,02	1,10	1,21	nd	nd

Г43ОМ32	1	19,36	0,40	2,35	68,83	nd	0,94	6,26	0,44	0,31	nd	1,11
	2	19,13	0,46	2,30	68,49	nd	0,81	7,09	0,49	0,23	nd	0,99
	3	19,42	0,47	2,72	68,77	nd	0,65	6,27	0,63	0,10	nd	0,97
	4	19,40	0,40	2,35	68,76	nd	0,94	6,27	0,45	0,31	nd	1,12
Г31ОМ16а	1	17,05	0,42	2,47	71,80	nd	0,57	6,90	0,25	0,17	0,20	0,16
	2	17,34	0,56	3,01	68,75	nd	0,66	6,79	0,15	1,21	0,21	0,32
	3	18,05	0,53	2,73	68,79	nd	0,48	7,05	0,08	2,14	0,12	0,03
	4	16,53	0,62	2,76	71,54	nd	0,72	7,07	0,06	0,57	0,09	0,05
Г33ОМ16	1	16,05	1,03	2,81	70,56	nd	0,52	6,53	0,42	0,86	1,04	0,16
	2	16,78	0,71	1,97	71,10	nd	0,40	5,82	0,48	1,44	0,71	0,59
	3	17,20	0,17	2,47	71,08	nd	0,30	6,72	0,11	0,71	0,31	0,93
	4	15,93	0,88	2,21	70,60	nd	0,19	6,55	0,50	1,40	0,58	1,15
	5	16,57	0,21	3,44	70,06	nd	0,62	6,41	0,10	1,43	0,66	0,51

---



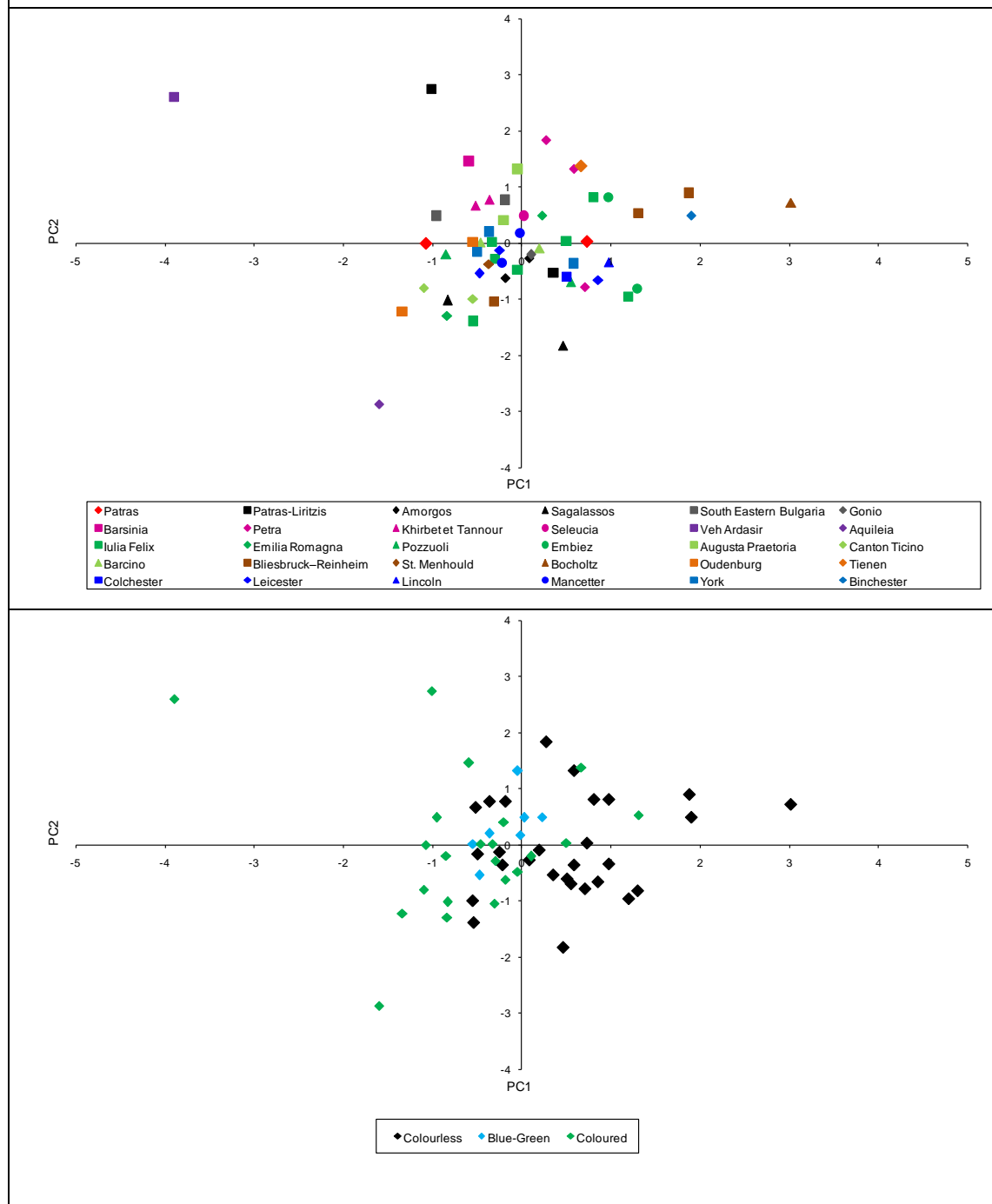
**Πίνακας 4. Βιβλιογραφικές πηγές, τεχνικές ανάλυσης και σημαντικές παράμετροι των βιβλιογραφικών συλλογών που χρησιμοποιούνται για την μελέτη της πιθανής προέλευσης του ρωμαϊκού γυαλιού από την Πάτρα.**

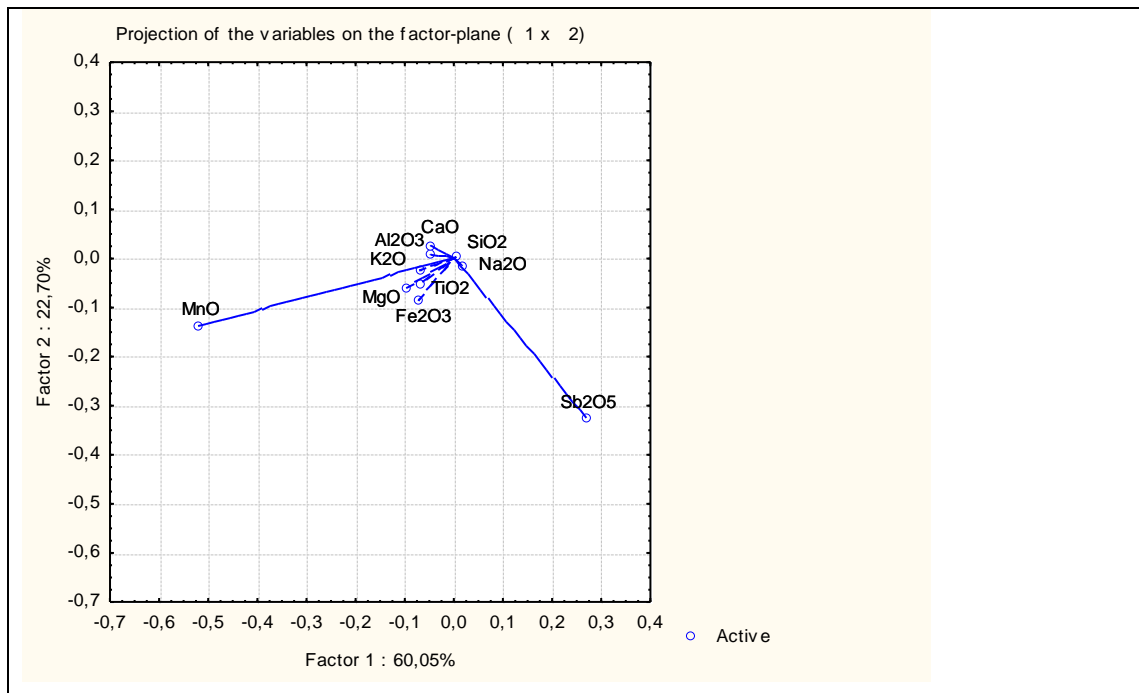
Βιβλιογραφική αναφορά	Αρχαιολογική θέση	Χώρα (βάσει των σημερινών συνόρων)	Χρονολογία (αι. μ.Χ.)	Τεχνική ανάλυσης	Χρώμα δειγμάτων						Συνολικός αριθμός δειγμάτων	
					Αχραιο	Φουσικά	χρυσωτισμένο	Μπλε	Πράσινο	Ιώδες		Κίτρινο / Καφέ
Arletti et al. 2008	Canton Ticino	Ελβετία	I-IV	WDS-XRF	X	X	X	X	X	X	29	
	Aquileia	Ιταλία	I-IV	WDS-XRF				X	X	X	11	
Fredrickx et al. 2004	Bliesbruck–Reinheim	Γαλλο-γερμανικά σύνορα	I-IV	EPMA	X	X	X			X	79	
Ganio et al. 2012	Barsinia	Ιορδανία	III-IV	SEM/EDS				X	X		8	
	Gonio	Γεωργία	I-IV	SEM/EDS				X	X		7	
	Embiez	ναυάγιο	II-III	ICP-OES	X						18	
	Augusta Praetoria	Ιταλία	I-IV	ICP-OES		X	X	X			18	
	Barcino	Ισπανία	I-V	SEM/EDS	X		X	X	X		19	
	Oudenberg	Βέλγιο	III-V	SEM/EDS		X	X	X			13	
	Tienen	Βέλγιο	II	AES				X			11	
	Lesigyarski et al. 2013	South Eastern Bulgaria	Βουλγαρία	I-VI	PIXE/PIGE/	X		X	X			47
					ICP-AES							
Velde 1990	St. Menhould	Γαλλία	II-III	SEM/EDS							23	
Arletti et al 2005	Emilia Romagna	Ιταλία	I-II	EPMA		X	X	X			46	
Degryse et al. 2005	Sagalassos	Τουρκία	I-II	AES/AAS	X		X	X			14	
Huisman et al.2009	Bocholtz	Ολλανδία	II-III	XRF	X						23	
Jackson 2005	Leicester	Μεγάλη Βρετανία	III	ICPS	X	X						
	York	Μεγάλη Βρετανία	I-IV	ICPS	X	X						
	Mancetter	Μεγάλη Βρετανία	II	ICPS	X	X						

Liritzis et al. 1997	Πάτρα	Ελλάδα	I-II	SEM/EDS	X		X	X		X	10
Mirti et al. 2008	Seleucia	Ιράκ	I-V	ICP-MS		X	X		X		7
	Veh Ardasir	Ιράκ	I-V	ICP-MS				X		X	12
Paynter et al. 2006	Binchester	Μεγάλη Βρετανία	I-II	SEM/EDS	X						
	Lincoln	Μεγάλη Βρετανία	I-II	SEM/EDS	X						
	Colchester	Μεγάλη Βρετανία	I-II	SEM/EDS	X						
Schibille et al. 2012	Petra	Ιορδανία	III-IV	EPMA	X	X					38
	Khirbet et Tannour	Ιορδανία	II-III	EPMA	X						21
Silvestri et al. 2005b	Pozzuoli	Ιταλία	III-IV?	EPMA	X			X			
Silvestri et al. 2008	Iulia Felix	ναύαγιο	III	XRF/EPMA	X						
Silvestri 2008	Iulia Felix	ναύαγιο	III	XRF/EPMA			X	X			
Ανδρεοπούλου-Μάγκου και Τριανταφυλλίδης 2002	Αμοργός	Ελλάδα	I-IV	AAS	X			X		X	23

**Πίνακας 5. Αποτελέσματα ανάλυσης PCA των βιβλιογραφικών δεδομένων ρωμαϊκού γυαλιού και του ρωμαϊκού γυαλιού από την Πάτρα, στα πλαίσια διερεύνησης της πιθανής προέλευσης.**

PCA βάσει όλων των κύριων οξειδίων του γυαλιού:  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ . Τα δεδομένα έχουν κανονικοποιηθεί στο 100%.

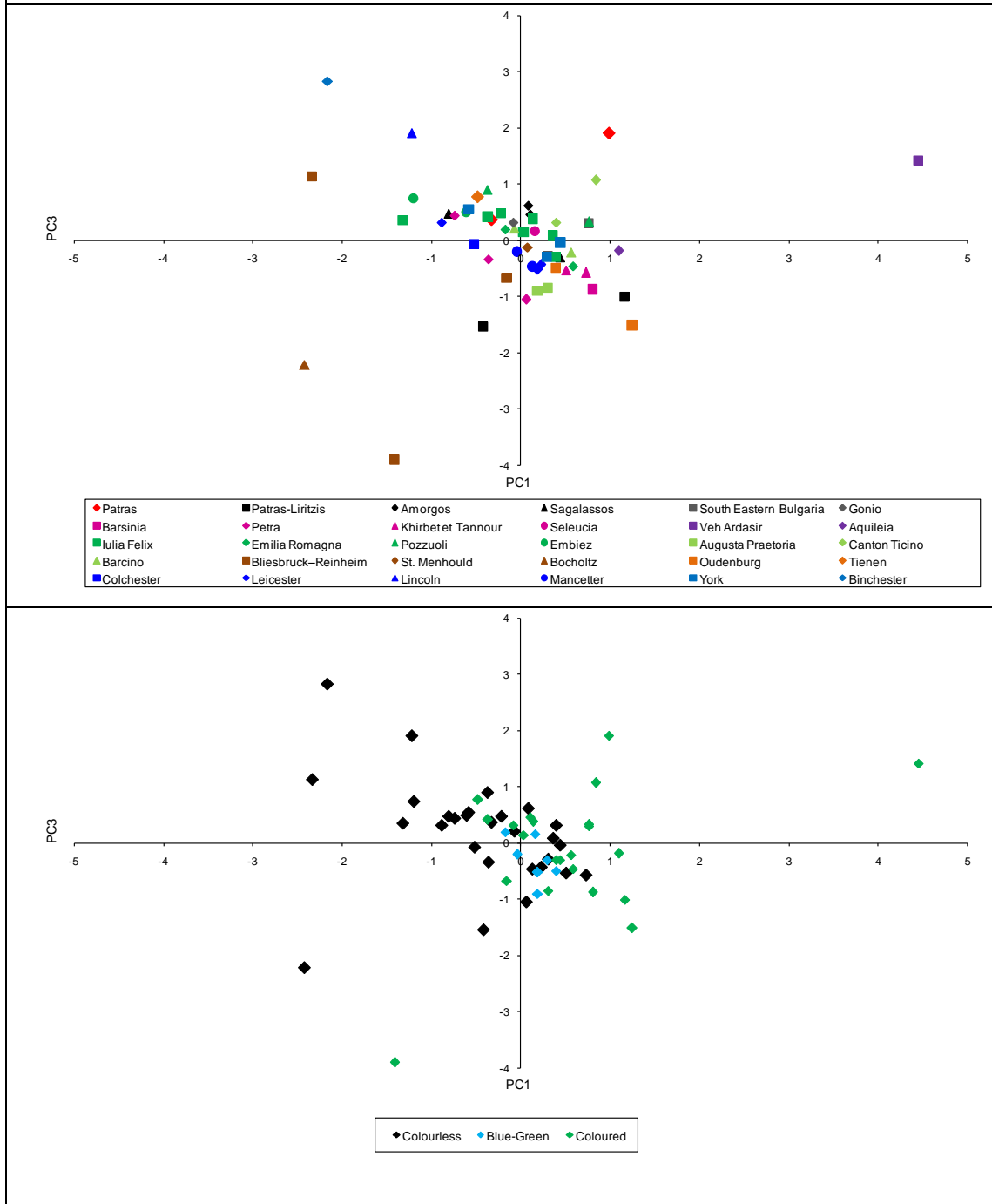


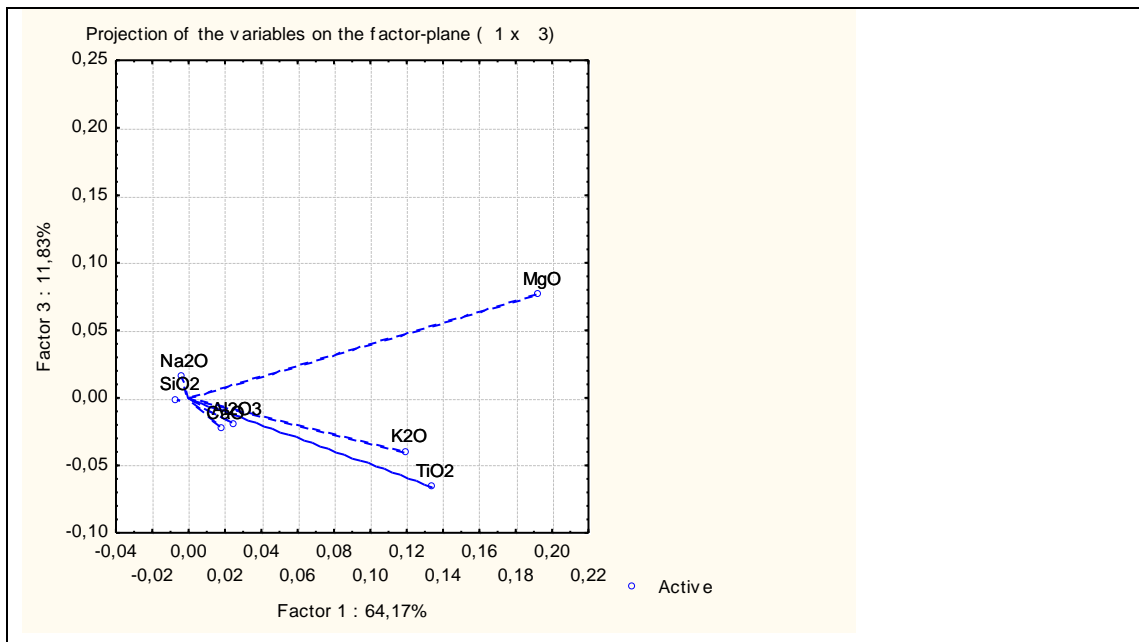


**Συμπέρασμα:** Κύρια πηγή ποικιλίας στα διαγράμματα αποτελούν οι αποχρωματιστές (MnO, Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) και σε μικρότερο βαθμό ο κύριος χρωματιστής (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Δεν παρατηρείται σημαντική ποικιλομορφία μεταξύ των συλλογών, με εξαίρεση ελάχιστες περιπτώσεις συλλογών που παρουσιάζουν ελαφριά διαφοροποίηση. Καμία συσχέτιση δεν παρατηρείται μεταξύ των συλλογών και της γεωγραφικής θέσης εύρεσης των δειγμάτων. Αντιθέτως, οι συλλογές διακρίνονται βάση του χρώματος του γυαλιού.

**Πίνακας 6. Αποτελέσματα ανάλυσης PCA των βιβλιογραφικών δεδομένων ρωμαϊκού γυαλιού και του ρωμαϊκού γυαλιού από την Πάτρα, στα πλαίσια διερεύνησης της πιθανής προέλευσης.**

PCA βάσει των κύριων οξειδίων του γυαλιού (έπειτα από αφαίρεση των χρωματιστών και αποχρωματιστών): Na<sub>2</sub>O, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>O, CaO, TiO<sub>2</sub>. Τα δεδομένα έχουν κανονικοποιηθεί στο 100%.





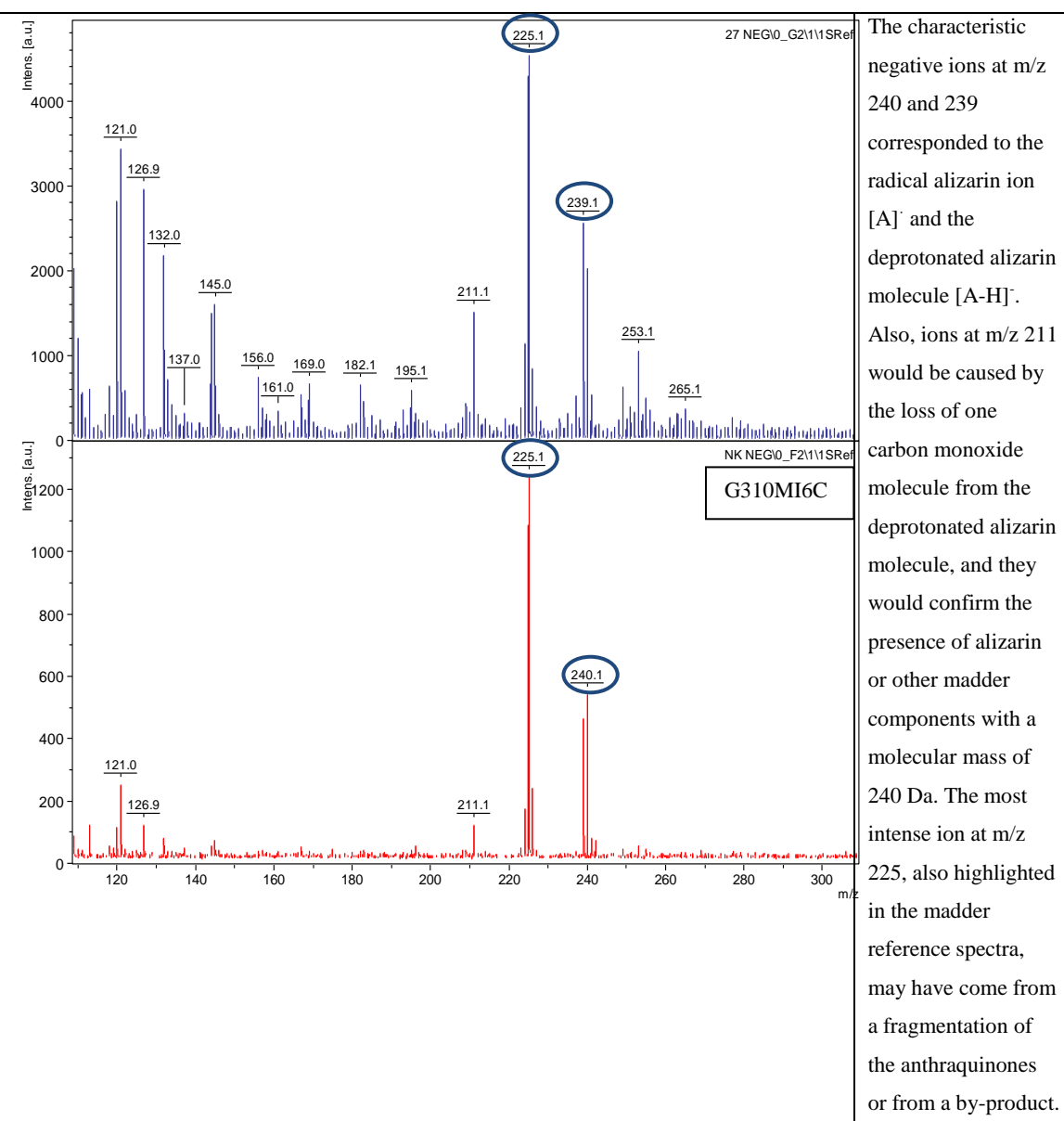
**Συμπέρασμα:** Κύρια πηγή ποικιλίας στα διαγράμματα αποτελούν τα οξείδια του μαγνησίου και του καλίου, τα οποία ενδεχομένως να σχετίζονται με την ανακύκλωση των δειγμάτων. Η επίδραση του τιτανίου δεν είναι αξιόπιστη, καθώς ορισμένοι μελετητές δεν παρουσίαζαν δεδομένα για το στοιχείο αυτό. Και σε αυτή την περίπτωση, δεν παρατηρείται σημαντική ποικιλομορφία μεταξύ των συλλογών, ούτε συσχέτιση των συλλογών και της γεωγραφικής θέσης εύρεσης τους. Παρατηρείται διάκριση μεταξύ των γυαλιών διαφορετικού χρώματος, αν και σε χαμηλότερο βαθμό από ότι στην προηγούμενη ανάλυση PCA (Πίνακας 5).

**Πίνακας 7. Αναλυτικά αποτελέσματα LDI-ToF-MS της ρόδινης κρούστας που βρέθηκε στο εσωτερικό τοίχωμα γυάλινων αγγείων της Ρωμαϊκής περιόδου από την Πάτρα.**

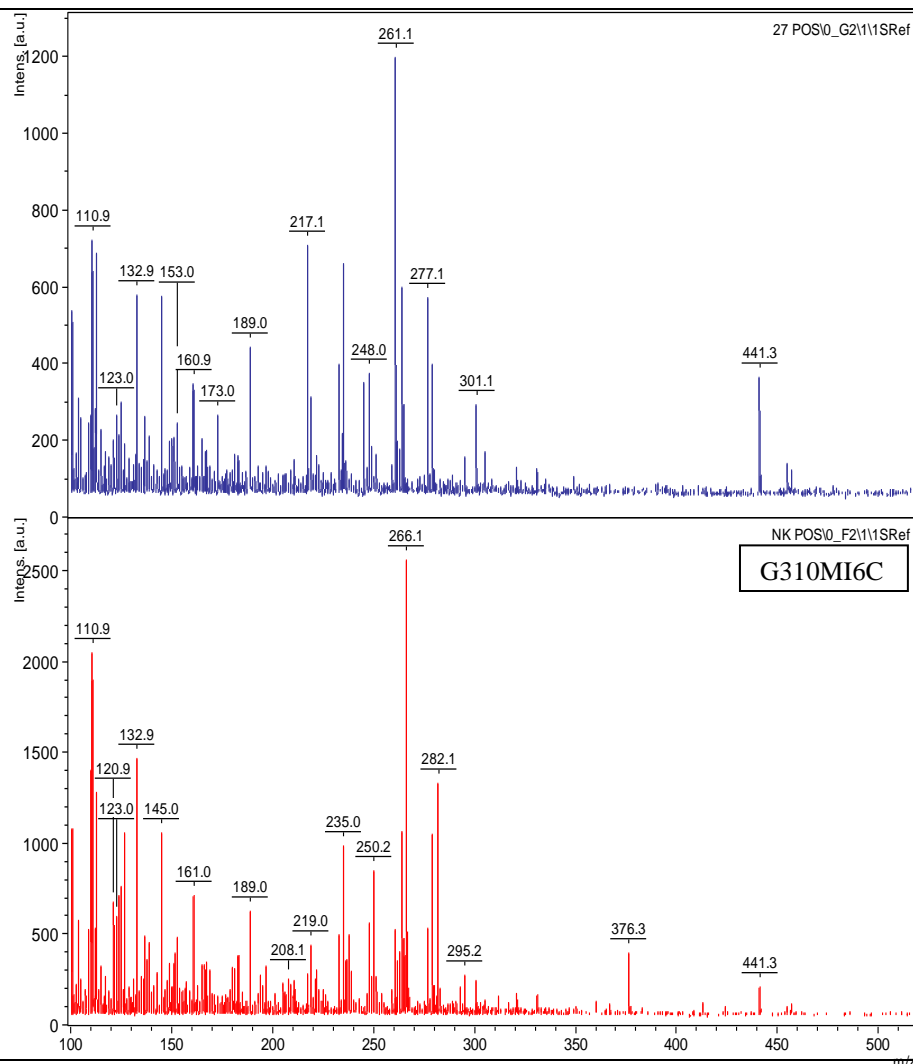
Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν στο Instituto Universitario de investigación en Ciencias Ambientales de Aragón (IUCA), του Πανεπιστημίου της Σαραγόσας.

Το δείγμα της ρόδινης κρούστας αναλύθηκε συγκριτικά με ένα προγενέστερα αναλυμένο δείγμα από το εργαστήριο IUCA (με τον κωδικό M27). Το δείγμα M27 βρέθηκε στο εσωτερικό άχρωμου γυάλινου μυροδοχείου, το οποίο πιθανώς ανήκει στον τύπο 'Ising 10' (globular unguentarium). Το μυροδοχείο βρέθηκε στη ρωμαϊκή αποικία Celsa, στη Σαραγόσα της Ισπανίας, και χρονολογείται στα μέσα του 1<sup>ου</sup> αι. μ.Χ.. Η ουσία σχημάτιζε συμπαγή κρούστα κολλημένη στο εσωτερικό τοίχωμα του μυροδοχείου. Το χρώμα προσδιορίστηκε βάση του χρωματικού πίνακα Munsell ως ρόδινο (Munsell 10 R 6/4).

### Negative-ions mass spectra



### Positive-ions mass spectra



The positive-ion LDI mass spectra of both samples were also very similar, but more complicated. In the mass spectra of the archaeological samples, the protonated alizarin  $[A+H]^+$  ( $m/z$  241) ions were not detected. However, potassiated alizarin  $[A+K]^+$  ( $m/z$  279) was observed.

### ELECTROCHEMICAL ANALYSIS

Sample G310MI6C has been also analyzed by Voltammetry of Immobilized Microparticles, but no electrochemical response was obtained in cathodic or anodic potential scans.

This electrochemical behaviour had been also observed in sample M27. Even though alizarin and purpurin (madder components) have electrochemical reactions, the fact that the lake was precipitated in a clay matrix in both cases probably prevented the possible reactions of reduction or oxidation.

### ΤΕΛΙΚΟ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑ

Παρά το γεγονός ότι η οργανική χρωστική περιεχόταν στο δείγμα της συλλογής από την Πάτρα σε χαμηλές συγκεντρώσεις, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι η ρόδινη κρούστα είναι σκόνη από **ερυθρόδαο βαφικό (ριζάρι)**. Πιο συγκεκριμένα, η κύρια οργανική ουσία που ανιχνεύτηκε είναι **αλιζαρίνη**.



## Παράρτημα Δ

Πίνακας 1. Αναλυτική παρουσίαση της χημικής σύστασης των γυάλινων δειγμάτων της οθωμανικής συλλογής από την Κυπαρισσία, προσδιορισμένη με SEM/EDS (οξείδια % κ.β., τιμές κανονικοποιημένες στο 100%, 'nd': δεν ανιχνεύθηκε).

Δείγμα	Φάσμα	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	FeO	CuO	PbO
215-1	1	15,97	0,19	0,13	76,56	nd	0,59	5,71	0,19	nd	0,05	nd	nd
	2	15,15	0,17	0,02	77,50	nd	0,48	6,23	nd	nd	0,04	nd	nd
	3	15,72	0,13	nd	77,01	nd	0,45	5,84	0,19	nd	0,11	nd	nd
215-2	1	14,00	0,34	0,19	78,40	nd	0,96	5,02	0,16	0,15	0,09	nd	nd
	2	13,70	0,32	0,21	78,40	0,14	0,87	5,35	0,11	0,11	0,16	nd	nd
	3	13,98	0,33	0,16	78,32	nd	1,03	5,29	0,07	0,08	nd	nd	nd
215-3	1	13,02	0,01	0,30	76,99	0,26	4,30	4,13	0,08	nd	nd	nd	nd
	2	11,20	0,41	0,10	77,28	0,24	4,82	5,11	nd	nd	nd	nd	nd
	3	11,37	0,45	nd	77,68	nd	4,76	4,79	nd	nd	nd	nd	nd
215-4	1	18,03	0,56	0,27	72,48	nd	0,05	7,06	0,06	nd	0,11	nd	nd
	2	20,25	1,47	0,18	67,85	nd	0,61	6,12	0,03	nd	nd	nd	nd
	3	18,84	1,22	0,59	72,35	nd	0,45	5,06	0,08	nd	0,01	nd	nd
	4	21,48	2,71	0,34	66,00	nd	0,47	4,49	nd	nd	nd	nd	nd
215-5	1	15,61	1,92	1,03	70,55	0,55	3,02	5,56	nd	0,23	0,35	nd	nd
	2	16,52	1,91	0,83	70,26	0,44	3,20	4,95	nd	0,30	0,27	nd	nd
	3	15,35	1,75	0,96	71,18	0,41	3,40	5,15	nd	0,41	0,12	nd	nd
215-6	1	17,36	0,08	0,06	74,31	nd	0,02	7,74	0,10	nd	nd	nd	nd
	2	17,35	0,18	0,02	74,38	0,09	0,03	7,65	0,05	nd	nd	nd	nd
	3	17,76	0,07	0,07	74,33	0,04	0,04	7,34	0,11	nd	nd	nd	nd
215-7	1	14,88	0,99	2,20	71,04	nd	0,42	9,64	0,05	0,06	0,39	nd	nd
	2	14,87	0,50	2,50	70,82	nd	0,53	9,81	0,17	0,12	0,36	nd	nd
	3	15,45	0,76	2,38	70,45	nd	0,56	9,20	0,27	0,15	0,27	nd	nd
216-1	1	13,53	0,45	0,83	72,50	nd	0,26	11,15	0,10	0,44	0,26	nd	nd
	2	12,86	0,51	1,34	72,06	nd	0,22	11,36	0,22	0,17	0,32	nd	nd
	3	14,94	0,51	1,35	71,92	nd	0,21	9,56	nd	0,32	0,10	nd	nd
216-2	1	15,22	1,87	1,13	71,12	0,38	2,95	5,95	nd	0,15	0,32	nd	nd
	2	15,12	1,92	1,23	70,79	0,42	3,07	5,87	nd	0,35	0,37	nd	nd
	3	15,05	1,69	1,10	71,25	0,45	3,01	6,03	nd	0,31	0,28	nd	nd
216-3	1	17,11	0,41	0,14	74,99	nd	1,26	5,30	0,03	nd	nd	nd	nd
	2	16,50	0,39	0,26	75,34	nd	1,33	5,52	nd	0,25	nd	nd	nd
	3	16,19	0,43	0,05	75,71	nd	1,42	5,71	0,04	0,05	nd	nd	nd
216-4	1	7,36	0,92	0,23	78,30	0,11	6,02	6,56	nd	nd	nd	nd	nd
	2	6,43	0,41	0,15	77,96	0,24	6,43	7,72	nd	0,12	0,06	nd	nd
	3	6,73	0,51	0,07	78,80	nd	6,27	6,71	nd	0,31	0,03	nd	nd
216-5	1	7,03	0,47	0,31	76,97	nd	6,98	6,82	nd	nd	0,64	nd	nd
	2	7,26	0,21	0,28	76,47	nd	6,71	7,06	nd	1,05	nd	nd	nd
	3	7,58	0,16	0,13	77,86	nd	6,49	6,72	nd	0,35	nd	nd	nd

216-6	1	13,93	0,48	1,15	71,99	nd	0,60	10,86	0,05	0,05	0,16	nd	nd
	2	14,00	0,55	0,89	71,90	nd	0,62	10,89	0,03	nd	0,19	nd	nd
	3	14,59	0,41	0,95	71,88	nd	0,67	10,52	nd	0,07	0,23	nd	nd
216B	1	17,67	4,41	1,43	66,47	0,06	1,87	6,36	0,08	0,51	0,22	nd	nd
	2	21,91	4,97	1,85	64,74	0,35	1,30	3,80	nd	nd	0,14	nd	nd
	3	20,57	4,65	1,57	64,70	nd	1,59	5,25	0,01	0,28	0,25	nd	nd
	4	19,08	4,62	1,46	65,26	0,41	1,67	5,78	0,09	0,41	0,25	nd	nd
217-1	1	17,16	0,31	0,33	74,85	nd	0,93	5,14	0,01	0,07	0,13	0,57	nd
	2	17,80	0,33	0,19	74,47	nd	0,96	4,95	0,07	0,07	0,09	0,70	nd
	3	17,17	0,21	0,36	75,09	nd	1,02	4,85	0,09	0,14	0,09	0,54	nd
217-2	1	17,19	0,33	0,12	75,00	nd	0,91	5,05	0,23	nd	0,08	0,71	nd
	2	16,96	0,39	0,13	75,17	nd	0,89	5,12	0,07	nd	0,17	0,66	nd
	3	17,40	0,17	0,33	74,91	nd	0,93	4,99	0,08	nd	0,06	0,47	nd
217-3	1	18,15	0,35	0,32	74,28	nd	0,96	4,63	nd	0,15	0,20	0,64	nd
	2	18,02	0,23	0,37	74,93	0,07	0,93	4,65	nd	0,03	nd	0,45	nd
	3	18,31	0,44	0,27	74,10	0,08	0,85	4,75	nd	0,04	0,05	0,57	nd
217-4	1	0,91	0,23	0,13	77,56	0,22	12,99	7,09	0,10	nd	0,03	nd	nd
	2	0,56	0,35	nd	75,01	0,16	14,69	8,38	0,02	nd	nd	nd	nd
	3	0,53	0,29	0,02	74,90	0,12	14,83	8,64	0,19	nd	nd	nd	nd
	4	0,85	0,17	nd	76,73	nd	13,82	7,76	nd	nd	0,09	nd	nd
217-5	1	9,41	0,27	0,04	77,55	0,27	6,91	4,36	0,03	0,19	0,01	nd	nd
	2	9,96	0,14	0,03	77,73	nd	6,86	4,38	nd	0,02	nd	nd	nd
	3	9,13	0,21	nd	77,63	nd	7,06	4,81	nd	0,02	0,15	nd	nd
217-6	1	14,49	0,12	0,14	77,29	nd	0,51	6,91	0,11	0,10	nd	nd	nd
	2	14,44	0,15	0,16	77,91	0,05	0,47	6,57	nd	0,05	nd	nd	nd
	3	14,29	0,15	0,09	77,68	0,01	0,53	6,84	0,01	0,11	nd	nd	nd
217-7	1	16,64	0,22	0,16	75,61	nd	0,71	6,19	0,10	0,27	nd	nd	nd
	2	17,16	0,22	nd	75,60	nd	0,72	5,71	0,09	0,19	nd	nd	nd
	3	17,12	0,25	0,30	75,93	nd	0,53	5,64	nd	0,19	nd	nd	nd
218-1	1	13,82	0,59	0,18	76,56	0,04	4,36	3,96	nd	nd	nd	nd	nd
	2	14,35	0,22	nd	77,04	nd	4,06	3,78	nd	nd	nd	nd	nd
	3	13,20	0,05	0,39	77,87	0,03	4,00	3,81	nd	nd	nd	nd	nd
218-2	1	17,53	0,42	1,03	73,02	nd	0,15	6,56	nd	nd	0,06	nd	nd
	2	20,83	0,83	0,51	71,99	nd	0,21	4,70	nd	nd	nd	nd	nd
	3	13,54	0,39	0,76	73,56	nd	0,16	10,49	nd	nd	0,25	nd	nd
	4	16,96	0,54	0,29	74,17	nd	0,17	7,38	nd	nd	nd	nd	nd
218-3	1	16,47	0,01	0,48	76,08	nd	0,47	6,10	0,01	0,17	nd	nd	nd
	2	16,52	0,17	0,54	75,57	0,05	0,44	6,13	0,10	nd	0,03	nd	nd
	3	16,41	0,17	0,67	75,46	0,06	0,34	5,86	0,06	0,19	0,26	nd	nd
218-4	1	15,36	0,32	1,73	72,16	0,16	0,16	9,56	0,16	nd	0,28	nd	nd
	2	15,66	0,31	1,67	72,21	nd	0,22	9,47	0,06	nd	0,26	nd	nd
	3	15,66	0,29	1,50	72,53	0,20	0,13	9,26	0,14	nd	0,16	nd	nd
219-1	1	13,55	0,55	0,07	76,78	nd	3,77	3,78	0,08	0,13	0,13	nd	nd
	2	12,85	1,23	0,01	73,32	0,34	4,44	4,76	nd	0,12	nd	nd	nd

	3	12,71	0,36	0,14	76,44	0,14	4,53	4,91	0,01	nd	0,05	nd	nd
	4	13,05	1,79	nd	72,52	0,15	4,20	5,09	nd	nd	nd	nd	nd
219-2	1	2,27	1,45	0,24	73,95	nd	13,70	7,59	0,03	nd	0,12	nd	nd
	2	1,04	1,32	0,20	76,05	0,19	14,12	6,48	nd	nd	0,10	nd	nd
	3	1,97	1,51	0,21	75,57	nd	13,20	6,98	nd	nd	nd	nd	nd
	4	1,51	1,28	0,18	75,81	0,11	12,91	7,65	0,08	nd	nd	nd	nd
219-3	1	14,21	0,51	0,51	75,11	0,11	4,06	4,50	nd	nd	0,06	nd	nd
	2	14,98	0,39	0,15	75,26	nd	3,81	4,36	nd	nd	nd	nd	nd
	3	13,02	0,34	0,17	74,64	0,01	4,82	6,02	nd	nd	0,15	nd	nd
	4	12,18	0,31	0,28	74,71	0,20	4,96	5,78	nd	nd	0,05	nd	nd
219-4	1	2,68	0,36	0,41	65,30	nd	7,52	0,28	nd	nd	nd	nd	23,18
	2	2,81	0,41	nd	65,87	nd	7,77	0,13	nd	nd	nd	nd	22,51
	3	2,08	0,17	nd	63,05	0,38	9,94	0,35	0,22	nd	nd	nd	23,46
	4	2,48	0,04	0,16	63,73	0,14	9,38	0,70	0,01	nd	nd	nd	23,05
219-5	1	13,56	0,38	0,74	73,10	0,01	0,22	10,81	0,00	nd	0,07	nd	nd
	2	13,20	0,36	0,51	72,68	0,01	0,28	11,33	0,06	0,14	0,12	nd	nd
	3	14,56	0,27	0,53	72,55	nd	0,27	10,37	0,08	0,07	0,05	nd	nd
219-6	1	11,73	0,14	nd	76,75	0,24	5,68	4,54	0,04	nd	0,09	nd	nd
	2	10,46	0,07	0,15	76,74	nd	6,25	5,21	0,08	nd	0,03	nd	nd
	3	10,57	0,10	0,15	76,77	nd	6,29	5,16	0,10	nd	0,07	nd	nd
	4	9,73	0,08	0,02	76,92	0,11	6,53	5,72	0,05	nd	nd	nd	nd
220	1	1,70	1,59	0,23	79,32	nd	11,41	4,63	nd	nd	0,10	nd	nd
	2	1,02	1,07	nd	76,07	nd	14,85	6,10	0,02	nd	0,15	nd	nd
	3	1,51	1,20	nd	77,84	nd	13,25	5,51	0,04	nd	nd	nd	nd
	4	1,29	1,19	0,00	76,14	0,18	14,64	5,76	0,14	nd	0,08	nd	nd
221	1	17,80	0,60	0,38	72,62	nd	0,49	6,99	0,01	0,08	0,24	0,08	nd
	2	18,10	0,54	0,20	72,78	nd	0,40	6,83	nd	0,21	0,09	0,10	nd
	3	18,68	0,58	0,03	72,83	nd	0,40	6,35	nd	0,10	nd	0,10	nd
222-1	1	14,93	0,58	0,26	78,23	nd	0,35	5,19	nd	nd	0,18	nd	nd
	2	14,72	0,56	0,19	78,39	0,04	0,27	5,49	nd	nd	0,06	nd	nd
	3	14,41	0,59	0,12	78,37	0,03	0,35	5,47	nd	0,08	0,18	nd	nd
222-2	1	15,43	0,36	0,29	76,51	0,09	0,97	5,87	nd	0,09	nd	nd	nd
	2	15,58	0,53	0,22	76,35	0,26	0,78	5,50	nd	0,15	nd	nd	nd
	3	16,28	0,29	0,32	76,99	nd	0,86	4,57	nd	0,18	nd	nd	nd
222-3	1	14,91	0,48	0,29	74,74	nd	0,83	6,11	nd	0,11	0,09	nd	1,95
	2	15,13	0,60	0,36	75,09	nd	0,73	5,19	nd	0,27	0,09	nd	2,22
	3	14,99	0,59	0,34	75,26	0,03	0,81	5,62	nd	0,01	nd	nd	2,17
222-4	1	14,19	0,65	0,24	74,79	nd	0,90	6,21	0,03	0,06	nd	nd	2,36
	2	14,75	0,53	0,33	74,53	nd	0,98	6,09	nd	0,13	nd	nd	2,01
	3	14,96	0,64	0,36	74,55	nd	0,95	5,36	0,06	nd	nd	nd	2,21
222-5	1	15,08	0,49	0,30	77,91	nd	0,28	5,44	nd	0,04	nd	nd	nd
	2	15,57	0,45	0,25	77,89	nd	0,45	4,91	0,06	nd	0,13	nd	nd
	3	15,18	0,64	0,24	77,62	nd	0,33	5,24	0,17	0,18	0,12	nd	nd
222-6	1	15,62	0,60	0,27	77,44	nd	0,33	5,37	nd	0,06	0,12	nd	nd

	2	15,35	0,49	0,13	77,91	nd	0,25	5,43	nd	nd	0,14	nd	nd
	3	15,17	0,55	0,31	77,76	nd	0,39	5,55	nd	0,09	0,08	nd	nd
222-7	1	15,46	0,40	0,21	72,37	nd	1,82	5,97	0,28	0,17	nd	nd	2,81
	2	16,57	0,66	0,23	72,17	nd	1,76	5,25	0,02	0,08	0,15	nd	2,51
	3	17,10	0,53	0,27	71,96	nd	1,64	5,31	0,14	0,14	0,01	nd	2,28
	4	16,48	0,58	0,38	72,38	nd	1,71	5,46	nd	0,09	nd	nd	2,66
222-8	1	15,20	nd	0,32	74,68	nd	0,20	8,08	0,03	0,43	nd	nd	nd
	2	15,86	0,05	0,33	74,72	0,05	0,04	7,59	0,04	0,08	nd	nd	nd
	3	16,21	0,09	0,13	74,37	0,04	0,13	7,77	nd	0,15	nd	nd	nd
UN	1	14,26	0,59	1,93	70,08	nd	0,67	10,80	0,01	0,61	0,04	nd	nd
	2	14,31	0,34	1,64	71,12	nd	0,76	10,24	nd	0,36	0,15	nd	nd
	3	13,71	0,56	1,51	70,91	nd	0,77	10,38	0,07	0,40	0,05	nd	nd

---

**Πίνακας 2. Βιβλιογραφικές πηγές, τεχνικές ανάλυσης και σημαντικές παράμετροι των βιβλιογραφικών συλλογών που χρησιμοποιούνται για την μελέτη της πιθανής προέλευσης του οθωμανικού γυαλιού από την Κυπαρισσία.**

Βιβλιογραφική αναφορά	Αρχαιολογική θέση	Χώρα (βάσει των σημερινών συνόρων)	Χρονολογία (αι. μ.Χ.)	Τεχνική ανάλυσης	Τύπος δειγμάτων						
					Γυαλί Na	Γυαλί μικτών αλκαλίων	Γυαλί K	HLLA	Γυαλί Pb	Γυαλί με χαμηλό Pb	Συνολικός αριθμός δειγμάτων
Boulogne and Henderson 2009	Tell Abu Sarbut & Khirbat Faris	Ιορδανία	12 <sup>ος</sup> -19 <sup>ος</sup>	EPMA	X						34
Cagno et al. 2010	Τοσκάνη	Ιταλία	14 <sup>ος</sup> -16 <sup>ος</sup>	LA-ICP-MS	X	X					32
Canav-Özgümüş 2012	Sirkeci, Κων/πολη	Τουρκία	15 <sup>ος</sup> -19 <sup>ος</sup>	EPMA	X		X				6
Dungworth 2013	Silkstone	Μεγάλη Βρετανία	17 <sup>ος</sup>	SEM/EDS		X		X			12
	Bristol	Μεγάλη Βρετανία	18 <sup>ος</sup>	SEM/EDS		X		X			16
	Tanland	Μεγάλη Βρετανία	16 <sup>ος</sup> -17 <sup>ος</sup>	SEM/EDS				X			17
	Idehurst	Μεγάλη Βρετανία	16 <sup>ος</sup>	SEM/EDS			X				24
Dungworth and Brain 2013	Portsmouth, Holland, Wells Cathedral, Launceston Castle & River Thames	Μεγάλη Βρετανία	17 <sup>ος</sup> -18 <sup>ος</sup>	SEM/EDS					X		26
Janssens et al. 2013	Αμβέρσα	Βέλγιο	16 <sup>ος</sup> -17 <sup>ος</sup>	EPMA	X	X					126
	Waterlooplein & Άμστερνταμ	Ολλανδία	16 <sup>ος</sup> -17 <sup>ος</sup>	EPMA		X					36
	Aldgate & Old Broad Str., Λονδίνο	Αγγλία	17 <sup>ος</sup>	EPMA		X					4
Kunicki-Goldfinger et al. 2003b	Lauenstein	Γερμανία	18 <sup>ος</sup>	EPMA			X				1
	Naliboki	Λευκορωσία	18 <sup>ος</sup>	EPMA			X		X		4
	Βοημία	Τσεχία	18 <sup>ος</sup>	EPMA			X				1
	Altmünden	Γερμανία	18 <sup>ος</sup>	EPMA					X		1
	Δρέσδη	Γερμανία	18 <sup>ος</sup>	EPMA					X		1
?	Γερμανία	18 <sup>ος</sup>	EPMA					X		1	

	Zechlin	Γερμανία	18 <sup>ος</sup>	EPMA		X	3
Mádl and Kunicki-Goldfinger 2006	Πράγα	Τσεχία	17 <sup>ος</sup>	EPMA		X	4
Kunicki-Goldfinger et al. 2008	Elblag	Πολωνία	14 <sup>ος</sup> -19 <sup>ος</sup>	EPMA	X		2
	Poznan	Πολωνία	14 <sup>ος</sup> -18 <sup>ος</sup>	EPMA		X	1
Rehren et al. 2015	Πέργαμος	Τουρκία	16 <sup>ος</sup> -19 <sup>ος</sup>	EPMA	X		3
Verità 2013	Βενετία	Ιταλία	16 <sup>ος</sup> -18 <sup>ος</sup>	EPMA & SEM/EDS	X		?

---

## Παράρτημα Ε

Πίνακας 1. Χημική σύσταση των κύριων οξειδίων των υαλομάτων της συλλογής βυζαντινής εφυαλωμένης κεραμικής από την Κόρινθο, προσδιορισμένη μέσω SEM/EDS (οξειδία % κ.β., κανονικοποιημένα στο 100%, 'nd': δεν ανιχνεύθηκε).

Δείγμα	Χρώμα	Φάσμα	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	FeO	CuO	PbO
BYZ51	Σκούρο καφέ	1	0,33	1,27	8,13	34,79	0,74	0,88	0,38	nd	3,32	nd	50,13
		2	0,30	1,22	8,49	37,07	0,75	0,78	0,25	nd	2,22	nd	48,91
		3	0,35	1,10	7,75	35,19	0,78	1,04	0,57	nd	3,28	nd	59,95
BYZ52	Σκούρο καφέ	1	0,42	1,34	8,24	36,05	0,68	5,29	0,44	nd	2,86	nd	44,69
		2	0,44	1,20	7,64	36,96	0,71	4,35	0,40	nd	2,85	nd	45,44
		3	0,41	1,22	8,27	37,22	0,98	4,18	0,34	nd	2,01	nd	45,38
BYZ56	Κίτρινο	1	nd	0,04	9,22	30,17	0,03	0,17	nd	nd	0,25	nd	60,13
		2	nd	0,37	9,49	28,19	0,18	0,25	nd	nd	0,21	nd	61,31
		3	nd	0,22	9,20	29,03	0,16	0,30	nd	nd	0,28	nd	60,80
		4	nd	0,15	9,25	28,52	0,08	0,22	nd	nd	0,41	nd	61,38
BYZ56	Ανοιχτό πράσινο	1	0,30	0,49	8,65	27,42	1,58	0,81	0,63	nd	1,10	0,01	59,00
		2	0,27	0,46	9,36	28,35	1,48	0,71	0,56	nd	0,77	0,50	57,54
		3	0,23	0,26	9,36	27,68	1,33	0,97	0,42	nd	0,73	0,49	58,51
BYZ59	Πράσινο	1	nd	0,52	10,49	30,07	nd	0,23	nd	nd	nd	nd	58,70
		2	nd	0,35	10,11	30,57	nd	0,29	nd	nd	nd	nd	58,67
		3	nd	0,47	10,40	29,74	nd	0,40	nd	nd	nd	nd	58,99
BYZ62	Πορτοκαλί	1	nd	0,49	11,12	33,48	0,18	nd	0,11	nd	0,72	nd	53,89
		2	nd	0,52	9,87	33,12	0,06	nd	0,33	nd	0,41	nd	55,70
		3	nd	0,45	10,48	32,67	0,03	nd	0,24	nd	0,60	nd	55,73
		4	nd	0,26	12,33	34,34	0,13	nd	0,21	nd	0,53	nd	52,20
		5	nd	0,35	12,90	33,99	0,29	nd	0,43	nd	0,63	nd	51,41
BYZ66	Μπλε	1	22,78	4,37	2,17	63,12	1,45	5,71	nd	nd	0,4	nd	nd
		2	23,17	4,54	2,09	63,47	1,41	4,98	nd	nd	0,33	nd	nd
		3	19,66	4,80	2,40	63,92	1,84	7,09	nd	nd	0,28	nd	nd
BYZ67	Κίτρινο	1	0,47	0,27	11,50	33,26	nd	0,17	0,23	nd	0,22	nd	53,88
		2	0,18	0,46	10,37	30,70	nd	0,06	0,44	nd	0,22	nd	57,59
		3	0,41	0,22	11,33	32,39	nd	0,11	0,57	nd	0,13	nd	54,85
		4	0,19	0,40	11,21	32,72	nd	0,32	0,20	nd	0,34	nd	54,61
BYZ67	Καφέ-Κόκκινο	1	0,54	0,62	11,76	29,80	0,53	1,07	0,40	nd	1,94	nd	53,33
		2	2,68	0,54	11,77	29,94	0,86	1,18	0,51	nd	2,05	nd	50,47
		3	2,60	0,20	11,27	28,23	0,64	0,87	0,36	nd	2,18	nd	53,65
BYZ69	Κίτρινο	1	nd	0,41	10,24	32,67	0,16	0,53	nd	nd	0,16	nd	55,82
		2	nd	0,16	9,48	32,91	0,28	0,47	nd	nd	0,28	nd	56,41

BYZ70	Πράσινο	3	nd	0,29	10,58	32,05	0,11	0,27	nd	nd	0,19	nd	56,51
		1	nd	0,49	10,29	31,22	0,30	0,29	0,50	nd	0,50	0,37	56,03
		2	nd	0,55	10,13	29,73	0,41	0,30	0,42	nd	0,70	0,80	56,96
BYZ70	Σκούρο καφέ	3	nd	0,14	10,12	29,20	0,32	0,45	0,26	nd	0,15	0,44	58,90
		1	nd	0,26	8,91	29,97	0,30	0,34	0,23	nd	0,66	nd	59,33
		2	nd	0,32	9,35	29,56	0,24	0,12	0,15	nd	0,46	nd	59,82
BYZ71	Ανοιχτό πράσινο	3	nd	0,41	9,15	29,20	0,22	0,08	0,36	nd	0,36	nd	60,22
		1	nd	0,20	5,25	39,81	0,29	0,33	0,14	nd	0,53	0,25	53,19
		2	nd	0,26	4,55	40,20	0,30	0,47	0,31	nd	0,45	0,23	53,23
BYZ72	Ανοιχτό κίτρινο	3	nd	0,30	5,93	40,43	0,22	0,44	0,19	nd	0,14	0,24	52,11
		1	nd	0,21	4,41	35,68	0,25	0,30	nd	nd	0,20	nd	58,96
		2	nd	0,51	3,32	36,42	0,12	0,23	nd	nd	0,33	nd	59,08
BYZ72	Σκούρο καφέ	3	nd	0,21	4,54	35,13	0,09	0,16	nd	nd	0,13	nd	59,74
		4	nd	0,24	4,03	36,18	0,11	0,28	nd	nd	0,13	nd	59,03
		1	nd	0,43	4,63	35,98	0,16	0,71	nd	0,71	0,21	nd	57,17
BYZ73	Ανοιχτό κίτρινο	2	nd	0,46	3,62	35,24	0,07	0,74	nd	0,89	0,26	nd	58,72
		3	nd	0,43	4,13	34,51	0,10	0,78	nd	1,03	0,21	nd	58,81
		4	nd	0,42	3,50	34,50	0,18	0,57	nd	0,91	0,17	nd	59,74
BYZ74	Ανοιχτό κίτρινο	1	0,06	0,19	1,00	36,76	nd	0,37	nd	nd	nd	nd	61,62
		2	0,25	0,34	1,23	39,01	nd	0,15	nd	nd	nd	nd	59,03
		3	0,15	0,21	1,98	36,28	nd	0,34	nd	nd	nd	nd	61,05
BYZ74	Σκούρο καφέ	1	0,19	0,41	1,47	28,60	0,21	1,94	nd	nd	0,29	nd	66,88
		2	0,05	0,28	1,60	26,92	0,23	1,90	nd	nd	0,20	nd	68,82
		3	0,29	0,35	1,55	28,41	0,40	1,67	nd	nd	0,23	nd	67,09
BYZ74	Ανοιχτό κίτρινο	1	0,35	0,68	3,03	28,92	0,62	2,71	nd	nd	0,62	nd	63,08
		2	0,27	0,78	3,10	28,43	0,67	2,92	nd	nd	0,57	nd	63,26
		3	0,38	0,72	3,38	28,10	0,52	2,56	nd	nd	0,58	nd	63,76
BYZ76	Ανοιχτό κίτρινο	4	0,28	0,59	3,59	28,61	0,70	2,55	nd	nd	0,53	nd	63,15
		1	0,36	0,40	4,04	37,88	1,04	0,91	nd	nd	0,58	nd	54,78
		2	0,26	0,29	2,62	38,74	0,71	0,54	nd	nd	0,33	nd	56,51
BYZ76	Πράσινο	3	0,50	0,48	3,31	36,88	1,25	1,99	nd	nd	0,46	nd	55,13
		1	nd	0,42	1,74	38,92	0,39	0,83	nd	nd	0,43	1,27	56,01
BYZ76	Σκούρο καφέ	2	nd	0,45	1,47	37,01	0,30	1,26	nd	nd	0,35	2,90	56,26
		1	nd	0,59	2,58	37,43	0,48	0,86	nd	1,92	0,50	nd	55,63
		2	nd	0,58	1,91	37,25	0,36	0,82	nd	2,67	0,60	nd	55,82



BYZ78	Καφέ	3	nd	0,53	2,71	41,54	0,81	0,67	nd	2,34	0,47	nd	50,92
		1	0,73	1,06	7,14	43,12	0,61	1,75	nd	2,25	2,71	nd	40,64
		2	0,42	0,51	6,69	46,41	0,39	1,07	nd	0,96	1,99	nd	41,55
BYZ79	Πράσινο	3	0,38	0,46	6,77	45,17	0,61	1,91	nd	1,60	2,24	nd	40,85
		1	0,15	0,22	2,39	32,60	0,58	0,94	0,26	nd	0,85	2,55	59,47
		2	0,41	0,14	8,02	33,11	1,74	1,10	0,26	nd	0,07	3,59	51,56
BYZ81	Κίτρινο	1	0,85	1,24	6,61	29,33	0,65	0,35	nd	nd	0,52	nd	60,45
		2	0,84	1,14	6,52	28,73	0,56	0,45	nd	nd	0,51	nd	61,25
		3	1,10	1,42	7,38	30,75	0,84	0,22	nd	nd	0,41	nd	57,88
BYZ81	Πράσινο	1	0,63	0,98	6,46	26,29	1,68	1,10	0,13	nd	1,06	0,74	60,93
		2	0,79	1,09	6,39	26,89	1,63	0,59	0,11	nd	0,95	0,26	61,30
		3	0,81	1,18	6,79	30,34	1,43	2,57	0,19	nd	1,49	0,40	54,81
BYZ83	Κίτρινο	1	0,45	0,93	5,04	33,51	0,71	1,13	0,28	nd	0,66	nd	57,29
		2	0,27	1,07	5,10	33,47	0,66	1,11	0,06	nd	0,74	nd	57,50
		3	0,50	0,94	5,13	33,76	0,53	1,28	0,16	nd	0,59	nd	57,11
BYZ83	Πράσινο	4	0,22	0,94	5,35	33,03	0,80	1,11	0,14	nd	0,60	nd	57,82
		1	0,37	1,33	6,53	32,87	0,51	1,48	0,14	nd	0,80	2,25	53,71
		2	0,39	1,28	6,43	33,23	0,79	1,53	0,21	nd	0,57	1,94	53,62
BYZ85	Καφέ	3	0,37	0,97	6,17	37,25	0,86	1,24	0,32	nd	0,75	1,58	50,47
		1	0,35	1,55	5,28	30,49	0,56	2,73	nd	nd	2,13	nd	56,91
		2	0,51	1,03	4,27	31,07	0,48	2,52	nd	nd	1,96	nd	58,15
BYZ86	Καφέ	3	0,46	1,07	4,83	30,44	0,48	2,15	nd	nd	1,91	nd	58,66
		1	0,21	0,11	2,63	31,50	0,32	0,66	nd	nd	0,33	nd	64,22
		2	0,03	0,54	2,36	29,90	0,32	0,87	nd	nd	0,47	nd	65,51
BYZ86	Σκούρο καφέ	3	0,31	0,47	3,39	30,07	0,51	0,75	nd	nd	0,41	nd	64,09
		4	0,23	0,35	3,27	28,90	0,37	0,74	nd	nd	0,46	nd	65,68
		1	0,33	0,35	1,95	35,36	0,25	0,97	nd	nd	1,26	nd	59,53
BYZ87	Κίτρινο	2	0,01	0,27	1,49	34,93	0,21	0,74	nd	nd	1,32	nd	61,03
		3	0,17	0,24	1,37	37,60	0,25	0,89	nd	nd	1,31	nd	58,16
		1	0,29	0,45	3,61	29,10	0,44	0,94	0,16	nd	0,44	nd	64,58
BYZ87	Καφέ	2	0,14	0,35	2,86	27,84	0,36	0,61	0,12	nd	0,45	nd	67,27
		3	0,19	0,36	4,08	31,08	0,70	0,51	0,13	nd	0,34	nd	62,61
		4	0,33	0,49	3,17	29,26	0,38	0,59	0,14	nd	0,54	nd	65,10
BYZ87	Καφέ	1	0,23	0,41	2,57	30,05	0,30	1,32	nd	nd	0,71	nd	64,41
		2	0,11	0,50	2,37	29,79	0,23	1,34	nd	nd	0,68	nd	64,98
		3	0,16	0,38	2,70	30,70	0,31	1,28	nd	nd	0,48	nd	63,99
BYZ89	Καφέ	4	0,04	0,44	2,31	29,55	0,30	1,23	nd	nd	0,38	nd	65,75
		1	0,34	0,63	4,11	32,34	1,20	1,98	0,23	nd	2,86	nd	56,31
		2	0,37	0,65	4,18	30,77	0,90	0,98	0,09	nd	2,28	nd	59,78
BYZ90	Πράσινο	3	0,35	0,54	4,09	30,41	0,92	1,35	0,13	nd	2,16	nd	60,04
		1	0,10	0,81	4,14	33,41	0,32	1,38	nd	nd	1,08	1,14	57,63
		2	0,40	0,92	4,76	33,27	0,39	1,28	nd	nd	0,66	0,60	57,71
		3	0,22	0,89	4,54	33,16	0,32	1,49	nd	nd	1,04	1,15	57,20

BYZ90	Καφέ	1	0,36	1,11	5,22	33,88	0,49	1,62	0,17	nd	1,01	1,18	54,96
		2	0,28	1,07	5,00	35,74	0,42	1,42	0,12	nd	0,81	0,57	54,57
		3	0,33	0,91	4,38	33,15	0,58	1,72	0,13	nd	1,26	1,24	56,30
BYZ93	Κίτρινο	1	0,55	0,95	5,84	35,56	1,34	0,77	0,24	nd	1,06	0,00	53,68
		2	0,80	0,85	6,06	33,54	1,43	1,15	0,52	nd	1,13	0,00	54,53
		3	0,62	0,75	5,88	34,54	1,72	1,17	0,13	nd	0,58	0,00	54,62
BYZ93	Πράσινο	1	0,70	0,86	4,70	30,92	1,11	0,72	0,33	nd	1,69	4,51	54,46
		2	0,38	0,81	5,16	29,54	0,86	0,58	0,57	nd	0,83	4,84	56,43
		3	0,91	0,67	5,29	29,35	0,84	0,68	0,26	nd	1,26	4,01	56,73
BYZ93	Καφέ	1	0,62	1,12	5,97	30,70	1,02	2,21	0,68	nd	2,92	0,00	54,76
		2	0,62	1,25	5,12	32,16	1,21	1,88	0,16	nd	2,27	0,00	55,33
		3	0,67	1,40	6,15	31,76	1,01	1,98	0,67	nd	2,80	0,00	53,56
BYZ94	Κίτρινο	1	0,06	0,50	2,48	40,57	0,69	0,38	nd	nd	0,19	nd	55,13
		2	0,25	0,64	2,30	40,30	0,70	0,38	nd	nd	0,84	nd	54,58
BYZ94	Καφέ	1	0,15	0,31	3,55	38,32	0,78	0,38	0,23	nd	0,43	nd	55,85
		2	0,16	0,47	4,67	40,52	1,12	0,34	0,07	nd	0,38	nd	52,27
		3	0,03	0,82	3,42	41,53	0,96	0,45	0,25	nd	1,28	nd	51,27
		4	0,20	0,65	2,68	40,14	0,70	0,56	0,12	nd	0,61	nd	54,35
BYZ96	Κίτρινο	1	0,53	0,04	1,56	30,57	0,69	1,40	0,32	nd	4,73	nd	60,16
		2	0,28	0,41	2,08	31,22	0,72	2,11	0,00	nd	2,45	nd	60,73
		3	0,22	0,40	2,24	32,41	0,74	2,14	0,25	nd	1,73	nd	59,86
BYZ96	Καφέ	1	0,14	0,85	3,42	35,97	0,41	0,74	nd	nd	0,50	nd	57,96
		2	0,38	0,71	3,12	36,14	0,40	0,69	nd	nd	0,28	nd	58,28
		3	0,41	0,72	2,91	36,64	0,28	0,52	nd	nd	0,29	nd	58,22
BYZ97	Σκούρο καφέ	1	0,32	0,50	1,89	36,44	0,17	1,56	nd	1,68	2,63	nd	54,81
		2	0,24	0,59	2,43	35,73	0,11	1,43	nd	1,54	2,31	nd	55,61
		3	0,17	0,39	2,65	36,25	0,03	1,23	nd	1,02	1,39	nd	56,88
BYZ98	Μπλε	1	19,93	2,74	3,55	71,05	1,11	1,62	nd	nd	nd	nd	nd
		2	19,31	2,12	3,89	73,84	0,60	0,24	nd	nd	nd	nd	nd
		3	22,88	2,28	3,79	69,63	0,67	0,74	nd	nd	nd	nd	nd
BYZ99	Κίτρινο	1	0,38	0,83	5,08	33,59	0,69	1,59	nd	nd	0,22	nd	57,61
		2	0,39	0,94	3,93	31,28	0,46	1,90	nd	nd	0,59	nd	60,52
		3	0,37	0,74	4,27	34,20	0,59	1,06	nd	nd	0,19	nd	58,58
BYZ101	Κίτρινο	1	0,63	0,37	3,82	37,40	0,47	0,55	nd	nd	nd	nd	56,77
		2	0,64	0,64	2,94	36,75	0,33	0,40	nd	nd	nd	nd	58,31
		3	0,53	0,21	3,24	35,94	0,12	0,36	nd	nd	nd	nd	59,60
BYZ102	Κίτρινο	1	0,25	0,36	6,08	38,87	0,69	0,43	0,20	nd	0,35	nd	52,77
		2	0,24	0,43	5,99	39,06	0,67	0,55	0,15	nd	0,41	nd	52,49
		3	0,21	0,45	6,62	37,27	0,52	0,44	0,04	nd	0,38	nd	54,08
BYZ103	Κίτρινο	1	0,48	0,35	3,34	32,32	0,33	1,64	nd	nd	0,29	nd	61,24
		2	0,79	0,35	4,68	36,63	0,69	2,36	nd	nd	0,21	nd	54,29
		3	0,85	0,36	3,55	35,46	0,00	1,37	nd	nd	0,27	nd	58,13
		4	0,20	0,76	4,48	34,80	0,00	1,19	nd	nd	0,03	nd	58,55

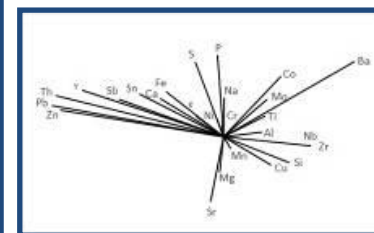
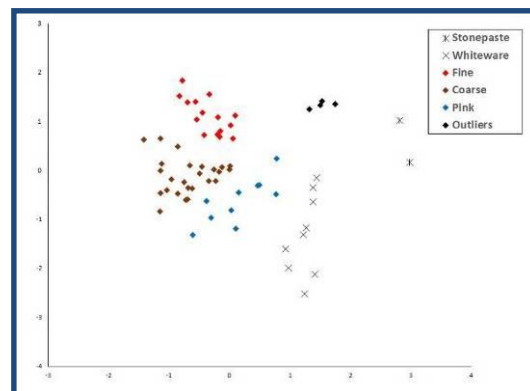
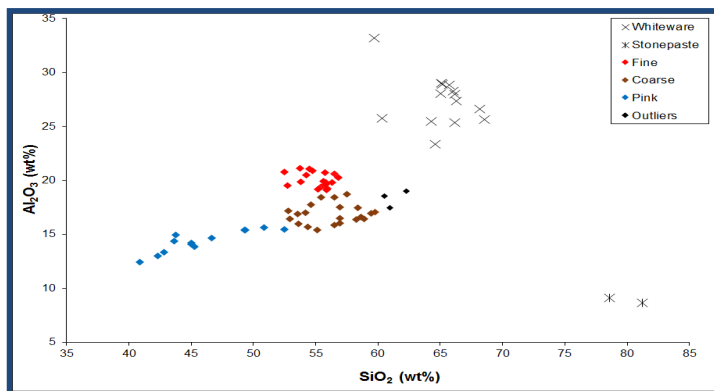
		5	1,66	0,22	4,11	36,01	0,84	1,78	nd	nd	1,42	nd	53,95
BYZ104	Κίτρινο	1	0,51	0,42	3,84	36,29	0,49	1,56	nd	nd	0,66	nd	56,22
		2	0,33	0,57	4,02	37,92	0,41	2,45	nd	nd	0,45	nd	53,86
		3	0,23	0,64	4,21	35,12	0,53	1,65	nd	nd	0,47	nd	57,15
BYZ104	Καφέ	1	0,62	1,06	6,34	34,15	0,78	1,31	0,27	nd	0,87	nd	54,60
		2	0,74	0,95	5,65	34,76	0,70	1,34	0,16	nd	1,16	nd	54,55
		3	0,51	1,23	6,03	33,40	0,64	2,53	0,09	nd	1,39	nd	54,18
BYZ106	Καφέ	1	0,98	0,89	4,89	33,29	0,36	1,61	0,43	nd	1,24	nd	56,30
		2	0,77	1,08	5,10	33,59	0,62	1,48	0,04	nd	1,43	nd	55,89
		3	0,74	1,19	4,55	34,02	0,86	1,54	0,37	nd	1,81	nd	54,93
BYZ107	Κίτρινο	1	0,36	0,47	7,81	39,22	0,61	1,21	nd	nd	0,51	nd	49,81
		2	0,27	0,45	7,62	39,02	0,63	1,38	nd	nd	0,44	nd	50,19
		3	0,52	0,38	7,39	39,76	0,64	1,43	nd	nd	0,43	nd	49,45
BYZ108	Κίτρινο	1	0,46	0,38	6,39	36,95	0,41	1,27	0,29	nd	0,84	nd	53,01
		2	0,33	0,25	6,15	41,39	0,56	1,13	0,27	nd	0,91	nd	49,01
		3	0,43	0,26	6,64	36,11	0,53	1,10	0,24	nd	0,78	nd	53,90
BYZ108	Καφέ	1	0,58	1,07	7,27	34,44	0,44	1,53	0,24	nd	0,59	nd	53,84
		2	0,66	0,81	7,40	33,71	0,46	1,47	0,20	nd	0,76	nd	54,52
		3	0,57	0,89	6,71	33,54	0,56	1,48	0,16	nd	1,27	nd	54,82
BYZ109	Κίτρινο	1	0,55	0,76	6,51	35,53	0,44	1,04	0,10	nd	0,71	nd	54,36
		2	0,43	0,31	7,48	35,74	0,56	1,07	0,33	nd	0,46	nd	53,62
		3	0,27	0,43	7,50	35,51	0,61	1,11	0,16	nd	0,45	nd	53,98
BYZ110	Κίτρινο	1	0,62	0,40	8,32	33,36	0,53	1,20	0,23	nd	0,56	nd	54,79
		2	0,53	0,44	8,32	33,96	0,40	1,13	0,21	nd	0,53	nd	54,48
		3	0,50	0,56	7,89	34,25	0,38	1,18	0,41	nd	0,54	nd	54,29
BYZ112	Κίτρινο	1	0,55	0,86	7,77	34,11	0,50	1,19	nd	nd	1,58	nd	53,45
		2	0,32	0,83	7,37	33,94	0,60	1,57	nd	nd	0,79	nd	54,59
		3	0,32	0,64	6,44	34,79	0,66	3,17	nd	nd	1,10	nd	52,88
BYZ112	Καφέ	4	0,44	1,03	8,63	34,77	0,42	1,14	nd	nd	0,75	nd	52,83
		1	0,19	1,26	8,14	33,19	0,40	1,28	nd	nd	0,54	nd	55,00
		2	0,51	1,37	8,45	33,86	0,47	1,34	nd	nd	0,41	nd	53,58
BYZ114	Κίτρινο	3	0,44	0,90	7,97	35,19	0,67	1,49	nd	nd	0,86	nd	52,49
		4	0,43	0,86	7,73	34,54	0,60	1,60	nd	nd	1,03	nd	53,22
		1	0,71	0,85	7,82	32,49	0,61	1,82	nd	nd	0,38	nd	55,32
BYZ115	Ανοιχτό κίτρινο	2	0,81	0,66	7,54	32,50	0,60	1,96	nd	nd	0,67	nd	55,25
		3	0,78	0,62	7,73	33,66	0,72	2,05	nd	nd	0,69	nd	53,74
		1	0,56	0,43	6,29	39,34	1,61	1,22	0,78	nd	0,46	nd	49,33
BYZ115	Καφέ- Κόκκινο	2	0,37	0,88	5,53	40,75	1,50	1,45	0,28	nd	0,72	nd	48,52
		3	0,50	0,58	5,82	41,96	1,86	1,34	0,12	nd	0,56	nd	47,25
		1	0,47	1,54	4,66	45,59	1,72	1,18	0,18	nd	1,47	nd	43,18
BYZ115	Καφέ- Κόκκινο	2	0,40	1,73	3,32	41,72	1,47	1,13	0,15	nd	0,92	nd	49,17
		3	0,41	2,20	4,38	42,66	1,62	0,90	0,13	nd	1,56	nd	46,14

		4	0,50	1,87	4,43	43,70	2,09	0,84	0,13	nd	1,84	nd	44,60
BYZ116	Ανοιχτό κίτρινο	1	0,84	0,74	5,32	41,37	2,13	2,96	nd	nd	0,55	nd	46,09
		2	0,37	0,53	2,44	41,66	1,49	2,25	nd	nd	0,49	nd	50,76
		3	0,57	1,67	2,32	41,72	1,34	4,16	nd	nd	0,78	nd	47,44
BYZ117	Ανοιχτό κίτρινο	1	0,38	0,90	4,16	33,31	1,07	1,52	0,31	nd	0,91	nd	57,44
		2	0,46	0,47	5,22	35,87	1,75	1,91	0,24	nd	0,53	nd	53,56
		3	0,22	0,36	4,95	35,04	1,54	2,24	0,31	nd	0,60	nd	54,72
BYZ117	Καφέ- Κόκκινο	1	0,30	2,81	5,18	35,65	1,71	1,41	0,00	nd	2,02	nd	50,92
		2	0,42	2,47	5,94	33,74	1,28	2,11	0,82	nd	4,25	nd	48,96
BYZ120	Ανοιχτό πράσινο	1	0,45	0,54	7,89	31,47	0,96	0,38	nd	nd	0,05	nd	58,27
		2	0,32	0,53	6,57	33,40	0,74	0,45	nd	nd	0,17	nd	57,83
		3	0,55	0,42	8,12	25,70	0,69	0,34	nd	nd	0,19	nd	63,99
		4	0,54	0,54	8,14	26,43	0,80	0,27	nd	nd	0,13	nd	63,16
		5	0,45	0,59	8,32	27,35	0,68	0,21	nd	nd	0,24	nd	62,16
BYZ121	Κίτρινο	1	0,87	0,42	7,50	43,87	0,53	0,53	nd	nd	0,55	nd	45,73
		2	0,51	0,65	7,08	45,06	0,45	0,78	nd	nd	0,16	nd	45,31
		3	1,01	0,75	8,35	44,67	0,57	0,67	nd	nd	0,36	nd	43,63
BYZ121	Καφέ	1	0,84	0,87	8,12	44,40	1,41	1,68	nd	nd	0,94	nd	41,74
		2	0,91	0,65	7,67	46,59	1,78	1,50	nd	nd	1,39	nd	39,51
		3	0,58	3,40	8,50	42,45	0,63	3,47	nd	nd	1,10	nd	39,87
BYZ157	Πράσινο	1	0,84	0,60	5,01	39,18	1,66	1,53	nd	nd	0,55	0,66	49,96
		2	0,72	0,59	3,71	37,88	1,25	1,09	nd	nd	0,27	0,58	53,91
		3	0,92	0,52	2,57	39,27	1,02	1,08	nd	nd	0,17	0,43	54,04
		4	0,66	0,53	3,05	37,10	0,98	0,92	nd	nd	0,34	0,69	55,74

**Πίνακας 2. Συνοπτική περιγραφή των βασικών αποτελεσμάτων από την μικροσκοπική, ορυκτολογική και χημική μελέτη των κεραμικών σωμάτων των δειγμάτων της συλλογής βυζαντινής εφυαλωμένης κεραμικής.**

ΒΑΣΙΚΕΣ ΟΜΑΔΕΣ ΠΗΛΟΥ ΛΕΥΚΗΣ ΚΑΙ ΕΡΥΘΡΗΣ ΕΦΥΑΛΩΜΕΝΗΣ ΚΕΡΑΜΙΚΗΣ						
	Υαλώδης πηλός	Λευκός πηλός	Ερυθρός πηλός			
	Ομάδα I	Ομάδα II	Ομάδα A	Ομάδα B	Ομάδα Γ	Ομάδα Δ
Αριθμός Δειγμάτων	2	14	17	24	15	3
Προέλευση			Χαλκίδα	Κόρινθος	Εισηγμένη κεραμική άγνωστης προέλευσης	Κόρινθος
FOM						
SEM						

ΔΙΑΚΡΙΣΗ ΟΜΑΔΩΝ ΕΦΥΑΛΩΜΕΝΗΣ ΚΕΡΑΜΙΚΗΣ ΒΑΣΕΙ ΧΗΜΙΚΗΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ



ΣΥΣΧΕΤΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΠΗΛΟΥ ΜΕ ΤΗΝ ΤΥΠΟΛΟΓΙΚΗ ΚΑΤΑΤΑΞΗ ΓΙΑ ΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΕΡΥΘΡΗΣ ΕΦΥΑΛΩΜΕΝΗΣ ΚΕΡΑΜΙΚΗΣ (αριστερά)

ΣΥΣΧΕΤΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΠΗΛΟΥ ΜΕ ΤΗ ΧΡΟΝΟΛΟΓΙΑ ΓΙΑ ΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΕΡΥΘΡΗΣ ΕΦΥΑΛΩΜΕΝΗΣ ΚΕΡΑΜΙΚΗΣ (δεξιά)

