



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

**ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΦΘΟΡΑΣ ΚΑΙ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΑΡΧΑΙΟΥ ΓΥΑΛΙΟΥ  
Η ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΤΩΝ ΥΑΛΟΘΕΤΗΜΑΤΩΝ ΤΩΝ ΚΕΓΧΡΕΩΝ**

**ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ  
ΓΕΩΡΓΙΑΝΝΑΣ ΠΑΝ. ΜΩΡΑΙΤΟΥ  
ΣΥΝΤΗΡΗΤΡΙΑΣ ΑΡΧΑΙΟΤΗΤΩΝ**

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ: Σ. ΤΣΙΜΑΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΕΜΠ**

**ΑΘΗΝΑ 2014**

**Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από την ΑΣΧΜ του ΕΜΠ δεν υποδηλώνει  
αποδοχή των απόψεων του συγγραφέα (Ν. 5343/1932, Αρ.205)**



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΦΘΟΡΑΣ ΚΑΙ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΑΡΧΑΙΟΥ ΓΥΑΛΙΟΥ

Η ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΤΩΝ ΥΑΛΟΘΕΤΗΜΑΤΩΝ ΤΩΝ ΚΕΓΧΡΕΩΝ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ  
ΓΕΩΡΓΙΑΝΝΑΣ ΠΑΝ. ΜΩΡΑΪΤΟΥ  
ΣΥΝΤΗΡΗΤΡΙΑΣ ΑΡΧΑΙΟΤΗΤΩΝ

Επιβλέπων: Σ. ΤΣΙΜΑΣ, Καθηγητής ΕΜΠ

Αθήνα 2014

Τριμελής Συμβουλευτική Επιτροπή

Σ. ΤΣΙΜΑΣ, Καθηγητής ΕΜΠ (επιβλέπων)  
Α. ΜΟΡΟΠΟΥΛΟΥ, Καθηγήτρια ΕΜΠ  
Β. ΚΑΣΕΛΟΥΡΗ -ΡΗΓΟΠΟΥΛΟΥ, Ομ. καθηγήτρια ΕΜΠ

Επταμελής Εξεταστική Επιτροπή

ΜΟΡΟΠΟΥΛΟΥ Α. Καθηγήτρια ΕΜΠ  
ΜΟΥΤΣΑΤΣΟΥ Α. Καθηγήτρια ΕΜΠ  
ΤΣΙΒΙΛΗΣ Σ. Καθηγητής ΕΜΠ  
ΤΣΙΜΑΣ Σ. Καθηγητής ΕΜΠ  
ΧΑΡΙΤΙΔΗΣ Κ. Καθηγητής ΕΜΠ  
ΚΑΣΕΛΟΥΡΗ -ΡΗΓΟΠΟΥΛΟΥ Β. Ομ. καθηγήτρια ΕΜΠ  
ΚΑΡΑΓΙΑΝΝΗΣ-ΜΠΑΚΟΛΑΣ Α. Λέκτορας ΕΜΠ

*“Materiam Superabat Opus”*

«Τὴν ὕλη το ἔργο υπερβαίνει»

[*Ovid, Met., II, 5*]



## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<b>ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΣΧΗΜΑΤΩΝ</b> .....	v
<b>ΕΥΡΕΤΗΡΙΟΕΙΚΟΝΩΝ</b> .....	vii
<b>ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ</b> .....	vii
<b>ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ</b> .....	xiii
<b>ΠΕΡΙΛΗΨΗ</b> .....	xviii
<b>SUMMARY</b> .....	xxi
<b>ΠΡΟΛΟΓΟΣ</b> .....	1
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1<sup>ο</sup></b> .....	3
<b>ΥΑΛΟΣ</b> .....	3
1.1. ΓΕΝΙΚΑ ΠΕΡΙ ΥΑΛΟΥ .....	3
1.1.1. Ορισμός της Υάλου.....	3
1.1.2. Δομή και σύσταση της υάλου.....	5
1.1.3. Παραγωγική διαδικασία .....	6
1.1.4. Είδη σύγχρονών γυαλιών .....	7
1.2. ΑΡΧΑΙΟ ΓΥΑΛΙ .....	8
1.2.1. Ιστορικά στοιχεία.....	8
1.2.2. Σύσταση αρχαίου γυαλιού .....	9
1.2.3. Παραγωγική διαδικασία γυάλινων αντικειμένων.....	11
1.2.4. Τεχνολογία παραγωγής του κόκκινου γυαλιού .....	13
1.2.5. Το γυαλί ως διακόσμηση στην αρχιτεκτονική και γλυπτική της αρχαιότητας .....	17
1.2.6. Αρχαία γυαλιά με ενάλια προέλευση .....	22
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2<sup>ο</sup></b> .....	25
<b>ΔΙΑΒΡΩΣΗ-ΑΛΛΟΙΩΣΗ- ΦΘΟΡΑ</b> .....	25
2.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....	25
2.2. ΓΕΝΙΚΑ ΠΕΡΙ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ, ΈΝΝΟΙΕΣ ΚΑΙ ΟΡΙΣΜΟΙ .....	25
2.3. ΕΙΔΗ ΔΡΑΣΕΩΝ ΑΝΑΛΟΓΑ ΜΕ ΤΟ ΔΙΑΒΡΩΤΙΚΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ .....	26
2.3.1. Διάβρωση σε υδάτινο περιβάλλον .....	26
2.3.2. Διάβρωση σε θαλασσινό νερό .....	30
2.3.3. Διάβρωση στον αέρα. Καιρική αλλοίωση (weathering).....	32
2.3.4. Διάβρωση στο έδαφος .....	34
2.3.5. Βιοδιάβρωση.....	34
2.4. ΜΗΧΑΝΙΚΑ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΑ ΑΙΤΙΑ ΦΘΟΡΑΣ ΚΑΙ ΑΛΛΟΙΩΣΗΣ .....	35
2.4.1. Στατικά ή δυναμικά εφαρμοσμένα φορτία / καταπόνηση.....	35
2.4.2. Τάσεις ανόπτησης.....	36
2.4.3. Τάση κρυστάλλωσης και ενυδάτωσης αλάτων .....	36
2.4.4. Πάγος .....	38
2.4.5. Ακτινοβολία.....	38
2.4.6. Μεταβολή Θερμοκρασίας.....	38
2.4.7. Επικαθήσεις αδιάλυτων αλάτων.....	39
2.4.8. Φθορά (wear, erosion), τριβή (friction).....	40
2.4.9. Δονήσεις (vibration).....	40
2.5. ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΤΩΝ ΓΥΑΛΙΩΝ .....	40
2.5.1. Εξωγενείς Παράγοντες. Περιβαλλοντικοί .....	41
2.5.2. Εξωγενείς παράγοντες. Φυσικοί.....	42
2.5.3. Ενδογενείς Παράγοντες.....	42
2.6. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΦΘΟΡΑΣ (ΕΙΔΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ) ΣΥΜΦΩΝΑ ΜΕ ΤΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ .....	44
2.6.1. Είδη επιφανείας κατά HENCH 1977, 1982 και HENCH & CLARK, 1978).....	44
2.6.2. Μορφολογία διάβρωσης.....	46
2.7. ΑΙΣΘΗΤΙΚΗ ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ.....	51

2. 8. ΠΡΟΒΛΕΨΗ ΤΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΤΩΝ ΓΥΑΛΙΩΝ (ΜΟΝΤΕΛΑ ΠΡΟΒΛΕΨΗΣ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΤΟΥ ΓΥΑΛΙΟΥ/ PREDICTIVE MODELLING OF GLASS CORROSION).....	51
2.8.1. Τριγωνικό διάγραμμα.....	51
2.8.2. Θερμοδυναμικό μοντέλο. ....	52
2.8.3. Άλλα μοντέλα όπως αυτό του GRAMBOW βασίζονται στη θεωρία της μεταβατικής κατάστασης (transition state theory).....	53
2.8.4. Μοντέλο της διάχυσης σε στερεά κατάσταση (solid state diffusion) .....	53
2.8.5. MONTE CARLO.....	53
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3<sup>ο</sup></b> .....	<b>55</b>
<b>ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ - ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗ - ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ - ΔΕΟΝΤΟΛΟΓΙΑ</b> ....	<b>55</b>
3.1. ΕΝΝΟΙΕΣ ΚΑΙ ΟΡΙΣΜΟΙ .....	55
3.1.1. Συντήρηση .....	55
3.1.2. Αποκατάσταση.....	56
3.1.3. Προστασία.....	56
3.1.4. Τεκμηρίωση .....	56
3.2. ΔΕΟΝΤΟΛΟΓΙΑ .....	56
3.3. ΕΠΕΜΒΑΣΕΙΣ ΕΝΕΡΓΗΤΙΚΗΣ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ ΕΝΥΔΡΩΝ ΓΥΑΛΙΩΝ.....	57
3.3.1. Αφαλάτωση .....	57
3.3.2. Ξήρανση.....	58
3.3.3. Σταθεροποίηση/ Αδρανοποίηση/ Στερέωση/ Προστασία.....	59
3.3.4. Θέρμανση.....	60
3.3.5. Καθαρισμός .....	61
3.3.6. Αποκατάσταση του δείκτη διάθλασης της αλλοίωσης.....	61
3.4. ΕΠΕΜΒΑΣΕΙΣ ΠΑΘΗΤΙΚΗΣ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ.....	62
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4<sup>ο</sup></b> .....	<b>63</b>
<b>ΤΑ ΥΑΛΟΘΕΤΗΜΑΤΑ ΤΩΝ ΚΕΓΧΡΕΩΝ</b> .....	<b>63</b>
4.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	63
4.2. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ- ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΤΟΠΟΘΕΤΗΣΗ .....	63
4.3. ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑ ΤΩΝ ΠΙΝΑΚΩΝ .....	66
4.4. Η ΣΗΜΑΣΙΑ ΤΩΝ ΥΑΛΟΘΕΤΗΜΑΤΩΝ .....	66
4.5.ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ- ΤΕΧΝΙΚΗ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗΣ.....	67
4.6. ΟΙ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΤΑΦΗΣ ΚΑΙ Η ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥΣ ΣΤΟΥΣ ΠΙΝΑΚΕΣ ΤΩΝ ΚΕΓΧΡΕΩΝ.....	68
4.7. Η ΕΥΡΕΤΗΡΙΑΣΗ ΤΩΝ ΠΙΝΑΚΩΝ.....	68
4.8. ΥΦΙΣΤΑΜΕΝΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΔΙΑΤΗΡΗΣΗΣ.....	68
4.9. ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΗ ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ .....	69
4.10. ΔΟΚΙΜΕΣ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ.....	70
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5<sup>ο</sup></b> .....	<b>71</b>
<b>ΤΟΠΟΘΕΤΗΣΗ ΤΟΥ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΟΣ</b> .....	<b>71</b>
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6<sup>ο</sup></b> .....	<b>73</b>
<b>ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ</b> .....	<b>73</b>
6.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....	73
6.2. ΣΚΟΠΟΣ .....	73
6.3. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ.....	74
6.4. ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ ΚΑΙ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ.....	76
6.5. ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΗ ΕΞΕΤΑΣΗ .....	77
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7<sup>ο</sup></b> .....	<b>79</b>
<b>ΤΕΚΜΗΡΙΩΣΗ ΥΦΙΣΤΑΜΕΝΗΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ</b> .....	<b>79</b>
<b>ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΗ ΚΑΙ ΑΠΟΓΡΑΦΗ ΤΩΝ ΥΑΛΟΘΕΤΗΜΑΤΩΝ</b> .....	<b>79</b>
7.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	79
7.2. Η ΘΕΣΗ .....	79
7.3. ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΔΙΑΤΗΡΗΣΗΣ .....	81
7.4. ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΤΕΚΜΗΡΙΩΣΗΣ.....	83



7.5. ΠΟΣΟΤΙΚΟΣ ΚΑΙ ΠΟΙΟΤΙΚΟΣ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΔΙΑΤΗΡΗΣΗΣ ΤΩΝ ΠΙΝΑΚΩΝ	85
7.6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	92
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8<sup>ο</sup></b>	<b>95</b>
<b>ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΤΑΦΗΣ ΚΑΙ ΤΟΥ ΜΟΥΣΕΙΟΥ</b>	<b>95</b>
8.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	95
8.2. ΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΤΑΦΗΣ	95
8.3. ΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΤΟΥ ΜΟΥΣΕΙΟΥ ΙΣΘΜΙΑΣ	96
8.3.1. Το κέλυφος προστασίας του μουσείου	96
8.3.2. Τα υλικά αποθήκευσης και έκθεσης	97
8.3.3. Κλιματικές παράμετροι	98
8.3.4. Φυσικές και βιολογικές παράμετροι	101
8.4. ΤΟ ΕΥΡΥΤΕΡΟ ΕΞΩΤΕΡΙΚΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ	101
8.4.1. Κλιματικά δεδομένα εξωτερικού χώρου	101
8.4.3. Αέριοι ρυπαντές	102
8.5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	103
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9<sup>ο</sup></b>	<b>105</b>
<b>ΠΡΟΗΓΟΥΜΕΝΕΣ ΕΠΕΜΒΑΣΕΙΣ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ ΚΑΙ ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ</b>	<b>105</b>
9.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	105
9.2. ΟΙ ΕΠΕΜΒΑΣΕΙΣ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ	105
9.2.1. Πρώτες βοήθειες στην ανασκαφή	105
9.2.2. Συντήρηση και αποκατάσταση στα εργαστήρια Ναυπλίου και Κορίνθου	108
9.2.3. Συντήρηση και αποκατάσταση τμημάτων στο μουσείο Corning της Ν. Υόρκης	111
9.3. ΤΑΥΤΟΠΟΙΗΣΗ ΠΑΛΑΙΟΤΕΡΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ ΜΕ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ	113
9.3.1. Στερεωτικό μέσον προηγούμενης επέμβασης (Υμένιο πολυμερούς)	113
9.3.2. Γκριζογάλανο υλικό συμπλήρωσης ( Blue-grey putty)	115
9.4. ΣΥΝΝΕΤΕΥΞΗ ΜΕ ΤΟΝ ΣΥΝΤΗΡΗΤΗ †ΧΑΡΑΛΑΜΠΟ ΔΕΪΛΑΚΗ	115
9.5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	116
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10<sup>ο</sup></b>	<b>117</b>
<b>ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΓΥΑΛΙΩΝ</b>	<b>117</b>
10.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	117
10.2. ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΔΟΜΗΣ ΚΑΙ ΤΗΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ	117
10.2.1. Κόκκινα γυαλιά	117
10.2.2. Ροδόχρωμο	120
10.2.3. Κίτρινο	124
10.2.4. Πράσινο	126
10.2.5. Γαλάζιο	127
10.2.6. Ιώδες	128
10.2.7. Άχρωμο	129
10.2.8. Μελέτη των γυαλιών με ICP	130
10.2.9. Μελέτη των γυαλιών με Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC). Προσδιορισμός θερμικής ιστορίας των γυαλιών	130
10.2.10. Μετρήσεις EPR	132
10.3. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΟΣ	133
10.3.1. Συνδετικό υπόστρωμα (Κονία)	133
10.4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	135
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11<sup>ο</sup></b>	<b>137</b>
<b>ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΦΘΟΡΑΣ ΚΑΙ ΤΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ</b>	<b>137</b>
11.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	137
11.2. ΜΑΚΡΟΣΚΟΠΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΦΘΟΡΑΣ	137
11.1.1. Περιγραφή της αλλοίωσης και των φθορών των πινάκων	137
11.1.2. Περιγραφή της αλλοίωσης και των φθορών των γυαλιών	138

11.3. ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΚΗ ΚΑΤΑΤΑΞΗ ΤΩΝ ΓΥΑΛΙΩΝ .....	140
11.4. ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΜΕ FTIR .....	142
11.5. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΦΘΟΡΑΣ ΜΕ ICP .....	146
11.6. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ (XRD) .....	147
11.6.1. Διαλυτά άλατα .....	147
11.6.2. Προσδιορισμός των ορυκτών .....	149
11.7. ΧΗΜΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΑΛΛΟΙΩΣΗΣ (ΠΟΙΟΤΙΚΟΣ ΚΑΙ ΗΜΙΠΟΣΟΤΙΚΟΣ) ΑΝΑ ΧΡΩΜΑ ΓΥΑΛΙΟΥ .....	150
11.7.1. Κόκκινα.....	150
11.7.2. Ροδόχρωμο .....	160
11.7.3. Κίτρινο .....	162
11.7.4. Πράσινο .....	164
11.7.5. Γαλάζιο.....	165
11.7.6. Ιώδες .....	166
11.7.7. Αχρωμο .....	168
11.7.8. Πηκτές άγνωστης προέλευσης.....	168
11.8. Μελέτη της φθοράς με πυρηνικές τεχνικές RBS, NRA.....	171
11.8.1. Rutherford backscattering (RBS) .....	172
11.8.2. Nuclear Reaction Analysis (NRA).....	172
11.10. ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ .....	173
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12<sup>ο</sup> .....</b>	<b>175</b>
<b>ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΠΡΩΤΟΚΟΛΛΟΥ ΜΗ ΚΑΤΑΣΤΡΟΦΙΚΗΣ ΔΙΑΓΝΩΣΤΙΚΗΣ ΕΞΕΤΑΣΗΣ-ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΜΕΘΟΔΩΝ ΔΙΑΓΝΩΣΗΣ ΚΑΙ ΤΕΚΜΗΡΙΩΣΗΣ.....</b>	<b>175</b>
12.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....	175
12.2. ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ .....	176
12.2.1. Πολυφασματική απεικόνιση .....	176
12.2.2. Απεικόνιση με ακτίνες Χ.....	178
12.3. ΣΗΜΕΙΑΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ .....	179
12.3.1. XRF .....	179
12.3.2. LIBS.....	180
12.3.3. Φασματοσκοπία Raman.....	182
12.4. ΟΠΤΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ .....	182
12.5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....	183
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 13<sup>ο</sup> .....</b>	<b>185</b>
<b>ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΤΟΧΩΝ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ / ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΥΑΛΟΘΕΤΗΜΑΤΩΝ .....</b>	<b>185</b>
13.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....	185
13.2. ΠΑΘΗΤΙΚΗ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ .....	185
13.3. ΕΝΕΡΓΗΤΙΚΗ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ .....	187
13.3.1. Καθαρισμός .....	187
13.3.2. Αφαλάτωση.....	188
13.3.3. Σταθεροποίηση ή και στερέωση – προστασία πηκτής και ενυδατωμένου γυαλιού .....	190
13.3.4. Αποχωρισμός ζευγών πινάκων .....	192
13.3.5. Διερεύνηση δυνατότητας κάθετης στήριξης για αμφιπρόσωπη έκθεση ζευγών .	192
13.3.6. Συμπλήρωση- αισθητική παρουσίαση .....	192
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 14<sup>ο</sup> .....</b>	<b>193</b>
<b>ΣΥΝΔΥΑΣΤΙΚΗ ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ/ ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....</b>	<b>193</b>
14.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....	193
14.2. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....	193
14.3. ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ .....	197

## ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχ. 1.1. Διάγραμμα όγκου-θερμοκρασίας κατά τη ψύξη και τήξη του γυαλιού	3
Σχ. 1.2. (α) Διάγραμμα όγκου-θερμοκρασίας που παρουσιάζει το σημείο ναλώδους μετάβασης. (β) Παρουσίαση της μετατόπισης του σημείου ναλώδους μετάβασης για δύο περιπτώσεις με διαφορετικό ρυθμό ψύξης (ο ρυθμός ψύξης στην περίπτωση (α) είναι μικρότερος από αυτόν της περίπτωσης (β))	4
Σχ. 1.3. Λειτουργία τροποποιητών και ενδιάμεσων σε πυριτικό γυαλί [Schlenker 1974]	6
Σχ. 1.4. Σχηματική αναπαράσταση διεργασίας λύματος πηκτής (Εργαστήριο Sol Gel ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος	7
Σχ. 2.1. Μηχανισμοί διάβρωσης σε γυαλί Si- Na [ CLARCK et al. 1979]	28
Σχ. 2.2. Σχηματική εξέλιξη διάβρωσης α) σχηματισμός στρώματος ενυδάτωσης β) μετατροπή του στρώματος σε πήκτωμα πυριτίου γ) εξέλιξη του φαινομένου.[SOUZA&PANTANO 1996]	29
Σχ. 2.3. Διάγραμμα πίεσης κρυστάλλωσης του NaCl για διάφορες θερμοκρασίες και βαθμού κορεσμού [από ΘΕΟΥΛΑΚΗΣ 1993]	37
Σχ. 2.4. Θερμική διαστολή του αλίτη συγκρινόμενη με αυτή του χαλαζία ,του ασβεστίτη και του γρανίτη.[από ΘΕΟΥΛΑΚΗΣ, 1993]	39
Σχ. 2.5. Οι έξι τόποι επιφανείας κατά HENCH και HENCH, CLARK [από NEWTON,1985]	45
Σχ. 2.6. Τριγωνικό διάγραμμα ILIFFE και NEWTON για ταξινόμηση γυαλιών σε κατηγορίες χημικής ανθεκτικότητας	51
Σχ. 2.7. Απώλεια πάχους σε σχέση με τις τιμές του R ESF γυαλιά	52
Σχ.2.8. Σχέση μεταξύ κανονικοποιημένου ρυθμού διαλυτοποίησης και για ελεύθερης ενέργειας ενυδάτωσης 115 γυαλιά [PLODINEC, WICKS 1994]	53
Σχ. 6.1. Μεθοδολογία Μελέτης	75
Σχ. 7.1. Γραφική απόδοση κατάστασης διατήρησης των ναλοθετημάτων [ΜΩΡΑΙΤΟΥ 1999]	92
Σχ. 8.1. Μετρήσεις Θ και ΣΥ στην έκθεση 1998. Προθήκη Κ7	99
Σχ. 8.2. Μετρήσεις Θ και ΣΥ στην έκθεση 1999. Προθήκη Κ3	99
Σχ. 8. 3. Μετρήσεις Θ και ΣΥ στην αποθήκη 1998	100
Σχ. 8.4. Μετρήσεις Θ και ΣΥ στην αποθήκη 1999	100
Σχ. 8.5. Μέσος όρος τιμών Σ.Υ.: α) Έκθεση, Προθήκη Κ7, β) Ύπαιθρο, Βέλο Κορινθίας ,γ) Αποθήκη	102
Σχ.9.1.Φάσμα υπέρυθρου FTIR σε δείγμα υμενίου πολυμερούς( Δ14) παλαιότερης επέμβασης	114
Σχ 9.2. Θερμοδιάγραμμα υμενίου πολυμερούς	115
Σχ. 10.1. Φάσμα μικροανάλυσης EDX στο ροδόχρωμο γυαλί Δ13	122
Σχ. 10.2. Φάσμα μικροανάλυσης EDX σε λευκό έγκλεισμα ροδόχρωμο γυαλιού Δ13	123
Σχ. 10.3. Διαγράμματα θερμοροής DSC σε γαλάζιο, κόκκινο και ροδόχρωμο γυαλί	132
Σχ. 10.4.Φάσμα EPR ροδόχρωμο γυαλιού Δ13	133
Σχ. 10.5. Φάσμα EPR κόκκινου γυαλιού Δ4	133
Σχ. 10.5. Ακτινοδιάγραμμα XRD κονίας Δ7	134
Σχ.10.6. Γραφική απόδοση συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων στα γυαλιά των Κεγχρεών	136
Σχ 11.1. Σχηματική απόδοση της μορφολογίας φθοράς των γυαλιών	141
Σχ. 11.2. Φάσμα υπέρυθρου FTIR σε κόκκινο γυαλί και την πηκτή του ( Δ8)	143
Σχ. 11.3. Φάσμα υπέρυθρου FTIR σε ροδόχροο γυαλί και την πηκτή του ( Δ12)	144
Σχ. 11.4. Φάσμα υπέρυθρου FTIR σε πράσινο γυαλί και την πηκτή του ( Δ8)	144
Σχ. 11.5. Φάσμα υπέρυθρου FTIR σε γαλάζιο γυαλί και την πηκτή του ( Δ10)	145
Σχ. 11.6. Φάσμα υπέρυθρου FTIR σε ιώδες γυαλί και την πηκτή του ( Δ6)	145
Σχ. 11.7. Φάσμα υπέρυθρου FTIR σε κίτρινο γυαλί και την πηκτή του ( Δ11)	146
Σχ.11.8. κτινοδιαγράμματα XRD κονιοποιημένων προϊόντων. Σημειώνονται οι κορυφές του αλίτη	148
Σχ. 11.9. Στοιχειακή κατανομή βάθους Κόκκινο γυαλί D5	152

Σχ. 11.10. Στοιχειακή κατανομή βάθους Κόκκινο γυαλί D20	153
Σχ. 11.11. Φάσμα ESEM/EDS από κίτρινο στρώμα αλλοίωσης κόκκινου γυαλιού Δ5	154
Σχ. 11.12. Φάσμα ESEM/EDS από υγιές κόκκινο γυαλί Δ5	154
Σχ. 11.13. Διάγραμμα DTA πηκτής κόκκινου γυαλιού Δ5w	158
Σχ. 11.14. Διάγραμμα DTA πηκτής κόκκινου γυαλιού Δ5γ	159
Σχ. 11.15. Διάγραμμα DTA πηκτής κόκκινου γυαλιού Δ8	159
Σχ. 11. 16. Διάγραμμα DTA πηκτής κόκκινου γυαλιού Δ20	160
Σχ. 11.17. Διάγραμμα DTA πηκτής ροδόχρωμο γυαλιού Δ12	161
Σχ. 11.18. Διάγραμμα DTA πηκτής κίτρινου γυαλιού D11	163
Σχ. 11.20. Κατανομή υδρογόνου στο ροδόχρωμο γυαλί Δ13(RBS)	172
Σχ. 11.21. Κατανομή βάθους	172
Σχ. 12.1. Φάσμα LIBS Διαστρωματική ανάλυση κρούστας πράσινου γυαλιού Δ9	181
Σχ. 12.2. Αποτελέσματα διαστρωματικής ανάλυσης με LIBS στην ίδια κρούστα πράσινου γυαλιού Δ9	182
Σχ. 14.1. Σχηματική απόδοση των κυριότερων μηχανισμών διάβρωσης των γυαλιών των Κεγχρεών	195

## ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικ.1.1 Ράβδοι, τομές τους και τελικό προϊόν <i>millefiori</i> . Σύγχρονο προϊόν από τη Βενετία [Moretti & Filli Co, 2005]	12
Εικ. 1.2. Πλακίδιο τοίχου κατασκευασμένο με την τεχνική <i>millefiori</i> . (9 <sup>ος</sup> αιώνας, Σαμάρρα)	12
Εικ 1.3. <i>Opus Sectile</i> από τη Μεσοποταμία με <i>lapis lazuli</i> , ασβεστόλιθο και όστρεα εμπέιστα σε πισσάσφαλτο. Οόρ 3 <sup>η</sup> χιλιετία π.Χ.	19
Εικ. 1.4. Σύγχρονη κατασκευή <i>opus sectile</i> με μάρμαρο στη Δαμασκό	20
Εικ 1.5. Παραθετικό <i>Opus sectile</i> από την <i>Porta Marina</i> της <i>Ostia</i>	20
Εικ 1.6. Σύγχρονο μωσαϊκό ΕΛΑΡ	21
Εικ 1.7. Λεπτομέρεια ψηφιδωτού από έγχρωμο γυαλί (6 <sup>ος</sup> αιώνας, <i>Gala Placidia Ravenna</i> )	21
Εικ. 1.8. Αγ. Βασίλειος και ο Αγ. Προκόπιος από το βαπτιστήριο της Αγ. Λυδίας στους Φιλίππους. Τεχνική <i>Vitrail</i> . Μερόπη Πρέκα 1985	23
Εικ 1.9. Μοντέρνος συνδυασμός ψηφιδωτού και <i>opus sectile</i> με την τεχνική <i>beton glass</i> . Άγνωστος καλλιτέχνης	24
Εικ.4.1. Χρωματική αναπαράσταση του πίνακα αρ 16 (VI.4.B)[ <i>Ibrahim et al 1996</i> ]	64
Εικ.4.2.. Παράσταση Πλάτωνα (VI 3 B) όπως εκτίθεται στο μουσείο μετά την αποκατάστασή του στο Ναύπλιο. (φωτ.: από Παπαχατζή, 1987)	64
Εικ. 4.3. Παράσταση Όμηρου (VI 3 A) μετά τον καθαρισμό του επι τόπου στην ανασκαφή. Σήμερα βρίσκεται σε άγνωστη κατάσταση διατήρησης πίσω από τον πίνακα του Πλάτωνα (φωτ.: από <i>Ibrahim et al.1976</i> )	64
Εικ. 4.4.. Τμήματα του πίνακα αρ. 2 (VI.2.B) μέσα στην προθήκη K3	65
Εικ. 4.5. Υποθετική αναπαράσταση διακόσμηση σύμφωνα με τον R. Scranton (από <i>Ibrahim et al 1976</i> )	65
Εικ. 4.6. Σχηματική τομή σωρού VI, όπως βρέθηκε σε επικλινή θέση (από <i>IBRAHIM et al 1976</i> )	65
Εικ. 4.7. Κάτοψη Ιερού της Ίσιδος στις Κεγχρεές με τη θέση των σωρών των υαλοθημάτων, όπως βρέθηκαν (από <i>Ibrahim et al 1976</i> )	66
Εικ 4.8.Λεπτομέρεια πλοίου τα σχοινιά έχουν γίνει με συστροφή γυάλινων ινών	67
Εικ. 7.1. Άποψη του εκθεσιακού χώρου πριν την επανέκθεση όπου εκτίθεντο τα ευρήματα των Κεγχρεών	79
Εικ. 7.2. Προθήκη K7, όπου εκτίθετο ο πίνακας του Πλάτωνα πριν την επανέκθεση	80
Εικ. 7.3. Προθήκη K3 πριν την επανέκθεση	80
Εικ. 7.4. Άποψη της αποθήκης όπου φυλάσσονταν τα αποθηκευμένα υαλοθημάτα σε τρεις ανοιχτές μεταλλικές ραφιέρες	81
Εικ. 7.5. Τμήμα πίνακα. Το πρόσωπο του Θεόφραστου	82
Εικ. 7.6. Κροστές γυαλιού μέσα σε γυάλινα βάζα από την εποχή της ανασκαφής	82
Εικ. 7.7. Πίνακας V I A (ράφι I 13) σε κονιοποιημένη κατάσταση. Διακρίνονται στην περιφέρεια οξειδωμένες πινέζες	83
Εικ 7.8. Το Δελτίο καταγραφής (απογραφής) που σχεδιάστηκε	85
Εικ. 7.9. Άνθος από Νειλωτική παράσταση που έχει κατασκευαστεί με την τεχνική του χιλιαυθούς	93
Εικ. 7.10. Υαλοένθεμα με παράσταση ψαριού	93
Εικ. 8.1. Άποψη αρχαιολογικού μουσείου Ισθμίας	97
Εικ.9.1. Ο Χαράλαμπος Δειλάκης συντηρεί ένα πίνακα στο Μουσείο Ναυπλίου (φωτ. Δ. Χαρισιάδης Ιούνιος 1967) από Μοραιτού 2012 © Μουσείο Μπενάκη	109
Εικ.9.2. Τμήμα πίνακα συμπληρωμένο με <i>AJK dough</i> πάνω σε χαρτοσφαλτίνη ( φωτ. Δ. Χαρισιάδη ©Αρχείο Μπενάκη )	109
Εικ. 9.3.Μικροστερεοσκοπική εικόνα του υλικού συμπλήρωσης <i>AJK dough</i> (Δ1)	110
Εικ. 9.4. Τμήμα πίνακα, συντηρήθηκε στο <i>Corning Museum</i>	112
Εικ .9.5. (VI 6 A) Συντήρηση και αποκατάσταση τμημάτων στο μουσείο <i>Corning</i> της Ν. Υόρκης	112

Εικ. 9.6. (I. 5. A.) Συντήρηση και αποκατάσταση τμημάτων στο μουσείο Corning της Ν. Υόρκης	112
Εικ. 9.7. ( VI. 6. A.) Συντήρηση και αποκατάσταση τμημάτων στο μουσείο Corning της Ν. Υόρκης. Το ζεύγος των πινάκων είναι ορατό και από τις δύο όψεις	113
Εικ. 9.8. ( VI. 6.B) Συντήρηση και αποκατάσταση τμημάτων στο μουσείο Corning της Ν. Υόρκης. Το ζεύγος των πινάκων είναι ορατό και από τις δύο όψεις	113
Εικ 10.1. Κρύσταλλος βολλαστονίτη ( $\text{CaSiO}_3$ )	120
Εικ 10.2. Σφαιρικό έγκλεισμα χαλκοσίνη ( $\text{Cu}_2\text{S}$ )	120
Εικ. 10.3. Μακροσκοπική εικόνα ροδόχρωμου ( $\Delta 13$ )	121
Εικ. 10.4. Στιλπνή εγκάρσια τομή	121
Εικ.10.5. Μικρογραφία TEM. Ροδόχρωμοι γυαλιού Κρυσταλλίτες κασιτερίτη	122
Εικ. 10.6. Μικρογραφία TEM. Ροδόχρωμοι γυαλιού.Κασιτερίτης τετραγωνικής διατομής και σφαιρικά σωματίδια κράματος Au/Ag (ήλεκτρον)	122
Εικ. 10.7. Στιλπνή εγκάρσια τομή ( $\Delta 11$ )	124
Εικ. 10.8. Μικρογραφία SEM εικόνα BEI	124
Εικ. 10.9. Μικρογραφία SEM εικόνα BEI	125
Εικ. 10.10. Στιλπνή εγκάρσια τομή ( $\Delta 9$ ). Κατηγορία διατήρησης IX	126
Εικ. 10.11. Ηλεκτρονική μικρογραφία (BEI) πράσινου γυαλιού ( $\Delta 9$ ) (X 30)	126
Εικ. 10.12. Στιλπνή εγκάρσια τομή ( $\Delta 9$ ) στο μεταλλογραφικό μικροσκόπιο	127
Εικ. 10.13. Στιλπνή εγκάρσια τομή ( $\Delta 10$ ) στο μεταλλογραφικό μικροσκόπιο	128
Εικ. 10.14.Λεπτομέρεια γαλάζιου γυαλιού	128
Εικ. 10.15. Στιλπνή εγκάρσια τομή	129
Εικ. 10.16.Οπτική μικρογραφία άχρωμοι γυαλιού	129
Εικ. 10.17. Μικροστερεοσκοπική εικόνακονίας σε κονιοποιημένη κατάσταση ( $\Delta 7$ )	134
Εικ. 11.1. Λεπτομέρεια πίνακα Διακρίνεται η απώλεια υαλώδους υφής και αρχικού χρώματος	138
Εικ. 11.2. Τμήμα πίνακα σε κονιοποιημένη κατάσταση	139
Εικ. 11.3. Λεπτομέρεια εικόνας 11.2	139
Εικ. 11.4. Λεπτομέρεια εικ. 11.2. πράσινο γυαλί σε κατ ακερματισμένη κατάσταση	140
Εικ.11.5.Μακροσκοπική εικόνα $\Delta 5$ . Κόκκινο γυαλί με κίτρινο και λευκό στρώμα αλλοίωσης	155
Εικ. 11.6. Λεπτομέρεια. Διακρίνονται τα δύο στρώματα αλλοίωσης κίτρινο και λευκό	155
Εικ. 11.7. Στιλπνή εγκάρσια τομή δείγματος $\Delta 4$	155
Εικ. 11.8.. Μικρογραφία SEM εικόνα BEI (X 20)	155
Εικ. 11.9. Στιλπνή εγκάρσια τομή, λεπτομέρεια	155
Εικ. 11.10. Στιλπνή εγκάρσια τομή, λεπτομέρεια	155
Εικ. 11.11. Στιλπνή εγκάρσια τομή, λεπτομέρεια	156
Εικ. 11.12. Μικρογραφία SEM εικόνα BEI	156
Εικ. 11.13. Μακροσκοπική εικόνα του κόκκινου γυαλιού $\Delta 16$	156
Εικ. 11.14. Εγκάρσια στιλπνή τομή $\Delta 16$ . Οπτική μικρογραφία.	156
Εικ. 11.15. Ηλεκτρονική Μικρογραφία Σάρωσης κόκκινου γυαλιού $\Delta 16$ .	156
Εικ. 11.16. Ηλεκτρονική Μικρογραφία Σάρωσης κόκκινου γυαλιού $\Delta 16$	156
Εικ. 11.17. Ηλεκτρονική Μικρογραφία Σάρωσης κόκκινου γυαλιού $\Delta 16$ Λεπτομέρεια	157
Εικ. 11.18. Ηλεκτρονική Μικρογραφία Σάρωσης κόκκινου γυαλιού $\Delta 16$ Λεπτομέρεια	157
Εικ. 11.19. Μακροσκοπική εικόνα $\Delta 20$	157
Εικ. 11.20. Μικρογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (X 200)	157
Εικ.11.21. Στιλπνή τομή $\Delta 20$ . Οπτική μικρογραφία	157
Εικ. 11.22. Λεπτομέρεια εγκάρσιας στιλπνής τομής	157
Εικ. 11.23. Λεπτομέρεια εγκάρσιας στιλπνής τομής	158

Εικ. 11.24. Λεπτομέρεια εγκάρσιας σπιλνής τομής.	158
Εικ. 11.25. Οψη κίτρινου γυαλιού (Δ11)μετά την απομάκρυνση της κονιοποιημένης αλλοίωσης	162
Εικ. 11.26. Μικρογραφία SEM εικόνα ΒΕΙ	162
Εικ. 11.27. Μακροσκοπική εικόνα (Δ9)	164
Εικ. 11.28. οπτική μικρογραφία πράσινου αλλοιωμένου γυαλιού (Δ19) σπιλνή τομή (X12). Κατηγορία διατήρησης ΙΙ	165
Εικ. 11.29. Ηλεκτρονική μικρογραφία (ΒΕΙ) (Δ19)	165
Εικ. 11.30. Ηλεκτρονική μικρογραφία(ΒΕΙ) Λεπτομέρεια (X 1250). Διακρίνεται το ρηγματωμένο στρώμα ενυδάτωσης	165
Εικ. 11.31. Ηλεκτρονική μικρογραφία (ΒΕΙ) Λεπτομέρεια (X 400) (X 710)	165
Εικ. 11.32. Ηλεκτρονική μικρογραφία (ΒΕΙ) γαλάζιου γυαλιού Δ10 Λεπτομέρεια (X 680)	166
Εικ. 11. 33. Μακροσκοπική εικόνα (Δ10)Το γαλάζιο γυαλί θρυμματίζεται(κατακερματισμός)	166
Εικ. 11.34. Μακροσκοπική εικόνα (Δ6)	167
Εικ. 11.35. Μακροσκοπική εικόνα (Δ6)	167
Εικ. 11.36. Σπιλνή εγκάρσια τομή)	167
Εικ. 11.37. Μακροσκοπική εικόνα άγνωστου δείγματος(Δ 22)	168
Εικ. 11.38. Ηλεκτρονική μικρογραφία (ΒΕΙ). Εσωτερικά τοιχώματα φουσαλίδας. Λεπτομέρεια (X110)	168
Εικ. 11.39. Σπιλνή εγκάρσια τομή.άγνωστης πηκτής	169
Εικ. 11.40. Ηλεκτρονική μικρογραφία άγνωστης πηκτής (ΒΕΙ). (X 16)	169
Εικ. 11.41. Μικροστερεοσκοπική εικόνα ράβδου(Δ 3) με ιώδη αλλοίωση	170
Εικ. 11.42. Θραύσμα πίνακα (OS 36) Δ2	170
Εικ. 11.43. Ακτινογραφία Δ2 (OS 36). Διακρίνεται η διαχωριστική ταινία	170
Εικ. 11.44. Γραμμική κρούστα πόδι πουλιού αποδοσμένη με κόκκινο γυαλί	171
Εικ.12.1. All 2 vis	176
Εικ.12.2. All 1 flu	176
Εικ.12.3. All 1 ni 1	176
Εικ.12.4. All 1 ni 1	186
Εικ.12.5. All 2ni 1	177
Εικ.12.6. All 1 υοr	177
Εικ. 12.7. Ακτινογραφία πράσινης κρούστας Δ19	178
Εικ. 12.8. Ακτινογραφία Δ2 (OS 36). Διακρίνεται η διαχωριστική ταινία	178
Εικ. 13.1. Ερμάρι φύλαξης των υαλοθημάτων μέσα στον ειδικό θάλαμο. Διακρίνονται τα νέα υλικά υποστήριξης (Moraitou et al. 2012)	186

## ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.1 ΜΕΣΗ w/w % ΣΥΣΤΑΣΗ ΘΑΛΑΣΣΙΟΥ ΝΕΡΟΥ [ΤΣΙΡΑΜΠΙΔΗΣ1986]	31
ΠΙΝΑΚΑΣ 2.2 ΒΙΟΓΕΝΕΙΣ ΑΛΛΟΙΩΣΕΙΣ [CAVENA ET.AL. 1991]	35
ΠΙΝΑΚΑΣ 2.3 ΣΧΕΤΙΚΗ ΥΓΡΑΣΙΑ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ ΟΡΙΣΜΕΝΩΝ ΑΛΑΤΩΝ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΕΣ [ARNOLD ET AL., 1989]	37
ΠΙΝΑΚΑΣ 2.4 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΤΩΝ ΓΥΑΛΙΩΝ [CLARK,PANTANO,HENCH,1979]	40
ΠΙΝΑΚΑΣ 2 5 ΜΟΡΦΕΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ	47
ΠΙΝΑΚΑΣ 6.1 ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ	76
ΠΙΝΑΚΑΣ 6.2 ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΗ ΤΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ ΕΞΕΤΑΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΣΤΑ ΓΥΑΛΙΑ ΤΩΝ ΚΕΓΧΡΕΩΝ	78
ΠΙΝΑΚΑΣ 6.3 ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΗ ΤΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ ΕΞΕΤΑΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΣΤΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΤΩΝ ΓΥΑΛΙΩΝ	78
ΠΙΝΑΚΑΣ 6.4 ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΗ ΤΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ ΕΞΕΤΑΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΤΩΝ ΑΛΛΩΝ ΥΛΙΚΩΝ	78
ΠΙΝΑΚΑΣ 6.5 ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΗ ΤΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗΣ	78
ΠΙΝ 7.1. ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΓΙΑ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ	87
ΠΙΝΑΚΑΣ 8.1 ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ ΥΔΡΟΛΟΓΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ	96
ΠΙΝΑΚΑΣ 8.2 ΜΕΣΟΙ ΟΡΟΙ ΤΩΝ ΘΡΕΠΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΛΥΤΟΥ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ (DOC)	96
ΠΙΝΑΚΑΣ 8.3 ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ ΜΕΓΙΣΤΩΝ- ΕΛΑΧΙΣΤΩΝ ΚΑΙ ΜΕΣΩΝ ΤΙΜΩΝ Σ.Υ. ΚΑΙ Θ° ΣΤΗΝ ΑΠΟΘΗΚΗ, ΤΙΣ ΠΡΟΘΗΚΕΣ Κ7, Κ3 ΚΑΙ ΤΟ ΥΠΑΙΘΡΟ	101
ΠΙΝΑΚΑΣ .9.1 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΥΠΕΡΥΘΡΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ	114
ΠΙΝΑΚΑΣ 10.1. ΑΠΟΣΠΑΣΜΑ ΠΙΝΑΚΑ 6.1	118
ΠΙΝΑΚΑΣ 10.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ SEM/ EDX ΚΟΚΚΙΝΑ ΓΥΑΛΙΑ	119
ΠΙΝΑΚΑΣ 10.3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΧRF Δ 13	123
ΠΙΝΑΚΑΣ 10.4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ SEM/ EDX ΚΙΤΡΙΝΟ ΓΥΑΛΙ Δ11	125
ΠΙΝΑΚΑΣ 10.5 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ SEM/ EDX ΠΡΑΣΙΝΟ ΓΥΑΛΙ Δ9	127
ΠΙΝΑΚΑΣ 10.6 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ SEM/ EDX ΓΑΛΑΖΙΟ ΓΥΑΛΙ Δ10	127
ΠΙΝΑΚΑΣ 10.7 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ SEM/EDX ΙΩΔΕΣ ΓΥΑΛΙ Δ6	128
ΠΙΝΑΚΑΣ 10.8 ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΧΗΜΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΓΥΑΛΙΩΝ ΜΕ ICP	130
ΠΙΝΑΚΑΣ 10.9. ΕΝΩΣΕΙΣ ΠΟΥ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΖΟΥΝ ΤΑ ΓΥΑΛΙΑ ΤΩΝ ΚΕΓΧΡΕΩΝ	135
ΠΙΝΑΚΑΣ 11.1 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΧΗΜΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΑΛΛΟΙΩΣΗΜΕ ICP	147
ΠΙΝΑΚΑΣ 11.2. ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΥΚΤΩΝ ΜΕΣΑ ΣΤΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΑΛΛΟΙΩΣΗΣ	149
ΠΙΝΑΚΑΣ 11.3. ΑΠΟΣΠΑΣΜΑ ΠΙΝΑΚΑ 6.1	151
ΠΙΝΑΚΑΣ 11.4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ SEM/ EDX ΚΙΤΡΙΝΟ Δ11	163
ΠΙΝΑΚΑΣ 11.5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ SEM/ EDX ΠΡΑΣΙΝΟ Δ9	164
ΠΙΝΑΚΑΣ 11.6 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ SEM/ EDX ΓΑΛΑΖΙΟ	



Δ10	166
ΠΙΝΑΚΑΣ 11.7 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ SEM/EDX ΙΩΔΕΣ Δ6	167
ΠΙΝΑΚΑΣ 11.8. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ SEM/ EDX ΑΓΝΩΣΤΟ Δ22	169
ΠΙΝΑΚΑΣ 11.9 ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ XRF OS 36	171
ΠΙΝΑΚΑΣ 11.10 ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΩΝ ΦΑΣΕΩΝ ΜΕΣΑ ΣΤΙΣ ΠΗΚΤΕΣ	173
ΠΙΝΑΚΑΣ 11.11 ΑΠΩΛΕΙΑ ΒΑΡΟΥΣ H <sub>2</sub> O ΤΗΣ ΠΗΚΤΗΣ Σε Θ 110°C	174
ΠΙΝΑΚΑΣ 12.1 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΟΛΥΦΑΣΜΑΤΙΚΗΣ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗΣ	177
ΠΙΝΑΚΑΣ 12.2 ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΠΡΑΣΙΝΟΥ ΓΥΑΛΙΟΥ XRF Δ19	179
ΠΙΝΑΚΑΣ 13.1 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΔΙΑΛΥΤΟΥ ΜΕΡΟΥΣ ΚΟΝΙΟΠΟΙΗΜΕΝΗΣ ΠΗΚΤΗΣ ΠΡΑΣΙΝΟΥ ΓΥΑΛΙΟΥ ΜΕ ICP	189
ΠΙΝΑΚΑΣ 13.2. ΟΡΥΚΤΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΜΕΣΑ ΣΤΙΣ ΠΗΚΤΕΣ ΜΕ ΣΕΙΡΑ ΑΥΘΟΥΣΑΣ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ ΣΕ 1LT ΝΕΡΟΥ 25°C	189
ΠΙΝΑΚΑΣ 13.3. ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΣΕ ΕΛΕΥΘΕΡΟ H <sub>2</sub> O ΣΤΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΑΛΛΟΙΩΣΗΣ	191
ΠΙΝΑΚΑΣ 13.4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΥΡΩΣΗΣ ΠΗΚΤΩΜΑΤΩΝ	191



## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Το μεγαλύτερο τμήμα του πειραματικού μέρους της παρούσας διδακτορικής διατριβής εκπονήθηκε το διάστημα από το Δεκέμβριο του 1997 έως το Μάρτιο του 2001.

Χρηματοδοτήθηκε από εθνικούς και κοινοτικούς πόρους και συγκεκριμένα από το Υπουργείο Πολιτισμού μέσα από δύο συνεχόμενα Προγράμματα Δράσης (1997 και 1998) μέσω της Διεύθυνσης Συντήρησης Αρχαιοτήτων, καθώς και από το Επιχειρησιακό Πρόγραμμα Έρευνας και Τεχνολογίας, ΥΠΕΡ 97, 214 του Β' ΚΠΣ, μέσω της Γενικής Γραμματείας Έρευνας και Τεχνολογίας του Υπουργείου Ανάπτυξης.

Οφείλω πρώτα να ευχαριστήσω θερμά τα πρόσωπα που αναγνώρισαν την σημασία εκπόνησης μιας τριτοβάθμιας μελέτης στον τομέα της συντήρησης του αρχαίου γυαλιού και ειδικά του συνόλου των Κεγχρεών, και που με την ιδιαίτερη συμβολή του ο καθένας με υποστήριξαν στην εκπόνηση της παρούσας εργασίας. Τα πρόσωπα αυτά είναι: α) ο καθηγητής του Τμήματος Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ και μέλος της Επιτροπής Συντηρήσεως Μνημείων Ακροπόλεως, †**Θεόδωρος Σκουλικίδης**, ο οποίος με παρότρυνε να ξεκινήσω τη διατριβή, β) ο προϊστάμενος του Εργαστηρίου Κεραμικής και Υάλου (Sol Gel) του Ινστιτούτου Επιστήμης Υλικών, του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» και επιστημονικός υπεύθυνος του έργου ΥΠΕΡ 97, 214 δρ. **Γεώργιος Κόρδας**, ο οποίος μου παραχώρησε όλα τα όργανα του εργαστηρίου του και όχι μόνο και με υποστήριξε σε όλη την πειραματική διαδικασία και γ) ο καθηγητής του Εργαστηρίου Ανόργανης και Αναλυτικής χημείας και επιβλέπων της τριμελούς επιτροπής **Σταμάτης Τσίμας**, χωρίς την υπομονή και το ενδιαφέρον του οποίου δεν θα είχε ολοκληρωθεί η παρούσα διατριβή. Οι ευχαριστίες μου απευθύνονται και στον προϊστάμενο της Διεύθυνσης Συντήρησης Αρχαιοτήτων του ΥΠΠΟ κ. **Νικόλαο Μίνω**. Ιδιαίτερα ευχαριστώ και τα άλλα δύο μέλη της επιστημονικής επιτροπής την καθ. **Αντωνία Μοροπούλου** και την ομ. Καθ. **Β. Κασελούρη -Ρηγοπούλου** για τις συμβουλές τους, καθώς και στον λέκτορα δρ. **Σ. Μπακόλα** και το μέλος ΔΕΠ δρ. **Κ. Δελέγκου** για το υλικό υποστήριξης και τις χρήσιμες συμβουλές τους.

Για το διάστημα 1997-1999, θα ήθελα να αναφέρω τους υπεύθυνους της Δ' Εφορείας Προϊστορικών και Κλασικών Αρχαιοτήτων, προϊσταμένη κ **Ε. Σπαθάρη** και αρχαιολόγο κ **Ζ. Ασλαματζίδου** για τις διευκολύνσεις που παρείχαν. Για τους ίδιους λόγους καθώς και για την παραχώρηση χώρου στην αποθήκη του μουσείου για την προστασία των υαλοθετημάτων θα πρέπει να αναφερθούν η αρχαιολόγος καθ. **E.R. Gebhard** και ο αρχιτέκτονας dr. **F. Hemans** της Αμερικανικής Σχολής Κλασικών Σπουδών.

Επί τόπου στο Μουσείο Ισθμίας η γραμματέας της Αμερικανικής Σχολής Κλασικών Σπουδών **J. Perras** και οι φύλακες του μουσείου † **Γ. Βενετσάνος**, **Ε. Λούκου** και **Κ. Μαρινάκη** διευκόλυναν τη διεξαγωγή της επιτόπιας εξέτασης με αίσθηση καθήκοντος.

Στην πρώτη επίσκεψη για την καταγραφή και εξέταση των υαλοθετημάτων 1997- 1998 βοήθησαν οι συνάδελφοι συντηρήτριες αρχαιοτήτων **Σ. Μπουζάκη** της Αμερικανικής Σχολής Κλασικών Σπουδών και η **Α. Λάσκα** της Δ' Ε.Π.Κ.Α.

Το πειραματικό μέρος της μελέτης έγινε στα εργαστήρια του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος», του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας, του Πανεπιστημίου Κρήτης, του Αριστοτέλειου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης, της Αμερικανικής Σχολής Κλασικών Σπουδών και της Α.Ε. Τοιμέντων Τιτάν.

Ευχαριστώ θερμά τους ακόλουθους ερευνητές:

- ΕΚΕΦΕ «ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ»,

Ινστιτούτο Επιστήμης Υλικών

*Εργαστήριο Sol Gel:* δρ. **Χ. Τράπαλη** για τις αναλύσεις ICP, δρ. **Γ. Μήτρικα** για την ανάλυση EPR, δρ. **Α. Κοντογιωργάκο** για τον χειρισμό του SEM/EDAX και την επεξεργασία των αποτελεσμάτων στον Η/Υ, δρ. **Β. Βεργανελάκη**, δρ. **Β. Ψυχάρη**, υπεύθυνο του οργάνου Περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ για την χρήση του οργάνου και την εκπαίδευσή μου στη χρήση του προγράμματος ερμηνείας των αποτελεσμάτων στον Η/Υ, δρ. **Μπούκο**, για χρήση SEM, .

*Εργαστήριο Αρχαιομετρίας:* δρ. **Β. Κυλικογλου** για την προετοιμασία των δειγμάτων για SEM, δρ. **Γ. Μπασιάκο** για τη χρήση του πετρογραφικού μικροσκοπίου, την **δρ Λιάνα Φιλιππάκη** για αναλύσεις με Φθορισμό ακτίνων Χ (XRF).

Ινστιτούτο Πυρηνικής Φυσικής

*Εργαστήριο Ανάλυσης Υλικών:* δρ. **Σ. Κοσιονίδη** για τις αναλύσεις RBS και NRA, και **Α. Καρύδα** για τις αναλύσεις με Φθορισμό ακτίνων Χ.

- ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ

Τον δρ. **Β. Μποντόζογλου**, αναπληρωτή καθηγητή του Τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών Βιομηχανίας της Σχολής Τεχνολογικών Επιστημών για τη χρήση DSC.

- ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

Τον καθ. **Κ. Φωτάκη**, προϊστάμενο του Ινστιτούτου Ηλεκτρονικής Δομής και Λέιζερ, του Ιδρύματος Έρευνας και Τεχνολογίας, καθώς και τους ερευνητές **Β. Ζαφειρόπουλο**, **Θ. Στρατουδάκη**, **Α. Μελεσανάκη** για την εφαρμογή Laser/Libs, τον δρ. **Μπάλλα** για την εφαρμογή της πολυφασματικής απεικόνισης.

- ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ

Τον καθ. **Θ. Καρακώστα** για τη μελέτη δείγματος ροδόχρωμου γυαλιού με TEM.

- ΑΜΕΡΙΚΑΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ ΚΛΑΣΣΙΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ

*Εργαστήριο Wiener*, για χρήση του μικροστερεοσκοπίου με δυνατότητα φωτογραφικής τεκμηρίωσης καθώς και την υπεύθυνη του αρχείου κα **N. Vogekoff**.

- Α.Ε. ΤΣΙΜΕΝΤΩΝ TITAN

Τον Διευθυντή του Τμήματος Έρευνας και Ανάπτυξης δρ. **M. Χανιωτάκη** και τους δρς. **Δ. Παπαδημητρίου** και **A. Παπαδημητρίου** για τον χειρισμό του ESEM και του DSC/DTA/TGA.

Ευχαριστώ τον οδοντίατρο κ. **Κ. Μανταλενάκη** για την ακτινογράφιση των γυαλιών και τον κ. **Σακαλή**, συνεργάτη της Αγγλικής Αρχαιολογικής Σχολής για την παρασκευή λεπτής τομής.

Πολύτιμη ήταν, καθ' όλη τη διάρκεια του πειραματικού μέρους και της επεξεργασίας και παρουσίασης των αποτελεσμάτων στον Η/Υ, η συμβολή του συντηρητή **I. Καρατάσιου**.

Από το 2003, με το νέο Οργανισμό του ΥΠ.ΠΟ, το μουσείο Ισθμίας υπάγεται στην αρμοδιότητα της ΛΖ' Εφορείας Προϊστορικών και Κλασικών Αρχαιοτήτων (ΕΠΚΑ) με έδρα την Κόρινθο. Κλείνοντας θα ήθελα να αναφέρω τον Διευθυντή της νεοσύστατης ΛΖ' ΕΠΚΑ, δρ. **Αλέξανδρο Μάντη**, με τη δραστηριοποίηση του οποίου εξασφαλίστηκε η υλοποίηση της προληπτικής συντήρησης των υαλοθετημάτων, με χρηματοδότηση από το Γ' ΚΠΣ μέσω του ΠΕΠ Πελοποννήσου. Το έργο εντάχθηκε στο ευρύτερο έργο αναβάθμισης του μουσείου Ισθμίας της ΛΖ' ΕΠΚΑ, ως υποέργο της Διεύθυνσης Συντήρησης Αρχαίων και Νεωτέρων Μνημείων με τον τίτλο: «*Προληπτική Συντήρηση Υαλοθετημάτων Κεγχρεών και Ανάπτυξη Συνθηκών Εργασίας*».

Στο έργο υλοποίησης της προληπτικής συντήρησης (2005 - 2006) συμμετείχαν καθοριστικά οι συντηρήτριες **Πολυτίμη Λουκοπούλου** και **Δήμητρα Τηλιγάδα**, τις οποίες και ευχαριστώ ιδιαίτερα. Τέλος τις ευχαριστίες μου απευθύνω στην δρ. **A. Καραμπέρη** και τον δρ. **Δ. Μπακιριτζή** για την επιμέλεια της έκδοσης.



## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Αντικείμενο της παρούσας διατριβής ήταν η μελέτη της διάβρωσης και της φθοράς αρχαίων έγχρωμων επίπεδων αρχιτεκτονικών γυαλιών σε ενάλιο περιβάλλον. Χρησιμοποιήθηκε το γυάλινο σύνολο των Κεγχρεών και συγκεκριμένα οι γυάλινοι πίνακες κατασκευασμένοι με την τεχνική *opus sectile*, οι οποίοι είχαν εκτεθεί σε δύο διαδοχικές περιβαλλοντικές συνθήκες, κατ' αρχήν στις ενάλιες συνθήκες ταφής και στη συνέχεια σε συνθήκες μη κλιματιζόμενου μουσείου.

**Τα υαλοθετήματα των Κεγχρεών**, ένα σπάνιο αρχαιολογικό εύρημα από 100 γυάλινους μωσαϊκούς πίνακες του 4<sup>ου</sup> αι. μ.Χ., αποτελούσαν τα διάχωρα του αρχιτεκτονικού διακόσμου ενός κτιρίου. Οι πίνακες, βρέθηκαν στις Κεγχρεές, το ανατολικό λιμάνι της αρχαίας Κορίνθου την περίοδο 1965-1968 μέσα στη συσκευασία τους σε ενάλιο περιβάλλον. Ανακτήθηκαν 87 πίνακες σχεδόν ακέραιοι ή σε τμήματα. Τα υαλοθετήματα δέχθηκαν άμεσα επεμβάσεις συντήρησης και αποκατάστασης, πολλές από τις οποίες άμεσα ή αργότερα αποδείχθηκαν άστοχες. Ορισμένα τμήματα μεταφέρθηκαν στην Αμερική προκειμένου να συντηρηθούν πληρέστερα. Από το 1972 φυλάσσονται, στο αρχαιολογικό μουσείο Ισθμίας. Η συνεχιζόμενη φθορά τους μέσα στο μουσείο έγινε αντιληπτή ήδη από το 1981.

**Σκοπός** της παρούσας μελέτης ήταν να εκτιμηθεί η υφιστάμενη κατάσταση των πινάκων / γυαλιών, να διερευνηθούν τα αίτια και οι μηχανισμοί της αρχικής και συνεχιζόμενης φθοράς τους και να σχεδιαστούν μέτρα προστασίας και συντήρησης.

Ο σκοπός επιτεύχθηκε ύστερα από μεθοδολογία που περιλάμβανε σε πρώτη φάση την βιβλιογραφική έρευνα, την αρχαιολογική έρευνα και προφορική συνέντευξη. Σε δεύτερη φάση έγινε επισκόπηση των υαλοθετημάτων- επί τόπου μακροσκοπική εξέταση, απογραφή και σύγκριση με τα καταγεγραμμένα (δημοσιευμένα), στατιστική προσέγγιση, φωτογράφιση και ανάπτυξη συστήματος τεκμηρίωσης/ χαρτογράφησης καθώς και καταγραφή κλιματικών παραμέτρων μέσα στο μουσείο. Σε τρίτη φάση έγινε δειγματοληψία των επί μέρους γυαλιών και εφαρμογή τεχνικών φυσικοχημικής ανάλυσης που περιλάμβανε: Οπτική μικροσκοπία (ΟΜ), Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης / Μικροανάλυση ακτίνων Χ (SEM/ EDAX), Περιβαλλοντική ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης / Μικροανάλυση ακτίνων Χ (ESEM/ EDAX), παρατήρηση λεπτών τομών στο πετρογραφικό μικροσκόπιο, Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM), Φασματομετρία Ατομικής Εκπομπής Επαγωγικώς Συζευγμένου Πλάσματος (ICP), Περιθλασιμετρία ακτίνων Χ (XRD), Φασματοσκοπία υπερύθρου (FTIR), Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC), Διαφορική θερμική ανάλυση/ θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA), Οπισθοσκέδαση Rutherford backscattering (RBS), Ανάλυση πυρηνικής αντίδρασης (NRA), Φασματοσκοπία ηλεκτρονικού παραμαγνητικού συντονισμού (EPR), Πολυφασματική απεικόνιση, Φθορισμό ακτίνων Χ (XRF),

Απεικόνιση με ακτίνες Χ (X-Ray imaging) και Φασματοσκοπία επαγόμενης από λέιζερ κατάλυσης (LIBS).

Στο πρώτο θεωρητικό μέρος παρουσιάζονται τα βιβλιογραφικά δεδομένα που αφορούν στο γυαλί γενικά, αλλά και ειδικότερα στο αρχαίο γυαλί (κεφ.1), στη διάβρωση, αλλοίωση και φθορά του (κεφ.2), στη συντήρηση, αποκατάσταση, προστασία και δεοντολογία που διέπουν την εφαρμογή των παραπάνω (κεφ.3). Στο κεφάλαιο 4 παρουσιάζονται τα υαλοθετήματα τα ίδια, από πλευράς αρχαιολογικής, ιστορίας της τέχνης, τεχνολογίας παραγωγής και τεχνικής κατασκευής καθώς και στο ιστορικό της ανεύρεσής τους, ενώ στο 5<sup>ο</sup> κεφάλαιο γίνεται η τοποθέτηση του προβλήματος.

Στο δεύτερο, πειραματικό, μέρος της μελέτης παρουσιάζεται ο πειραματικός σχεδιασμός και παρατίθενται τα αποτελέσματα της μελέτης μαζί με τη συζήτηση. Στο κεφ. 6 αναλύονται οι στόχοι και περιγράφεται η δειγματοληψία. Στο κεφ. 7 παρουσιάζεται η υφιστάμενη κατάσταση των πινάκων, στο κεφ. 8 η επίδραση των διαδοχικών περιβαλλόντων πρώτα κατά την ταφή τους μέσα στη θάλασσα και στη συνέχεια μέσα στο μουσείο, στο 9<sup>ο</sup> κεφ. εξετάζονται οι προηγούμενες επεμβάσεις συντήρησης που παίζουν και αυτές καθοριστικό ρόλο στην σημερινή κατάσταση των πινάκων. Στη συνέχεια στα κεφάλαια 10 και 11 παρατίθενται τα αποτελέσματα της εργαστηριακής φυσικοχημικής εξέτασης των γυαλιών και της φθοράς τους. Στο 12<sup>ο</sup> κεφ. παρατίθεται η ανάπτυξη μιας μη καταστροφικής διαγνωστικής τεκμηρίωσης των πινάκων, ενώ στο κεφ 13 παρουσιάζονται κάποιες πιλοτικές δοκιμές συντήρησης. Στο τελευταίο κεφάλαιο το 14<sup>ο</sup>, που αποτελεί και το τρίτο μέρος της μελέτης παρουσιάζονται τα τελικά συμπεράσματα καθώς και η ολοκληρωμένη μεθοδολογία της μη καταστροφικής εξέτασης, συντήρησης και προστασίας που προτείνονται. Ως επίλογος δίνονται κατευθύνσεις για περαιτέρω έρευνα (προοπτικές). Ακολουθούν η βιβλιογραφία και κατάλογος επιστημονικών δημοσιεύσεων και δημοσιοποιήσεων στον τύπο, που έγιναν στο πλαίσιο της παρούσας διδακτορικής διατριβής. Τέλος σε παράρτημα παρατίθενται τα αποτελέσματα των αναλύσεων του BRILL (Ibrahim et all. 1976), διαγράμματα XRD, θερμογיאγράμματα πόρωσης μέχρι τους 1000°C και ένας κατάλογος των τεχνικών εξέτασης και ανάλυσης που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη μαζί με τις παραμέτρους λειτουργίας των οργάνων.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της μελέτης αποτιμήθηκε η σημερινή κατάσταση διατήρησης των πινάκων και αντλήθηκαν στατιστικά συμπεράσματα. Οι πίνακες απαρτίζονται από διαφορετικά είδη γυαλιών τα οποία με τις διαφορετικές τους ιδιότητες έχουν υποστεί διαφορετικό βαθμό διάβρωσης. Γενικά τα έγχρωμα αδιαφανή γυαλιά που περιέχουν κρυσταλλικά εγκλείσματα διαθέτουν μεγαλύτερη χημική ανθεκτικότητα από τα διαφανή και αποτελούν συστήματα μεγάλης τεχνολογικής αιχμής. Κορυφαία χημική ανθεκτικότητα βρέθηκε στο ροδόχρωμο γυαλί που μας επιτρέπει να συμπεράνουμε ότι οι αρχαίοι γνώριζαν εμπειρικά τη νανοτεχνολογία και είχαν ανακαλύψει τα *κεραμικά γυαλιά* (ceramic glass) πολύ πριν οι τεχνολογίες



αυτές γίνουν αντικείμενο εντατικής έρευνας σε ευρωπαϊκά χρηματοδοτούμενα προγράμματα.

Στην αρχική τους κατάσταση, τα γυαλιά των Κεγχρεών, αποτελούνταν από μία γυάλινη μήτρα, μέσα στην οποία βρίσκονταν διασπαρμένα μικρό και νανοσωματιδιακά εγκλείσματα (κρυσταλλικές ενώσεις, μέταλλα, πιγμέντα) που προσέδιδαν χρώμα, αδιαφάνεια, μηχανική και χημική ανθεκτικότητα. Ύστερα από χίλια εξακόσια χρόνια παραμονής σε υγρό ενάλιο περιβάλλον, το γυαλί μετατράπηκε σε μία χημικά συγγενή, αλλά φυσικά εντελώς διαφορετική πορώδη ύλη, η οποία συνίσταται σε ένα συνεχές στερεό σκελετό που εμπεριέχει μία υγρή φάση και η οποία ονομάζεται πηκτή ή πήκτωμα ή ζελ πυριτίου. Η διαδικασία της μετατροπής είναι σταδιακή και μπορεί να παρομοιαστεί με την αντίθετη διαδρομή από αυτή που ακολουθείται στη σύγχρονη τεχνολογία παρασκευής υάλου με τη μέθοδο *λύματος πηκτής*. Τα εγκλείσματα, στο εσωτερικό της γυάλινης μήτρας διαβρώθηκαν και αυτά με αποτέλεσμα να χάσουν το αρχικό τους χρώμα.

Η έλλειψη επιστημονικής γνώσης στη συντήρηση και ειδικά σε ότι αφορούσε στη φύση των διαβρωμένων γυαλιών, αποτέλεσε την κύρια αιτία αστοχίας των επεμβάσεων συντήρησης της εποχής, που με τη σειρά τους οδήγησαν στη σημερινή τραγική κατάσταση των γυαλιών.

Η αστάθεια και η ενεργή φθορά που εκδηλώνεται μακροσκοπικά με την κονιοποίηση των πηκτωμάτων, οφείλεται αφ' ενός μεν στη μερική ή μη απομάκρυνση του χλωριούχου νατρίου που προέρχεται από το ενάλιο περιβάλλον ταφής, αφ' ετέρου στο μη ελεγχόμενο κλίμα του μουσείου Ισθμίας, όπου η σχετική υγρασία του περιβάλλοντος διέρχεται επανειλημμένα από το 75%, τιμή κάτω από την οποία κρυσταλλώνεται το χλωριούχο νάτριο και προκαλεί μηχανική ρήξη των πηκτωμάτων.

Πρόσθετη αστάθεια οφείλεται στις ιδιότητες των πηκτωμάτων πυριτίου να υφίστανται μηχανικές και φυσικοχημικές μεταβολές ( διόγκωση - ρίκνωση, ερπυσμό) που υπαγορεύονται από το κλιματικό περιβάλλον και τις ασκούμενες μηχανικές πιέσεις. Τέλος οι υγείες πυρήνες των γυαλιών εξακολουθούν να διαβρώνονται στο περιβάλλον του μουσείου.

Συμπεράσματα της παρούσας μελέτης ήταν η ανάπτυξη: ι) Πρωτοκόλλου διαγνωστικής εξέτασης με μη καταστροφικές αναλυτικές και απεικονιστικές τεχνικές ιι) Απαιτήσεων προληπτικής συντήρησης και ιιι) πρωτόκολλου ενεργητικής συντήρησης, το οποίο θα πρέπει να εφαρμοστεί πιλοτικά πρώτα σε αντιπροσωπευτικά δείγματα των διαφορετικών κατηγοριών διατήρησης. Άμεσα εφαρμόσιμο συμπέρασμα της παρούσας μελέτης ήταν η υλοποίηση ενός συστήματος προληπτικής συντήρησης που περιλάμβανε την στέγαση των αποθηκευμένων υαλοθετημάτων σε ειδικό θάλαμο ελεγχόμενων κλιματικών συνθηκών και την αντικατάσταση των παλαιών υλικών υποστήριξης με νέα αδρανή προηγμένα υλικά. Το έργο της προληπτικής συντήρησης υλοποιήθηκε από την ΛΖ' Εφορεία Προϊστορικών κα Κλασικών Αρχαιοτήτων με επίβλεψη

της Διεύθυνσης Συντήρησης Αρχαίων και Νεωτέρων Μνημείων του ΥΠΠΟΑ  
και χρηματοδοτήθηκε από το Γ' Κοινοτικό Πλαίσιο Στήριξης.

## SUMMARY

The subject of the present dissertation was the study of corrosion and deterioration of ancient colored flat architectural glass in a marine environment. More specifically the glass studied was the Kenchreai glass opus sectile panels which had been exposed in two successive environments first the burial which was marine then an uncontrolled museum environment

The glass opus sectile panels, a unique archaeological find consisting of 100 mosaic panels dating to the 4<sup>th</sup> c. AD were destined to decorate the walls of a local building. The panels were found by the American School of Classical Studies in Kenchreai the Eastern port of Corinth between 1965 and 1968 in their wooden packing crates. Eighty seven (87) panels were recovered and immediately received first aid treatment and were transported to Nauplion Museum for further conservation. Many of the initial interventions failed as it was later proved. Some fragments were transported to the States for further treatment. Since 1972 the panels are housed in Isthmia Archaeological Museum.

Aim of the present study was the assessment of the state of preservation of the panels, the investigation of the causes and mechanisms of deterioration and the development of a non destructive examination protocol, preventive measures and remedial conservation treatment.

The aim was accomplished using a methodology which first included a literature survey, an archival research and an oral interview. In a second stage a survey of the panels at Isthmia Museum was conducted and the panels were macroscopically examined and compared to the initially inventoried so as a statistical approach could be possible. In addition a documentation system was developed including photograph and mapping. Furthermore the climatic conditions of the museum environment were recorded. At a third stage sampling was performed on the different glasses and their corroded state. The samples were analysed with the following techniques: Fiber optic microscopy, SEM/EDS, Thin section petrographic microscope, TEM/EDS, ICP, XRD, FTIR, DSC, TGA, RBS, NRA, EPR, Multispectral imaging, XRF, X-ray imaging, LIBS.

### Diagnosis

In the first theoretical part bibliographic data relating to glass and specifically ancient glass is exposed (Chapter 1). Then data on corrosion, deterioration (Chapter 2) conservation and protection along with ethical considerations prevailing are exposed (Chapter 3). In Chapter 4 the opus sectile panels are presented from the point of view of archaeology, history of art, production technology and manufacturing technique while in chapter 5 the problem is described.

In the second experimental part the experimental design is exposed and the results are presented and discussed. In chapter 6 the aims are analyzed and sampling is described. In chapter 7 the present state of preservation of the panels is presented, in chapter 8 the environmental impact first in the underwater environment and consequently in the uncontrolled museum. In chapter 9 the previous conservation treatments are examined which contributed to the present state of the panels. In chapters 10 and 11 the results of the physicochemical analytical and non destructive techniques on samples of pristine glass and corroded glass are presented. In chapter 12 a non destructive analytical and imaging diagnostic protocol is presented, while in chapter 13 some small scale experimental conservation interventions are described. In the last chapter no 14, which constitutes the third part of the study, the final conclusions are presented together with an integrated methodology of non destructive examination, conservation and protection proposed. Last but not least further study and future prospects are given. An informed bibliography follows and a list of publications and communications that took place in the framework of the present study. Finally a three part appendix follows including the analytical results of Brill 1976, the XRD graphs, the thermodiagrams up to 1000°C and a list of nondestructive techniques that were used in the present study and their functional parameters.

According to the outcome of the present study the panels are constituted of different glasses having different properties which had a variable degree of corrosion. In general the opaque colored glass which contain crystalline inclusions exhibit a greater chemical durability from the transparent glasses and are considered as systems of great technological edge. The highest chemical durability was exhibited by the flesh colored glass which was characterized as a ceramic glass and a product of nanotechnology.

In their initial state the Kenchreai glasses consisted in a glass matrix in the interior of which micro and nano inclusions were dispersed which gave color and opacity to them. After a thousand and six hundred years of submersion in a marine environment glass was converted to a chemically related but physically completely different material possessing porosity and called a silica gel. The process of conversion is gradual and can be related to the reverse technology of glass production based on sol gel. The inclusions in the interior of the glass matrix reacted with the elements of the environment and lost their original color altering the appearance of the glass.

Lack of scientific knowledge in material science as far as corroded glass is concerned was the main cause of previous conservation failure which led to the present tragic state of the panels.

Instability and active deterioration is revealed through the pulverization of the silica gel layers and the disintegration of the glass core. This is partly due to the insufficient desalination of the panels and the uncontrolled museum

environment where the RH repeatedly passed over 75% threshold for the crystallization of sodium chloride.

Out come of the present study was the development of i) a protocol of documenting examination using non destructive analytical and imaging techniques, ii) a scheme for the preventive conservation of the panels (intervention on the environment and surroundings of the panels) and iii) requirements for a remedial conservation treatment protocol which must be first applied on a small experimental scale.

Preventive conservation (n° 2 outcome) has already been implemented in the year 2005-2006 by rehousing the opus sectile panels in a climatically controlled walk in chamber in tailor made cabinet drawers replacing the old packing materials with inert modern ones. The project was financed by a European program and executed by the Directorate of Ancient and Modern Monuments for the 37 Ephorate of Classical Antiquities, both of the Hellenic Ministry of Culture.



## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η συντήρηση των μνημείων προϋποθέτει τη γνώση των υλικών με τα οποία είναι κατασκευασμένα τα μνημεία, τη γνώση του περιβάλλοντος στο οποίο εκτέθηκαν και τη γνώση της αλληλεπίδρασης των δύο. Η **συντήρηση** των μνημείων ή αρχαιοτήτων και έργων τέχνης ή της υλικής **πολιτιστικής κληρονομιάς** είναι ένα επιστημονικό πεδίο που δεν έχει ακόμα αναγνωριστεί επαρκώς στην Ελλάδα και μέχρι πρόσφατα παρέμενε έξω από τα Ανώτατα Εκπαιδευτικά Ιδρύματα σε επίπεδο προπτυχιακών σπουδών. Η **επιστήμη της συντήρησης** των αρχαιοτήτων και έργων τέχνης δεν είναι μόνο επιστήμη υλικών. Είναι επιστήμη αρχαίων υλικών που εμπεριέχει στοιχεία ιστορίας της τέχνης, αρχαίας τεχνολογίας, εφαρμοσμένων και καλών τεχνών καθώς και στοιχεία άλλων θετικών επιστημών, όπως αυτών της φυσικής, της χημείας, της βιολογίας, της γεωλογίας πάντα μαζί με την δέουσα δεοντολογία.

Η επιστημονική προσέγγιση της συντήρησης περνάει από το σύνολο στη λεπτομέρεια, από τη μακροσκοπική εικόνα στη μικροσκοπική κλίμακα, από την αισθητική, ιστορική, τεχνολογική αντίληψη του έργου στη μοριακή δομή της ύλης και την αλληλεπίδρασή της με το περιβάλλον.

Σκοπός της είναι να αποκαλύψει και να διαφυλάξει όχι μόνο τα μνημεία αυτά καθαυτά, αλλά και τις πληροφορίες που αυτά μας μεταφέρουν, ακέρατες και αυθεντικές, όπως μας παραδόθηκαν από το χρόνο.

Η συντήρηση συχνά παρομοιάζεται με την ιατρική. Πράγματι όπως και η ιατρική έχει τη δική της μεθοδολογική προσέγγιση και δεν αποκόπτεται από το αρχικό σύνολο που είναι ο άνθρωπος σαν ολότητα, έτσι και η συντήρηση δεν πρέπει να χάνει τον ολιστικό της χαρακτήρα και τον τελικό της στόχο που είναι η διατήρηση του τρίπτυχου ύλη - πληροφορία - έργο τέχνης.

Η φυσικοχημική διερεύνηση των υλικών που απαρτίζουν τα αρχαία μνημεία με σκοπό την αποκάλυψη της τεχνολογίας κατασκευής τους, αλλά και της φθοράς τους με σκοπό τη διατήρησή τους στο χρόνο ονομάζεται σήμερα επιστήμη συντήρησης (conservation science), αποτελεί όμως και αντικείμενο της αρχαιομετρίας και της χημικής μηχανικής και ειδικότερα της λεγόμενης αντίστροφης μηχανικής (reverse engineering).

Τα υαλοθετήματα των Κεγχρεών είναι ένα μεγάλο πολυσύνθετο αρχαιολογικό σύνολο. Πληροφορίες που αφορούν στα είδη των γυαλιών, στην τεχνολογία παραγωγής τους και στις κατασκευαστικές λεπτομέρειες της σύνθεσης κάθε πίνακα εμπλέκονται με τις μεταβολές που έχουν υποστεί τα αρχαία υλικά στο περιβάλλον ταφής τους, αλλά και με τα υλικά συντήρησης που χρησιμοποιήθηκαν στο παρελθόν. Η προσέγγιση στο υλικό και η εξοικείωση με αυτό ήταν μακροχρόνια και απαιτήσε συστηματική εργασία και εφαρμογή τεχνολογίας αιχμής.

Η παρούσα μελέτη αποτελεί μια συστηματική επιστημονική προσέγγιση στη κατανόηση των υλικών, των συστημάτων από τα οποία είναι κατασκευασμένα τα υαλοθετήματα και της αλληλεπίδρασης αυτών με το περιβάλλον.

Αποτελεί ίσως την πρώτη στην Ελλάδα μελέτη συντήρησης ανασκαφικού γυαλιού σε επίπεδο διδακτορικής διατριβής και χρησιμοποιεί τεχνολογία αιχμής μέρος της οποίας αναπτύχθηκε ή εξελίχθηκε μέσα από ευρωπαϊκά προγράμματα συντήρησης.

Η μελέτη εκπονήθηκε υπό την καθοδήγηση του τμήματος Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ, αλλά δεν περιορίστηκε στο επιστημονικό πεδίο του χημικού μηχανικού.

Θέλω να πιστεύω ότι η εκπόνηση της παρούσας διδακτορικής διατριβής θα συμβάλει: α) στην επιστημονικά τεκμηριωμένη διάσωση του συνόλου των Κεγχρεών β) στην ανάπτυξη της γνώσης και την προετοιμασία για την αντιμετώπιση ενός νέου παρόμοιου ευρήματος γ) στην βελτίωση της κατανόησης των υαλοθετημάτων ως έργο τέχνης από το επιστημονικό κοινό και κατ' επέκταση από το ευρύ κοινό και τέλος δ) στην αναγνώριση της επιστήμης της συντήρησης ως αυτόνομου κλάδου της επιστήμης καθώς και της επιστημονικής υπόστασης του συντηρητή, ο οποίος καθοδηγεί, διεξάγει ή συντονίζει εφαρμοσμένη έρευνα, εκπονεί μελέτη συντήρησης και εφαρμόζει ο ίδιος ή επιβλέπει την εφαρμογή της.



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1<sup>ο</sup>

### ΥΑΛΟΣ

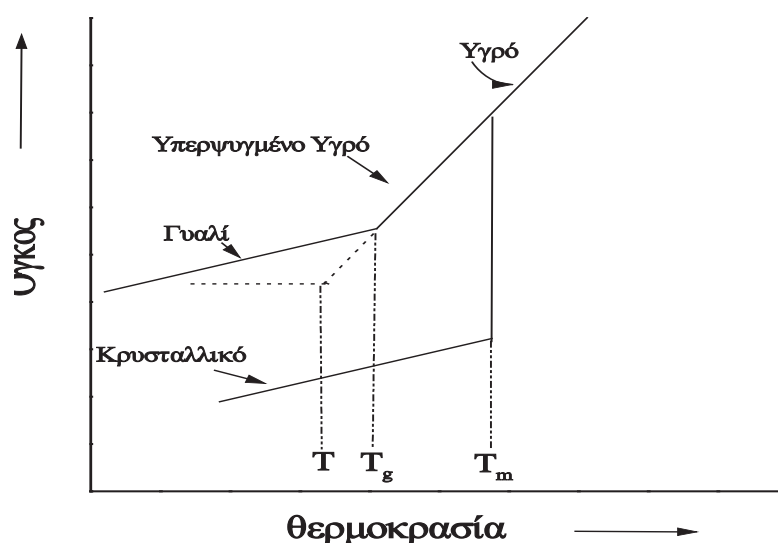
#### 1.1. ΓΕΝΙΚΑ ΠΕΡΙ ΥΑΛΟΥ

##### 1.1.1. Ορισμός της Υάλου

Για τον καθορισμό του όρου "γυαλί", πολλοί μελετητές βασίζονται στον τρόπο κατασκευής του, ενώ άλλοι στη δομή την οποία παρουσιάζει. Οι ορισμοί που συναντώνται στη βιβλιογραφία διατυπώνουν αφενός ότι, " γυαλί είναι ένα προϊόν το οποίο παράγεται από την απότομη ψύξη ενός υγρού χωρίς να κρυσταλλωθεί " και αφετέρου, " γυαλί είναι ένα άμορφο υλικό με μη κρυσταλλική δομή " [PAUL 1990].

Ωστόσο, κανένας από τους δύο ορισμούς δεν είναι πλήρως ικανοποιητικός. Σύμφωνα με τη μέθοδο λύματος-πηκτής (Sol Gel), γυαλιά μπορούν να παρασκευαστούν χωρίς να χρειάζεται να τακούν οι πρώτες ύλες και να λάβει χώρα απότομη ψύξη, όπως επίσης υπάρχουν και άμορφα υλικά (π.χ. πηκτές) που δεν είναι γυαλιά.

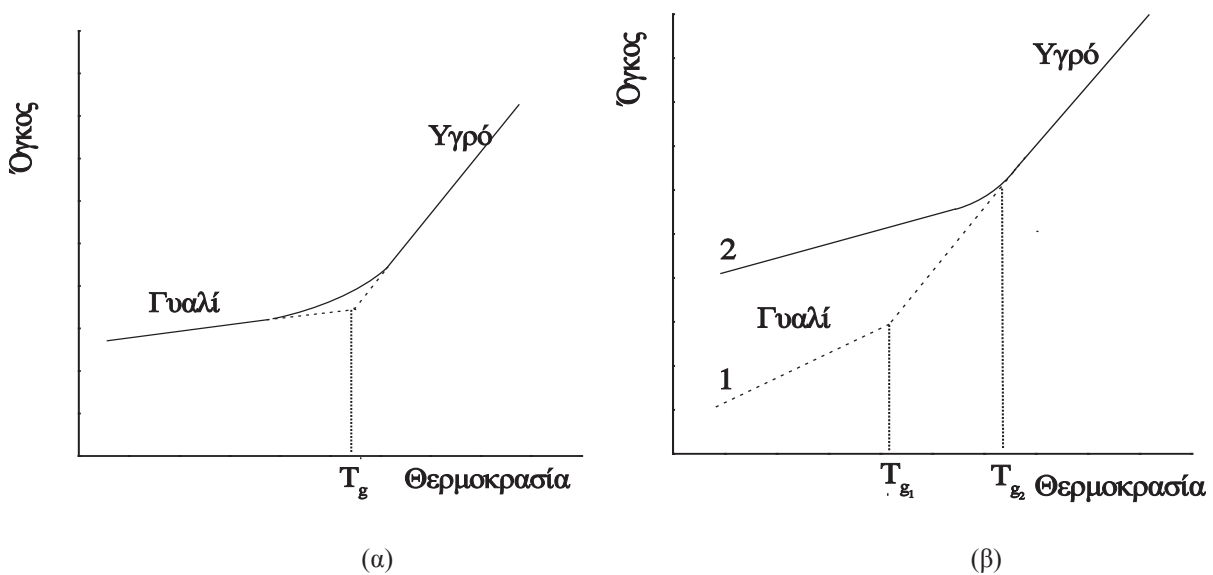
Για τον πληρέστερο προσδιορισμό του όρου, ο ορισμός βασίζεται σε μια χαρακτηριστική ιδιότητα, η οποία σχετίζεται με τη συμπεριφορά του γυαλιού σε ένα διάγραμμα όγκου-θερμοκρασίας (σχήμα 1.1) [ ZARZYCKI 1982].



Σχ. 1. 1. Διάγραμμα όγκου-θερμοκρασίας κατά τη ψύξη και τήξη του γυαλιού.

Σε ένα τέτοιο διάγραμμα παρουσιάζεται η σχέση της κρυσταλλικής, υαλώδους και υγρής κατάστασης ενός υλικού και σύμφωνα με αυτό, κατά την ψύξη ενός τηγμένου υλικού παρατηρείται μια σταθερή μείωση του όγκου του. Στην περίπτωση όπου ο ρυθμός ψύξης είναι αργός φτάνοντας σε μια χαρακτηριστική θερμοκρασία  $T_m$  (που αποτελεί το σημείο τήξης), το υλικό δύναται να κρυσταλλωθεί και τότε απότομα θα μειωθεί ο όγκος του. Σε αντίθετη περίπτωση, όταν δηλαδή η ψύξη του τήγματος γίνει απότομα, αποφεύγεται η κρυστάλλωση του υλικού στη θερμοκρασία  $T_m$  και ο όγκος του υπερψυγμένου υγρού εξακολουθεί να μειώνεται σταθερά. Η θερμοκρασία εκείνη κάτω από την οποία ένα υπερψυγμένο υγρό χαρακτηρίζεται ως γυαλί, καλείται θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης  $T_g$ .

Αποδεικνύεται ότι η θερμοκρασία, στην οποία λαμβάνει χώρα η υαλώδης μετάβαση, εξαρτάται από το ρυθμό ψύξης του υπερψυγμένου υγρού [ZARZYCKI 1982]. Όσο πιο αργός είναι ο ρυθμός ψύξης, τόσο μεγαλύτερη είναι η περιοχή στην οποία παραμένει σαν υπερψυγμένο υγρό, ενώ η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης μειώνεται, όπως παρουσιάζεται στο σχήμα 1. 2.



Σχ. 1.2. (α) Διάγραμμα όγκου-θερμοκρασίας που παρουσιάζει το σημείο υαλώδους μετάβασης. (β) Παρουσίαση της μετατόπισης του σημείου υαλώδους μετάβασης για δύο περιπτώσεις με διαφορετικό ρυθμό ψύξης (ο ρυθμός ψύξης στην περίπτωση (α) είναι μικρότερος από αυτόν της περίπτωσης (β)).

Η θερμοκρασία λοιπόν  $T_g$  εξαρτάται από τη θερμική ιστορία του υλικού και δεν έχει κάποια αυστηρώς καθορισμένη τιμή. Το ποσοστό, στο οποίο μπορεί να κυμανθεί, είναι της τάξεως του 10 με 20%, ανάλογα με το ρυθμό ψύξης. Όποτε, όταν γίνεται λόγος για θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, δεν πρέπει να καθορίζεται μία συγκεκριμένη θερμοκρασία, αλλά μία περιοχή θερμοκρασιών ή να δίνεται ο ρυθμός ψύξης.

Σύμφωνα με τα προαναφερόμενα στοιχεία, μπορεί να διατυπωθεί ένας πληρέστερος ορισμός της έννοιας "γυαλί", σύμφωνα με τον οποίο: "*Γυαλί είναι ένα μη κρυσταλλικό στερεό που παρουσιάζει το φαινόμενο της υαλώδους μετάβασης*". Τα στοιχεία που κατά κανόνα το χαρακτηρίζουν είναι: η σκληρότητα, η ακαμψία, το υψηλό διάστημα τήξεως, το μηδενικό πορώδες, η διαφάνεια, η δυνατότητα χρωματισμού του, η ιδιαίτερη αισθητική του .

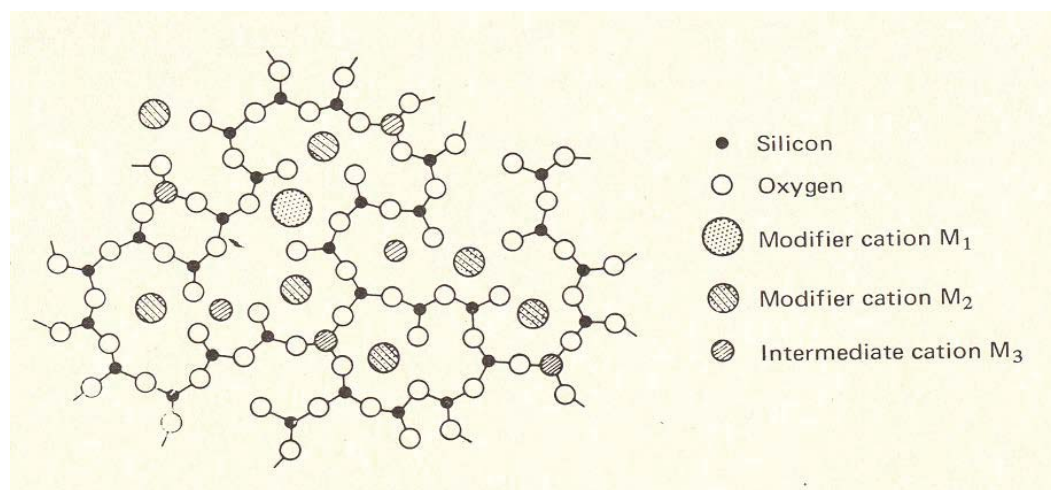
### 1.1.2. Δομή και σύσταση της υάλου

Κύριο συστατικό των γυαλιών είναι τα ανιονικά οξείδια που ονομάζονται **κατασκευαστές του δικτύου** όπως το  $\text{SiO}_2$ , το  $\text{B}_2\text{O}_3$  και το  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Ο πιο διαδεδομένος κατασκευαστής δικτύου είναι το διοξείδιο του πυριτίου, που τήκεται στους  $1720^\circ\text{C}$  και στη θερμοκρασία αυτή σχηματίζεται η πυριτική υάλος. Η δομή της παρουσιάζει τετραεδρική διάταξη των οξυγόνων γύρω από το άτομο του πυριτίου, το οποίο βρίσκεται στο κέντρο του τετράεδρου. Στο μόριο του  $\text{SiO}_2$  ο προσανατολισμός και οι δεσμοί μεταξύ των ατόμων του O και του Si παραμένουν πάντα σταθεροί. Αυτό αποτέλεσε τη βασική υπόθεση του *Zachariasen* για το σχηματισμό ενός πλέγματος τριών διαστάσεων χωρίς περιοδικότητα [ZACHARIASEN 1932]. Το πλέγμα αυτό σχηματίζεται από την ένωση των τετράεδρων, όπου κάθε άτομο οξυγόνου βρίσκεται μεταξύ δυο ατόμων πυριτίου σχηματίζοντας δεσμούς της μορφής:  $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$  [DOREMUS 1973]. Τα προαναφερόμενα τετράεδρα είναι δυνατό να ενωθούν με κανένα, με ένα, δύο, τρία, ή τέσσερα άλλα τετράεδρα μέσω των δεσμών Si-O ανάλογα με τη συγκέντρωση των άλλων οξειδίων (Σχ. 1.3.).

Προκειμένου να μειωθεί το σημείο τήξεως του πυριτίου και να παρασκευαστεί ένα εμπορικά εκμεταλλεύσιμο προϊόν, προστίθενται διάφορα ευτηκτικά οξείδια αλκαλιμετάλλων  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ , τα οποία δρουν ως **τροποποιητές**.

Για να αποφευχθεί μια ενδεχόμενη υδρόλυση του γυαλιού προστίθενται στο μίγμα αλκαλικές γαίες, τα οξείδια του Ca, Mg και Ba, τα οποία δρουν ως **σταθεροποιητές** του δικτύου.

Υπάρχουν και τα **ενδιάμεσα** οξείδια, τα οποία πλησιάζουν τις ιδιότητες των κατασκευαστών του γυαλιού, ενώ λειτουργούν ως τροποποιητές ή σταθεροποιητές δικτύου υπό ορισμένες συνθήκες. Ενδιάμεσα οξείδια είναι το  $\text{PbO}$ , το  $\text{Al}_2\text{O}_3$  και άλλα [SCHLENKER 1974].



Σχ. 1.3. Λειτουργία τροποποιητών και ενδιάμεσων σε πυριτικό γυαλί [Schlenker 1974].

### 1.1.3. Παραγωγική διαδικασία

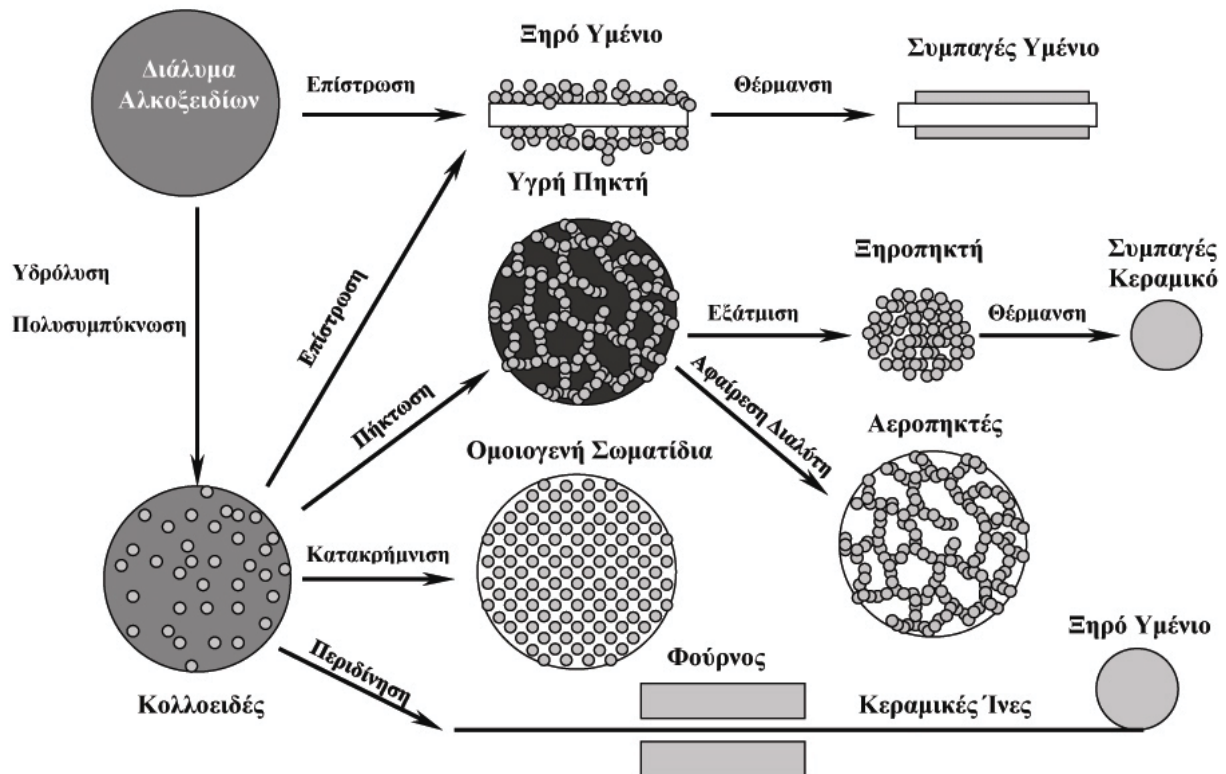
#### 1.1.3.1. Με τήξη πρώτων υλών

Καθ' όλη τη διάρκεια σχηματισμού ενός γυάλινου πλέγματος η κατανομή της θερμοκρασίας στους χώρους, όπου πραγματοποιείται η σύνθεση του δεν είναι σε όλα τα σημεία ίδια. Η ύπαρξη αυτής της βαθμίδας έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία ανομοιομορφων εσωτερικών τάσεων σε όλο το εύρος του υλικού. Αντίστοιχα, ο τρόπος ψύξης λόγω της αναπόφευκτης θερμοκρασιακής ανομοιομορφίας, συμβάλλει και αυτός στη δημιουργία επιπρόσθετων εσωτερικών τάσεων. Η ύπαρξή τους είναι ανεπιθύμητη, όχι μόνο για την αρνητική επίδραση στις μηχανικές ιδιότητες του γυαλιού, αλλά και για τις οπτικές συνέπειες που προκαλεί (φαινόμενα διπλοδιαθλαστικότητας). Ένας τρόπος απελευθέρωσής τους είναι μέσω της **ανόπτησης** [ZARZYCKI 1982].

#### 1.1.3.2. Παραγωγή υάλου με τη μέθοδο Λύματος Πηκτής (Sol Gel)

Η διεργασία Λύματος Πηκτής είναι μία διεργασία πολλαπλών εφαρμογών για σύνθεση κρυσταλλικών και άμορφων υλικών. Περιλαμβάνει τη μετατροπή ενός συστήματος από υγρό λύμα κολλοειδές (Sol) σε ένα στερεό γνωστό ως πηκτή ή γέλη (Gel).

Τα αλκοξείδια είναι οι πιο διαδεδομένες πρώτες ύλες (πρόδρομες ενώσεις) στην μέθοδο Sol-Gel. Μια συνοπτική παρουσίαση της διεργασίας Sol - Gel δίδεται στο σχήμα 1.4. Οι πρόδρομες ενώσεις είναι αντικείμενο σειράς αντιδράσεων υδρόλυσης και πολυμερισμού, ανάπτυξης κολλοειδούς διαλύματος που οδηγεί στη δημιουργία πηκτής, δημιουργίας ινών, ή κατακρήμνισης λεπτοκόκκου σκόνης, ανάλογα με τις συνθήκες παρασκευής και την μορφοποίηση που εφαρμόζεται. Παραπέρα θερμική επεξεργασία της πηκτής επιτρέπει την σύνθεση άμορφων και κεραμικών υλικών διαφόρων μορφών.



Σχ. 1. 4. Σχηματική αναπαράσταση διεργασίας λώματος πηκτής (Εργαστήριο Sol Gel ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος)

#### 1.1.4. Είδη σύγχρονων γυαλιών

Υπάρχουν πολλά είδη γυαλιών ανάλογα με τη χημική σύσταση και τη θερμική επεξεργασία, που καθορίζουν και τις τελικές ιδιότητες. Η βιομηχανία του γυαλιού είναι μια από τις πιο καινοτόμες παγκοσμίως και η σύγχρονη τεχνολογία του γυαλιού βρίσκει όλο και περισσότερες εφαρμογές. Υπάρχουν γυαλιά μολύβδου, βοριοπυριτικά γυαλιά καθώς και ειδικά γυαλιά όπως πυριτικά, υαλοκεραμικά, έγχρωμα, solder, laser, οπτικά, κ.ά. Παρόλα αυτά τα κοινά γυαλιά του εμπορίου, υαλοπίνακες και φιάλες, είναι γυαλιά σόδας-ασβέστου και αποτελούν την αδιάλειπτη συνέχεια της μακραίωνης παράδοσης.

##### 1.1.4.1. Υαλοκεραμικά γυαλιά (glass-ceramics)

Τα υαλοκεραμικά γυαλιά είναι γυαλιά μεγάλης επιστημονικής και εμπορικής σπουδαιότητας και ανακαλύφθηκαν τυχαία το 1953 στη βιομηχανία Corning από τον S. D. Stookey. Περιέχουν πάντοτε ορισμένη ποσότητα υαλώδους φάσης, η οποία βρίσκεται ανάμεσα σε κρυσταλλικούς κόκκους του υλικού. Η προσθήκη αντιδραστηρίων όπως ευγενή μέταλλα, οξείδια κ.α. ευνοούν την πυρηνοποίηση (nucleating agents). Συνήθως περιέχουν 30-70% κρυσταλλικό υλικό, αλλά ο βαθμός κρυσταλλικότητας μπορεί να ποικίλει από 0,5 έως 99,5%. Η ελεγχόμενη διεργασία κεραμοποίησης οδηγεί σε φάσμα υλικών με

προοδευτική διαβάθμιση ιδιοτήτων. Τα υαλοκεραμικά διαθέτουν άριστη αισθητική, χαμηλό συντελεστή θερμικής διαστολής, υψηλή μηχανική αντοχή και χημική ανθεκτικότητα. Διάφορα είδη χρησιμοποιούνται σήμερα σε κεραμικές εστίες, μαγειρικά σκεύη, τεχνητά δόντια, οθόνες υπολογιστών και κινητών τηλεφώνων κ.ά. [<http://users.uoi.gr/sagat/y-notes-6-Glass-Ceramics-Zanotto.pdf>]

#### 1.1.4.2. Γυαλιά μικτών αλκαλίων

Τα γυαλιά μικτών αλκαλίων είναι γυαλιά που περιέχουν δύο ή και παραπάνω αλκάλια αποκτώντας ειδικές ιδιότητες όπως αύξηση της ηλεκτρικής αντίστασης και συντελεστή διαστολής και μείωση του ιξώδους. Η διακύμανση της τιμής κάποιων ιδιοτήτων με το ποσοστό υποκατάστασης είναι μη γραμμική. Τα γυαλιά μικτών αλκαλίων διαθέτουν μειωμένη ευελιξία στη δομή και συνεπώς μεγαλύτερη χημική ανθεκτικότητα. Υπάρχουν πολλές θεωρίες για την επιστημονική εξήγηση του φαινομένου.

## 1. 2. ΑΡΧΑΙΟ ΓΥΑΛΙ

*Υαλος και Χυτή Λίθος* σε κλασσικές και μεταγενέστερες γραπτές πηγές. Από το ρήμα **ύω**: “σταγών βροχής, ή διαφανής ως ύδωρ” [LIDDELL, SCOTT].

### 1.2.1. Ιστορικά στοιχεία

Το γυαλί ανακαλύφθηκε τυχαία περίπου την 3<sup>η</sup> χιλιετία π.Χ. στη Μεσοποταμία και χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά σε μορφή υαλώματος πάνω σε πυριτικό ορυκτό υπόστρωμα. Η χρήση του ως *εφυάλωση* γενικεύτηκε πάνω σε μικρά αντικείμενα και ψήφους (χάντρες) από φαγεντιανή στην Αίγυπτο και τη Μεσοποταμία. Η *φαγεντιανή* και η *φρίτα* είναι ύλες συγγενείς με το γυαλί και θεωρούνται υαλώδη υλικά. Πρόκειται για πυριτικές ύλες σε κοκκώδη μορφή, οι οποίες έχουν συντηχθεί, αλλά δεν έχουν υαλοποιηθεί πλήρως.

Τα πρώτα γυάλινα αντικείμενα ήταν έγχρωμα και αδιαφανή, η ύλη τους χαρακτηρίζεται ενίοτε από τους αρχαιολόγους ως υαλόμαζα (glass paste). Τα Μυκηναϊκά γυαλιά έχουν παρόμοια σύσταση με τα Αιγυπτιακά της 18<sup>ης</sup> δυναστείας, ενώ έχει αποδειχθεί και από την ανασκαφική έρευνα, ότι υπήρχαν εμπορικές και διπλωματικές σχέσεις μεταξύ των δύο χωρών. Το γυαλί αναφέρεται ως *Κόανος* στις πινακίδες της Γραμμικής Β γραφής. Υποστηρίζεται ότι τα Μυκηναϊκά εργαστήρια γυαλιού δεν παρήγαγαν γυαλί από πρώτες ύλες, αλλά το μορφοποιούσαν από έτοιμα υαλοπλινθώματα που εισήγαγαν [PULAK 1998].

Τα πρώτα γυάλινα σκεύη ήταν κατασκευασμένα με την τεχνική του πυρήνα και αποδίδονται σε Αιγυπτιακή εφεύρεση. Η συμβολή των Μεσοποταμιακών υαλοουργιών, αλλά και των Φοινίκων στη διάδοση της υαλοουργίας στον

Ελλαδικό χώρο διαφαίνεται από τον 7<sup>ο</sup> αι. π.Χ. Την αρχαϊκή και κλασσική εποχή βρίσκονται σε διάφορες περιοχές της Ελλάδας, σε τάφους, οικισμούς και ιερά μικρά δοχεία κατασκευασμένα με την τεχνική του πυρήνα. Σε αντίθεση με τα έγχρωμα αδιαφανή, τα διαφανή γυάλινα αγγεία θεωρούνταν αντικείμενα πολυτελείας εφάμιλλα των χρυσών. Στην Ελληνιστική Μακεδονία, διαπιστώνεται υψηλό τεχνολογικό επίπεδο στην παραγωγή άχρωμου διαφανούς γυαλιού [ΙΓΝΑΤΙΑΔΟΥ 2002] και έγχρωμου μωσαϊκού γυαλιού. Άλλο υαλουργικό κέντρο στην Ελλάδα υπήρξε η Ρόδος [ΤΡΙΑΝΤΑΦΥΛΛΙΔΗΣ 2000]. Η επανάσταση στην κατασκευή του γυαλιού γίνεται τη Ρωμαϊκή εποχή (1<sup>ο</sup> αι. π.Χ), στα Συροπαλαιστινιακά παράλια, όταν εμφανίζεται η τεχνική της εμφύσησης του γυαλιού που επιτρέπει τη μαζική πλέον παραγωγή γυάλινων σκευών. Το βυζάντιο κληρονόμησε την υαλουργική παράδοση του ρωμαϊκού κόσμου δίνοντας μεγαλύτερη έμφαση στη παραγωγή των έγχρωμων υαλοπινάκων από όπου με κοπή παράγονταν οι ψηφίδες. Το Ισλάμ με τη σειρά του συνέχισε τη παράδοση, αναβίωσε παλαιότερες τεχνικές και τελειοποίησε νέες. Με την πτώση της Κωνσταντινούπολης από τους Φράγκους, το 1204 και τη μετοίκηση υαλουργών, η Βενετία ξεκινάει να αναπτύσσεται ως υαλουργικό κέντρο και φτάνει στο απόγειό της τον 15<sup>ο</sup> αι. Όπως πολύ εύγλωττα διαπιστώνει ο BRILL [CARBONI et al. 2002] η ιστορία του γυαλιού θυμίζει εκκρεμές που ταλαντώνεται ανάμεσα σε ανατολή και δύση.

### 1.2.2. Σύσταση αρχαίου γυαλιού

Τα γυαλιά στην αρχαιότητα είχαν ως βάση (σχηματιστή δικτύου) το διοξείδιο του πυριτίου, το οποίο εισαγόταν με τη μορφή χαλαζιακής άμμου. Ως τροποποιητές δικτύου εισάγονταν στο μίγμα τα αλκάλια  $R_2O$  [ $Na_2O$  (σόδα) με τη μορφή του ορυκτού *νάτρου* ( φυσικό ανθρακικό νάτριο) ή  $K_2O$  (ποτάσα) με τη μορφή στάχτης θαλασσινών ή χερσαίων φυτών. Ο Πλίνιος ο πρεσβύτερος αναφέρεται σε πρώτη ύλη με τον όρο *αμμόνιτρο*.

Το γυαλί θα ήταν υδατοδιαλυτό αν στη σύνθεσή του δεν περιείχε και  $CaO$  το οποίο λειτουργεί σταθεροποιητικά. Οι αρχαίοι δε γνώριζαν το ρόλο του  $RO$  και κατά πάσα πιθανότητα αυτό εισαγόταν στο μίγμα μαζί με την άμμο, με τη μορφή κονιοποιημένων όστρεων ή με κονιοποιημένο ασβεστόλιθο.

Γενικά ξεχωρίζουν δύο τύποι γυαλιών σόδας- ασβέστου- πυριτίου που αντανακλούν δύο διαφορετικές παραδόσεις στη χρήση πρώτων υλών. Ο τύπος νίτρου- ασβεστίου- πυριτίου και ο τύπος φυτικής τέφρας- ασβεστίου - πυριτίου. Στην πρώτη περίπτωση η περιεκτικότητα σε  $K_2O$  είναι μικρή ενώ στη δεύτερη  $K_2O > 2.5\%$  και  $MgO = 2.5$  έως  $6-7\%$  [ BRILL in CARBONI et al. 2002].

Το ορυκτό τρώνα  $Na_3(CO)_3(HCO_3) \cdot 2H_2O$ , από το Wadi El Natrum της Αιγύπτου, αποτελούσε κατά πάσα πιθανότητα πρώτη ύλη για την παραγωγή υάλου. Στους εβαπορίτες της περιοχής περιλαμβάνονταν και τα ορυκτά

τεναρδίτης  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  και αλίτης  $\text{NaCl}$ , τα οποία εισάγονταν στο μίγμα ως ακαθαρσίες [ HEIDE et al. 2000].

Τα γυαλιά της αρχαιότητας διαφέρουν από αυτά του μεσαίωνα στο είδος του αλκαλίου που περιέχουν. Τα vitraux και άλλα γυαλιά του δυτικού μεσαίωνα περιέχουν κάλιο [ $\text{K}_2\text{O}$ , ποτάσα], επειδή ως πηγή αλκαλίου είχαν τις στάχτες δέντρων από τα δάση της ενδοχώρας.

Σε διαφορετικές ιστορικές εποχές εισαγόταν στο μίγμα μόλυβδος ( $\text{PbO}$ ) σε ποσοστό έως και 73% για την παραγωγή μολυβδούχων γυαλιών, όπως τα πράσινα ισλαμικά [CARBONI et al. 2002], τα προϊόντα μικροτεχνίας των Βίκινγκ και άλλα από την Α. Ευρώπη (9-13 αι. μ.Χ.) καθώς και τα κρύσταλλα μολύβδου του 17<sup>ου</sup> αι., προσδίδοντας στο γυαλί χαρακτηριστική εργασιμότητα, λαμπρότητα, διαύγεια και ήχο.

Εκτός από τον σχηματιστή του δικτύου, τους τροποποιητές και τους σταθεροποιητές, τα αρχαία γυαλιά περιέχουν συνήθως και:

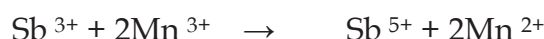
#### 1.2.2.1. Ενώσεις που προσδίδουν χρώμα (colourants).

Υπάρχουν τρεις κατηγορίες ενώσεων που προσδίδουν χρώμα στο γυαλί και οι οποίες ήταν εμπειρικά γνωστές στον αρχαίο υαλοργό:

##### A) Χρωμοφόρα ιόντα

$\text{Co}^{2+}$	$\text{CoO}$	Κυανό
$\text{Cu}^{2+}$	$\text{CuO}$	Κυανό
$\text{Mn}^{3+}$	$\text{MnO}_2$	Ιώδες
$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	Κίτρινο-καστανό
$\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$	$\text{FeO}$ και $\text{Fe}_2\text{O}_3$	Κυανό-πράσινο

Μέσα στο τήγμα του γυαλιού συμβαίνουν φαινόμενα οξειδοαναγωγής που επηρεάζουν τις οπτικές ιδιότητες του τελικού προϊόντος, π.χ:



B) Κολλοειδείς διασπορές  $\text{Cu}^0$  και  $\text{Cu}^+$  (κόκκινο, πορτοκαλί),  $\text{Ag}$  (κίτρινο),  $\text{Au}$  (ruby). Το χρώμα παράγεται με ελεγχόμενη θερμική επεξεργασία και ατμόσφαιρα κλιβάνου.

##### Γ) Χρωστικές (pigments)

#### 1.2.2.2. Αναγωγικά μέσα

Ο σίδηρος λειτουργούσε αναγωγικά μέσα στο τήγμα και συνέβαλε στην παραγωγή του κόκκινου χρώματος.



### 1.2.2.3. Μέσα αδιαφανοποίησης

Ως μέσα αδιαφανοποίησης χρησιμοποιήθηκαν οι ενώσεις του κασσιτέρου  $\text{SnO}_2$  και του αντιμονίου  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ , ενώ ρόλο αδιαφανοποιητή έπαιζαν επίσης οι φυσαλίδες, οι ακαθαρσίες και τα υπολείμματα των πρώτων υλών.

### 1.2.2.4. Μέσα αποχρωματισμού και διαύγασης

Η παρουσία σιδήρου ήταν ανεπιθύμητη ακαθαρσία που προσέδιδε πράσινο χρώμα στο γυαλί. Η λειτουργία του αντιμονίου ( $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ) ως μέσου αποχρωματισμού και διαύγασης του γυαλιού ήταν γνωστή ήδη από την Ελληνιστική εποχή [BRILL 2002]. Το  $\text{MnO}_2$  επίσης αντιστάθμιζε τη πράσινη χροιά από ακαθαρσία Fe και εμπόδιζε τη δημιουργία κεκριμπαρένιας απόχρωσης. Το αντιμόνιο (Sb) και το μαγγάνιο (Mn) λειτουργούσαν ως οξειδωτικά μέσα στο τήγμα του γυαλιού εμποδίζοντας το σχηματισμό ενώσεων Fe-S κατά τη θέρμανση θειούχου γυαλιού σε αναγωγικές συνθήκες

## 1.2.3. Παραγωγική διαδικασία γυάλινων αντικειμένων

Η διαδικασία παραγωγής γυάλινων αντικειμένων περιλαμβάνει δύο ή τρία στάδια:

### 1.2.3.1 Παραγωγή του γυαλιού

Το στάδιο της παραγωγής του γυαλιού, όπου οι *υαλοποιοί* μετατρέπουν το σύνολο των πρώτων υλών, τη λεγόμενη *παρτίδα* σε τήγμα. Οι πρώτες ύλες κονιοποιούνταν και τοποθετούνταν στο πυρίμαχο δοχείο (*crucible*). Στις πρώτες ύλες προστίθετο και υαλόθραυσμα. Η προσθήκη κονιοποιημένου γυαλιού και η ανακύκλωση γυαλιού ήταν διαδεδομένη πρακτική (το ναυάγιο του Serçe Limani, του 11<sup>ου</sup> αι., μετέφερε γυαλί για ανακύκλωση [BASS 1984]). Η μερική τήξη της αρχικής παρτίδας προηγείτο της ολοκληρωμένης τηκτικής διαδικασίας, έτσι επιτυγχάνετο τήξη σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.

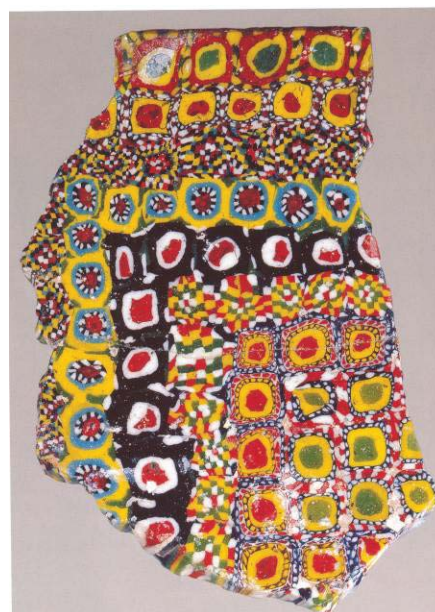
### 1.2.3.2. Τεχνικές μορφοποίησης

Το στάδιο της μορφοποίησης, όπου οι υαλοουργοί διαμορφώνουν το γυαλί εν θερμώ ή εν ψυχρώ στο σχήμα συγκεκριμένων αντικειμένων.

Στις τεχνικές μορφοποίησης περιλαμβάνονται η χύτευση, η εν ψυχρώ λάξευση και απόξεση, η σύντηξη (*fusing*), η έλκυση και η εμφύσηση, ελεύθερη ή σε καλούπι. Μία τεχνική μορφοποίησης και ταυτόχρονα διακόσμησης, που ενδιαφέρει την παρούσα μελέτη είναι αυτή του μωσαϊκού γυαλιού (*mosaic glass*). Μωσαϊκό γυαλί κατασκευάζεται με τη σύντηξη διαφορετικών χρωμάτων γυαλιών. Στην περίπτωση που συντήκονται εγκάρσιες τομές ράβδων από διαφορετικά χρώματα τότε παράγεται το γυαλί *millefiori* [OLIVER 1968]. Στα ελληνικά ο όρος έχει αποδοθεί ως χιλιανθές (ΙΓΝΑΤΙΑΔΟΥ & ΑΝΤΩΝΑΡΑΣ 2005) (εικ. 1.1, 1.2).



Εικ. 1.1 Ράβδοι, τομές τους και τελικό προϊόν millefiori.  
Σύγχρονο προϊόν από τη Βενετία [Moretti & Filli Co, 2005].



Εικ. 1.2. Πλακίδιο τοίχου  
κατασκευασμένο με την τεχνική  
millefiori (9<sup>ος</sup> αιώνας, Σαμάρια).

Πιθανά ο αρχαίος όρος *ραντός*: ραντισμένο, κατάστικτο, πολύχρωμο, παρδαλό, ποικίλο να υποδεικνυε την όψη που έδινε στο γυαλί η συγκεκριμένη ή άλλη παραπλήσια τεχνική [ΑΣΗΜΑΚΟΠΟΥΛΟΥ-ΑΤΖΑΚΑ 1980].

Η μορφοποίηση επίπεδου γυαλιού γινόταν με τις ακόλουθες τεχνικές [MELLENTIN HASWELL 1973, HODGES 1981]:

- I. Σε πλάκες (slab glass). Εμφύσηση γυαλιού μέσα σε τετράγωνη ή ορθογώνια ξύλινη μήτρα. Παράγονται 5 τεμάχια (4 πλευρές και ο πυθμένας).
- II. Γυαλί κυλίνδρου (cylinder glass). Εμφύσηση κυλινδρικού σχήματος, αποκοπή δύο πλευρών, σχίσσιμο και άνοιγμα κυλίνδρου.
- III. Σε δίσκους (crown glass). Εμφύσηση, αποκοπή, περιδίνηση με το καλάμι. Παραμένουν σημάδια ομόκεντρων κύκλων και το σημάδι του καλαμιού (Bulls eye).
- IV. Με χύτευση (cast glass).

Για να υποστηριχθεί η τεχνική μορφοποίησης ενός αντικειμένου απαιτείται συστηματική εξέταση των ενδείξεων της κατασκευής σε συνδυασμό με την παράλληλη πειραματική αναπαραγωγή του αντικειμένου [GUDENRATH 2002]. Μία σαφή ένδειξη μπορεί να δώσει το σχήμα των φυσαλίδων που περιέχονται μέσα στο γυαλί. Η παραμόρφωση π.χ. αποτελεί ένδειξη εμφύσησης ή άλλης επεξεργασίας του τήγματος.

### 1.2.3.3. Διάκοσμος

Το στάδιο της διακόσμησης ακολουθεί το στάδιο της μορφοποίησης του γυάλινου αντικειμένου, όμως όπως φάνηκε μπορεί να συμπίπτει με αυτό όπως συμβαίνει με τα χλιανθή γυαλιά. Άλλες τεχνικές διακόσμησης είναι:

- Η εγχάραξη
- Ο γραπτός διάκοσμος ή ζωγραφική με σμάλτο (υαλογραφία, grisaille)

Στην παρούσα μελέτη μας ενδιαφέρει η τεχνική του grisaille όπου με οξειδία μετάλλων ζωγραφίζεται το θέμα πάνω σε γυαλί και στη συνέχεια ψήνεται σε θερμοκρασία χαμηλότερη του σημείου τήξεως του υποστρώματος ώστε να ενσωματωθεί το grisaille. Με αυτή την τεχνική ο υαλουργός του δυτικού Μεσαίωνα απέδιδε τα πρόσωπα στα vitraux [CARMONA et al. 2006].

### 1.2.4. Τεχνολογία παραγωγής του κόκκινου γυαλιού

Η επίτευξη του κόκκινου χρώματος στο γυαλί είναι μια διαδικασία που απαιτεί υψηλό τεχνολογικό επίπεδο γνώσεων. Η παραγωγή κόκκινου αδιαφανούς γυαλιού κάνει την εμφάνισή της στα μέσα της 2<sup>ης</sup> χιλιετίας π.Χ. με παραδείγματα από την Αίγυπτο [BRILL, in OPPENHEIM 1970] και τη Μεσοποταμία [VANDIVER 1983].

Στα περισσότερα αρχαία γυαλιά το κόκκινο χρώμα οφείλεται στην παρουσία κρυστάλλων μονοσθενούς οξειδίου του χαλκού, του ορυκτού κυπρίτη ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) μέσα σε άχρωμη μήτρα γυαλιού. Η φύση των κόκκινων γυαλιών αποκαλύφθηκε πρώτη φορά από τον Tischler [αναφορά από Kisa 1908], ενώ οι Turner και Rooksby [1959] πρώτοι επιβεβαίωσαν την παρουσία του με περιθλαση ακτίνων Χ.

Σε διαφορετικά γυαλιά οι μικροκρυσταλλίτες μπορεί να έχουν μέγεθος νανοσωματιδίων (0.3- 0.8  $\mu\text{m}$ ), [VANDIVER 1983] μπορεί όμως και να φθάνουν σε μεγέθη έως και 100  $\mu\text{m}$  [BRUN et al.1991]. Οι κρύσταλλοι δεν διαφέρουν μόνο σε μέγεθος από γυαλί σε γυαλί, αλλά και σε σχήμα και κατανομή. Οι BRUN & PERNOT τους κατατάσσουν σε εμβρυονικούς, ομοαξονικούς και στηλοειδείς ενώ ο FREESTONE [1987] τους περιγράφει ως εκτεταμένης δενδριτικής μορφής, αρχόμενης δενδριτικής μορφής, βελονοειδείς, rims on copper και ως μικρά σταγονίδια. Όσον αφορά την κατανομή, η ομοιόμορφη κατανομή υποδηλώνει ότι η ανάπτυξη των κρυστάλλων έγινε μέσα στο γυαλί [BRUN& PERNOT 1991].

Συχνά παρατηρούνται εκτός από τους κρυσταλλίτες και σωματίδια μεταλλικού χαλκού σε σχήμα σφαιρικό ή πολυγωνικό διαμέτρου από <100 nm έως 5  $\mu\text{m}$  [BRUN et al. 1991]. Σύμφωνα με τον Weyl [1951] και τον Doremus [1973] το κόκκινο χρώμα οφείλεται σε σωματίδια  $\text{Cu}^0$ . Σε αυτό συμφωνούν

και τα ευρήματα των Nakai et al [1997] οι οποίοι μελέτησαν κόκκινες ψηφίδες από ψηφιδωτό του τρούλου της Αγ. Σοφίας στην Κωνσταντινούπολη με φασματοσκοπία λεπτής υφής απορρόφησης ακτίνων Χ (XAFS).

Σε ουδέτερες ή οξειδωτικές συνθήκες ο χαλκός βρίσκεται στη δισθενή του μορφή  $\text{Cu}^{2+}$  και προσδίδει διαφανές γαλάζιο [BRILL 1988] ή τυρκουάζ [HENDERSON 1985] χρώμα στο γυαλί. Όταν υπάρχει μόλυβδος, το γυαλί αναφέρεται ότι έχει πράσινο διαφανές χρώμα [WEYL 1967]. Για την παραγωγή του κόκκινου χρώματος απαιτούνται αναγωγικές συνθήκες ώστε ο χαλκός να αναχθεί στη μονοσθενή του μορφή.

Τα κείμενα της εποχής του χαλκού, σε σφηνοειδή γραφή, που περιέχουν συνταγές παραγωγής γυαλιών [OPPENHEIM 1970], αναφέρονται στη χρήση χαλκού, σε κλειστές δεξαμενές, μεγάλους χρόνους έψησης και ψύξης μέσα στον κλίβανο. Ο Freestone [1987] αναφέρει τρεις προσεγγίσεις για την παραγωγή κόκκινου γυαλιού:

1. Τη χρήση αναγωγικής ατμόσφαιρας στο περιβάλλον του κλιβάνου
2. Τη χρήση αναγωγικών μέσων σε στερεά μορφή μέσα στο τήγμα του γυαλιού (άνθρακα, Pb, Sb, Fe)
3. την προσθήκη του χαλκού σε αναγμένη μορφή

Ο BRILL 1988, πιστεύει ότι οι αρχαίοι συνδύαζαν τις μεθόδους 1 και 2.

Η ανάπτυξη των κρυσταλλιτών κυπρίτη μπορεί να προκύψει είτε κατά τη ψύξη του τήγματος ή εναλλακτικά με επαναθέρμανση του γυαλιού κάτω από τη περιοχή τήξης και διατήρηση της θερμοκρασίας, οπότε ενθαρρύνεται η γένεση και ανάπτυξη πυρήνων. Η θερμική αυτή κατεργασία της επαναθέρμανσης ονομάζεται "striking" και γνωρίζουμε ότι χρησιμοποιήθηκε από το μεσαίωνα και μετά [PAUL 1990].

Οι παράμετροι που επηρεάζουν τη μορφολογία και το μέγεθος του κυπρίτη είναι πολλοί και περιλαμβάνουν τον χρόνο, τη θερμοκρασία της θερμικής κατεργασίας καθώς και τη χημική σύσταση του γυαλιού [FREESTONE 1987].

#### 1.2.4.1. Θερμική κατεργασία του κόκκινου γυαλιού

Σε πειραματικές αναπαραγωγές κόκκινου γυαλιού οι BRILL et al. 1988 πέτυχαν το κόκκινο χρώμα διατηρώντας το γυαλί σε αναγωγικές συνθήκες φούρνου στους 700°C για 16 ώρες.

Οποιοδήποτε λάθος μπορούσε να δώσει κίτρινο ή πράσινο γυαλί [BRUN, PERNOT 1992] διότι τα γυαλιά επανοξειδώνονται γρήγορα εάν εκτεθούν έστω και στιγμιαία στον αέρα όσο είναι θερμά [BRILL 1988].

Το τελικό χρώμα του γυαλιού εξαρτάται από τη μορφολογία και το μέγεθος του κυπρίτη. Ο BRILL, 1988 αναφέρει το έντονο πορτοκαλί χρώμα ενώ στην

αρχαία και σύγχρονη γραμματεία αναφέρονται διαφορετικές ονομασίες γυαλιών που σχετίζονται με το χρώμα ή/και την τεχνολογία κατασκευής (αμιάτινον, seal wax red, brown red, ruby glass).

Σε πειράματα των AHMED & ASHOUR 1981, η σχέση του χρώματος με το μέγεθος των κρυστάλλων της χρωστικής ήταν:

> 0.15 εκ. κόκκινο

0.15 - 0.005 πορτοκαλί

< 0.005 εκ. κίτρινο

Για την ανάπτυξη ευμεγέθων κρυστάλλων κυπρίτη απαιτείται αργή ψύξη ή παρατεταμένη θερμική κατεργασία υπάρχει όμως το πρόβλημα της αφυάλωσης. Σύνηθες προϊόν αφυάλωσης είναι ο βολλαστονίτης ( $\text{CaSiO}_3$ ) [BRUN, PERNOT 1992].

#### 1.2.4.2. Η σύσταση των κόκκινων γυαλιών

Τα αρχαία κόκκινα γυαλιά διαφέρουν στη σύστασή τους ανάλογα με την εποχή και τη γεωγραφική περιοχή, τον πολιτισμό δηλαδή που τα παρήγαγε καθώς και τη χρήση για την οποία προορίζονταν. Έτσι τα Κέλτικα σμάλτα 4<sup>οο</sup> έως 1<sup>οο</sup> π.Χ αι. που μελετήθηκαν εκτενώς από τους BRUN, PERNOT 1992 και BRUN, MAZEROLLES, PERNOT περιέχουν κατά μέσο όρο 30%  $\text{PbO}$ , 7%  $\text{Cu}_2\text{O}$  και 2%  $\text{Fe}_2\text{O}_2$ . Τα προϊστορικά κόκκινα γυαλιά της ανατολικής Μεσογείου πριν τον 9<sup>οο</sup> π.Χ αι. περιέχουν 1%  $\text{PbO}$ , αυτά που χρονολογούνται μεταξύ 9<sup>οο</sup> και 6<sup>οο</sup> π.Χ αι. 3% και από τον 6<sup>οο</sup> μέχρι τον 3<sup>οο</sup> αι. π.Χ. 15 - 30 % [HENDERSON 1985, BRILL 1970]. Γαλλορωμαϊκές ψηφίδες του 4<sup>οο</sup> μ.Χ αι. βρέθηκε ότι περιέχουν 0 έως 25 %  $\text{PbO}$ , 1-4%  $\text{Cu}_2\text{O}$  και 1%  $\text{Cu}$  [BRUN et al. 1991].

Στη συνέχεια δίνονται περισσότερα στοιχεία για τα κύρια συστατικά των κόκκινων γυαλιών:

##### α) Οξειδίο μολύβδου ( $\text{PbO}$ ).

Ο μολύβδος αυξάνει τη διαλυτότητα του χαλκού στο γυαλί και ευνοεί την ανάπτυξη κυπρίτη (ο FREESTONE παρατήρησε μεγαλύτερους κρυσταλλίτες κυπρίτη σε γυαλιά με υψηλότερη περιεκτικότητα σε μολύβδο). Ο μολύβδος εμποδίζει φαινόμενα αφυάλωσης και προσδίδει λάμψη και ποιότητα στο γυαλί ώστε να προσεγγίζει τους πολύτιμους λίθους. Τέλος ο  $\text{Pb}$  προσδίδει στο γυαλί μαλακότητα και το καθιστά πιο εύκολο στην κοπή.

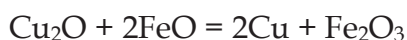
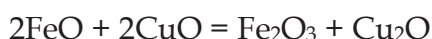
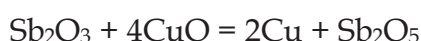
Στο παρελθόν τα αδιαφανή κόκκινα γυαλιά ταξινομούσαν στις κατηγορίες: μολυβδόχα και μη και υψηλής και χαμηλής περιεκτικότητας σε χαλκό [BRILL in OPPENHEIM 1970]. Γυαλιά με χαμηλή περιεκτικότητα σε χαλκό

και μόλυβδο είναι θαμπά και καστανά, ποιότητα που αποδίδεται στην ανάπτυξη μικρότερων κρυστάλλων κυπρίτη [HUGHES 1972].

Γενικά τα γυαλιά της 2<sup>ης</sup> χιλιετίας π.Χ δεν περιείχαν PbO ενώ τα γυαλιά της 1<sup>ης</sup> ήταν είτε υψηλής περιεκτικότητας, είτε χαμηλής περιεκτικότητας σε PbO/Cu<sub>2</sub>O [FREESTONE 1987]. Ο BRILL 1970 πιθανολογεί ότι περιεκτικότητα σε PbO μεγαλύτερη από 5% υποδηλώνει ηθελημένη και όχι τυχαία προσθήκη μολύβδου. Τα μικρότερα ποσοστά μολύβδου αποδίδονται στην προσθήκη πρώτων υλών που προέρχονται από κράματα χαλκού με μόλυβδο. Τα πρώτα γυαλιά με ηθελημένη προσθήκη μολύβδου χρονολογούνται στον 9<sup>ο</sup> αι. π.Χ [HENDERSON 1985].

### β) Σίδηρος/ αντιμόνιο (Fe/Sb)

Η παρουσία σιδήρου και αντιμονίου στα κόκκινα αδιαφανή γυαλιά της αρχαιότητας λειτουργούσε βοηθητικά στην αναγωγή των οξειδίων του χαλκού και στη δημιουργία πυρήνων κυπρίτη. Πρόκειται για στοιχεία, τα οποία εισάγοντο ηθελημένα στο τήγμα. Τα πολυσθενή αυτά στοιχεία σχηματίζουν οξειδοαναγωγικά ζεύγη Sb<sup>3+</sup>, Sb<sup>5+</sup> και Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, τα οποία αλληλεπιδρούν με τον χαλκό ως εξής:



Επομένως όσο πιο οξειδωμένες είναι οι μορφές του σιδήρου ή του αντιμονίου τόσο πιο ανηγμένος είναι ο χαλκός.

### γ) Χαλκός (Cu)

Η περιεκτικότητα του γυαλιού σε χαλκό παίζει σημαντικό ρόλο στην ποιότητα του τελικού χρώματος. Γυαλιά χαμηλής περιεκτικότητας σε χαλκό έχουν λιγότερο έντονο χρώμα, ενώ επηρεάζεται και το μέγεθος και σχήμα των κρυσταλλινών του κυπρίτη [AHMED & ASHOUR 1974]. Περιεκτικότητα πάντως χαμηλή έως και 0.71% είναι ικανή να προσδώσει κόκκινο χρώμα στο γυαλί [SAYRE & SMITH 1967 in FREESTONE].

### δ) Κασσίτερος (Sn)

Το οξείδιο του κασσιτέρου SnO χρησιμοποιήθηκε επιτυχώς από τους HONGBING et al. 2000 ως αναγωγικό μέσο για την παραγωγή κόκκινου βοριοπυριτικού γυαλιού το χρώμα του οποίου οφείλεται σε νανοκρυσταλλίτες Cu<sup>+</sup>. Επειδή οι μικροκρυσταλλίτες είναι πτητικοί και ευαίσθητοι στην οξείδωση δεν εισήχθησαν έτοιμοι στο μίγμα αλλά κρυσταλλώθηκαν μέσα σε αυτό μετά από θερμική επεξεργασία. Παρήγαγαν ένα διαφανές άχρωμο γυαλί το οποίο περιείχε CuO/SnO. Κατά την τήξη το CuO ανήχθη σε Cu<sup>+</sup> από το SnO. Κατά τη θερμική επεξεργασία το βασικό γυαλί υπέστη διαχωρισμό

φάσης οπότε οι νανοκρυσταλλίτες καταβυθίστηκαν στη φάση με τη μεγαλύτερη διαλυτότητα. Όταν το SnO δεν ήταν αρκετό το γυαλί αποκτούσε γαλάζιο χρώμα εξαιτίας του διοθενούς χαλκού. Όταν υπήρχε περίσσια SnO ένα μέρος του χαλκού μεταβαλλόταν σε μεταλλικό από υπερβολική αναγωγή.



Οι συγγραφείς καταλήγουν ότι η ποσότητα του αναγωγικού μέσου πρέπει να είναι ελεγχόμενη και ότι η θερμική κατεργασία απαιτεί συγκεκριμένους χρόνους.

#### 1.2.4.3. Πολυστρωμάτωση

Πολλά αρχαία και μεσαιωνικά γυαλιά αναφέρεται ότι περιέχουν ζώνες πράσινου ή διαφανούς γυαλιού που εναλλάσσονται με τις κόκκινες ζώνες.

Όσον αφορά τα δυτικά μεσαιωνικά γυαλιά, ο VASSA [1971] αναφέρει ότι επειδή η χρωμοφόρος δράση του κυπρίτη είναι τόσο έντονη, γυαλιά πάχους μεγαλύτερου από 0.3 ή 0.4 mm είναι εντελώς αδιαφανή και μαύρα και δεν αφήνουν το φως να περάσει ώστε να εκτιμηθούν αισθητικά τα vitraux. Ως εκ τούτου αναφέρει ότι τα κόκκινα γυαλιά ήταν κατασκευασμένα με την τεχνική κατά την οποία δύο είδη γυαλιών ένα κόκκινο και ένα διαφανές επικολλούνται το ένα πάνω στο άλλο εν θερμώ (γαλλ. plackage, αγγλ. flashing). Από όλα τα γυαλιά που έχει μελετήσει δεν έχει δει δύο όμοια.

Οι SPITZER & ARONSON [1975] μελέτησαν πολυστρωματικά γυαλιά του 12<sup>ου</sup>- 13<sup>ου</sup> αι. μ.Χ. από το Αββαείο της Υόρκης και βρήκαν ότι η ενστρωμάτωση είναι παράλληλη με την επιφάνεια πράγμα που το αποδίδουν στη χρήση της τεχνικής του κυλίνδρου για τη μορφοποίηση του επίπεδου γυαλιού. Κάθε στρώμα είχε πάχος μεταξύ 5 και 70 μm. Τα δύο γυαλιά, το κόκκινο και το διαφανές, είχαν όμοια βασική σύσταση. Το κόκκινο περιείχε επιπλέον Cu, Sn και Zn.

Πολυστρωμάτωση έχει παρατηρηθεί και σε βυζαντινές ψηφίδες [MANIATHIS & ΜΑΛΕΑ 1999, ΜΟΡΟΠΟΥΛΟΥ 2013]. Όσον αφορά τα αρχαία γυαλιά ο BRILL 1988, αποδίδει τα σκουρόχρωμα νερά (dark colored streaks) σε στρώσεις μερικώς οξειδωμένου πράσινου γυαλιού, το οποίο αναμιχθηκε με την υπόλοιπη κόκκινη μάζα του τήγματος.

#### 1.2.5. Το γυαλί ως διακόσμηση στην αρχιτεκτονική και γλυπτική της αρχαιότητας.

Η θέση του γυαλιού στην ιστορία της αρχιτεκτονικής της Α. Μεσογείου δεν έχει μελετηθεί ακόμα επαρκώς και δεν υπάρχουν συνθετικές εργασίες πάνω στο θέμα. Οι όροι μωσαϊκό και ψηφιδωτό χρησιμοποιούνται αυθαίρετα για τη μετάφραση του αγγλικού όρου mosaic με αποτέλεσμα να υπάρχει σύγχυση στη βιβλιογραφία. Επί πλέον πολλά γυαλίνα στοιχεία που έχουν βρεθεί σε ανασκαφές παλαιοχριστιανικών ναών δεν έχουν μελετηθεί και δημοσιευτεί.

Ακολουθεί κατάλογος διακοσμητικών τεχνών στην αρχιτεκτονική και γλυπτική:

1.2.5.1. *Εφνάλωση*. Το γυαλί σε μορφή υαλώματος έχει χρησιμοποιηθεί στις οπτές πλίνθους των ιερών της Μεσοποταμίας (ναός της Ιστάρ).

1.2.5.2. *Υαλοενθέματα*. Γυάλινοι υαλόλιθοι έχουν χρησιμοποιηθεί στη διακόσμηση των ιωνικών κιονόκρανων του Ερεχθείου, και της βάσης του αγάλματος της Νέμεσης στη Ραμνούντα. Επίσης στη διακόσμηση Μακεδονικών τάφων και ξύλινων επίπλων με ελεφαντόδοντο. Έχουν βρεθεί γυάλινες πτυχώσεις ενδύματος, διακοσμητικά φύλλα και ανθέμια στο εργαστήριο του Φειδία στην Ολυμπία [STERN 2002, ΤΡΙΑΝΤΑΦΥΛΛΙΔΗΣ 2000]. Ο BRILL [2002] αναφέρει έναν οφθαλμό αγάλματος από τον Φενεό του 180-160 π.Χ., ο οποίος ήταν κατασκευασμένος από συντηγμένα άχρωμο και ιώδες γυαλί. Η κόρη και το περίγραμμα της ίριδος ήταν από ιώδες γυαλί, η πίσω επιφάνεια της ίριδος είχε γραπτή ακτινωτή καλλιτεχνική απόδοση και στο περίγραμμα της κόρης υπήρχε μεταλλικός δακτύλιος πάχους 0,22 mm.

1.2.5.3. *Υαλοπίνακες*. Τα μεγαλύτερα τμήματα επίπεδου γυαλιού για χρήση υαλοπίνακα που έχουν ανακαλυφθεί προέρχονται από τα Ρωμαϊκά λουτρά της Πομπηίας και έχουν διαστάσεις 1.12 x 0.81m. [MELLENTIN HASWELL 1973]. Στη βασιλική των Φιλίππων του 6<sup>ου</sup> μ. Χ. αι. στη Β. Ελλάδα [ΚΟΥΡΚΟΥΤΙΔΟΥ- ΝΙΚΟΛΑΪΔΟΥ 1984] βρέθηκαν έγχρωμα επίπεδα γυαλιά καθώς και τεμάχια μολύβδου πράγμα που οδήγησε στην ερμηνεία τους ως πρώιμες μορφές vitraux.

1.2.5.4. *Υαλόφρακτοι φεγγίτες*. Αναφέρονται στη βιβλιογραφία: το υαλόφραγμα της Πάτρας (1- 2<sup>ου</sup> αι. π.Χ.) με κυψελοειδή διάχωρα από γαλάζιο αδιαφανές γυαλί [ΠΑΠΑΠΟΣΤΟΛΟΥ 1978, ΚΟΛΩΝΑΣ 2002] και ο κυκλικός υάλινος πίνακας με ξύλινο υπόστρωμα που βρέθηκε στην Κόρινθο [WILLIAMS 1982] που πιθανά όμως να είναι επιφάνεια επίπλου.

1.2.5.5. *Η περικλειστή τεχνική* σε πλαίσιο μαρμάρينو, ξύλινο, γύψινο σε παράθυρα παλαιοχριστιανικών και βυζαντινών εκκλησιών είναι μια παράδοση που συνεχίζεται την Ισλαμική εποχή καφασωτά στα ανάκτορα χαλίφηδων της Raqqa στη Συρία 9<sup>ος</sup> αι. μ.Χ., γυάλινα μέταλλα από το Ουζμπεκιστάν 13<sup>ου</sup> [CARBONI et al. 2002]. Την Οθωμανική περίοδο σε πολιτισμένα κέντρα της Τουρκοκρατίας όπως στα Αμπελάκια του Πηλίου και στη Σιάτιστα της Μακεδονίας τοποθετούνται έγχρωμοι γυάλινοι περικλειστοί φεγγίτες [ΜΑΚΡΗΣ 1976, LAMPROPOULOS et al. 2002].

1.2.5.6. *Opus Sectile*, η τεχνική στην οποία πολύχρωμα μάρμαρα ή άλλα υλικά κόβονται σε λεπτά σχήματα ανθρώπινων μορφών ή ζώων, σε φυτικά ή γεωμετρικά σχήματα που τοποθετούμενα σε βάθος διαφορετικού χρώματος δημιουργούν ποικίλες συνθέσεις σε επιφάνειες τοίχων, δαπέδων ή και αντικειμένων μικροτεχνίας (εικ. 1.3.). Υπάρχουν δύο βασικές μορφές [ΑΣΗΜΑΚΟΠΟΥΛΟΥ-ΑΤΖΑΚΑ 1980] :



α) Η ενθετική

β) Η παραθετική

Η παραθετική τεχνική υπάρχει από την Τρίτη χιλιετία π.Χ. (εικ. 1.3. ) και διατηρείται μέχρι τις μέρες μας όπως φαίνεται στην εικόνα 1.4. όπου απεικονίζεται σύγχρονη κατασκευή μαρμαροθετήματος.

Ο όρος *υαλοθετήματα* αποτέλεσε αντικείμενο δανεισμού από τον αντίστοιχο μαρμαροθετήματα [ΜΩΡΑΪΤΟΥ 2002]. Οι πίνακες των Κεγχρεών και του Θωμά [IBRAHIM et al.1976, BRILL&WHITEHOUSE 1998] αποτελούν παραδείγματα αυτής της πολυτελούς εντοιχίας τεχνικής. Επίσης γνωστά είναι τα *opus sectile* από την Πόρτα Μαρίνα στο επίγειο της Ρώμης Ostia [VERITA et al. 2008](Εικ 1.5.). Η τεχνική αναβιώνει στα πολυτελή ανάκτορα των αββασιδών χαλίφηδων της Σαμάρρα τον 9<sup>ο</sup> μ. Χ. αι. με γυαλί και σεντέφι [CARBONI et al. 2002], ενώ στο Βυζάντιο, στη Δύση και στο πρώιμο Ισλάμ επικρατεί το γυάλινο εντοιχίο ψηφιδωτό (Εικ. 1.7).



Εικ 1.3. *Opus Sectile* από τη Μεσοποταμία με lapis lazuli, ασβεστόλιθο και όστρεα εμπέστα σε πισσάσφαλτο. Ούρ 3<sup>η</sup> χιλιετία π.Χ.



Εικ. 1.4. Σύγχρονη κατασκευή *opus sectile* με μάρμαρο στη Δαμασκό.



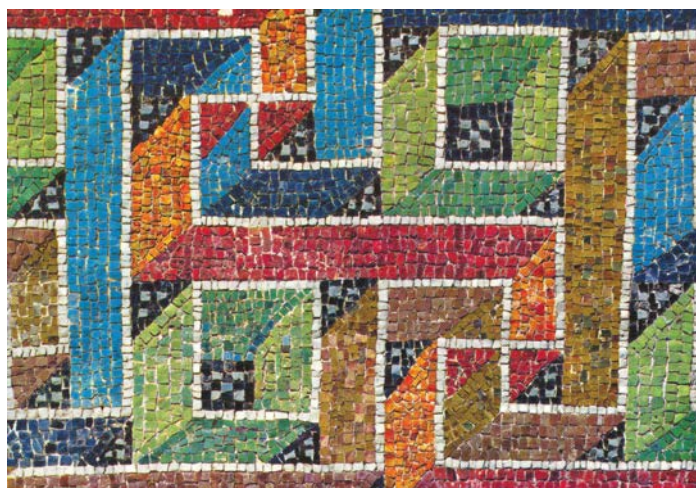
Εικ 1.5. Παραθετικό *Opus sectile* από την *Porta Marina* της *Ostia*

**1.2.5.7. Μωσαϊκά.** Συμφύρματα από ανομοιογενή στοιχεία. *Mosaicum* <μον.Ελλ. Μησιον ή μουσαιον. Οι *musivarii* αναφέρονται στον Θεοδοσιανό κώδικα μαζί με τους *tessellarii* και τους *marmorarii*, να απαλλάσσονται από κάθε δημόσια υποχρέωση [ΑΣΗΜΑΚΟΠΟΥΛΟΥ-ΑΤΖΑΚΑ 1980]. Σύμφωνα με το έδικτο του Διοκλητιανού (300μ.Χ.), οι μουσιάριοι κεντητές (λατ. *museiarii*) αμείβονταν με 60 δηνάρια την ημέρα, ενώ οι ψηφοθέτες (λατ. *Tessellarii*) με 50 [ΑΣΗΜΑΚΟΠΟΥΛΟΥ-ΑΤΖΑΚΑ 1993]. Έχουν δοθεί διαφορετικές ερμηνείες για τη διαφορά της αμοιβής. Στην εικ. 1.6. φαίνεται μια σύγχρονη μορφή χυτού μωσαϊκού.



Εικ 1.6. Σύγχρονο μωσαϊκό ΕΛΑΡ

**1.2.5.8.** Ψηφιδωτά. Λατ. *Opus tessellatum*. “Ψηφίς, υποκοριστικό του ψήφος, λιθαράκι, λιθάριον εν ψηφοθετήματι” [LIDDELL, SCOTT]. Τα ψηφιδωτά της Πέλλας στη Μακεδονία είναι κατασκευασμένα με μικρά βότσαλα και τη συστηματική χρήση μεταλλικού σύρματος. Το ψηφιδωτό με γυάλινες ψηφίδες εμφανίζεται πολύ αργότερα. Αποτελεί μια πιο μαζικής παραγωγής παραθετική μορφή διακόσμησης με παλαιότερα εντοίχια δείγματα αυτά της Galla Placidia της Ραβέννας (5<sup>ος</sup>μ.Χ. αι.) Εικ. 1.7. Η πολυτελής τέχνη των γυάλινων ενθέσεων περιορίζεται στη θρησκευτική αρχιτεκτονική.



Εικ 1.7. Λεπτομέρεια ψηφιδωτού από έγχρωμο γυαλί (6<sup>ος</sup> αιώνας, Galla Placidia Ravenna

**1.2.5.9.** Πλακίδια. Τετράγωνα πλακίδια από μωσαϊκό γυαλί (*millefiori*) πλευράς μήκους 16 εκ. στο ισλαμικό ανάκτορο της Σαμάρρα 9<sup>ος</sup> μ.Χ. [CARBONI et al. 2002] (εικ. 1.2). Γυάλινα πλακίδια με διάχρυση σταυρόσχημη διακόσμηση από τη Β. Συρία 11<sup>οο</sup> αι. προορισμένα για επιτοίχια τοποθέτηση [PHILIPPE 1975].

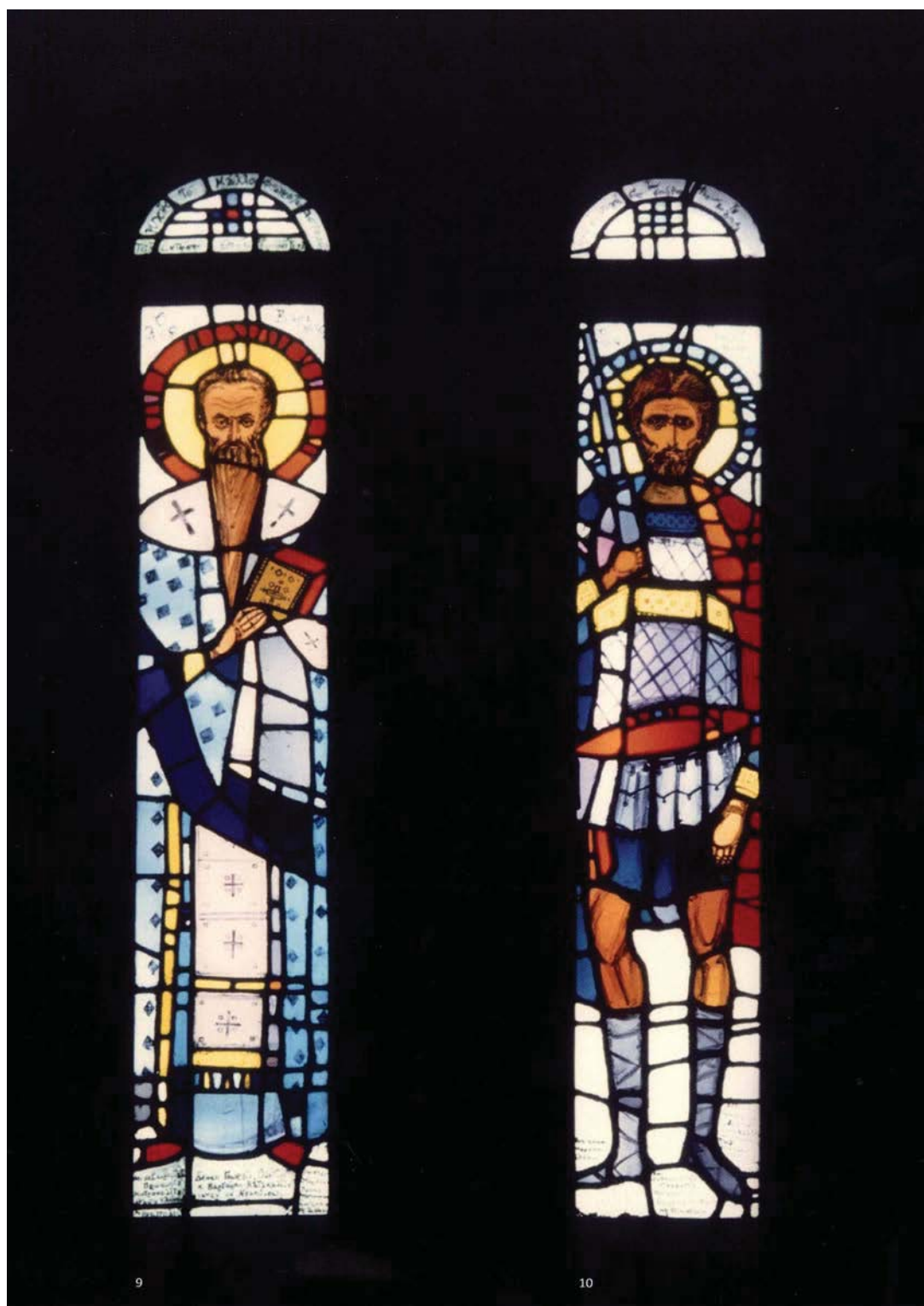
**1.2.5.10.** *Βιτρό (Vitrail/Vitraux).* Έγχρωμα υαλογραφημένα υαλοστάσια του Δυτικού Μεσαίωνα με μολύβδινο πλαίσιο στήριξης. Έγχρωμοι υαλογραφημένοι υαλοπίνακες βρέθηκαν και στην Κωνσταντινούπολη στην εκκλησία του Παντοκράτορα (Zeyrek Camii) και του Χριστού της Χώρας (Kahrie Camii) 12<sup>ο</sup> αι. Σύγχρονα έργα με την τεχνική αυτή έχει δημιουργήσει η Μερόπη Πρέκα (Εκ. 1.8). Η τοποθέτησή τους γινόταν στα αρχιτεκτονικά ανοίγματα των κτιρίων και η θέασή τους γινόταν με διερχόμενο φυσικό φωτισμό.

**1.2.5.11.** *Beton Glass.* Σύγχρονη τεχνική διακόσμησης με γυάλινα στοιχεία σε υπόστρωμα τσιμέντου [ΠΑΡΛΑΒΑΤΖΑ 1967] (Εικ 1.9.).

## 1.2.6. Αρχαία γυαλιά με ενάλια προέλευση

Το γυαλί ως πρώτη ύλη, ως υλικό ανακύκλωσης ή ως μορφοποιημένο τελικό προϊόν αποτέλεσε εμπορικό αντικείμενο στους θαλάσσιους δρόμους της αρχαιότητας. Μερικά από τα πιο γνωστά αρχαία γυαλιά που έχουν ανελκυστεί από ενάλιο περιβάλλον στην Α. Μεσόγειο είναι:

- τα υαλοπλινθώματα που βρέθηκαν στο ναυάγιο του Ulu Burun (1300 π.Χ)[PULAK 1998]
- τα γυάλινα αγγεία από το ναυάγιο των Αντικυθήρων [WEINBERG 1992]
- τα υαλοθετήματα των Κεγχρεών 4<sup>ος</sup> μ.Χ.[ IBRAHIM et.al. 1976]
- τα γυάλινα αγγεία από το Serçe Liman 1025 μ.Χ. [BASS 1980]
- η εφυσιασμένη κεραμική από το Βυζαντινό ναυάγιο της Αλοννήσου [ΚΡΙΤΖΑΣ 1971 ].
- τα Βενετσιάνικα αγγεία από το ναυάγιο του Gnalic , στις Δαλματικές ακτές, του 1600 μ.Χ. [ PETRICIOLI 1973, BRILL 1973].



Εικ. 1.8. Αγ. Βασίλειος και ο Αγ. Προκόπιος από το βαπτιστήριο της Αγ. Λυδίας στους Φιλίππους.  
Τεχνική Vitrail. Μερόλη Πρέκα 1985.



Εικ 1.9. Μοντέρνος συνδυασμός ψηφιδωτού και opus sectile με την τεχνική beton glass. Άγνωστος καλλιτέχνης.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2<sup>ο</sup>

### ΔΙΑΒΡΩΣΗ-ΑΛΛΟΙΩΣΗ- ΦΘΟΡΑ

#### 2.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η διάβρωση του γυαλιού είναι ένα κεφάλαιο μεγίστης σημασίας για τη βιομηχανία κατασκευής υαλοπινάκων, περιεκτών και οπτικών ειδών, τις τηλεπικοινωνίες με οπτικές ίνες, τη διαχείριση πυρηνικών αποβλήτων και τη συντήρηση της Πολιτιστικής Κληρονομιάς. Ο μεγαλύτερος όγκος μελετών στη διάβρωση του γυαλιού αφορά σε γυαλιά με δύο έως τέσσερα το πολύ συστατικά σε υδάτινα διαλύματα με κύρια μεταβλητή το pH. Τα αρχαία γυαλιά είναι πολυσυστατικά, συχνά ετεροφασικά γυαλιά που διαβρώνονται σε περιβάλλοντα με πληθώρα μεταβλητών. Τελευταία έχει αποδειχθεί ότι το διαβρωμένο γυαλί είναι πανομοιότυπο με το γυαλί κατά τη διάρκεια της παραγωγής του με τη μέθοδο λύματος πηκτής (DAL BIANCO & BERTONCELLO 2008.) Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζεται η διάβρωση του γυαλιού σε διαφορετικά περιβάλλοντα.

#### 2.2. ΓΕΝΙΚΑ ΠΕΡΙ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ. ΈΝΝΟΙΕΣ ΚΑΙ ΟΡΙΣΜΟΙ

Όπως συμβαίνει με τα περισσότερα υλικά, έτσι και τα γυαλιά βρίσκονται σε κατάσταση ενεργειακά αναβαθμισμένη. Συνεπώς ο 2ος νόμος της Θερμοδυναμικής ισχύει νομοτελειακά και για τα γυαλιά.

Η διάβρωση των υλικών έχει οριστεί ως « κάθε αυθόρμητη, κατ' επέκταση εκβιασμένη, ηλεκτροχημικής, κατ' επέκταση χημικής, κατ' επέκταση μηχανικής, κατ' επέκταση βιολογικής φύσης, αλλοίωση της επιφάνειας, που οδηγεί σε απώλεια υλικού» [ΣΚΟΥΛΙΚΙΔΗΣ & ΒΑΣΙΛΕΙΟΥ 1994 ].

Διευκρινίζεται ότι η απώλεια υλικού δεν είναι απαραίτητα απώλεια μάζας ή βάρους, γιατί η μάζα ή το βάρος μπορεί να αυξηθούν, αλλά είναι απώλεια ενέργειας.

Ο ορισμός αυτός που ισχύει κυρίως για μέταλλα και κράματα ισχύει και για τα γυαλιά. Διευκρινίζεται ότι ως επιφάνεια δεν εννοείται μόνο η γεωμετρική, αλλά η πραγματική επιφάνεια που περιλαμβάνει τις επιφανειακές ανωμαλίες, τους πόρους και τα ενεργά κέντρα καθώς και τους ενεργούς δρόμους από αταξίες δομής

Από την άποψη του ορισμού της διάβρωσης το διαφορετικό είδος του διαβρωτικού περιβάλλοντος δεν οδηγεί σε καμία ουσιαστική διαφορά. Επειδή όμως το είδος της διάβρωσης από άποψη αποτελεσμάτων και μηχανισμού διαφέρει ανάλογα με το περιβάλλον, διακρίνονται επτά είδη διαβρωτικού περιβάλλοντος (Ευρωπαϊκή Ομοσπονδία Διάβρωσης) [ΣΚΟΥΛΙΚΙΔΗΣ & ΒΑΣΙΛΕΙΟΥ 1994 ]:

Α) Διάβρωση σε υδάτινο περιβάλλον (γλυκό νερό)

Β) Διάβρωση σε θαλασσινό νερό «θαλάσσια διάβρωση»

Γ) Διάβρωση στον αέρα

Δ) Διάβρωση στο έδαφος

Ε) Διάβρωση με καυσαέρια ή θερμά αέρια

Στ) Διάβρωση σε χημικό περιβάλλον «χημική διάβρωση»

Ζ) Διάβρωση σε πυρηνικό περιβάλλον «πυρηνική διάβρωση»

Στα παραπάνω είδη προστίθεται και ένα όγδοο περιβάλλον αν και δεν υφίσταται μόνο του:

Η) Διάβρωση σε βιολογικό περιβάλλον «βιοδιάβρωση»

Δύο ή και περισσότερα περιβάλλοντα διάβρωσης είναι δυνατόν να υφίστανται ταυτόχρονα.

Η ηλεκτροχημική διάσπαση της διάβρωσης των γυαλιών δεν έχει ακόμα μελετηθεί [ΣΚΟΥΛΙΚΙΔΗΣ & ΒΑΣΙΛΕΙΟΥ 1994]. Ελάχιστα είναι γνωστά σχετικά με τις ηλεκτροχημικές ισορροπίες στην επιφάνεια πολυσυστατικών (multicomponent) γυαλιών [CONRADT 1999].

### **2.3. ΕΙΔΗ ΔΡΑΣΕΩΝ ΑΝΑΛΟΓΑ ΜΕ ΤΟ ΔΙΑΒΡΩΤΙΚΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ**

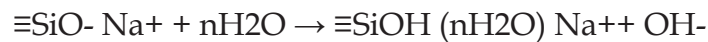
#### **2.3.1. Διάβρωση σε υδάτινο περιβάλλον**

Όταν ένα γυαλί αντιδρά με ένα υδάτινο περιβάλλον, χημικές και δομικές αλλαγές λαμβάνουν χώρα στην επιφάνειά του. Καθώς η διάβρωση προχωρά, η σύσταση και το pH του διαλύματος μεταβάλλονται. Η διάβρωση πυριτικών γυαλιών σε υδάτινα διαλύματα έχει μελετηθεί πειραματικά σε μεγάλη έκταση και έχει αποδειχθεί ότι περιλαμβάνει τις ακόλουθες δράσεις:

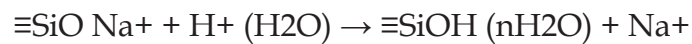
2.3.1.1. Έκπλυση (*Leaching* )ή Ενυδάτωση (*Hydration*). Το αρχικό στάδιο της προσβολής περιγράφεται ως μια διαδικασία ιοντοανταλλαγής μεταξύ ιόντων νατρίου από το γυαλί και ιόντων υδρογόνου από το διάλυμα. Οι SMETS και LOMEN [1983] περιέγραψαν ένα μηχανισμό ανταλλαγής αλκαλίου/



αλκαλικής γής και υδρογόνου κατά τον οποίο νερό σε μοριακή μορφή διαχέεται προς το εσωτερικό του γυαλιού και προσκολλάται χημικά (chemisorbed) [PANTANO & HAMILTON 2000] σε θέσεις αγεφύρωτων οξυγόνων (NBO), όπου εδρεύουν οι τροποποιητές πλέγματος (αλκάλια/αλκαλικές γαίες).



Στη συνέχεια το νερό αντιδρά με τα NBO και σε μορφή ιόντων υδρονίου ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) ή πρωτονίων ( $\text{H}^+$ ) αντικαθιστά αλκαλοκατιόντα, τα οποία με την σειρά τους εκπλένονται από το γυαλί προκειμένου να διατηρηθεί η ηλεκτρική ισορροπία του πλέγματος [DOREMUS 1975]. Η έκπλυση διοθενών κατιόντων  $\text{Ca}^{++}$   $\text{Mg}^{++}$  είναι πιθανή αλλά λιγότερο προφανής.

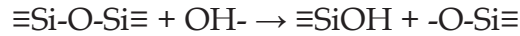


Η χρονική εξέλιξη του μηχανισμού έκπλυσης έχει παραβολικό χαρακτήρα [EL SHAMY & DOUGLAS 1972] στη συνέχεια όμως η ταχύτητα έκπλυσης μειώνεται για λόγους που έχουν σχέση με τη νέα επιφάνεια. Η ενέργεια ενεργοποίησης της έκπλυσης είναι περίπου 80 kJ/mol [SCHOLZE 1990].

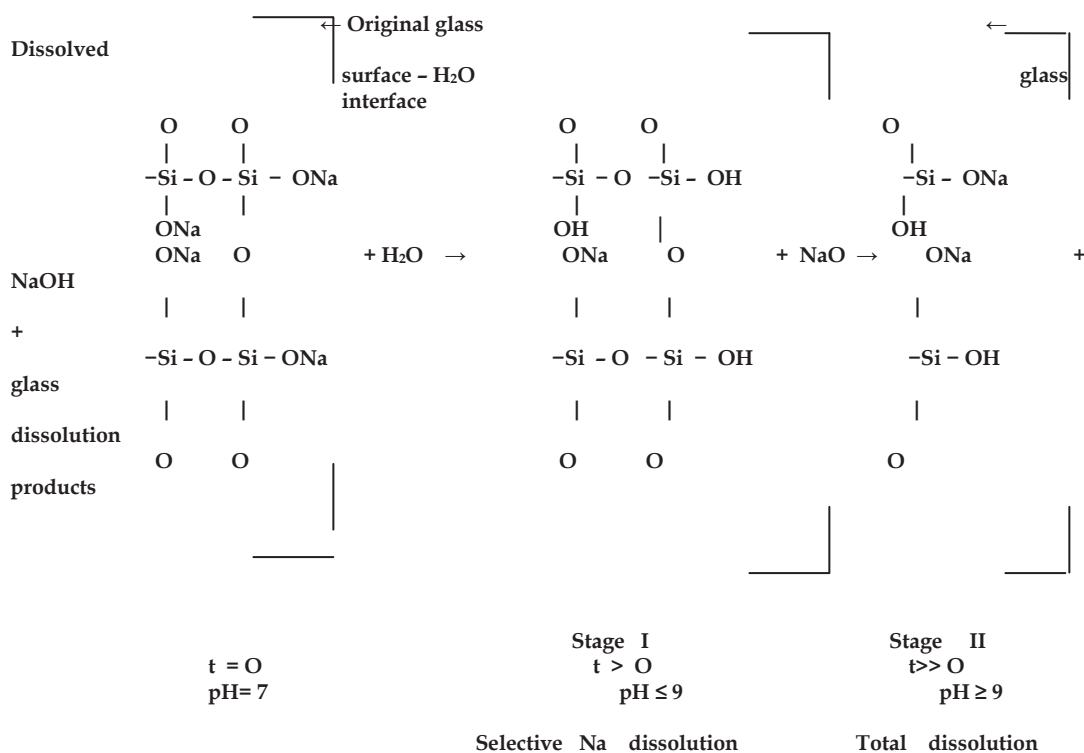
Με τον μηχανισμό της έκπλυσης σχηματίζεται στην επιφάνεια του γυαλιού ένα αυτόχθονο στρώμα, το οποίο είναι εκπλυμένο από αλκάλια και το οποίο αναφέρεται στη βιβλιογραφία ως Hydrogen Glass, Hydrated Glass, Hydration Layer, Silica rich Glass, Alkali deficient Glass και Leached Glass [NEWTON & DAVISON 1989] καθώς και Ion Exchange Zone [CONRADT 1999]. Στην παρούσα εργασία θα αποκαλείται *ενυδατωμένο γυαλί*. Το ενυδατωμένο γυαλί, όπως έχει αποδειχθεί πειραματικά, είναι εξαιρετικά δραστικό (reactive). Στη μάζα του συμβαίνουν συνεχείς ανακατατάξεις δεσμών Si-O-Si και μορίων  $\text{H}_2\text{O}$ . Η κινητικότητα των ιόντων και των μορίων  $\text{H}_2\text{O}$  είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτή στο υπόλοιπο γυαλί [CONRADT 1999]. Σε ορισμένα ενυδατωμένα γυαλιά έχει αναφερθεί και διαχωρισμός φάσης [TOMOZAWA et. al 1983]. Ο NEWTON [1985] αναφέρει ότι μεταβολές συνεχίζουν να συμβαίνουν ακόμα και όταν το γυαλί είναι αποθηκευμένο σε ξηραντήρα.

Το ενυδατωμένο στρώμα, δεν διαφοροποιείται από το υγιές γυαλί δια γυμνού οφθαλμού και μάλιστα έχει χαρακτηριστεί ως *αόρατη αλλοίωση* [OBERLIES 1956 in NEWTON & DAVISON 1989]. Τα πρωτόνια που αντικαθιστούν τα εκπλυμένα αλκάλια είναι μικρότερα από τα αλκαλοκατιόντα ( $\text{Li} < \text{Na} < \text{K}$ ) με αποτέλεσμα το στρώμα ενυδατωμένου γυαλιού να έχει μικρότερο όγκο. Η μείωση του όγκου στο ενυδατωμένο γυαλί οδηγεί σε συρρίκνωση ειδικά σε περίπτωση ξήρανσης με θέρμανση οπότε εμφανίζονται φαινόμενα μικρορηγματώσης. Αυτό έχει συμβεί στους 400-500°C [GEILMAN 1956 in NEWTON & DAVISON 1989] αλλά και σε χαμηλότερες θερμοκρασίες όπως στους 90°C για οκτώ ώρες [PLENDERLEITH & WERNER 1971].

2.3.1.2. Διαλυτοποίηση πλέγματος (*Dissolution of glass matrix*). Το είδος αυτό της προσβολής μπορεί να συμβεί ως επόμενο στάδιο της έκπλυσης δεδομένου ότι το pH του διαλύματος έχει ξεπεράσει το 9 οπότε προσβάλλεται το πλέγμα του πυριτίου (Σχ. 2.1):

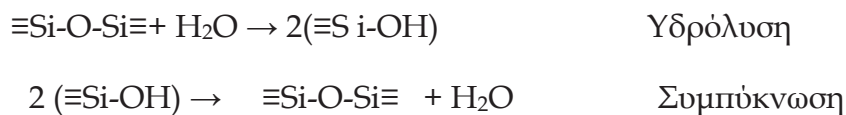


Η αντίδραση οδηγεί στην πλήρη αποδόμηση του πλέγματος του πυριτίου και κατ' επέκταση όλα τα συστατικά του γυαλιού περνάνε στο διάλυμα. Οι EL SHAMY κ.ά [1972] έδειξαν ότι ακόμα και η υαλώδης πυριτία διαλύεται σε συνθήκη pH>9.

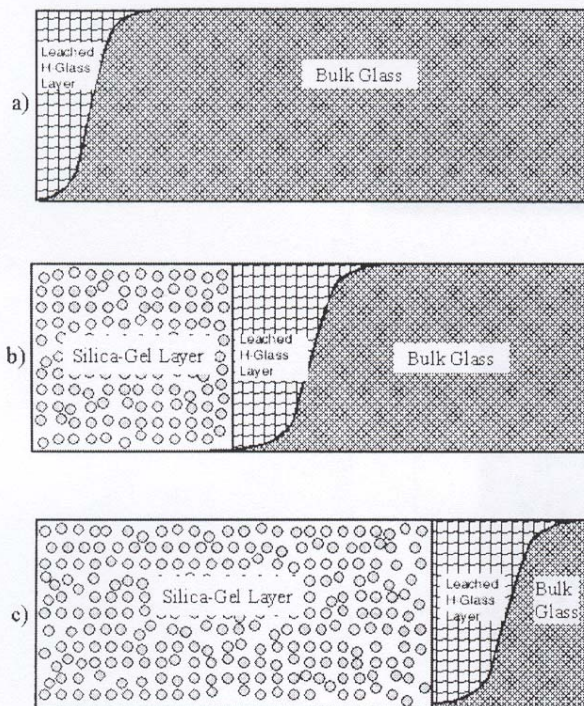


Σχ. 2.1. Μηχανισμοί διάβρωσης σε γυαλί Si- Na [ CLARCK et al. 1979]

2.3.1.3. Σχηματισμός πηκτώματος (*Gel Formation*). (Recondensation of internal silanol groups). Ο DOREMUS [1985] πρώτος απέδειξε ότι η ενυδατωμένη επιφάνεια του γυαλιού μπορεί να μετατραπεί σε πήκτωμα πυριτίου. Πράγματι μέσα στη μήτρα του ενυδατωμένου γυαλιού συμβαίνουν φαινόμενα υδρόλυσης και συμπύκνωσης που μπορούν να οδηγήσουν στον σχηματισμό πηκτώματος πυριτίου.



Το πήκτωμα είναι άμορφο και μπορεί να οριστεί ως ένας συνεχής στερεός ιστός που εμπεριέχει μία συνεχή υγρή φάση. Το στρώμα του πήκτωματος πυριτίου είναι πιο πορώδες και κοκκώδες από το ενυδατωμένο στρώμα από το οποίο προήλθε και παρέχει έναν μανδύα μέσα στον οποίο αντιδράσεις κατακρήμνισης και κρυστάλλωσης μπορούν να λάβουν χώρα. Το στρώμα του πήκτωματος αυξάνεται με γραμμικό ρυθμό ενώ δεν προστατεύει το γυαλί από περαιτέρω έκπλυση [SOUZA&PANTANO 1996, PANTANO& HAMILTON 2000].



Σχ. 2.2. Σχηματική εξέλιξη διάβρωσης a) σχηματισμός στρώματος ενυδάτωσης b) μετατροπή του στρώματος σε πήκτωμα πυριτίου c) εξέλιξη του φαινομένου [PANTANO&HAMILTON 2000]

Στο σχήμα 2.2. αναπαρίσταται διαγραμματικά η εξέλιξη του ενυδατωμένου στρώματος σε πήκτωμα πυριτίου. Η κατανόηση της εξελικτικής αυτής πορείας της διάβρωσης βοηθά στην ερμηνεία και την περιγραφή φαινομένων φθοράς των αρχαίων γυαλιών. Είναι αλήθεια ότι σε πολλές μελέτες αρχαίων και νεώτερων γυαλιών υπάρχει σύγχυση ως προς τη φύση αυτών των στρωμάτων. Επειδή δε το ενυδατωμένο γυαλί δεν διαφοροποιείται δια γυμνού οφθαλμού πολλές αναφορές περιγράφουν το πήκτωμα πυριτίου ως στρώμα ενυδατωμένου γυαλιού. Οι PANTANO & HAMILTON 2000 πρώτοι απεικόνισαν σχηματικά τα φαινόμενα βλ-σχήμα 2.2.

#### 2.3.1.4. Κατακρήμνιση- Κρυστάλλωση (Precipitation, Crystallization)

Αντιδράσεις κατακρήμνισης και κρυστάλλωσης στα γυαλιά λαμβάνουν χώρα μόνο στην επιφάνεια του γυαλιού και μέσα στον πορώδη ιστό της αλλοιωμένης του μορφής (του πήκτωματος).

Οι ενώσεις που κατακρημνίζονται ή κρυσταλλώνονται είναι προϊόντα

δευτερογενών αντιδράσεων μεταξύ ιόντων που εκπλύθηκαν από το γυαλί και ιόντων που προήλθαν από το περιβάλλον ή άλατα που προήλθαν από το περιβάλλον ή προϊόντα αφυάλωσης από το ίδιο το γυαλί (αυτόχθονα, ετερόχθονα ή προϊόντα αντίδρασης των δύο).

Εργαστηριακά πειράματα διάβρωσης σε υδροθερμικές συνθήκες οδήγησαν στον σχηματισμό κρυσταλλικών προϊόντων στην επιφάνεια βοριοπυριτικών και αργιλοπυριτικών γυαλιών  $(\text{FeMg})(\text{OH})_2$ ,  $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}_5(\text{OH})_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  (EHRET et. al. 1986, MALOW et. al. 1984, BATES et. al. 1982, JANSEN & PLODINEC 1984).

Ορυκτό του τύπου σμεκτιτή Si-Zn-Na αναγνωρίστηκε στο ενυδατωμένο στρώμα πυριτικού γυαλιού σε πειράματα έκπλυσης σε κορεσμένα σε πυρίτιο διαλύματα στους 60°C [ MITSUI & AOKI, 2001 ]. Σε πειράματα σε υδατικά διαλύματα στους 90°C βρέθηκαν Ca-P, Ca-P-Ti, Ca-Fe-Ti ζεόλιθοι, Si-P, Ca-silicates, Si-Al-Mg, Si-Al-Ca-Fe [PERRET et al. 2003]. Η παρουσία κρυσταλλικών φάσεων όπως ένυδρο πυριτικό ασβέστιο και φυλλοπυριτικά ορυκτά (πηλοί) βρέθηκαν με εξειδικευμένες τεχνικές TEM και σε ζώνες αλλοίωσης μεσοαιωνικών γυαλιών που προέρχονταν από ανασκαφή [MAQUET & THOMASSIN 1992].

Επικρατεί η άποψη ότι όλα τα φυσικά γυαλιά με την πάροδο του γεωλογικού χρόνου αφυαλώνονται, δηλαδή η υαλώδης μάζα τους καταλαμβάνεται από μικροκρυσταλλικές φάσεις (χαλαζία, τριδυμίτη, χριστοβαλίτη, αστρίους, πυρόξενους κ.ά) [ΠΑΝΑΓΟΣ 1998, ΜΠΑΣΙΑΚΟΣ 2002]. Ο όρος αφυάλωση έχει λανθασμένα χρησιμοποιηθεί στη διάβρωση και την καιρική αλλοίωση των γυάλινων τέχνηργων. Θα πρέπει να διευκρινιστεί ότι αφυάλωση δεν μπορεί να συμβεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Προϋπόθεση για την αφυάλωση γεωλογικών γυαλιών σε θερμοκρασία περιβάλλοντος είναι η ενυδάτωσή τους [FRIEDMAN et al. 1984]. Στην περίπτωση των γυάλινων τέχνηργων ο όρος αφυάλωση χρησιμοποιείται ορθά για να περιγράψει το σχηματισμό κρυσταλλικών φάσεων κατά τη διαδικασία παραγωγής του γυαλιού από το τήγμα ως ένα επιθυμητό αποτέλεσμα ή ως ατύχημα [NEWTON & DAVISON 1989].

### 2.3.2. Διάβρωση σε θαλασσίνο νερό

Η διάβρωση του αρχαίου γυαλιού σε θαλασσίνο περιβάλλον έχει λιγότερο μελετηθεί παρά το γεγονός ότι πολλά αρχαία γυαλιά έχουν βρεθεί σε ναυαγισμένα πλοία ή υποθαλάσσιες περιοχές. Το υποθαλάσσιο περιβάλλον και οι επίδρασή του στις αρχαιότητες περιγράφονται κατατοπιστικά από τον FLORIAN, 1987. Το θαλασσίνο νερό είναι ένα υδάτινο διάλυμα που αποτελείται από νερό και ένα σύνθετο μίγμα χημικών συστατικών, στερεών σωματιδίων και αερίων. Στον πίνακα 2.1. αναφέρονται τα κυριότερα συστατικά του θαλασσίου νερού.

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.1	
ΜΕΣΗ w/w % ΣΥΣΤΑΣΗ	
ΘΑΛΑΣΣΙΟΥ ΝΕΡΟΥ [ΤΣΙΡΑΜΠΙΔΗΣ 1986]	
Cl <sup>-</sup>	55,04
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	7,68
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,41
Na <sup>+</sup>	30,62
Mg <sup>+2</sup>	3,69
Ca <sup>+2</sup>	1,15
K <sup>+</sup>	1,1 0
Sr <sup>+2</sup>	0,02
Br <sup>+</sup>	0,02
B <sup>+3</sup>	0,01
Si <sup>+4</sup>	0,01

Η αλατότητα της θάλασσας στη Μεσόγειο είναι 38,6% [FLORIAN 1987]. Το βρώμιο (Br) είναι ένα στοιχείο, η ανίχνευση του οποίου χαρακτηρίζει την παραμονή υλικών σε θαλάσσιο περιβάλλον. Ο σίδηρος, δισθενής ή τρισθενής, είναι επίσης ένα από τα στοιχεία που περιέχονται σε μικρές ποσότητες στο θαλάσσιο νερό και ο οποίος λαμβάνει μέρος σε αντιδράσεις οξειδοαναγωγής. Αέρια σε διάλυση (O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> κ.ά.) προέρχονται από την ατμόσφαιρα, βιολογικές δράσεις και αποσύνθεση οργανικής ύλης. Τα τέχνηρα που ανελκύονται από θαλάσσιο περιβάλλον βρίσκονται στη διεπιφάνεια νερό/ίζημα ή μέσα στο ίζημα του βυθού, η σύσταση του οποίου διαφοροποιείται ανάλογα με γεωγραφικές και τοπικές παραμέτρους. Τα χαρακτηριστικά του θαλάσσιου περιβάλλοντος, ελεύθερο νερό ή ίζημα, που ενδιαφέρουν είναι: θερμοκρασία, πίεση, αλατότητα, ιόντα σε διάλυση, αέρια σε διάλυση, συγκέντρωση ιόντων υδρογόνου (pH), οξειδο-αναγωγικό δυναμικό (Eh).

Φαινόμενα οξείδωσης και αναγωγής είναι συνηθισμένες χημικές δράσεις που λαμβάνουν χώρα. Η ύπαρξη θείου στη θάλασσα δικαιολογείται από τη διάσπαση της γύψου που περιέχεται διαλυμένη στο θαλάσσιο νερό με τη συνδρομή θειοβακτηρίων [ΤΣΙΡΑΜΠΙΔΗΣ 1986].

Τα θειοαναγωγικά βακτήρια επιδρούν αρνητικά και σε γυαλιά που περιέχουν μόλυβδο ή σίδηρο με την παραγωγή θειούχου μολύβδου ή σιδήρου, ενώσεις οι οποίες έχουν χρώμα μαύρο και αλλοιώνουν χρωματικά το γυαλί [CRONYN 1990, FLORIAN 1987]. Άλλες επιπτώσεις του βενθικού θαλάσσιου περιβάλλοντος είναι οι ανθρακικοί επίπαγοι που σχηματίζονται από καταβύθιση από υπέρκορο διάλυμα, τη δράση θαλάσσιων οργανισμών και την επικάθηση εξωσκελετικού τους υλικού [PETRICIOLI 1973]. Οι επίπαγοι αυτοί συχνά συσσωματώνουν τα αντικείμενα, όπως στην περίπτωση των γυάλινων ψήφων από το ναυάγιο του Kas [PANNELL 1990].

Μελέτη γυαλιών του 1740, που παρέμειναν 240 χρόνια στη θάλασσα έδειξε ότι το γυαλί διαβρώνεται με έκπλυση και διαλυτοποίηση του δικτύου και συνακόλουθη κατακρήμνιση νέων φάσεων και τον σχηματισμό αδιαφανούς κρούστας [COX & FORD 1989]. Οι επιφάνειες των συγκεκριμένων γυαλιών

βρέθηκε ότι είχαν εκπλυθεί από ασβέστιο και μαγνήσιο, ότι παρουσίαζαν κρούστα πάχους 0.2 έως 0.5mm, η οποία περιείχε κρυσταλλικές φάσεις  $\text{Ca}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , κρυσταλλίτες S,  $\text{FeS}_2$ , σίδηρο πιθανά σε μορφή  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  και  $\text{FeOOH}$ ,  $\text{K}_2\text{Pb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ,  $(\text{FeMg}) (\text{OH})_2$ . Ο βαθμός κρυστάλλωσης των προϊόντων διάβρωσης ήταν χαμηλός.

Σε μία περίπτωση πράσινων γυαλιών του 18<sup>ου</sup> αιώνα [CORVAIA et.al. 1996] επιβεβαιώθηκε η έκπλυση των αλκαλίων και αλκαλικών γαιών, όπου η απώλεια σε Ca υπολογίστηκε σε 21%, ενώ η πρόσληψη νερού αντιπροσώπευε το 41% της μάζας του αλλοιωμένου γυαλιού.

Ο βασάλτης, σε ενάλιο περιβάλλον σχηματίζει στην επιφάνειά του ζώνη αλλοίωσης, που ονομάζεται πελαγονίτης. Το πάχος του ενυδατωμένου στρώματος αυξάνεται γραμμικά με ετήσια ταχύτητα κατά μέσο όρο 0,007  $\mu\text{m}$  στους 25°C [FRIEDMAN 1984]. Νεώτερες μελέτες βασισμένες σε γεωχημικές πειραματικές μεθόδους με XPS και TEM έδωσαν περισσότερα στοιχεία για την επίδραση του θαλασσινού νερού στο βασάλτη σε θερμοκρασίες από 3 έως 90°C και για τη σύσταση του πελαγονίτη. Εντοπίστηκαν φυλλοπυριτικά ορυκτά μεταξύ των οποίων ιλλίτης (3°C) και σμεκτίτες χαμηλής κρυστάλλωσης (25°C) [THOMASSIN et al. 1985].

### 2.3.3. Διάβρωση στον αέρα. Καιρική αλλοίωση (weathering)

Η υποβάθμιση των γυαλινών επιφανειών στην ατμόσφαιρα σε συνθήκες περιβάλλοντος αναφέρεται στη βιβλιογραφία ως «καιρική αλλοίωση». Συνήθως αναφέρεται στη διάβρωση που υφίστανται οι υαλογραφημένες συνθέσεις (vitraux) των μεσαιωνικών καθεδρικών ναών της Ευρώπης. Πρόκειται για διάβρωση και αλλοίωση στον αέρα με υγρασία ή κύκλους υγρασίας σε συνδυασμό ή μη με ρυπασμένο περιβάλλον. Θα πρέπει να γίνει διάκριση όσον αφορά στις επιφάνειες των υαλοστασίων σε εξωτερικές και εσωτερικές, στις δε εξωτερικές επιφάνειες τις περιοχές που αποπλένονται από τη βροχή και σε αυτές που δεν αποπλένονται.

Η καιρική αλλοίωση ταξινομείται σε δύο τύπους [CLARK et al. 1979] :

**I. Συμπύκνωση-απόπλυση**, κατά τον οποίο η υγρασία συμπυκνώνεται στην επιφάνεια του γυαλιού και παραμένει μέχρι να απομακρυνθεί από το νερό της βροχής. Με το νερό της βροχής συμπαρασύρονται και τα προϊόντα των αντιδράσεων.

**II. Συμπύκνωση-εξάτμιση**, κατά τον οποίο ένα λεπτό στρώμα σχηματίζεται στην επιφάνεια το οποίο εξατμίζεται πριν το σχηματισμό σταγονιδίων.

Ο τύπος I καιρικής αλλοίωσης είναι παρόμοιος με τη διάβρωση σε νερό μόνο που εδώ το διάλυμα ανανεώνεται. Κατά τη διάρκεια σχηματισμού σταγονιδίων στην επιφάνεια, αντιδράσεις *έκπλυσης* λαμβάνουν χώρα με αποαλκαλοποίηση του υποστρώματος, ενώ ταυτόχρονα αυξάνει το pH του νερού. Η αύξηση του pH ( $\text{pH}>9$ ) οδηγεί στη δεύτερη αντίδραση διάβρωσης σε

νερό που είναι η διαλυτοποίηση του πλέγματος του πυριτίου. Τα προϊόντα των αντιδράσεων απομακρύνονται με το νερό της βροχής.

Ο τύπος II καιρικής αλλοίωσης χαρακτηρίζεται από την παρουσία προϊόντων αντίδρασης στην επιφάνεια του γυαλιού. Η καιρική αλλοίωση του τύπου II παράγεται σε συνθήκες κυκλικής θερμοκρασίας και υγρασίας παρουσία αερίων ρυπαντών και αποτελεί αντικείμενο ενδιαφέροντος στη βιομηχανία υαλοπινάκων και στη συντήρηση των μεσοαιωνικών εγχρώμων υαλοστασίων της Δυτικής Ευρώπης (VITRAUX). Η προσβολή εμφανίζεται αρχικά με ελαφρύ θόλωμα της γυάλινης επιφάνειας που εξελίσσεται σε σχηματισμό στρώματος που διαφέρει σε πάχος ανάλογα με τη σύσταση του γυαλιού. Σύμφωνα με τους TICHANE και CARRIER [1961] που μελέτησαν υαλοπίνακες σόδας-ασβεστίου με TEM και XRD τα παραπάνω στρώματα είναι πλούσια σε Na. Ο TICHANE [1966] αργότερα έδειξε ότι τα στρώματα αυτά αντιδρούν με CO<sub>2</sub> και SO<sub>2</sub> με σχηματισμό αντίστοιχων αλάτων σε θερμοκρασίες κάτω από 300°C. Ο SIMPSON 1958 [στο CLARK et al. 1979] ανίχνευσε Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> και CaCO<sub>3</sub> με XRD σε εμπορικά γυαλιά της εποχής. Παρουσία χλωροϊόντων ή θειούχων αερίων, σχηματίζονται αντίστοιχα άλατα [CLARK et al. 1979].

Τα θειικά άλατα γύψος [CaSO<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O], συγγενίτης [K<sub>2</sub>Ca(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] και άλλα, έχουν βρεθεί στην επιφάνεια εκτεθειμένων μεσοαιωνικών γυαλιών [BETTEMBOURG 1977]. Το διοξείδιο του θείου (SO<sub>2</sub>), στη ρυπασμένη ατμόσφαιρα, δεν προσβάλλει άμεσα το γυαλί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος [DOUGLAS & ISARD 1949]. Οι CUMMINGS et al 1998 επιβεβαίωσαν με ανάλυση RBS ότι οι αέριοι ρυπαντές SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> δεν διεισδύουν στο γυαλί, η παρουσία τους όμως επιταχύνει την ενυδάτωση. Ο σχηματισμός θειικών προϊόντων είναι το τρίτο στάδιο σε μια αλυσίδα αντιδράσεων [PEREZ-Y-JORBA et al. 1975, 1978, 1980, NEWTON&DAVISON 1989]:



Σύμφωνα με τον RAY 1976 [στο NEWTON & DAVISON 1989] τα θειώδη παίζουν επίσης σημαντικό ρόλο στην αλυσίδα των αντιδράσεων. Η αντίδραση (3) λαμβάνει χώρα κατά τη διάβρωση του μαρμάρου σε ρυπασμένο περιβάλλον και είναι γνωστή ως θείωση (γυψοποίηση) [ΣΚΟΥΛΙΚΙΔΗΣ 2000].

Η διάβρωση στον αέρα θα μπορούσε να περιλαμβάνει μία ξεχωριστή υποπερίπτωση, αυτή της διάβρωσης σε μουσειακό περιβάλλον. Και εδώ πρωτεύοντα ρόλο παίζει η σχετική υγρασία του περιβάλλοντος (Σ.Υ). Οι WALTERS και ADAMS, 1975 μελέτησαν την επίδραση στατικών συνθηκών Σ.Υ. 30%, 50%, 75%, 90% και 98% στους 50°C σε 26 είδη γυαλιών με διαφορετικές συστάσεις καθώς και εναλλασσόμενων συνθηκών Σ.Υ από 77 έως

98% στους 50°C. Οι εναλλασσόμενες συνθήκες βρέθηκε ότι είναι λιγότερο διαβρωτικές από τις στατικές των 98% ΣΥ. Οι ίδιοι συμπεραίνουν ότι η προσρόφηση νερού αυξάνεται συναρτήσει του χρόνου και της Σ.Υ, ενώ η παραγωγή αλκαλίων αυξάνεται συναρτήσει του χρόνου αλλά όχι πάντα της Σ.Υ. Σημαντική αλλοίωση παρατηρήθηκε σε ορισμένα γυαλιά σε συνθήκες 30% Σ.Υ με παρόμοια αποτελέσματα σε συνθήκες 90%. Τέλος διαπιστώθηκε ότι ορατές μεταβολές (θόλωμα του γυαλιού) μπορούν να λάβουν χώρα και χωρίς την έκπλυση αλκαλίων.

Η σχετική υγρασία είναι σημαντικός παράγων στη διάδοση των ρωγμών. Ο ADAMS, 1974, διαπίστωσε ότι ορισμένα γυαλιά ρωγματώνονταν ταχύτερα σε περιβάλλον Σ.Υ 98% από ότι μέσα σε νερό. Ο WIEDERHORN [1967] βρήκε ότι 100% Σ.Υ. πολλαπλασιάζει περίπου 10.000 φορές την ταχύτητα ανάπτυξης ρωγμής που ισχύει σε περιβάλλον με Σ.Υ 0.017%.

#### **2.3.4. 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 που ποικίλει ανάλογα με την σύσταση του εδάφους και την σύσταση του γυαλιού.

Τα αρχαία γυαλιά που βρίσκονται θαμμένα συχνά παρουσιάζουν καστανή ή μελανή επιφάνεια που οφείλεται στην κατακρήμνιση ενώσεων σιδήρου και μαγγανίου. Τα στοιχεία Fe και Mn είναι ευκίνητα σε αναγωγικές συνθήκες ενώ κατακρημνίζονται σε μορφή οξυδροξειδίων σε οξειδωτικές συνθήκες [MACQUET 1994].

Σε περιβάλλον όπου επικρατεί ξηρασία (περίπτωση Αιγύπτου) τα γυαλιά διατηρούνται σε άριστη κατάσταση [ADAMS 1984].

#### **2.3.5. Βιοδιάβρωση [CAVENA et.al.1991 , PEREZ-Y-JORBA et. al. 1980, KRUMBEIN et. al. 1991]**

Πρόσφατες μελέτες αποδίδουν στο βιολογικό παράγοντα φθοράς όλο και πιο αυξημένη σημασία με αποτέλεσμα σήμερα να θεωρείται ξεχωριστό κεφάλαιο στη διάβρωση του γυαλιού.

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 που δύνανται να μεταβάλλουν το pH του διαβρωτικού διαλύματος.

Οργανικά οξέα όπως οξαλικό, κιτρικό, σουξινικό, φουμαρικό, γλυκονικό, κητογλουταρικό παράγονται από βακτήρια και μύκητες. Σε αερόβιες συνθήκες τα θειοοξειδωτικά βακτήρια παράγουν θειικό οξύ. Πολλοί μικροοργανισμοί παράγουν στοιχειακό θείο, υδρόθειο, μερκαπτάνια και αμμωνία.



Τα αναερόβια και ετεροτροφικά θειοαναγωγικά βακτήρια έχουν την ικανότητα να ανάγουν τα θειικά σε θειώδη. Τα σιδηροβακτήρια είναι υπεύθυνα για τη μεταβολή του δισθενούς σιδήρου σε τρισθενή.

Σε ορισμένες περιπτώσεις όπως σε αυτή των βρύων και των λειχήνων που αναπτύσσονται στην επιφάνεια των υαλοστασίων, η διάβρωση δεν είναι μόνο άμεση αλλά και έμμεση και οφείλεται στην συγκράτηση υγρασίας από τους θαλλούς των οργανισμών.

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 (κρούστα) ασβεστίτη, απατίτη, γουεγουελίτη, γουεντελίτη ή και γύψου (βλ. ΠΙΝ 2.2.).

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.2 ΒΙΟΓΕΝΕΙΣ ΑΛΛΟΙΩΣΕΙΣ [CAVENA ET.AL. 1991]	
Αυτότροφα βακτήρια	Βελονισμοί, αδιαφανοποίηση, μαύρα στίγματα, μαύρισμα ένυδρου γυαλιού
Ετερότροφα βακτήρια	Ως άνω
Ακτινομύκητες	Δεν έχουν προσδιοριστεί
Μύκητες	Αδιαφανοποίηση, μαύρα στίγματα
Κυανοβακτήρια, φύκη	Δεν έχουν προσδιοριστεί!
Λειχήνες	Βελονισμοί, αδιαφανοποίηση, διάβρωση
Βρύα	Δεν έχουν προσδιοριστεί
Ανώτερα φυτά	Δεν έχουν προσδιοριστεί
Ζώα	Δεν έχουν προσδιοριστεί

## 2.4. ΜΗΧΑΝΙΚΑ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΑ ΑΙΤΙΑ ΦΘΟΡΑΣ ΚΑΙ ΑΛΛΟΙΩΣΗΣ

### 2.4.1. Στατικά ή δυναμικά εφαρμοσμένα φορτία / καταπόνηση.

Η *αντοχή* των κεραμικών και των γυαλιών σε θραύση μελετάται με τις αρχές της θεωρίας της θραυστομηχανικής που θεμελιώθηκε από τον GRIFFITH. Το γυαλί είναι ψαθυρό υλικό και η αντοχή του σε εφελκυσμό δεν ξεπερνά τα 10 Μpa , μειώνεται δε με τη διάρκεια της φόρτισης και παρουσία υδρατμών. Με τη μέθοδο της χημικής βαφής (tempering) δημιουργούνται θλιπτικές τάσεις στην επιφάνεια με αποτέλεσμα την αύξηση της μηχανικής αντοχής έως και 100 Μpa [ΠΑΝΤΕΛΗΣ 1996].

Σε αντίθεση με τα κρυσταλλικά στερεά, τα οποία παραμορφώνονται πλαστικά με ολίσθηση, το γυαλί παραμορφώνεται πλαστικά με τον μηχανισμό της *ιξώδους ροής* (viscous flow). Η ιξώδης παραμόρφωση εξαρτάται από το εφαρμοζόμενο φορτίο, τη σύσταση και τη δομή του γυαλιού καθώς και από τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος. Στην πραγματικότητα η ιξώδης ροή σε κανονικές συνθήκες είναι τόσο χαμηλή που το γυαλί θα αστοχήσει με ψαθυρό τρόπο. Η αναφορά ότι υπό το φορτίο του ίδιου τους του βάρους ορισμένα

γυαλιά (περίπτωση μεσαιωνικών υαλοπινάκων) μπορεί να παραμορφωθούν με την πάροδο του χρόνου (παρουσιάζουν πάχυνση στο κατώτερο τμήμα τους) [SCHLENKER, 1974] είναι άκρως αμφισβητήσιμη [NEWTON & DAVISON 1989].

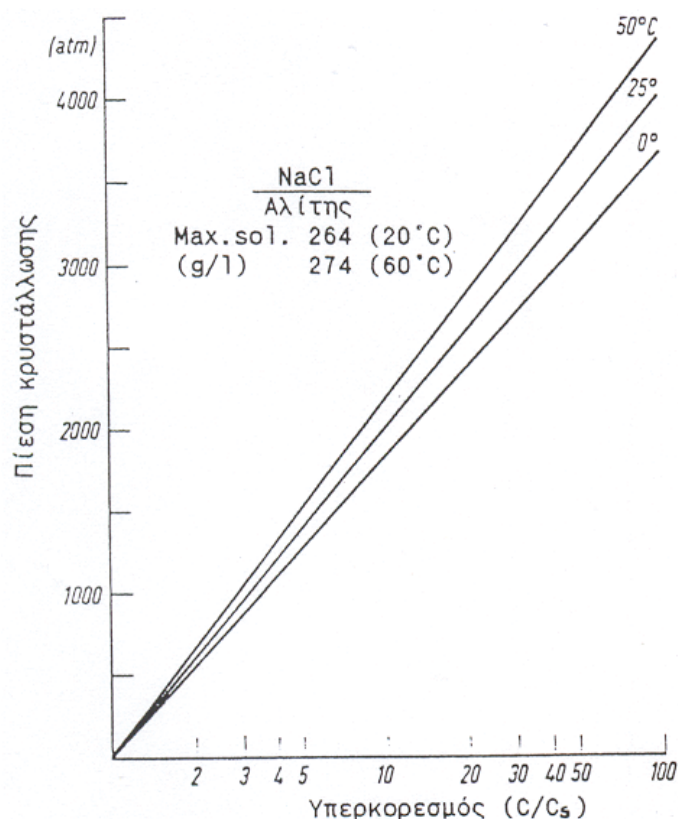
#### **2.4.2. Τάσεις ανόπτωσης.**

Στην περίπτωση που ένα γυαλί δεν έχει περάσει από τη διαδικασία της ανόπτωσης μετά τη μορφοποίησή του ή η ανόπτωση που δέχτηκε ήταν ατελής τότε οι εσωτερικές τάσεις οδηγούν στην αστοχία του. Ένα ατελώς ανοιπημένο γυαλί δύσκολα ανταπεξέρχεται στη χρήση του ενώ ένα μη ανοιπημένο γυαλί, το πιθανότερο, να θρυματιστεί κατά τη ψύξη του.

#### **2.4.3. Τάση κρυστάλλωσης και ενυδάτωσης αλάτων.**

Τα διαλυτά άλατα αποτελούν μια από τις κυριότερες αιτίες φθοράς των πορώδων υλικών [ARNOLD et.al. 1989]. Το γυαλί δεν είναι πορώδες υλικό και έτσι δεν κινδυνεύει άμεσα από την κρυστάλλωση και ενυδάτωση διαλυτών αλάτων.

Όταν όμως έχει μετατραπεί σε πήκτωμα, τότε το ευαίσθητο αυτό πορώδες υλικό είναι ευάλωτο στην καταστροφική δράση τους. Είναι γνωστό ότι η σχετική υγρασία του αέρα παίζει καθοριστικό ρόλο στην κρυστάλλωση ή μη ενός διαλυτού άλατος. Όσο η σχετική υγρασία του περιβάλλοντος είναι υψηλότερη από την σχετική υγρασία ισορροπίας ενός κορεσμένου διαλύματος άλατος, το άλας παραμένει σε διάλυση. Όταν η σχετική υγρασία του περιβάλλοντος είναι χαμηλότερη από τη σχετική υγρασία ισορροπίας του κορεσμένου διαλύματος τότε το άλας κρυσταλλώνεται. Τα άλατα όταν κρυσταλλώνονται ασκούν μηχανική πίεση ( γραμμική πίεση ανάπτυξης) και έχουν καταστροφική επίδραση στο πορώδες υλικό που τα περιέχει. Έχουν υπολογιστεί οι πιέσεις κρυστάλλωσης, με χρήση μαθηματικού τύπου (CORRENS) και έχουν καταρτιστεί ολοκληρωμένα διαγράμματα πίεσης για διάφορα άλατα. Στο σχήμα 2.3. παρουσιάζεται το διάγραμμα πίεσης κρυστάλλωσης του NaCl.



Σχ. 2.3. Διάγραμμα πίεσης κρυστάλλωσης του NaCl για διάφορες θερμοκρασίες και βαθμούς κορεσμού [από ΘΕΟΥΛΑΚΗΣ 1993]

Πρόκειται ουσιαστικά για μία μηχανική φθορά. Στον πίνακα 2.3. που ακολουθεί παρουσιάζεται σχετική υγρασία ισορροπίας ορισμένων αλάτων σε διαφορετικές θερμοκρασίες.

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.3 ΣΧΕΤΙΚΗ ΥΓΡΑΣΙΑ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ ΟΡΙΣΜΕΝΩΝ ΑΛΑΤΩΝ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΕΣ [ARNOLD ET AL., 1989].							
Άλας	0°C	5°C	10°C	15°C	20°C	25°C	30°C
CaCl <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O	41	37.7	33.7		30.8	28.6	22.4
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O	60.4	58.9	57.4	55.9	54.4	52.9	51.4
NaNO <sub>3</sub>		78.6	77.5	76.5	75.4	74.3	73.1
NaCl	75.5	75.7	75.7	75.6	75.5	75.3	75.1

Υγροσκοπικά υλικά που είναι εμποτισμένα με ένα διαλυτό άλας, απορροφούν επιπλέον υγρασία σε Σ.Υ. χαμηλότερη από τη Σ.Υ. ισορροπίας του αλάτος και σχηματίζουν κινητά ιονικά διαλύματα του αλάτος. Για παράδειγμα, μετάξι που περιείχε 2.4% κ.β. χλωριούχο νάτριο προσέλαβε επιπλέον βάρος και

αυξήθηκε η ηλεκτρική αγωγιμότης του όταν η Σ.Υ. υπερέβη το 55% [ERHANDT et. al. 1994].

Εκτός από τη φθορά που προκαλείται από την κρυστάλλωση ενός άλατος μέσα σε ένα πορώδες υλικό υπάρχει και η φθορά της ενυδάτωσης ορισμένων αλάτων, τα οποία διαθέτουν ένυδρες μορφές με διαφορετικό όγκο η κάθε μία. Έχουν υπολογιστεί, για τα πιο συνηθισμένα άλατα, οι πιέσεις ενυδάτωσης για διαφορετικές θερμοκρασίες και σχετικές υγρασίες. Αναφέρεται ως παράδειγμα η περίπτωση του τεναρδίτη ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), ο οποίος στους  $20^\circ\text{C}$  σε Σ.Υ. 95%, μεταπίπτει στον μιραβιλιτή ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) με αύξηση όγκου 408% [από ΘΕΟΥΛΑΚΗΣ 1993]. Όταν υπάρχουν περισσότερα από ένα διαλυτά άλατα η κρυστάλλωση και ενυδάτωση λαμβάνουν χώρα σε μεγαλύτερο εύρος τιμών Σ.Υ. από ότι για κάθε άλας ξεχωριστά [PRICE et al. 1994]. Γενικά σε περιπτώσεις συνύπαρξης αλάτων υπάρχει μεταβολή των φυσικών ιδιοτήτων των αλάτων. Παραδείγματος χάριν το χλωριούχο νάτριο αυξάνει τη διαλυτότητα του γύψου. Στους  $10^\circ\text{C}$ , από 1.7 gr/L σε αποσταγμένο νερό, γίνεται 5.3 gr/L σε κορεσμένο διάλυμα χλωριούχου νατρίου [από ΘΕΟΥΛΑΚΗΣ 1993].

#### 2.4.4. Πάγος

Η καταστροφική δράση του παγετού (αύξηση όγκου του νερού κατά 9%) στα πορώδη υλικά είναι γνωστή. Το συμπαγές γυαλί δεν κινδυνεύει άμεσα από την πήξη του νερού παρά μόνο εάν υπάρχουν ρωγμές και κενά. Όταν όμως έχει μετατραπεί σε πήκτωμα, τότε είναι επιρρεπές στην καταστροφική δράση του πάγου.

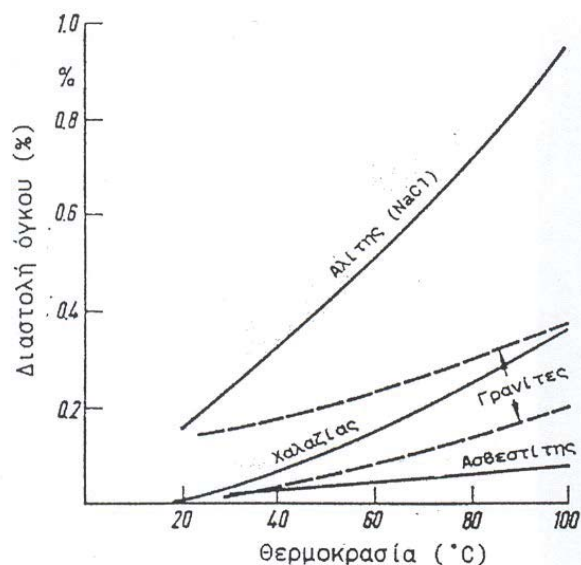
#### 2.4.5. Ακτινοβολία.

Άχρωμα γυαλιά που περιέχουν  $\text{Fe}_2\text{O}_2$  και  $\text{MnO}$  υπό την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας εμφανίζουν μία ιώδη απόχρωση που οφείλεται στην αλληλεπίδραση των δύο και στον σχηματισμό  $\text{FeO}$  και  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ . Το φαινόμενο ονομάζεται solarization [NEWTON & DAVISON 1989]. Ιώδες χρώμα έχει διαγνωστεί σε υαλότουβλα του Rene Lalique ως φωτοοξειδωση του μαγγανίου [PETIT 1991]. Η τοπική αμαύρωση του γυαλιού υπό την επίδραση των ακτίνων X και της ακτινοβολίας γ έχει ερμηνευτεί ως παγίδευση ηλεκτρονίων [NEWTON & DAVISON 1989,153]. Γυαλιά που περιέχουν μόλυβδο ενδέχεται να αμαυρωθούν αν δεν δεχθούν κατάλληλη προστασία [BRILL 1968 in NEWTON& DAVISON 1989]. Το κυανό χρώμα του Co σβήνει με ραδιενέργεια (γιαυτό τα γυαλιά Co μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν δοσίμετρα) [ΚΑΛΚΑΝΗΣ κ.α.1992].

#### 2.4.6. Μεταβολή Θερμοκρασίας

Διάρρηξη ενός πορώδους ιστού μπορεί να προκληθεί από τη θερμική διαστολή των αλάτων που βρίσκονται παγιδευμένα στους πόρους του. Οι COOKE και SMALLEY [στο ΘΕΟΥΛΑΚΗΣ 1993] επεσήμαναν το μεγάλο συντελεστή θερμικής διαστολής του αλίτη σε θερμοκρασίες κάτω από τους

100°C.



Σχ. 2.4 Θερμική διαστολή του αλίτη συγκρινόμενη με αυτή του χαλαζία, του ασβεστίτη και του γρανίτη [από ΘΕΟΥΛΑΚΗΣ, 1993].

Η αντοχή σε θερμοκούς αιφνιδιασμούς είναι η μέγιστη διαφορά θερμοκρασίας ( $\Delta T_c$ ) την οποία μπορεί να αντέξει το υλικό χωρίς να αποχρήσει. Τα γυαλιά νατρίου ρωγατώνονται με θερμικό αιφνιδιασμό για τιμή  $\Delta T=84$  K [ΠΑΝΤΕΛΗΣ 1996].

#### 2.4.7. Επικαθήσεις αδιάλυτων αλάτων

Παράλληλα με την ικανότητα των πηκτών να συγκρατούν στην επιφάνειά τους μόρια ή άτομα άλλων ουσιών, τα αρχαιολογικά γυαλιά, ανάλογα με το περιβάλλον ταφής τους, υπόκεινται στη διαδικασία της επικάλυψής τους με ετερόχθονα αδιάλυτα άλατα που έχουν χημική ή βιογενή προέλευση. Τα άλατα αυτά είναι συνήθως ανθρακικά ή πυριτικά και αλλοιώνουν το σχήμα των γυαλιών, αποκρύπτουν τις πληροφορίες της επιφάνειάς τους και δημιουργούν τοπικές φυσικοχημικές συνθήκες διάβρωσης στο υπόστρωμα.

<b>ΠΙΝΑΚΑΣ 2.4</b> <b>ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΤΩΝ ΓΥΑΛΙΩΝ</b> <b>[CLARK,ΡΑΝΤΑΝΟ,ΗΕΝΧΗ,1979]</b>	
<i>I.Εξωγενείς Παράγοντες, Περιβαλλοντικοί</i>	
1.	Θερμοκρασία
2.	Χρόνος έκθεσης (συνεχής ή εναλλασσόμενος)
3.	Σχετική υγρασία (στον αέρα)
4.	PH διαλύματος
5.	Παρουσία αναστολέων στο διαβρωτικό διάλυμα
6.	Εξωτερικά εφαρμοσμένη μηχανική καταπόνηση
7.	Ακτινοβολία
8.	Σύσταση διαλύματος
<i>II. Φυσικοί παράγοντες</i>	
1.	Καιρική αλλοίωση ή διάβρωση σε νερό
2.	Δυναμική ή στατική διάβρωση
3.	Λόγος εκτεθειμένης επιφάνειας προς όγκο διαλύματος (SA/V)
<i>III. Ενδογενείς Παράγοντες, Κατάσταση γυαλιού</i>	
1.	Σύσταση κυρίου όγκου γυαλιού (Bulk Glass)
2.	Θερμική ιστορία
	Α. βαθμός ανόπτησης
	Β. διαχωρισμός φάσης
	Γ. % κρυστάλλωση (αφυάλωση)
3.	Μορφολογία και σύσταση της επιφάνειας
4.	Ομοιογένεια γυαλιού
5.	Επιφανειακή κατεργασία

#### 2.4.8. Φθορά (wear, erosion), τριβή (friction).

Η μηχανική φθορά κατά την εκτριβή, απόξεση των γυαλιών (αιολική διάβρωση, τριβή στην άμμο από θαλάσσιο κυματισμό, αμμοβολή κλπ.) συνδέεται με την σκληρότητά τους. Χαρακτηριστική είναι η απομείωση και η αδρότητα της επιφάνειας των γυαλιών που προκαλείται από την τριβή στην άμμο από θαλάσσιο κυματισμό.

#### 2.4.9. Δονήσεις (vibration).

Είναι δυνατόν να προκληθούν από πτήση υπερηχητικών αεροπλάνων και από σεισμό.

### 2.5. ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΤΩΝ ΓΥΑΛΙΩΝ

Με τον όρο *χημική ανθεκτικότητα* (chemical durability) εκφράζεται η αντίσταση ενός γυαλιού στη χημική προσβολή. Η χημική ανθεκτικότητα εξαρτάται από το είδος του διαβρωτικού περιβάλλοντος π.χ. ένα γυαλί μπορεί να έχει μεγάλη χημική ανθεκτικότητα σε συνθήκες Σ.Υ.100%, όμως να προσβάλλεται έντονα από ασθενή οξέα. Οι παράγοντες που επηρεάζουν τη χημική ανθεκτικότητα των γυαλιών ή τη διάβρωσή τους συνοψίζονται ως εξής:

### 2.5.1. Εξωγενείς Παράγοντες. Περιβαλλοντικοί

**2.5.1.1. Θερμοκρασία.** Η αντίδραση της έκπλυσης των αλκαλίων είναι ανάλογη της θερμοκρασίας. Στα περισσότερα πυριτικά γυαλιά για κάθε αύξηση της θερμοκρασίας από 8 έως 15°C η ποσότητα αλκαλίων που εκπλένεται διπλασιάζεται [PAUL 1990]. Σε θερμοκρασίες κάτω των 30°C ευνοείται η έκπλυση, ενώ πάνω από 80°C η διαλυτοποίηση [CLARK et al. 1979]. Σε γενικές γραμμές η θερμοκρασία όχι μόνο μεταβάλλει τη χημική κινητική των αντιδράσεων αλλά καθορίζει και τη χρονική εξέλιξη του μηχανισμού της διάβρωσης (rate controlling mechanism of corrosion). Το γυαλί προσβάλλεται σημαντικά από τον ατμό με συνδυασμένη δράση έκπλυσης και διαλυτοποίησης [VOLF 1984]. Η μέθοδος ελέγχου χημικής ανθεκτικότητας εμπορικού γυαλιού πυριτίου -σόδας - ασβεστίου (ASTM 1973) εκτελείται σε θερμοκρασία 121.5 °C, θερμοκρασία που δεν έχει να κάνει με πραγματικές συνθήκες διάβρωσης αρχαιολογικού γυαλιού. Το τελευταίο ισχύει και για τα πειράματα επιταχυνόμενης διάβρωσης.

Τέλος υπενθυμίζουμε ότι οι ηλεκτροχημικές δράσεις γίνονται σε πολύ χαμηλότερη θερμοκρασία από ότι οι αντίστοιχες χημικές [ΣΚΟΥΛΙΚΙΔΗΣ & ΒΑΣΙΛΕΙΟΥ 1994].

**2.5.1.2. Χρόνος έκθεσης** (συνεχής ή εναλλασσόμενος).

**2.5.1.3. Σχετική υγρασία** (στον αέρα). Ο μηχανισμός διάβρωσης του γυαλιού από την Σ.Υ του περιβάλλοντος είναι όμοιος με αυτόν από το νερό. (2.3.3.)

**2.5.1.4. pH διαλύματος.** Το pH του διαλύματος αποτελεί την πλέον σημαντική παράμετρο στη διάβρωση των γυαλιών. Όπως φαίνεται παρακάτω οι φυσικοί παράγοντες διάβρωσης όπως δυναμική ή στατική διάβρωση, λόγος εκτεθειμένης επιφανείας προς όγκο διαλύματος ( $SA/V$ ), συχνότητα ανανέωσης του διαλύματος επηρεάζουν τη διάβρωση μέσω αλλαγών που επιφέρουν στο pH του διαλύματος. Το pH του διαλύματος είναι σημαντικό γιατί καθορίζει το μηχανισμό διάβρωσης του γυαλιού. Σε χαμηλό pH (όξινο περιβάλλον) επικρατεί η δράση της ιοντοανταλλαγής, ενώ όταν  $pH > 9$  ευνοείται ο μηχανισμός διαλυτοποίησης του πλέγματος του πυριτίου. Οι ερευνητές συμφωνούν ότι όλα τα πυριτικά γυαλιά είναι ευαίσθητα σε  $pH > 9-10$  [NEWTON & DAVISON 1989, PAUL 1990]. Το γυαλί προσβάλλεται από τα οξέα HF και  $H_3PO_4$  [VOLF 1984] Στην προσβολή του γυαλιού με υδροφθορικό οξύ επικρατεί η δράση της διαλυτοποίησης.

**2.5.1.5. Παρουσία αναστολέων στο διαβρωτικό διάλυμα.** Η προδιάθεση του γυαλιού στην έκπλυση μειώνεται παρουσία αλάτων ορισμένων στοιχείων που ονομάζονται αναστολείς. AL(III), Zn(II), Be(II), Ca(II), Sr(II), Zr(II), Mo(IV), M(VI). Οι αναστολείς σε συγκέντρωση μέχρι 0.1 N, αναστέλλουν την αλκαλική διάβρωση με προσρόφηση στην επιφάνεια του γυαλιού, όπου παράγουν δυσδιάλυτα πυριτικά άλατα. Τα παραπάνω στοιχεία βελτιώνουν τη χημική ανθεκτικότητα του γυαλιού όταν βρίσκονται και μέσα στη σύστασή τους.

2.5.1.6. *Εξωτερικά εφαρμοσμένη μηχανική καταπόνηση* βλ Μηχανικά αίτια φθοράς.

2.5.1.7. *Ιονίζουσα ακτινοβολία*. Κατά τους [DRAN et.al. 1980, HIRSCH 1980] η επίδραση της ραδιενέργειας μειώνει στο μισό τη χημική ανθεκτικότητα πυριτικών γυαλιών που την περιέχουν σε μορφή πυρηνικών αποβλήτων [in NEWTON 1985].

2.5.1.8. *Σύσταση διαλύματος*. Ιόντα στο διαβρωτικό διάλυμα επηρεάζουν τη χημική ανθεκτικότητα του γυαλιού. Η επίδραση τους στις αντιδράσεις έκπλυσης και διαλυτοποίησης έχουν αναφερθεί από αρκετούς μελετητές [CLARK et al. 1979]. Η τετροξειδική εθυλοδιαμίνη (EDTA), που έχει χρησιμοποιηθεί στον καθαρισμό γυαλιών, προσβάλλει το γυαλί ακόμα και σε ουδέτερο pH [PAUL & YOUSSEFI 1978]. Σε αρχικό στάδιο η αιθυλική αλκοόλη διαλυτοποιεί τον μόλυβδο με την παραγωγή συμπλόκου αιθυλικού μολύβδου, ενώ σε επόμενο στάδιο (2h στους 50°C) δημιουργεί προστατευτικό στρώμα αδιάλυτου πυριτικού αιθυλίου [PAUL & YOUSSEFI 1978]. Η περιεκτικότητα των αλκοολών σε νερό ευθύνεται για την ταχύτερη διάδοση ρωγμών στα γυαλιά [FREIMAN 1974]. Η ζάχαρη επιταχώνει την έκπλυση του ασβεστίου από το γυαλί [PAUL & YOUSSEFI 1978].

## 2.5.2. Εξωγενείς παράγοντες. Φυσικοί.

2.5.2.1. *Καιρική αλλοίωση ή διάβρωση σε νερό*

2.5.2.2. *Δυναμική ή στατική διάβρωση*

2.5.2.3. *Λόγος εκτεθειμένης επιφάνειας προς όγκο διαλύματος (SA/V)*. Πειραματικά αποτελέσματα έχουν δείξει ότι η ποσότητα των στοιχείων που απομακρύνονται από το υλικό εξαρτάται από τον λόγο της εκτεθειμένης επιφάνειας (SA), που είναι σε επαφή με τον όγκο του διαλύματος, προς τον όγκο του διαλύματος (V). Όσο ο λόγος αυξάνει, αυξάνει και το pH του διαλύματος και κατά συνέπεια η ποσότητα του πυριτίου που διαλυτοποιείται.

Αντίθετα η ποσότητα των αλκαλίων που απομακρύνονται σε δεδομένο χρόνο δεν επηρεάζεται από τον λόγο (SA/V) [EI SHAMY 1966 in PAUL 1990].

2.5.2.4. *Συχνότητα ανανέωσης του διαλύματος*. Πειραματικά αποτελέσματα [EL SHAMY 1966 in PAUL 1990, 185] έδειξαν ότι όσο το διάλυμα δεν ανανεώνεται τόσο η διαλυτοποίηση του πυριτίου αυξάνεται. Το φαινόμενο αποδίδεται στην αύξηση του pH του διαλύματος.

## 2.5.3. Ενδογενείς Παράγοντες.

2.5.3.1. *Σύσταση κύριου όγκου γυαλιού (Bulk Glass)*. Η χημική σύσταση του γυαλιού είναι καθοριστικός παράγων για τη χημική ανθεκτικότητα του. Τα οξείδια που συνθέτουν ένα γυαλί επιδρούν στη χημική του ανθεκτικότητα με τρεις τρόπους [VOLF]:



Α) Όσο χαμηλότερη είναι η θερμότητα ενυδάτωσης ( $Q_H$ ) ενός οξειδίου, τόσο μεγαλύτερη ανθεκτικότητα έχει ένα γυαλί. Τη χαμηλότερη θερμότητα ενυδάτωσης διαθέτει το  $ZnO$  που βελτιώνει την ανθεκτικότητα ιδιαίτερα ως προς την επίδραση του ατμού.

Β) Όσο υψηλότερη η ατομική διάθλαση ( $R_a$ ), τόσο ένα οξείδιο βελτιώνει την αντοχή της φυσικής επιφάνειας ενός γυαλιού. Αυτό οφείλεται στην πτητικότητα των οξειδίων που αυξάνεται με την αύξηση της διάθλασης των ατόμων. Από τα πιο πτητικά οξείδια είναι τα  $K_2O$ ,  $PbO$ .

Γ) Η χημική ανθεκτικότητα εξαρτάται από το βαθμό ιονικότητας του δεσμού M-O. Η ιονικότητα σε αντίθεση με την ομοιοπολικότητα, στους δεσμούς ενός οξειδίου, μειώνει την ανθεκτικότητα ενός γυαλιού.

Η υαλώδης πυριτία είναι από τα πλέον ανθεκτικά γυαλιά. Η προσθήκη αλκαλίων στο πλέγμα του γυαλιού μειώνει την ανθεκτικότητα του.

Όταν το ποσοστό του διοξειδίου του πυριτίου ( $SiO_2$ ) ενός γυαλιού είναι μικρότερο από 66.7mol %, τότε το γυαλί παρουσιάζει προδιάθεση στη διάβρωση. Το ποσοστό είναι οριακό γιατί σε αυτό το σημείο κάθε άτομο πυριτίου συνοδεύεται από ένα τροποποιητή σαν δεύτερο γειτονικό υποκαταστάτη. Όσο αυξάνει ο λόγος του αλκαλίου που περιέχεται στη σύσταση προς το διοξείδιο του πυριτίου, τόσο μειώνεται η χημική ανθεκτικότητα του γυαλιού.

Το είδος του αλκαλίου παίζει επίσης σημαντικό ρόλο. Είναι γνωστό ότι τα αρχαία γυαλιά πυριτίου -σόδας -ασβεστίου είναι πιο ανθεκτικά από τα μεσαιωνικά γυαλιά πυριτίου -καλίου -ασβεστίου. Αυτό οφείλεται στη διάμετρο των ατόμων των αλκαλίων με τη σειρά ( $Li < Na < K < Cs$ ). Η έκπλυση των  $K^+$  αφήνει μεγαλύτερα κενά στη δομή του εκπλυμένου γυαλιού [NEWTON & DAVISON 1989].

Όταν στη σύστασή του ένα γυαλί περιέχει δύο αλκάλια παρατηρείται αύξηση της χημικής του ανθεκτικότητας. Το φαινόμενο ονομάζεται **επίδραση μικτού αλκαλίου (mixed alkali effect)**. Οι HENCH και CLARK [1987] έδειξαν πως όταν τα ιόντα νατρίου και καλίου είναι παρόντα σε ποσοστό 12% και 3% mol αντίστοιχα τότε το γυαλί έχει διπλάσια αντοχή από ένα γυαλί που περιέχει 15 %  $Na_2O$ .

Η προσθήκη οξειδίων αλκαλικών γαιών στο τήγμα του γυαλιού αυξάνει τη χημική ανθεκτικότητα του γυαλιού. Η προσθήκη  $CaO$  σε ποσοστό 10% mol αυξάνει σημαντικά την ανθεκτικότητα, ενώ μεγαλύτερο ποσοστό έχει το αντίθετο αποτέλεσμα. Η χημική ανθεκτικότητα του γυαλιού βελτιώνεται με την προσθήκη  $Al_2O_3$ ,  $P_2O_5$  Συγκέντρωση ιόντων  $Al^{3+}$  μεγαλύτερη από 50 ppm αυξάνει την αντίσταση του πλέγματος στην προσβολή ενώ αντίθετα μικρότερη από 25 ppm ο ρυθμός διαλυτοποίησης αυξάνεται [DILMORE 1977, HENCH & CLARK 1978]. Προσθήκη  $PbO$  στο γυαλί αυξάνει τη χημική ανθεκτικότητα των πυριτικών γυαλιών στη διάβρωση σε αλκαλικό διάλυμα,

ενώ μειώνει την αντίστοιχη ανθεκτικότητα σε όξινο περιβάλλον.

2.5.3.2. *Θερμική ιστορία.* Η θερμική ιστορία ενός γυαλιού επηρεάζει τη μηχανική και τη χημική ανθεκτικότητά του.

2.5.3.3. *Βαθμός ανόπτησης*

2.5.3.4. *Διαχωρισμός φάσης.* Περιοχές διεπιφάνειας μεταξύ σωματιδίων διαχωρισμένης φάσης αποτελούν ενεργά κέντρα για την έναρξη διάβρωσης. Παρουσία δευτερογενών φάσεων αποτελεί μία πρόσθετη παράμετρο σε μακροχρόνια διάβρωση [PERRET et al. 2003].

2.5.3.5. *Ποσοστό % κρυστάλλωσης (αφύαλωση).*

2.5.3.6. *Μορφολογία και σύσταση της επιφάνειας.* Η φυσική επιφάνεια ενός γυαλιού είναι πιο ανθεκτική από ότι μία νέα επιφάνεια θραύσης του ίδιου γυαλιού γιατί έχει υποστεί μεταβολές κατά την παραγωγή του ( επαφή με καλούπι, ατμόσφαιρα κλιβάνου ανόπτησης, τα οποία μπορούν να επιφέρουν αποαλκαλοποίηση της επιφάνειας) [VOLF 1984]

2.5.3.7. *Ομοιογένεια γυαλιού*

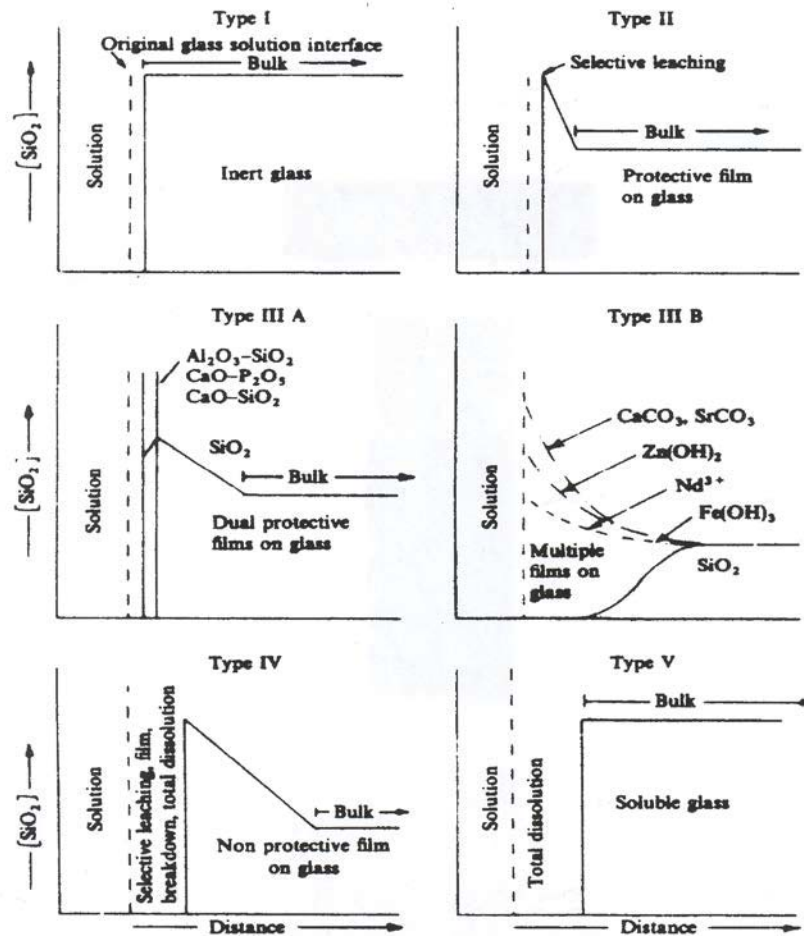
2.5.3.8. *Επιφανειακή κατεργασία.* Ο SANDERS το 1973 έδειξε ότι η ταχύτητα της διάβρωσης επηρεάζεται από την αρχική επιφανειακή κατεργασία των γυαλιών.

## **2.6 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΦΘΟΡΑΣ (ΕΙΔΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ) ΣΥΜΦΩΝΑ ΜΕ ΤΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ**

### **2.6.1. Είδη επιφάνειας κατά HENCH 1977, 1982 και HENCH & CLARK, 1978)**

Ο ανταγωνισμός μεταξύ διαλυτοποίησης του πλέγματος (matrix dissolution) , έκπλυσης (leaching) και δημιουργίας στρωμάτων αντίδρασης (reaction layer formation) οδηγεί στα φαινόμενα επιφάνειας που ταξινομήθηκαν από τους HENCH & CLARK σε έξι τύπους.

Οι τύποι αυτοί παρουσιάζονται διαγραμματικά στο σχήμα που ακολουθεί:



Σχ.2.5. Οι έξι τύποι επιφανείας κατά HENCH και HENCH, CLARK [από NEWTON,1985]

Ο ΤΥΠΟΣ I επιφανείας παρουσιάζει ένα πολύ λεπτό (μικρότερο από 5 nm) ενυδατωμένο στρώμα, το οποίο δεν παρουσιάζει σημαντική αλλαγή στη σύσταση.

Η κατάσταση αυτή περιγράφεται ως εξαιρετικά σταθερή όπως στην περίπτωση της υαλώδους πυριτίας που έχει εκτεθεί σε διάλυμα ουδέτερου pH. Αρχαία γυαλιά με τύπο επιφανείας I δεν έχουν βρεθεί.

Ο ΤΥΠΟΣ II επιφανείας παρουσιάζει ένα προστατευτικό στρώμα πλούσιο σε SiO<sub>2</sub> από το οποίο έχει εκπλυθεί το αλκάλιο αλλά το πλέγμα του γυαλιού δεν έχει προσβληθεί. Το γυαλί που περιγράφεται ως τύπου II θεωρείται πολύ σταθερό και έχει υποβληθεί σε διαβρωτικό διάλυμα το pH του οποίου δεν έφτασε το 9.

Ο ΤΥΠΟΣ III-A επιφανείας παρουσιάζει ένα διπλό προστατευτικό στρώμα, που οφείλεται στην προσθήκη Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ή P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> στο γυαλί. Η προσβολή του γυαλιού σε υδατικό διάλυμα οδηγεί στο σχηματισμό ενός στρώματος πλούσιου σε πυριτικό αργίλιο ή φωσφορικό ασβέστιο, το οποίο βρίσκεται πάνω σε υπόστρωμα πλούσιο σε SiO<sub>2</sub>. Γυαλιά τύπου III παρουσιάζουν εξαιρετική αντοχή σε όξινα και αλκαλικά διαλύματα. Αξίζει να σημειωθεί ότι

το επιπρόσθετο αυτό στρώμα μπορεί να σχηματιστεί με την καθίζηση αργιλοπυριτικών συμπλόκων ή φωσφορικού άλατος που προέρχονται από το διαβρωτικό περιβάλλον και όχι από το ίδιο το γυαλί.

Τα γυαλιά των τύπων επιφανείας II και III-A έχουν εμφάνιση διαυγή χωρίς σημάδια διάβρωσης και μακροσκοπικά μπορούν να θεωρηθούν μη διαβρωμένα. Όμως έχει αποδειχθεί ότι οι επιφάνειες των αρχαίων γυαλιών είναι εκπεπλυμένες. Οι COX και POLLARD [1977], βρήκαν ότι 0.5 mm από την επιφάνεια ρωμαϊκού γυαλιού πρέπει να απομακρυνθεί προκειμένου να καταστούν αξιόπιστα τα αποτελέσματα ανάλυσης με φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων X.

Ο ΤΥΠΟΣ III-B επιφανείας προσετέθη το 1982. Παρουσιάζει πολλαπλά προστατευτικά στρώματα από οξειδία, υδροξείδια και ενυδατωμένο SiO<sub>2</sub>. Τα στρώματα αυτά σχηματίζονται σε γυαλιά πυρηνικών αποβλήτων.

Ο ΤΥΠΟΣ IV επιφανείας παρουσιάζει επίσης ένα στρώμα εμπλουτισμένο σε SiO<sub>2</sub> η συγκέντρωση του οποίου όμως δεν επαρκεί για να προστατεύσει το γυαλί από περαιτέρω έκπλυση αλκαλίου ή την καταστροφή του πλέγματος του γυαλιού. Πολλά μεσαιωνικά γυαλιά με χαμηλή περιεκτικότητα σε σχηματιστή πλέγματος ανήκουν σε αυτή την κατηγορία.

Ο ΤΥΠΟΣ V επιφανείας αντιστοιχεί σε γυαλιά που είναι υδατοδιαλυτά. Η απώλεια αλκαλίων συνοδεύεται από απώλεια πυριτίου. Ο τύπος V έχει την τάση να διαβρώνεται με βελονισμούς [ SANDERS & HENCH 1973a] και είναι ιδιαίτερα ευαίσθητος σε εκδορές όταν αυτές είναι βαθύτερες από 200 nm επειδή η συγκέντρωση αλκαλίου στις κοιλότητες προκαλεί σταδιακή τοπική προσβολή [SANDERS & HENCH 1973b,c]. Το φαινόμενο αυτό έχει αναγνωριστεί σε ρωμαϊκά γυαλιά στην Αγγλία [NEWTON & DAVISON 1989].

### 2.6.2. Μορφολογία διάβρωσης

Η ισχύουσα περιγραφή φθορών αρχαιολογικού γυαλιού που βασίζεται σε οπτικές παρατηρήσεις και χωρίς πάντα σύνδεση με τα αίτια, τους παράγοντες και τους μηχανισμούς που τις προκάλεσαν είναι αυτή του HARDEN [1936]. Η ταξινόμηση αυτή της φθοράς, εξαιρετικά χρήσιμη για τους συντηρητές, με ελάχιστες προσθήκες και διορθώσεις αναπαράγεται σε πολλές μονογραφίες και εγχειρίδια συντήρησης γυαλιού [NEWTON & DAVISON 1989, CRONYN 1990, ΚΟΝΤΟΥ κ.ά. 1995]. Είναι πάντως προφανές ότι όσο περισσότερα είδη γυαλιών υπάρχουν (σύσταση, δομή, τεχνική μορφοποίησης) τόσο περισσότερες μορφές διάβρωσης ενδέχεται να παρουσιαστούν. Ένας πιο ενημερωμένος κατάλογος μορφών διάβρωσης είναι αυτός που ακολουθεί:

ΠΙΝΑΚΑΣ 2 5 ΜΟΡΦΕΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ	
1	Θόλωμα (Dulling)
2	Διάβρωση με βελονισμούς (Pitting)
3	Διάβρωση με σχηματισμό κρούστας (crust formation).
4	Φυλλώδης διάβρωση (Layering, lamination)
5	Ιριδισμοί (iridescence)
6	Γαλακτώδης αλλοίωση (milky or enamel like weathering)
7	Εφίδρωση (weeping or sweating).
8	Μικρορωμάτωση/ Αρχόμενη μικρορωμάτωση (crizzling and incipient crizzling)
9	Ρηγμάτωση (fracturing) αυθόρμητη ρηγμάτωση (spontaneous fracturing)
10	Ρωγμάτωση (cracking)
11	Όργωμα ή Αυλάκωση (Ploughing)
12	Frosting
13	Αλλοίωση χρώματος (discoloration, staining) dendritic staining, plugs or intrusions
14	Απώλεια υαλώδους φύσης (loss of glossy nature)
15	Ινώδης διάβρωση

#### 2.6.2.1. Θόλωμα (Dulling).

Αποτελεί το πρώτο στάδιο της ορατής αλλοίωσης του γυαλιού. Το διαφανές γυαλί χάνει τη διαφάνειά του, θολώνει.

#### 2.6.2.2. Διάβρωση με βελονισμούς (Pitting).

Πρόκειται για μία τοπική προσβολή, η οποία εμφανίζεται με τη μορφή κρατήρων στην επιφάνεια του γυαλιού. Εμφανίζεται μόνη ή σε συνδυασμό με το σχηματισμό κρούστας. Διάφορες υποθέσεις έχουν διατυπωθεί στο παρελθόν ως ερμηνείες του φαινομένου (το αποδίδουν σε αφυάλωση, διαχωρισμό φάσης, σε εγκλείσματα και ανομοιογένειες του γυαλιού ή σε μικροοργανισμούς)[ NEWTON& DAVISON 1989].

Οι βελονισμοί ανάλογα με το μέγεθος τους ταξινομούνται στις παρακάτω κατηγορίες:

A) Μικροβελονισμοί. Η διάμετρος των κρατήρων είναι 0,2 mm σε μεγάλη συγκέντρωση (100 ανά cm<sup>2</sup>).

B) Μικροί βελονισμοί μεγέθους 0,5-2 mm

Γ) Μεγάλοι βελονισμοί μεγέθους 2-4 mm

Δ) Πολύ μεγάλοι βελονισμοί μεγέθους άνω των 4 mm

Οι βιοβελονισμοί [KRUMBEIN et. al. 1991] ταξινομούνται ως:

A) Μικροβελονισμοί μεγέθους 0,5-5 μm

B) Μεσοβελονισμοί μεγέθους 30-800 μm

Γ) Μακροβελονισμοί μεγέθους 1-2 mm

Η ηλεκτροχημική ερμηνεία του φαινομένου των βελονισμών δεν έχει ακόμα διερευνηθεί παρά το γεγονός ότι ήδη από το 1975 ο NEWTON συγκρίνει τους βελονισμούς στο γυαλί με τους αντίστοιχους στον ανοξειδωτο χάλυβα.

2.6.2.3. *Διάβρωση με σχηματισμό κρούστας (crust formation)*. Η ομοιόμορφη διάβρωση του γυαλιού σε συνδυασμό ή μη με τοπική προσβολή με βελονισμούς. Η τάση του γυαλιού να σχηματίσει κρούστα αυξάνεται όταν η περιεκτικότητα του γυαλιού σε πυρίτιο μειώνεται κάτω από 66.7 mol % [EL SHAMY 1973]. Πιο συγκεκριμένα ο σχηματισμός κρούστας εννοείται όταν η ποσότητα των σχηματιστών πλέγματος του γυαλιού είναι μικρότερη από 62 mol % [BETTEMBOURG 1977, COLLONGUES 1977, COX et al. 1979, PEREZ Y JORBA et al. 1975, SCHREINER 1987, NEWTON FUCHS 1988 in NEWTON, DAVISON 1989, 142]. Στη βιβλιογραφία γίνεται χρήση του όρου κρούστα ανεξαρτήτως του αν πρόκειται για πήκτωμα πυριτίου, στρώματα δευτερογενών αντιδράσεων ή ακόμα και επικαθήσεων ετερόχθονων προϊόντων.

2.6.2.4. *Φυλλώδης διάβρωση (Layering, Lamination)*. Η διάβρωση αρχαίων γυαλιών που οδηγεί στο σχηματισμό αλληπάλληλων στρωμάτων με την τάση να αποφλοιώνονται έδωσε στο φαινόμενο την εμπειρική ονομασία "onion peel effect". Ο BRILL το 1961 ερμήνευσε κάθε στρώμα ως έναν ετήσιο δακτύλιο διάβρωσης προτείνοντας μία νέα μέθοδο χρονολόγησης των γυαλιών. Πράγματι σε ορισμένα γυαλιά, ειδικά σε νεώτερα, ο αριθμός των στρωμάτων συμπίπτει με τα χρόνια της παλαιότητας του γυαλιού. Το φαινόμενο όμως ως μέθοδος χρονολόγησης έχει αμφισβητηθεί έκτοτε [NEWTON 1966, ROEMICH & LOPEZ 2002]. Η αναπαραγωγή του μπορεί να γίνει και σε σταθερές υδροθερμικές συνθήκες σε διάστημα 6 εβδομάδων έως 9 μηνών [ROEMICH & LOPEZ 2002].

2.6.2.5. *Ιριδισμοί (iridescence)*. Το οπτικό φαινόμενο του ιριδισμού εμφανίζεται σε συνδυασμό με τη φυλλώδη διάβρωση, όταν τα στρώματα διάβρωσης έχουν πάχος μικρότερο από 0,9 μm [CRONYN 1990] ή όπως αναφέρεται αλλού 3-1 μm [LAMPROPOULOS et al. 2002]. Ο πρώτος που παρατήρησε και ερμήνευσε τους ιριδισμούς στα αρχαία γυαλιά ήταν ο BREWSTER το 1863 [NEWTON & DAVISON 1989]. Πρόκειται για το φαινόμενο της παρεμβολής, που προκαλείται από ακτίνες φωτός που ανακλώνται από την επιφάνεια επάλληλων λεπτών υμενίων ανώτερη και κατώτερη επιφάνεια ενός λεπτού υμενίου. Τα χρώματα παρεμβολής εξαρτώνται από τον αριθμό των υμενίων,

το πάχος τους και τα μεγέθη των δεικτών διάθλασης. Κοινό χαρακτηριστικό τους είναι οι υψηλές τιμές φωτεινότητας (luminance) που διαθέτουν [LAMPROPOULOS et al. 2002].

2.6.2.6. *Γαλακτώδης αλλοίωση (milky or enamel like weathering)*. Με τον όρο περιγράφεται ένα φαινόμενο φθοράς, το οποίο ξεκινάει κατά τόπους και έχει χρώμα λευκό αδιαφανές.

Στο αρχικό στάδιο της φθοράς το γυαλί έχει την όψη ορυκτού. Σε προχωρημένο στάδιο μπορεί να λάβει καστανό ή μαύρο χρώμα ή ακόμα και να γίνει πολύχρωμο. Η εξέλιξη του φαινομένου περιλαμβάνει την αποφλοιώση της επιφάνειας που έχει υποστεί γαλακτώδη αλλοίωση και την αποκάλυψη υποστρώματος με βελονισμούς και ιριδισμούς καθώς και την απόσπαση μικρών ακανόνιστων ψηφίδων γυαλιού. Η περίπτωση της γαλακτώδους αλλοίωσης δεν έχει ερμηνευτεί επαρκώς.

2.6.2.7. *Εφίδρωση (weeping or sweating)*. Η εφίδρωση είναι ένα φαινόμενο που εμφανίζεται σε Ευρωπαϊκά γυαλιά πυριτίου-καλίου-ασβεστίου του 17<sup>ου</sup> και 18<sup>ου</sup> αιώνα. Μεμονωμένες περιπτώσεις σε γυαλιά 16<sup>ου</sup> και 19<sup>ου</sup> δεν είναι σπάνιες, ενώ το φαινόμενο έχει αναφερθεί και σε γυαλιά σόδας. Εμφανίζεται ως σταγονίδια έντονα αλκαλικού υγρού στην επιφάνεια του πάσχοντος γυαλιού. Τα σταγονίδια εμφανίζονται όταν το γυαλί εκτίθεται σε συνθήκες υψηλής σχετικής υγρασίας και οφείλεται σε περίσσεια αλκαλίων και σε έλλειψη ασβεστίου στην σύσταση του πάσχοντος γυαλιού [BRILL 1975]. Τα γυαλιά που πάσχουν από εφίδρωση είναι γυαλιά χαμηλής χημικής ανθεκτικότητας. Σύμφωνα με τον ORGAN [1957] ο μηχανισμός διάβρωσης είναι ο ακόλουθος: α) Σχηματισμός στρώματος υδροξειδίου καλίου ή νατρίου στην επιφάνεια του γυαλιού. β) Αντίδραση υδροξειδίων με το διοξείδιο του άνθρακα της ατμόσφαιρας και παραγωγή ανθρακικού νατρίου ή καλίου. Το ανθρακικό κάλιο που σχηματίζεται είναι πολύ υγροσκοπικό και απορροφά υγρασία σε περιβάλλον με Σ.Υ.  $43.1 \pm 2\%$  σε θερμοκρασία 10-30 °C.

2.6.2.8. *Μικρορωμάτωση/ Αρχόμενη μικρορωμάτωση (crizzling and incipient crizzling)*. Με τον όρο μικρορωμάτωση αποδίδεται η μειωμένη διαφάνεια ορισμένων γυαλιών εξ αιτίας ενός τριχοειδούς επιφανειακού δικτύου ρωγμών. Αρχόμενη περιγράφεται η μικρορωμάτωση που βρίσκεται σε αρχικό στάδιο και δεν είναι ορατή ούτε γίνεται αντιληπτή με απλά μέσα. Σε προχωρημένο στάδιο τα πάσχοντα γυαλιά παρουσιάζουν αποκολλήσεις (spalling) [BRILL 1975]. Το φαινόμενο συσχετίζεται με αυτό της εφίδρωσης και τα δύο φαινόμενα έχουν χαρακτηριστεί εμπειρικά ως "ασθένεια του γυαλιού" και θεωρούνται αποτελέσματα διάβρωσης από υψηλή σχετική υγρασία (βλ 2.3. Έκπλυση) σε γυαλιά ασταθούς σύστασης.

Ο BRILL [1975] αποδίδει τη μικρορωμάτωση σε ξήρανση ενυδατωμένης επιφάνειας γυαλιού σε θερμαινόμενους εσωτερικούς χώρους, όπου η θερμοκρασία μπορεί να μειωθεί έως και στους 15 °C. Είναι γνωστός ο κίνδυνος μικρορωμάτωσης ενυδατωμένων γυαλιών κατά τη θέρμανση βλ.

### 2.3.1.A.

2.6.2.9. *Ρηγματώση (fracturing) αυθόρμητη ρηγματώση (spontaneous fracturing)*. [PEREZ et al. 1978] δείχνουν πώς το ενυδατωμένο στρώμα μπορεί να κατακερματιστεί σε πλάκες (slabs).

2.6.2.10. *Ρωγμάτωση (cracking)*. Οι ρωγμές στα γυαλιά δεν είναι πάντα ορατές δια γυμνού οφθαλμού. Οι ρωγμές ενδέχεται να διαδίδονται αργά υπό την επίδραση μικρών φορτίων ιδιαίτερα σε υγρό περιβάλλον. Η διαδικασία της ιοντοεναλλαγής δημιουργεί καταπόνηση στο γυαλί. Αναφέρονται πτερόμορφες ρωγμές (feather cracks), ρωγμάτωση ενυδατωμένου γυαλιού και ρηχή επιφανειακή μικρορηγματώση.

2.6.2.11. *Όργωμα ή Αυλάκωση (Ploughing)*. Η αυλάκωση αναφέρεται ως ένα φαινόμενο φθοράς αρχαιολογικού γυαλιού με ανασκαφική προέλευση που έχει τη μορφή επιμήκων ή ελαφρά καμπύλων αυλάκων που συχνά διαπερνούν το τοίχωμα του γυαλιού. Οι απολήξεις τους είναι ελλειπτικές. Το φαινόμενο έχει παρατηρηθεί σε θραύσματα γυάλινων αγγείων από την Τάρρα στη νότιο Κρήτη [BUECHNER 1960], την Αρχαία Αγορά των Αθηνών [ΜΩΡΑΪΤΟΥ 1996] και τη Ρόδο [ΤΡΙΑΝΤΑΦΥΛΛΙΔΗΣ 2000]. Ο BUECHNER που τα παρατήρησε πρώτος ονόμασε το φαινόμενο "ploughing" και το αποδίδει σε τοπική προσβολή αρχόμενη από εκδορά, στη διεύρυνση ρωγμής ή ακόμα σε πυριτιοφάγο οργανισμό. Οι NEWTON et al. 1979, ονομάζουν το φαινόμενο "lenticular fracture" και ισχυρίζονται ότι το παρατήρησαν όχι μόνο σε μεσαιωνικά vitraux αλλά και σε ένα σύγχρονο βοριοπυριτικό γυαλί. Πρόσφατη μελέτη αποκάλυψε την ύπαρξη φυλλώδους διάβρωσης στα τοιχώματα αυλάκων και απέκλεισε τη περίπτωση πυριτιοφάγου οργανισμού [LAMPROPOULOS et al. 2004].

### 2.6.2.12. Frosting

2.6.2.13. *Αλλοίωση χρώματος (discoloration, staining) dendritic staining, plugs or intrusions*. Τα αρχαία γυαλιά με ανασκαφική προέλευση συχνά παρουσιάζουν καστανή ή μελανή επιφάνεια που οφείλεται στην κατακρήμνιση ενώσεων σιδήρου και μαγγανίου.

2.6.2.14. *Απώλεια υαλώδους φύσης*. Η προϊούσα φθορά ορισμένων γυαλιών οδηγεί στην σταδιακή έως και πλήρη απώλεια της υαλώδους φύσης τους και στη μετατροπή τους σε ένα πορώδες, υπόλευκο υλικό που μοιάζει με φυσικό πέτρωμα, όπως η κιμωλία ή η ελαφρόπετρα και που συνίσταται κατά κύριο λόγο σε άμορφο πήκτωμα πυριτίου. Το μορφοποιημένο αντικείμενο συνήθως διατηρεί το σχήμα του. Η ταύτιση του υλικού ως γυαλί απαιτεί εφαρμογή μη καταστροφικής φυσικοχημικής μεθόδου, όπως υπέρυθη φασματοσκοπία (FTIR).

2.6.2.15. *Ινώδης διάβρωση*. Ινώδης αποκαλείται η διάβρωση που παρουσιάζουν τα γυαλιά που έχουν υποστεί έλκυση για τη διαμόρφωση ράβδων. Η μορφή αυτή διάβρωσης έχει εντοπιστεί από τους MORAITOU et al. 2000,



ΛΟΥΚΟΠΟΥΛΟΥ κ. ά. 2009, VERITA et al. 2008.

## 2.7. ΑΙΣΘΗΤΙΚΗ ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

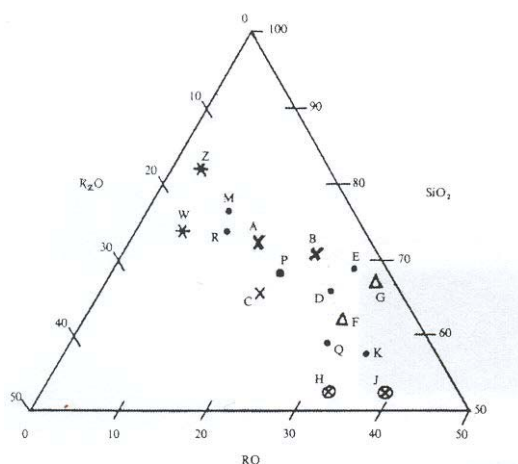
Οι μορφές διάβρωσης των γυαλιών συχνά εκτιμώνται από αισθητικής άποψης. Τούτο συμβαίνει ιδιαίτερα στον εμπορικό τομέα των αρχαιοτήτων, όπου γυαλιά με φαινόμενα ιριδισμού έχουν μεγαλύτερη αξία από γυαλιά που παρουσιάζουν βελονισμούς. Έτσι σε μία προσπάθεια υποκειμενικού χαρακτηρισμού των διαβρωμένων γυαλιών εισάγεται και ο παράγων της αισθητικής.

## 2. 8. ΠΡΟΒΛΕΨΗ ΤΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΤΩΝ ΓΥΑΛΙΩΝ (ΜΟΝΤΕΛΑ ΠΡΟΒΛΕΨΗΣ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΤΟΥ ΓΥΑΛΙΟΥ/ PREDICTIVE MODELLING OF GLASS CORROSION)

Η δυνατότητα να προβλεφθεί η χημική ανθεκτικότητα των γυαλιών αποτέλεσε αντικείμενο εντατικής έρευνας, ιδιαίτερα όσον αφορά τα γυαλιά υψηλού βαθμού περιεκτικότητας σε πυρηνικά απόβλητα (nuclear high level waste HLW glasses). Στη βιβλιογραφία υπάρχουν πολλά μαθηματικά και γεωχημικά μοντέλα που αναπτύχθηκαν με βάση πειραματικά αποτελέσματα. Αναφέρονται εδώ πέντε μοντέλα που έχουν εφαρμοστεί σε αρχαία και μεσαιωνικά γυαλιά.

### 2.8.1. Τριγωνικό διάγραμμα.

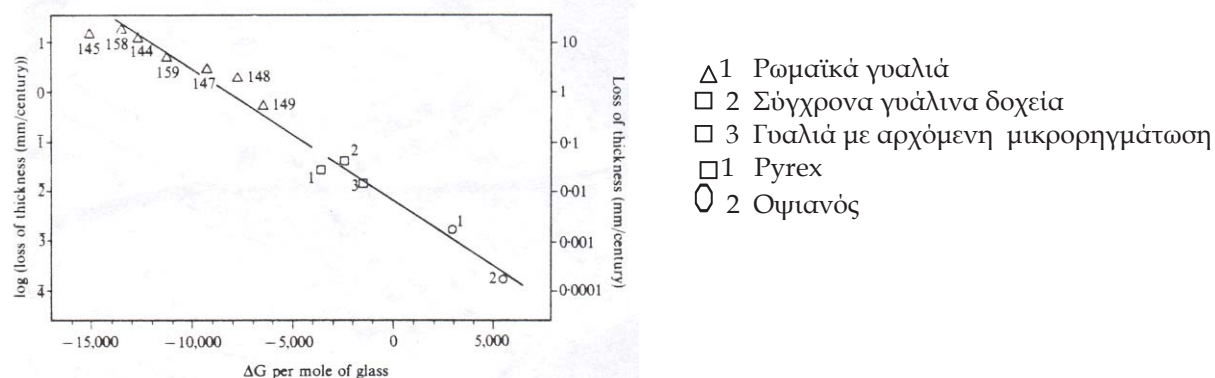
Οι ILIFFE και NEWTON [1976] χρησιμοποίησαν ένα τριγωνικό διάγραμμα με το οποίο βάσει της χημικής σύστασης ( $\text{SiO}_2$ , RO και  $\text{R}_2\text{O}$  mol%) ταξινόμησαν τα γυαλιά σε διαφορετικές κατηγορίες χημικής ανθεκτικότητας. Το μοντέλο είχε πολλά μειονεκτήματα μεταξύ των οποίων ότι υπολόγιζε μόνο τρία συστατικά και δεν προέβλεπε διαφοροποίηση μεταξύ  $\text{K}_2\text{O}$  και  $\text{Na}_2\text{O}$  ή  $\text{CaO}$  και  $\text{MgO}$ .



Σχ. 2.6. Τριγωνικό διάγραμμα ILIFFE και NEWTON για ταξινόμηση γυαλιών σε κατηγορίες χημικής ανθεκτικότητας.

### 2.8.2. Θερμοδυναμικό μοντέλο.

Στη θεμελιώδη εργασία τους οι PAUL και NEWTON [PAUL 1977, 1982, NEWTON & PAUL 1980, NEWTON 1985] εισάγουν τη θερμοδυναμική προσέγγιση στη διάβρωση του γυαλιού. Θεωρούν το γυαλί μια ομοιογενή συνάθροιση πυριτικών πολυέδρων όλων των στοιχείων που υπάρχουν στο γυαλί. Αθροίζοντας τις ελεύθερες ενέργειες ενυδάτωσης των επιμέρους πολυέδρων  $-\Delta G_{hydr(i)}$  υπολογίζουν την ελεύθερη ενέργεια ενυδάτωσης του γυαλιού  $-\Delta G_{hydr}$  (Kcal/ mol). Στο σχήμα 2.7. φαίνεται η σχέση απώλειας πάχους του γυαλιού στο νερό με το ολικό  $\Delta G_{hydr}$ .

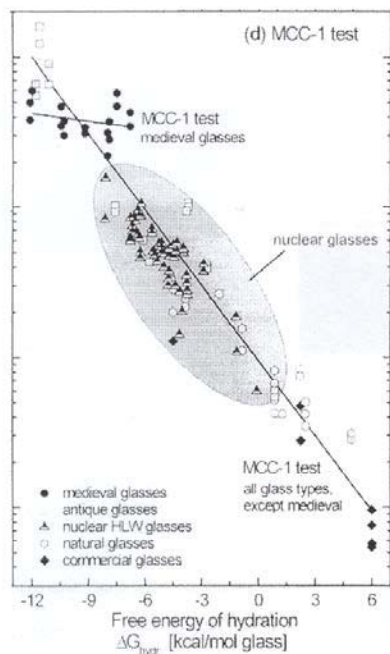


Σχ. 2.7. Απώλεια πάχους σε σχέση με τις τιμές του  $\Delta G_{hydr}$  γυαλιά

Η αρχή του μοντέλου αναπτύχθηκε περαιτέρω από τους PLODINEC et al. 1983 και JANTZEN & PLODINEC 1984.

Όπως φαίνεται στο σχήμα 2.8. η θερμοδυναμική σταθερότητα  $\Delta G_{hydr}$  αρχαίων, μεσαιωνικών και πυρηνικών γυαλιών κυμαίνεται από 0 kcal/mol στη καλύτερη περίπτωση έως -12 kcal/mol στη δεινότερη [PLODINEC & WICKS 1994]. Αντίθετα τα φυσικά και εμπορικά γυαλιά παρουσιάζουν θερμοδυναμική σταθερότητα.

Το θερμοδυναμικό μοντέλο της διάβρωσης δεν λαμβάνει υπόψη δευτερογενή προϊόντα που σχηματίζονται μακροπρόθεσμα στην επιφάνεια, γεωμετρικές ή μηχανικές παραμέτρους, ενώ βασίζεται στην αποδοχή ότι το γυαλί διαβρώνεται με ταυτόχρονη διαλυτοποίηση όλων των συστατικών του. Το μεγαλύτερο μειονέκτημα του μοντέλου είναι ότι δεν λαμβάνει υπόψη την κινητική των αντιδράσεων.



Σχ.2.8. Σχέση μεταξύ κανονικοποιημένου ρυθμού διαλυτοποίησης και για ελεύθερη ενέργεια ενδάτωσης 115 γραμιά [PLODINEC, WICKS 1994]

**2.8.3. Άλλα μοντέλα** όπως αυτό του GRAMBOW βασίζονται στη θεωρία της μεταβατικής κατάστασης (transition state theory).

#### 2.8.4. Μοντέλο της διάχυσης σε στερεά κατάσταση (solid state diffusion)

Βασίζεται στη διάχυση H<sub>2</sub>O ή H<sup>+</sup> στο γυαλί.

#### 2.8.5. MONTE CARLO.

Τελευταία [AERTSENS, 1999] παρουσιάστηκε ένα μαθηματικό μοντέλο, το μοντέλο Monte Carlo, το οποίο θεωρεί το γυαλί ως ένα τυχαίο μίγμα δύο ειδών συστατικών. Αυτά που διαλυτοποιούνται γρήγορα και εκείνα που διαλυτοποιούνται αργά. Το μοντέλο προβλέπει τη δημιουργία προστατευτικού στρώματος σε στατικά πειράματα με υψηλό λόγο επιφάνειας προς όγκο διαλύματος σε μακροχρόνια πειράματα.

Γενικά τα μοντέλα πρόβλεψης της χημικής ανθεκτικότητας των γυαλιών όσο πολύπλοκα και να είναι δεν μπορούν να προβλέψουν όλες τις παραμέτρους που επηρεάζουν τη διάβρωση πολυσυστατικών και ετεροφασικών γυαλιών.



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3<sup>ο</sup>

### ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ - ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗ - ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ - ΔΕΟΝΤΟΛΟΓΙΑ

#### 3.1. ΈΝΝΟΙΕΣ ΚΑΙ ΟΡΙΣΜΟΙ

##### 3.1.1. Συντήρηση

Με τον όρο συντήρηση πολιτιστικής κληρονομιάς εννοείται το σύνολο των επεμβάσεων στα υλικά κατάλοιπα του πολιτισμού, μνημεία και έργα τέχνης, ή στο περιβάλλον τους, που αποσκοπούν στην πρόληψη ή την αναστολή της φθοράς τους. Οι επεμβάσεις - σύμφωνα με τη ΧΑΡΤΑ ΤΗΣ ΒΕΝΕΤΙΑΣ [1965] - «στόχο έχουν να τα διασώσουν τόσο ως έργα τέχνης όσο και ως ιστορικές μαρτυρίες», ενώ δεν πρέπει να αλλοιώνουν τη μορφή και την υφή τους. Ένας ορισμός της συντήρησης σε άμεση σχέση με την αναγνώριση του έργου τέχνης διατυπώθηκε το 1963 από τον Ιστορικό Τέχνης και διάσημο θεωρητικό της συντήρησης CESARE BRANDI: «η συντήρηση αποτελεί τη μεθοδολογική στιγμή της αναγνώρισης του έργου τέχνης στη φυσική του σύσταση και στη διπλή πολικότητά του, αισθητική και ιστορική, εν όψει της μεταβίβασής του στο μέλλον» [BRANDI 2001].

Η συντήρηση της πολιτιστικής κληρονομιάς μπορεί να διαχωριστεί σε παθητική και ενεργητική:

**Παθητική Συντήρηση:** Σχετίζεται με τη μελέτη των μηχανισμών διάβρωσης σε συνάρτηση με το περιβάλλον στο οποίο εκτίθεται το έργο. Οι επεμβάσεις δεν γίνονται πάνω στο ίδιο το έργο αλλά στο περιβάλλον του. Παράδειγμα παθητικής συντήρησης αποτελεί η μεταφορά των γλυπτών των μνημείων της Ακρόπολης στο Μουσείο και η τοποθέτηση ορισμένων από αυτά σε προθήκες με περιβάλλον αδρανούς αζώτου [ΕΣΜΑ 1995].

**Ενεργητική Συντήρηση:** σε αντίθεση με την παθητική, η ενεργητική συντήρηση επεμβαίνει πάνω στα ίδια τα μνημεία και έργα τέχνης. Γενικά περιλαμβάνει τις επεμβάσεις που θα επιβραδύνουν ή θα αναστείλουν τη διαδικασία της φθοράς απομακρύνοντας τα ενδογενή αίτια ή απομονώνοντας το υπόστρωμα από το περιβάλλον και θα σταθεροποιήσουν τη μορφή του αντικειμένου, πάντα πληρώνοντας τις απαιτήσεις της δεοντολογίας.

Η Συντήρηση μπορεί επίσης να διαχωριστεί σε *προληπτική* και *θεραπευτική*.

### 3.1.2. Αποκατάσταση

Η αποκατάσταση περιλαμβάνει όλες εκείνες τις επεμβάσεις που αποσκοπούν στην επαναφορά του έργου στην αρχική αυθεντική του μορφή πάντα σε συμφωνία με τις απαιτήσεις της δεοντολογίας. Τελευταία έχει επικρατήσει ότι ο όρος συντήρηση περιλαμβάνει και τον όρο αποκατάσταση [ICOM CC 2008].

### 3.1.3. Προστασία.

Ο όρος προστασία (protection) αποτελεί μία γενική έννοια στην οποία περιλαμβάνονται ενέργειες νομικής και διοικητικής φύσεως. Αντίστοιχοι όροι είναι αυτοί της μέριμνας και της φροντίδας. Ο όρος χρησιμοποιείται και στην ενεργητική συντήρηση των εκτεθειμένων στο ύπαιθρο μνημείων και υποδηλώνει την επιφανειακή αγωγή που θα επιβραδύνει ή θα αναστείλει τη διαδικασία της φθοράς του υποστρώματος. Τα μουσειακά αντικείμενα θα έλεγε κανείς ότι δεν έχουν ανάγκη από αυτή την άμεση προστασία εφόσον αυτή παρέχεται από την παθητική συντήρηση. Εφαρμογή προστασίας σε μουσειακά αντικείμενα είναι τα βερνίκια στους ζωγραφικούς πίνακες και τις εικόνες, καθώς και στα μέταλλα.

### 3.1.4. Τεκμηρίωση

Σύμφωνα με το άρθρο 16 της Χάρτας της Βενετίας « *όλες οι φάσεις των εργασιών για τη στερέωση... Καθώς και όλα τα τεχνικά και μορφολογικά στοιχεία που θα εξακριβώνονται κατά τη διάρκεια των εργασιών, θα πρέπει να καταγράφονται λεπτομερειακά...*»

## 3.2. ΔΕΟΝΤΟΛΟΓΙΑ

Για τον περιορισμό των αυθαιρεσιών στη συντήρηση και αποκατάσταση των έργων τέχνης, το 1963, διατυπώθηκαν μεταξύ άλλων και οι ακόλουθες αρχές [BRANDI 2001]:

- «*Η συμπλήρωση ή ολοκλήρωση θα πρέπει να είναι πάντα εύκολα αναγνωρίσιμη. Η αποκατάσταση θα πρέπει να είναι αόρατη από την απόσταση από την οποία το έργο τέχνης πρέπει να παρατηρηθεί, αλλά αμέσως αναγνωρίσιμη και χωρίς την ανάγκη ειδικών εργαλείων τη στιγμή που πλησιάζουμε κοντά*».
- «*Η όλη είναι αναντικατάστατη, εφόσον δηλαδή είναι όψη μόνον όπου συμμετέχει άμεσα στον εικαστικό χαρακτήρα της εικόνας και όχι όπου είναι δομή. Από εδώ πηγάζει αλλά πάντα σε αρμονική σχέση με το ιστορικό αίτημα, η πιο μεγάλη ελευθερία δράσης σχετικά με τις υποδομές, τις φορητές κατασκευές και τα λοιπά*».
- «*Κάθε επέμβαση της συντήρησης δεν θα καθιστά αδύνατες τις όποιες μελλοντικές επεμβάσεις, αντίθετα θα τις διευκολύνει*».
- «*Σεβασμός της πατίνας, η οποία αποτελεί το χνάρι του χρόνου*».

- «Διατήρηση δειγμάτων από την προ-συντήρησης κατάσταση».

Το 1972 εκδίδεται η Χάρτα της Συντήρησης (Χάρτα της Ρώμης) [BRANDI 2001] η οποία δεν απέκτησε ποτέ την ισχύ νόμου στην Ελλάδα.

Το 1975 εκδίδεται η Χάρτα της Βενετίας, η οποία αφορά κυρίως στη συντήρηση των ακίνητων μνημείων.

Σε διατύπωση δεοντολογίας έχουν προβεί όλοι οι διεθνείς οργανισμοί (ICOM) και επαγγελματικά σωματεία (UKIC, AIC).

Η Ελλάδα είναι η πρώτη ευρωπαϊκή χώρα που υιοθέτησε δεοντολογία συντήρησης με Υπουργική Απόφαση [ΥΑ ΥΠΠΟ/ΓΝΟΣ/11371]. Μεταξύ άλλων προβλέπει:

- Ελάχιστη παρέμβαση
- Αντιστρεψιμότητα

### 3.3. ΕΠΕΜΒΑΣΕΙΣ ΕΝΕΡΓΗΤΙΚΗΣ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ ΕΝΥΔΡΩΝ ΓΥΑΛΙΩΝ

Στόχος της ενεργητικής συντήρησης του ένυδρου αρχαιολογικού γυαλιού είναι η απομάκρυνση των διαλυτών αλάτων της θάλασσας, κυρίως του χλωριούχου νατρίου, μέσα από την πορώδη δομή της αλλοίωσης (αφαλάτωση), η υγιής μετάβαση από την υγρή στη ξηρή κατάσταση (ξήρανση), η σταθεροποίηση ή αδρανοποίηση των δραστικών κέντρων, η αύξηση της μηχανικής αντοχής της αλλοίωσης και η συνάφειά της πάνω στον 'υγιή' πυρήνα του γυαλιού (στερέωση). Ένα πρόσθετο θέμα που δεν έχει αντιμετωπιστεί ικανοποιητικά είναι αυτό της αποκατάστασης του δείκτη διάθλασης της αλλοίωσης ούτως ώστε το γυαλί να μην χάνει το αρχικό του χρώμα εξαιτίας της ξηραμένης αλλοίωσης που συνήθως έχει υπόλευκο χρώμα. Η απώλεια του χρώματος και της υαλώδους υφής του γυαλιού έχει αντιμετωπιστεί στο παρελθόν με ολική αφαίρεση της αλλοίωσης. Σήμερα αυτό δεν είναι επιλέξιμη λύση γιατί: α) μειώνονται οι αρχικές διαστάσεις και αλλοιώνεται η γεωμετρία της αρχικής επιφάνειας, β) το αποκαλυπτόμενο υπόστρωμα παρουσιάζει αντιαποθητική προσβεβλημένη όψη και γ) με την ενέργεια αυτή απομακρύνεται η πάτινα του χρόνου.

#### 3.3.1. Αφαλάτωση

Η επέμβαση της αφαλάτωσης πρέπει να γίνεται όσο το διαβρωμένο γυαλί είναι ακόμα υδατοκορεσμένο. Κύριος φορέας διάλυσης των αλάτων είναι το νερό. Υπάρχουν πολλές μέθοδοι αφαλάτωσης που εφαρμόζονται σε πορώδη υλικά [MAC LEOD, DAVIES 1987]:

3.3.1.1. *Διάχυση* με εμβαπτισμό ή εφαρμογή επιθέματος. Σε στατικό ή αναδευόμενο λουτρό. Με εφαρμογή υπερήχων ή θερμότητας για επιτάχυνση.

3.3.1.2. *Ηλεκτροδιάλυση* Με εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου το άλας διασπάται:  $\rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ . Τα κατιόντα οδεύουν προς την άνοδο και τα ανιόντα προς την κάθοδο.

3.3.1.3. *Μικροκόματα* [HENG 1996]. Η τεχνική εφαρμόστηκε τη δεκαετία του 1970 για ξήρανση σε δομικούς λίθους. Η εφαρμογή των μικροκυμάτων προκαλεί αύξηση της θερμοκρασίας, πιο γρήγορα στο κέντρο απ' ότι στην περιφέρεια με αποτέλεσμα την έξοδο του νερού σε μορφή σταγονιδίων παρασύροντας και τα άλατα.

3.3.1.4. *Μικροοργανισμοί που αφομοιώνουν το NaCl* [ΣΚΟΥΛΙΚΙΔΗΣ 1984 σ. 102].

Η επέμβαση της αφαλάτωσης είναι μη αντιστρεπτή μέθοδος. Παρατεταμένη εμφάνιση είναι δυνατόν να προκαλέσει απώλεια αυθεντικού υλικού ή πληροφορίας [LING & SMITH 1996]. Πολύ συχνά το αντικείμενο δεν διαθέτει την απαραίτητη μηχανική αντοχή γι αυτό απαιτείται να προηγηθεί η στερέωσή του.

### 3.3.2. Ξήρανση

Η ξήρανση του ένυδρου αρχαιολογικού γυαλιού με εξάτμιση κάτω από κανονικές συνθήκες δημιουργεί τριχοειδή πίεση που προκαλεί συρρίκνωση (συναίρεση) της πηκτής, ρωγμάτωση και θρυμματισμό της. Η ξηραμένη πηκτή που προκύπτει (*xerogel*) έχει όγκο συνήθως 5-10 φορές μικρότερο από τον όγκο της αρχικής. Είναι γενικά αποδεκτό ότι η ρωγμάτωση είναι αποτέλεσμα των δυνάμεων που αναπτύσσονται μέσα στο πορώδες υλικό καθώς το νερό εξατμίζεται. Για την υγιή μετάβαση από την υγρή στη ξηρή κατάσταση μπορούν να εφαρμοστούν οι ακόλουθες μέθοδοι:

3.3.2.1. *Αργή ξήρανση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος*

Η διαδικασία της ξήρανσης γίνεται συνήθως σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και γίνεται εξαιρετικά αργά, σε χρόνους που ποικίλουν από ώρες έως μέρες και μήνες έτσι ώστε να αποφευχθεί η ρωγμάτωση και ο θρυμματισμός.

3.3.2.2. *Ξήρανση με τη βοήθεια διαλύτη*

Ο οργανικός διαλύτης υποκαθιστά το νερό το οποίο έχει μεγάλη πολικότητα

3.3.2.3. *Λυοφιλίωση (freeze drying)*

Το αντικείμενο καταψύχεται. Το νερό περνά από την κατάσταση πάγου σε αέρια φάση χωρίς να περάσει από την υγρή. Έτσι αποφεύγεται η επιφανειακή του τάση και η κατάρρευση του αντικειμένου.



#### 3.3.2.4. Ξήρανση σε υπερκρίσιμες συνθήκες

Αν η υγρή πηκτή τοποθετηθεί μέσα σε ένα αυτόκλειστο και ξηρανθεί κάτω από υπερκρίσιμες συνθήκες, δεν υπάρχει διεπιφάνεια μεταξύ ατμού και υγρού και επομένως δεν αναπτύσσεται τριχοειδής πίεση, ενώ λαμβάνει χώρα σχετικά μικρή συρρίκνωση [MACQUET et al. 1994].

Η ενέργεια της ξήρανσης συνήθως συνοδεύεται ή υποστηρίζεται από επεμβάσεις στερέωσης και σταθεροποίησης:

### 3.3.3. Σταθεροποίηση/ Αδρανοποίηση/ Στερέωση/ Προστασία

#### 3.3.3.1. Υδατοδιαλυτό κερί

Το 1971 οι BIMSON και WERNER προτείνουν την αργή εμφύσηση του γυαλιού σε τηγμένη πολυαιθυλενική γλυκόλη (PEG) μοριακού βάρους 6000 σε θερμοκρασία 80°C. Το υλικό που χρησιμοποίησαν ήταν Carbowax της Union Carbide. Αναφέρουν ικανοποιητική αύξηση μηχανικής αντοχής και ελάχιστη μεταβολή όψης. Για συγκόλληση έκαναν τοπική τήξη του κεριού. Τα πλεονεκτήματα που αναγνωρίζουν είναι η μη χρήση διαλύτη, η μη συρρίκνωση κατά τη ψύξη και το γεγονός ότι δεν σκληραίνει.

#### 3.3.3.2. Οργανικά πολυμερή

Η στερέωση γίνεται με εμποτισμό και ιδανικά σε συνθήκες υποπίεσης (κενό), ούτως ώστε το υλικό στερέωσης να εισχωρήσει σε βάθος και να διαβρέξει όλα τα τοιχώματα της πορώδους αλλοίωσης. Επανάληψη αραιών διαλυμάτων είναι προτιμότερη από τη μία χρήση διαλύματος υψηλής συγκέντρωσης. Συνθετικές ρητίνες που έχουν χρησιμοποιηθεί είναι οι βινυλικές (PVAc) και ακρυλικές σε μορφή κολλοειδούς διασποράς, γαλακτώματος και διαλύματος. Η πιο διαδεδομένη είναι το Paraloid B 72 [CHAPMAN & MASON 2003]. Οι οργανικές ρητίνες και γενικά τα πολυμερή δεν είναι συμβατά με το ενυδατωμένο γυαλί με αποτέλεσμα την αστοχία της επέμβασης [ERRET et al. 1984].

#### 3.3.3.3. Σιλάνια ως μέσα γεφύρωσης (coupling agents)

0,5 διάλυμα γ- μεθακρυλοξυπροπολυτριμεθοξυσιλάνιο σε μίγμα μεθανόλης-ακετόνης, Z- 6031 της Dow Corning και στη συνέχεια 10% Paraloid B72 σε ακετόνη. Μικρογραφίες στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης έδειξαν καλύτερη διείσδυση, διαβροχή και πρόσφυση στο υπόστρωμα [ERRET et al. 1984].

Η PATERAKIS [1993] δοκίμασε Acryloid B 72, ορθοπορυτικό τετραεθύλιο (TEOS) και μεθύλ-τριεθοξεισιλάνιο (MTS) για την σταθεροποίηση κεραμικής με πρόβλημα διαλυτών αλάτων (οξείκο ασβέστιο) και επιβεβαίωσε ότι είναι δυνατή η μετέπειτα αφαλάτωσή τους.

#### 3.3.3.4. Οργανικά τροποποιημένα σιλάνια *Organically modified Silicate (ORMOSIL)*

Πρόκειται για υβριδικές ενώσεις οργανικών και ανόργανων υλικών, η σύνθεση των οποίων έχει γίνει με την εισαγωγή μεταλλικών αλκοξειδίων σε οργανικό πολυμερές, όπως το μεθακρυλικό πολυμεθύλιο. Πρόκειται δηλαδή για μια μέθοδο λύματος πηκτής με την προσθήκη οργανικής ρητίνης. Αιθανόλη χρησιμοποιείται ως διαλύτης και HNO<sub>3</sub> ως καταλύτης. Για την ολοκλήρωση της πολυσυμπόκνωσης εφαρμόζεται θερμική επεξεργασία στους 110° C. Η μέθοδος είναι εφαρμόσιμη ως προστατευτική επίστρωση σε γυάλινα υποστρώματα και είναι αντιστρέψιμη με οξικό οξύ [TRAPALIS & MANIA 2001, SMITH 2003, WHEELER 2005]

#### 3.3.3.5. Αλκοξείδια πυριτίου-ζιρκονίου (*Silicon-Zirconium Alkoxides (SZA)*)

Αναπτύχθηκαν την τελευταία δεκαετία στο Ινστιτούτο Fraunhofer fur Silicatforschung (ISC) στη Γερμανία (ROEMISCH et al. 1993).

#### 3.3.3.6. Φθοριοπολυμερή και τεχνολογία λύματος πηκτής

Έχουν εφαρμοστεί από το Μουσείο Γκετό για την προστασία των ψηφιδωτών του St. Vitus στην Πράγα. Το εν λόγω σύστημα προστασίας είναι πολυστρωματικό και συνίσταται σε ένα πρώτο στρώμα λύματος πηκτής πάνω στη γυάλινη ψηφίδα που σχηματίζει σταυροειδή δεσμό και από πάνω δεύτερο θυσιαζόμενο στρώμα από φθοριοπολυμερές χωρίς σταυροειδή δεσμό [BESHER et al. 2000].

#### 3.3.3.7. *Chemical bulking, reactive filling, use of passivation polymers.*

Η μέθοδος αναφέρεται στο σύστημα που αναπτύχθηκε από τους C.W. SMITH και J.M. KLOSOWSKI στο Πανεπιστήμιο του TEXAS A&M και κατοχυρώθηκε με τρεις διαδοχικές πατέντες [KLOSOWKI et. al. 2000, 2004, 2005]. Αναλύεται στις ενέργειες της αφύγρανσης με χρήση ακετόνης, στον εμποτισμό με σύστημα πολυμερών που αποτελείται από λάδι σιλικόνης και αλκοξυσιλάνιο και στη χρήση καταλύτη για πολυμερισμό και cross linking [SMITH 2003]. Νεότερη έρευνα έχει δείξει ότι η τεχνολογία αυτή βασίζεται σε Silanol Terminated Polydimethyl Siloxane, δηλαδή λάστιχο σιλικόνης [KAVVOURAS et al. 2009].

#### 3.3.3.8. Χημική Σταθεροποίηση

Πρόσφατα πειράματα έδειξαν ότι είναι δυνατή η επανεισαγωγή ιόντων ασβεστίου, που εκπλήθηκαν κατά τη διαδικασία της διάβρωσης, επιφέροντας έτσι βελτίωση στη σταθερότητα της αλλοιωμένης μορφής [CORVAIA et al.1996, BERTONCELLO 2000].

### 3.3.4. Θέρμανση

Η θέρμανση του αρχαίου γυαλιού έχει κατηγορηθεί για απότομη ξήρανση και καταστροφή ενυδατωμένων στρωμάτων με επακόλουθη απώλεια διαφάνειας

του γυαλιού [PLEINDERLEITH 1971]. Ο κίνδυνος όμως παύει να υφίσταται όταν έχουν προηγουμένως εισαχθεί τα σιλάνια. Το ανώτατο όριο της θερμοκρασίας καθορίζεται κατά περίπτωση σύμφωνα με τη χημεία συντήρησης με σεβασμό πάντα στη δεοντολογία της συντήρησης.

### 3.3.5. Καθαρισμός

Η μέθοδος καθαρισμού επιλέγεται βάσει του είδους της ύλης που πρέπει να απομακρυνθεί. Ο καθαρισμός στοχεύει στην προστασία του υποστρώματος από την προς απομάκρυνση ύλη και στην αποκατάσταση της όψης του αντικειμένου προκειμένου αυτό να εκτιμηθεί ως έργο τέχνης. Η επέμβαση του καθαρισμού συνήθως απομακρύνει επικαθήμενους ή προσροφημένους ρύπους, χρωματικές αλλοιώσεις που οφείλονται σε διάφορα αίτια, επικαθήσεις, επίπαγους, βιοστρώματα κ.ά.

#### 3.3.5.1. Μηχανικός καθαρισμός

#### 3.3.5.2. Χημικός καθαρισμός με διαλύτες

Για την απομάκρυνση πολυμερών ρητινών που έχουν εφαρμοστεί σε προηγούμενες επεμβάσεις συντήρησης εφαρμόζονται επιτυχώς μυκηλιακά διαλύματα [GIORGI et al. 2010].

#### 3.3.5.3. Φυσικοχημικός καθαρισμός

##### *Χρήση λείζερ*

KrF- Excimer Laser ( $\lambda=248\text{nm}$ ) χρησιμοποιήθηκε σε πειράματα καθαρισμού γυάλινων δοκιμίων και ιστορικών γυάλινων επιφανειών [DICKMANN et al. 2000]. Αντικείμενο απομάκρυνσης ήταν κρούστες διάβρωσης, βιοστρώματα και υλικά συντήρησης προηγούμενων επεμβάσεων. Σε γενικές γραμμές βρέθηκε ότι είναι δυνατή η απομάκρυνση προϊόντων διάβρωσης χωρίς να επηρεαστεί το στρώμα της πηκτής πυριτίου ή το υποκείμενο γυαλί. Τα πειράματα δεν είχαν επιτυχία στην απομάκρυνση οργανικών πολυμερών και βιοστρωμάτων. Για μεγαλύτερη ασφάλεια οι KLEIN et al. 1999 προδιαγράφουν την εφαρμογή LIBS ως μέθοδο ελέγχου για την αποφυγή καταστροφής του υποστρώματος.

#### 3.3.5.4. Βιολογικός καθαρισμός

### 3.3.6. Αποκατάσταση του δείκτη διάθλασης της αλλοίωσης

Με εμβαπτισμό σε βενζόλη- τολουόλη το γυαλί επανακτά το αρχικό του χρώμα το οποίο καθίσταται αόρατο από τα επιφανειακά στρώματα διάβρωσης [BIMSON, WERNER, 1971]. Εάν τα στρώματα αυτά είναι λεπτά τότε το αρχικό χρώμα καθίσταται ορατό με την εφαρμογή Paraloid B 72 ρητίνη που αποκαθιστά τον δείκτη διάθλασης του στρώματος διάβρωσης [ΑΘΑΝΑΣΙΑΔΟΥ & ΜΙΧΑΛΟΠΟΥΛΟΥ 2011].

### **3.4. ΕΠΕΜΒΑΣΕΙΣ ΠΑΘΗΤΙΚΗΣ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ**

Για την πρόληψη της φθοράς σε μουσειακά αντικείμενα έχει ευρύτατα χρησιμοποιηθεί η ρύθμιση των κλιματικών παραμέτρων [NUNBERG et al. 1996, THOMSON 1986].

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4<sup>ο</sup>

### ΤΑ ΥΑΛΟΘΕΤΗΜΑΤΑ ΤΩΝ ΚΕΓΧΡΕΩΝ

#### 4.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το πειραματικό μέρος της παρούσας μελέτης έγινε πάνω σε δείγματα ενάλιας προέλευσης και συγκεκριμένα από τα υαλοθετήματα των Κεγχρεών. Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφονται τα υαλοθετήματα των Κεγχρεών, το χρονικό της ανεύρεσής τους καθώς και ότι έχει προηγηθεί της παρούσας μελέτης.

#### 4.2. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ- ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΤΟΠΟΘΕΤΗΣΗ

Τα υαλοθετήματα<sup>1</sup> των Κεγχρεών είναι μία μορφή εντοιχιών γυάλινων *opus sectile*<sup>2</sup> του 4ου μ.Χ. αι. που ανακαλύφθηκαν στις Κεγχρεές, το ανατολικό λιμάνι της αρχαίας Κορίνθου, σε ανασκαφές της Αμερικανικής Σχολής Κλασικών Σπουδών, την περίοδο 1964-1968.<sup>3</sup>

Το γυάλινο σύνολο των Κεγχρεών, που βρίσκεται σήμερα στο αρχαιολογικό μουσείο Ισθμίας, αποτελείται σύμφωνα με την τελική δημοσίευση των αρχαιολόγων [IBRAHIM et. al. 1976] από 87 πίνακες ποικίλων διαστάσεων, ολόκληρους ή σε τμήματα, με μέγιστες διαστάσεις 1.83 X 0.92 μ. Θεματολογικά οι πίνακες που διασώθηκαν κατατάσσονται σε τρεις κατηγορίες: α) Παραστάσεις β) Ιερατικές μορφές και γ) Διακοσμητικοί. Εικονογραφούνται λιμενικά και παραθαλάσσια αρχιτεκτονικά πανοράματα (με κτίρια, πλοία, ψάρια, ψαράδες)(εικ. 4.1), νειλωτικά τοπία (με πουλιά και άνθη) (εικ. 4.2), ολόσωμες πάνω σε βάθρο ιερατικές μορφές όπως του Πλάτωνα (εικ.4.3) και του Όμηρου(εικ. 4.4), καθώς επίσης και μία ποικιλία από γεωμετρικά, φυτικά και διακοσμητικά θέματα<sup>4</sup>.

Οι πίνακες συνέθεταν τα διάχωρα ενός αρχιτεκτονικού εικονογραφικού διακόσμου (εικ. 4.5). Σύμφωνα με εκτίμηση του ανασκαφέα R. Scranton, οι πίνακες αρχικά πρέπει να ήταν 100. Η συνολική επιφάνεια που επρόκειτο να επενδύσουν υπολογίστηκε σε πάνω από 150 m<sup>2</sup> ενώ το βάρος τους σε 700 kg γυαλί. Σύμφωνα πάντα με τον ανασκαφέα, τα υαλοθετήματα ήταν εισαγωγής από την Αλεξάνδρεια της Αιγύπτου και προορίζονταν να διακοσμήσουν το

<sup>1</sup> Ο ελληνικός όρος υαλοθετήματα εμφανίζεται στη βιβλιογραφία το 1997, βλ. Μωραΐτου

<sup>2</sup> Για τον ορισμό της τεχνικής *opus sectile* βλ. Ασημακοπούλου-Ατζακά 1978.

<sup>3</sup> Το εύρημα πρωτοδημοσιεύτηκε από τον R.Scranton το 1967, ενώ η πλήρης δημοσίευσή του εκδόθηκε το 1976. Βλ. Ibrahim et al.

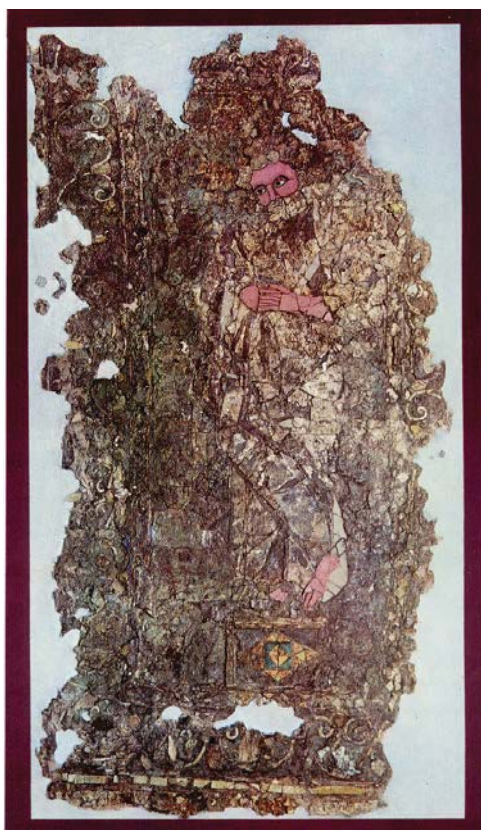
<sup>4</sup> Για φωτογραφίες βλ. Ibrahim et al. 1976, Παπαχατζή 1987 και ιστοσελίδα ΥΠΠΟ [www.culture.gr](http://www.culture.gr), αρχαιολογικό μουσείο Ισθμίας.

ιερό της Ίσιδος στις Κεγχρεές. Σύμφωνα με νεώτερες μελέτες το παραθαλάσσιο κτίριο μέσα στο οποίο βρέθηκαν ήταν ένα νυμφαίο [ROTHAUS 2002].

Τα υαλοθετήματα βρέθηκαν σε βάθος 1m κάτω από τη θάλασσα, όπου κατέληξαν μετά το σεισμό του 375 μ.Χ. Στη συνέχεια καταχώθηκαν κάτω από το νέο δάπεδο του κτιρίου.



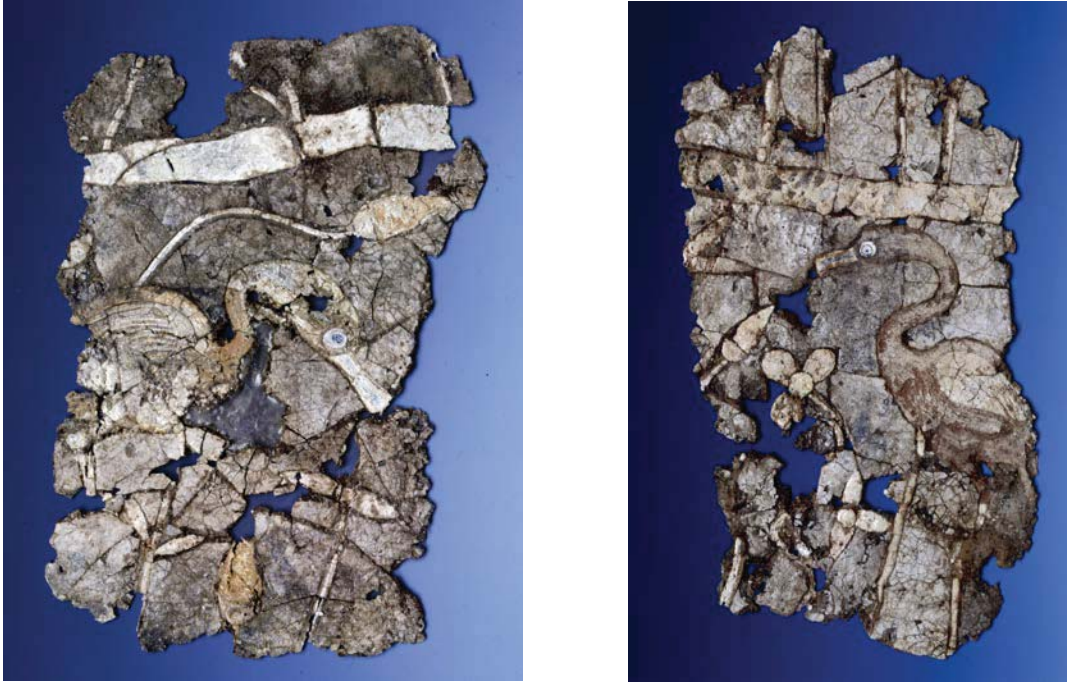
Εικ.4.1. Χρωματική αναπαράσταση του πίνακα αρ 16 (VI.4.B)[Ibrahim et al 1996]



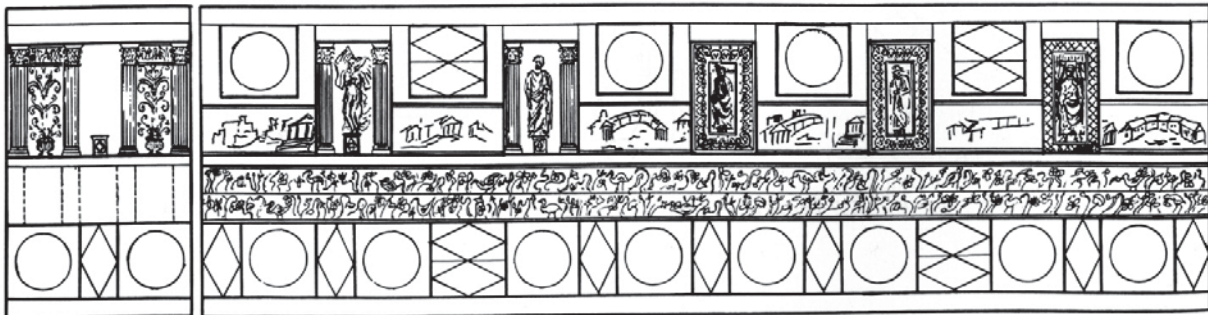
Εικ.4.2.. Παράσταση Πλάτωνα (VI 3 B) όπως εκτίθεται στο μουσείο μετά την αποκατάστασή του στο Ναύπλιο. (φωτ.: από Παπαχατζή, 1987)



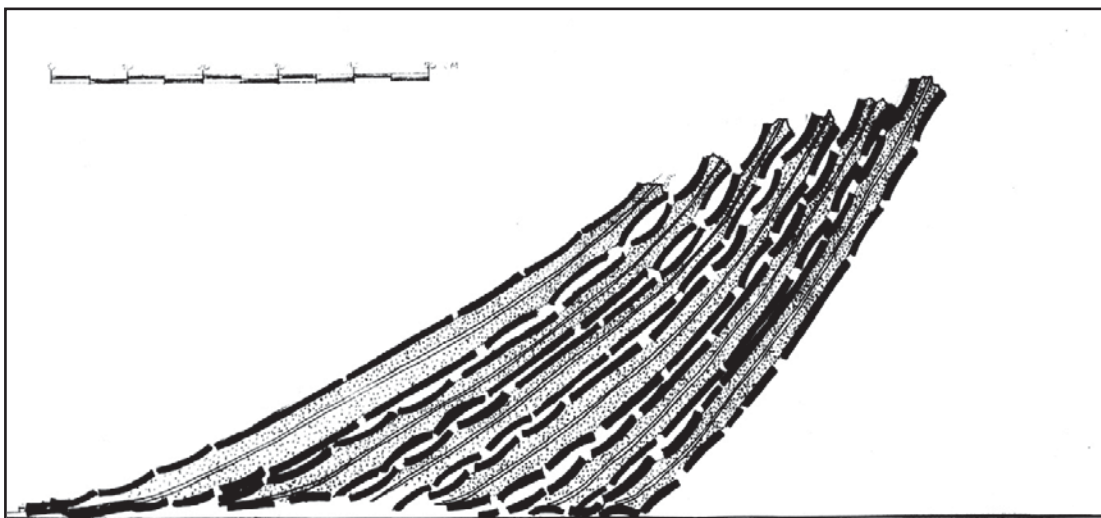
Εικ. 4.3. Παράσταση Όμηρου (VI 3 A) μετά τον καθαρισμό του επι τόπου στην ανασκαφή. Σήμερα βρίσκεται σε άγνωστη κατάσταση διατήρησης πίσω από τον πίνακα του Πλάτωνα (φωτ.: από Ibrahim et al. 1976)



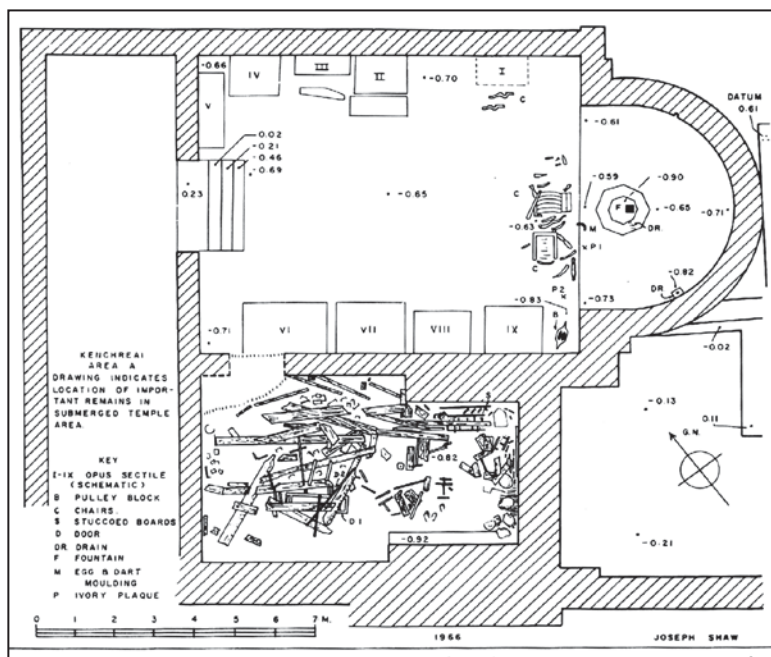
Εικ. 4.4.. Τμήματα του πίνακα αρ. 2 (VI.2.B) μέσα στην προθήκη K3



Εικ. 4.5. Υποθετική αναπαράσταση διακόσμηση σύμφωνα με τον R. Scranton (από Ibrahim et al 1976)



Εικ. 4.6. Σχηματική τομή σωρού VI, όπως βρέθηκε σε επικλινή θέση (από IBRAHIM et al 1976)



Εικ. 4.7. Κάτοψη Ιερού της Ίσιδος στις Κεγχρεές με τη θέση των σωρών των υαλοθημάτων, όπως βρέθηκαν (από Ibrahim et al 1976).

### 4.3. ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑ ΤΩΝ ΠΙΝΑΚΩΝ

Οι πίνακες των υαλοθημάτων, μαζί με το δομικό τους υπόστρωμα, βρέθηκαν συσκευασμένοι, ανά δύο, πρόσωπο με πρόσωπο μέσα σε ξύλινα εσχαροκιβώτια. Τα εσχαροκιβώτια ήταν προσωρινά τοποθετημένα στο δάπεδο του κτιρίου σε συστάδες (σωρούς) (εικ 4.7.) και στηρίζονταν στους τοίχους σε επικλινή θέση (εικ.4.6).

### 4.4. Η ΣΗΜΑΣΙΑ ΤΩΝ ΥΑΛΟΘΕΤΗΜΑΤΩΝ

«Η ανακάλυψη ενός μόνο πίνακα του τύπου των Κεγχρεών θα είχε προκαλέσει ενθουσιασμό μεταξύ των ειδικών στο γυαλί. Η ανακάλυψη εκατό πινάκων τοποθετεί το εύρημα ανάμεσα στα σπουδαιότερα του αιώνα» [BRILL 1976].

Τα υαλοθημάτα των Κεγχρεών θεωρούνται ένα κλειστό εύρημα εξαιρετικής σημασίας και αποτελούν λαμπρό δείγμα τέχνης και τεχνολογίας της ύστερης αρχαιότητας. Από ιστορικής πλευράς της τέχνης διατηρούν στοιχεία προγενέστερων εποχών, ενώ ταυτόχρονα θυμίζουν τη μεταγενέστερη βυζαντινή εικονογραφία. Είναι αξιοσημείωτο ότι γυάλινα έργα αυτής της εποχής κατασκευασμένα με την τεχνική opus sectile είναι εξαιρετικά σπάνια σε μουσεία γυαλιού ή άλλα μουσεία στον κόσμο, αν εξαιρέσει κανείς τον πίνακα του Θωμά που βρίσκεται στο μουσείο Corning της Νέας Υόρκης [BRILL & WHITEHOUSE 1988], τα opus sectile της Porta Marina στην Ostia της Ρώμης και θραύσματα που έχουν βρεθεί σε ανασκαφές στην Αίγυπτο και την Ιταλία [IBRAHIM et al.1976, ROTHHAUS 2002].



#### 4.5. ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ- ΤΕΧΝΙΚΗ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗΣ

Από τεχνικής πλευράς τα υαλοθετήματα των Κεγχρεών συνίστανται σε έγχρωμα επίπεδα γυαλιά (κρούστες) κομμένα ή μορφοποιημένα σε ποικίλα σχήματα που με την παράθεσή τους συνθέτουν το εικονογραφικό θέμα (παραθετική μορφή). Υπάρχουν επίσης κρούστες οι οποίες είναι ένθετες σε υπόστρωμα «matrix» από μίγμα φυσικής ρητίνης<sup>5</sup> και μαρμαρόσκονης (ενθετική μορφή) [BRILL 1976].

Το πάχος των γυαλιών ήταν 3 mm περίπου. Όλα μαζί τα στοιχεία (οι κρούστες) ήταν στερεωμένα πάνω σε δομικό υπόστρωμα που αποτελείτο από μια στρώση μίγματος ρητίνης και τελικό υπόστρωμα μεγάλα ορθογώνια θραύσματα πήλινων αγγείων (όστρακα).

Πολλές κρούστες είναι κομμένες από μονόχρωμο γυαλί και έχουν συναρμοστεί, υπάρχουν όμως και κρούστες που αναπαριστούν ψάρια, άνθη, πουλιά, σχοινιά κ.ά., οι οποίες έχουν κατασκευαστεί εν θερμώ στην τελική τους μορφή με την τεχνική του μωσαϊκού γυαλιού, με έλκυση ινών και συστροφή τους (εικ.4.8.) καθώς και με την περίπλοκη διαδικασία κατά την οποία συγκεκριμένου σχήματος τμήματα μονόχρωμων γυαλιών θερμαίνονταν και όσο είχαν πλαστικότητα αναμιγνύοντο με διαφορετικούς τρόπους ώστε να δώσουν σύνθετα πολύχρωμα σχέδια.



Εικ 4.8.Λεπτομέρεια πλοίου όπου τα σχοινιά έχουν γίνει με συστροφή γυάλινων ινών.

<sup>5</sup> Η ρητίνη έχει ταυτιστεί ως κολοφώνιο. Βλ. Ibrahim et al. 1976σ. 247 και Koob et al. 1996.

#### 4.6. ΟΙ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΤΑΦΗΣ ΚΑΙ Η ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥΣ ΣΤΟΥΣ ΠΙΝΑΚΕΣ ΤΩΝ ΚΕΓΧΡΕΩΝ.

**α. Δομικές βλάβες.** Στις επιπτώσεις που είχε ο σεισμός στη δομική ακεραιότητα των πινάκων προσετέθη και η μηχανική δράση των κυμάτων, με αποτέλεσμα την απώλεια μέρους των πινάκων καθώς και τη φυσική τους παραμόρφωση.

**β. Απώλεια χρώματος και υαλώδους υφής.** Η επίδραση του νερού στα γυαλιά είχε ως αποτέλεσμα την έκπλυση συστατικών και την αλλοίωσή τους με τη δημιουργία υπόλευκης κρούστας και την συνακόλουθη απώλεια του αρχικού χρώματος. Η παραπάνω αλλοίωση έχει στρωματική μορφή και κυμαίνεται σε βάθος από επιφανειακή έως την πλήρη μετατροπή του γυαλιού σε προϊόντα αλλοίωσης. (Εξαιρέση αποτελεί το ροδόχροο γυαλί, με το οποίο αποδίδονται τα γυμνά ανθρώπινα μέρη, το οποίο διατηρείται σε αναγνώσιμη μορφή).

**γ. Σύμφυση επιφανειών πινάκων ανά δύο.** Η διάβρωση του γυαλιού είχε ως αποτέλεσμα και τη *σύμφυση* των πινάκων πρόσωπο με πρόσωπο. Οι επιφάνειες που βλέπουμε σήμερα, εκτός από ελάχιστες περιπτώσεις, είναι οι πίσω όψεις των πινάκων, ενώ κάτω από κάθε πίνακα βρίσκεται ο δεύτερος πίνακας της αρχικής συσκευασίας που σήμερα δεν είναι ορατός.

#### 4.7. Η ΕΥΡΕΤΗΡΙΑΣΗ ΤΩΝ ΠΙΝΑΚΩΝ

Βρέθηκαν εννέα συστάδες (σωροί), οι οποίες περιείχαν από 4 έως 10 εσχαροκιβώτια. Όπως φαίνονται στην εικόνα 4.7 οι συστάδες έχουν αριθμηθεί αντίθετα με τους δείκτες του ρολογιού με λατινικούς αριθμούς από I έως IX. Τα εσχαροκιβώτια έχουν αριθμηθεί με αύξοντα αριθμό ξεκινώντας από το εσωτερικό του κτιρίου προς τους τοίχους και οι πίνακες έχουν χαρακτηριστεί Α και Β με την ίδια λογική. Οι αριθμοί O.S. (Opus Sectile) αναφέρονται στην καταγραφή τμημάτων και θραυσμάτων, τα οποία δεν ήταν δυνατόν να αποδοθούν σε συγκεκριμένο πίνακα. Τέλος οι πίνακες έχουν καταλογραφηθεί από 1 έως 87 σύμφωνα με τη θεματική τους κατηγορία ( Ibrahim et al. 1976).

#### 4.8. ΥΦΙΣΤΑΜΕΝΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΔΙΑΤΗΡΗΣΗΣ

Η σημερινή κατάσταση διατήρησης των πινάκων και των γυαλιών είναι αποτέλεσμα συνέργειας [ ΚΟΟΒ et.al. 1996, ΜΩΡΑΪΤΟΥ 2002 ] :

1. Της κατάστασης στην οποία διατηρήθηκαν ύστερα από 1600 χρόνια έκθεσης στις δεδομένες ενάλιες συνθήκες ταφής.
2. Των επεμβάσεων που δέχθηκαν κατά τη διάρκεια και αμέσως μετά την ανεύρεσή τους και
3. Των περιβαλλοντικών συνθηκών που επικρατούσαν στο Μουσείο Ισθμίας

Τα υαλοθετήματα των Κεγχρεών κατά την έναρξη της παρούσας μελέτης βρίσκονταν στον εκθεσιακό χώρο του μουσείου Ισθμίας, μέσα σε έξι προθήκες, καθώς και στην αποθήκη του μουσείου σε 40 ανοιχτά ράφια. Ομάδα Αμερικανών που τα εξέτασε το 1995 τα κατέταξε σε 4 κατηγορίες διατήρησης (ΚΟΟΒ et al 1996) :

- A. Σταθερά , δεν χρειάζονται περαιτέρω συντήρηση.
- B. Φαινομενικά σταθερά.
- Γ. Ασταθή, που όμως διατηρούν πληροφορίες και επιδέχονται συντήρησης.
- Δ. Ολοσχερώς κατεστραμμένα, μη ανακτήσιμα.

Τα υαλοθετήματα που συντηρήθηκαν στο Corning και εκείνα που ανελκύστηκαν το 1968, που αφαλατώθηκαν, βρίσκονται αντίστοιχα σε *σταθερή* και *φαινομενικά σταθερή* κατάσταση.

Οι υπόλοιποι πίνακες παρουσιάζουν προβλήματα που οφείλονται κυρίως στη μηχανική δράση των διαλυτών αλάτων ( $\text{NaNO}_3$  και πιθανά άλλων) ως συνέπεια της διακόμενης της Σ.Υ. του περιβάλλοντος στους μη κλιματιζόμενους χώρους του μουσείου. Μερικά από τα φαινόμενα φθοράς είναι η δημιουργία φλυκταινών από την κρυστάλλωση των αλάτων κάτω από το υμένιο του πολυμερούς, η ρήξη της επιφάνειας του αλλοιωμένου γυαλιού και η κονιοποίηση του. Οι πίνακες που παρουσιάζουν τα φαινόμενα αυτά είναι σε *ασταθή κατάσταση* έως και *ολοσχερώς κατεστραμμένοι*.

#### 4.9. ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΗ ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ

Η φυσικοχημική διερεύνηση των υαλοθετημάτων από τον R. H. BRILL [1976] είχε κυρίως αρχαιομετρικό σκοπό και περιλάμβανε οπτική μικροσκοπία, ποιοτική και ποσοτική ανάλυση με συνδυασμό τεχνικών. Οι τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν ήταν: φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης (AAS), φασματομετρία εκπομπής (ES), χρωματομετρικές μέθοδοι, ηλεκτρονική μικροανάλυση (EPMA) και φθορισμός ακτίνων Χ (XRF) (βλ. Παράρτημα Ι). Αναλύθηκαν συνολικά 60 δείγματα γυαλιών. Περιλάμβανε επίσης μελέτη της προέλευσης των γυαλιών με ραδιοϊσότοπα Pb καθώς και ανάλυση του υποστρώματος με περίθλαση ακτίνων Χ (XRD). Δυστυχώς το μεγαλύτερο μέρος των αρχείων της διερεύνησης καταστράφηκε κατά την πλημμύρα του μουσείου Corning [BRILL 1976].

Τα γυαλιά των Κεγχρεών βρέθηκαν ότι είναι γυαλιά πυριτίου - σόδας - ασβεστίου με προσθήκη οξειδίων μετάλλων για χρωματισμό και αδιαφανοποίηση. Απομονώθηκαν και αναλύθηκαν από τον R. H. Brill επτά βασικά χρώματα με διαφορετικές χημικές συνθέσεις: κόκκινο, κίτρινο, λευκό και ροδόχρωμο αδιαφανή, πράσινο ημιδιαφανές και γαλάζιο και ιώδες διαφανή. Ο Brill αναφέρει επίσης ένα άχρωμο διαφανές και ένα μαύρο γυαλί, ενώ η L. Ibrahim [1976] αναγνώρισε επιπλέον (χωρίς όμως χημική ανάλυση) ένα τυρκουάζ, ένα διαφανές με απόχρωση ώχρας και ένα γκριζόλευκο.

Το χρώμα των γυαλιών τεκμηριώθηκε με αντιστοίχιση με χρωστικές Rembrandt [IBRAHIM 1976] και μερικών με φασματοσκοπία ανάκλασης [BRILL 1976]. Τέλος έγιναν δοκιμές αναπαραγωγής ορισμένων γυαλιών.

Στο πλαίσιο της τελευταίας επανεξέτασης των πινάκων, με σκοπό τη συντήρησή τους, από την ομάδα των Αμερικανών [KOOB et al. 1996] έγινε ανάλυση με περίθλαση ακτίνων Χ σε κονιοποιημένα προϊόντα αλλοίωσης για ανίχνευση διαλυτών αλάτων, και υπέρυθη φασματοσκοπία για τη ταύτιση της ρητίνης στερέωσης. Τα διαλυτά άλατα που βρέθηκαν ήταν νιτρικό νάτριο ( $\text{NaNO}_3$ ), ενώ η ρητίνη ταυτίστηκε ως PVAc.

#### **4.10. ΔΟΚΙΜΕΣ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ**

Το 1983 έγιναν πειραματικές δοκιμές συντήρησης των γυαλιών των Κεγχρεών με σιλάνια και ακρυλική ρητίνη και τα αποτελέσματα κρίθηκαν ικανοποιητικά ως προς την προαγωγή της διαβροχής και της πρόσφυσης της ρητίνης στο πορώδες αλλοιωμένο στρώμα της διάβρωσης. Χρησιμοποιήθηκαν το σιλάνιο Z7031 της Dow Corning και η ακρυλική ρητίνη Paraloid B72 της Rohm & Haas [ERRET et al. 1998].

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5ο

### ΤΟΠΟΘΕΤΗΣΗ ΤΟΥ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΟΣ

Το γυαλί είναι ένα υλικό με ιστορία μεγαλύτερη των πέντε χιλιάδων χρόνων καθόσον ιστορικά στοιχεία τοποθετούν την ανακάλυψη του την τρίτη χιλιετία π.Χ. Κατά την πορεία του μέσα στο χρόνο αποτέλεσε βασικό υλικό σε όλους σχεδόν τους πολιτισμούς που ήκμασαν και παρήκμασαν με αποτέλεσμα να έχουν διαχρονικά αναπτυχθεί πάρα πολλές τεχνικές παρασκευής του και παράλληλα να έχουν γίνει εξ ίσου πολλές προσπάθειες σύνθεσης του από ποικίλα επιμέρους υλικά. Τα τελευταία χρόνια, από τα μισά του προηγούμενου αιώνα, πολλές ερευνητικές προσπάθειες εστιάζονται πλέον στη μελέτη της ανθεκτικότητάς του μελετώντας διάφορα αίτια τα οποία θα μπορούσαν να οδηγήσουν στην αλλοίωση της αρχικής του μορφής.

Η παρούσα διατριβή έρχεται να συμβάλλει σε αυτή την κατεύθυνση και πιο συγκεκριμένα στην, για πρώτη φορά, μελέτη των μηχανισμών φθοράς που κυριαρχούν κατά την μακροχρόνια έκθεση υάλων σε θαλάσσιο περιβάλλον. Ειδικότερα στο πειραματικό μέρος θα εφαρμοστεί πρότυπη μεθοδολογία που περιλαμβάνει τη συστηματική εφαρμογή σύγχρονων συνδυασμένων τεχνικών ανάλυσης και διάγνωσης σε ένα πολύπλοκο αρχαίο υλικό όπως είναι τα υαλοθετήματα που ανακαλύφθηκαν στις Κεγχρεές έχοντας παραμείνει για περίπου 1500 χρόνια υπό την επίρεια του θαλασσινού νερού. Θα χρησιμοποιηθούν όλες οι δόκιμες τεχνικές όπως Οπτική Μικροσκοπία αλλά και SEM/EDAX, ESEM/EDS, TEM/EDS, ICP, XRD, FT-IR, DSC, DTA/TGA, EPR, XRF, RBS, NRA, LIBS, Raman Spectroscopy. Επιπροσθέτως, για την διερεύνηση της φθοράς σε γυαλιά με διαφορετικά χρώματα, οι ως άνω τεχνικές θα εφαρμοσθούν επιλεκτικά κατά περίπτωση.

Δεδομένου ότι τα υαλοθετήματα δυνητικά επηρεάζονται από τέσσερα πιθανά αίτια φθοράς, όπως εκτός της μακροχρόνιας έκθεσης τους στη θάλασσα, είναι ι) η στιγμή της ανάσυρσης και το πλήγμα που υπέστησαν από την απότομη αλλαγή του περιβάλλοντος, ιι) η ελλιπής ή ανεπαρκής συντήρηση που δέχθηκαν και ιιι) το περιβάλλον του μουσείου που εκτέθηκαν και το οποίο, όπως θα αποδειχθεί οδήγησε σε περαιτέρω καταστροφή τους, στο πλαίσιο της διατριβής θα επιδιωχθεί να δοθούν απαντήσεις για τον βαθμό ή τον τρόπο που καθένα από τα αίτια αυτά «συνέβαλε» στην αλλοίωση της αρχικής μορφής των αρχαίων γυαλιών. Η απόκτηση γνώσης για τους μηχανισμούς φθοράς θα οδηγήσει στην δημιουργία ενός πρωτοκόλλου που θα περιλαμβάνει τόσο τις γενικές κατηγορίες διατήρησης των πινάκων όσο και τους στόχους συντήρησης και αποκατάστασης για κάθε κατηγορία.

Αναφορικά τέλος με θέματα προστασίας, συντήρησης και αποκατάστασης θα πραγματοποιηθούν εφαρμογές σε περιορισμένη κλίμακα με στόχο την επισήμανση των απαιτήσεων των υλικών και των μεθόδων βάσει της αποτελεσματικότητας, της δεοντολογίας και της αισθητικής. Στο πλαίσιο των εφαρμογών αυτών προγραμματίζεται και ο ποιοτικός και ποσοτικός χαρακτηρισμός με ICP του ευδιάλυτου μέρους κατά την επέμβαση της αφαλάτωσης καθώς και η απομάκρυνση υπολειμμάτων πηκτής από την επιφάνεια με laser.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6<sup>ο</sup>

### ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ

#### 6.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Από την στιγμή της αρχαιολογικής αποκάλυψης μέχρι τη δεκαετία του 1980, λόγω της σπανιότητάς του, το γυάλινο σύνολο των Κεγχρεών αποτέλεσε αντικείμενο πειραματισμού, ορισμένων άστοχων επεμβάσεων συντήρησης και ακατάλληλων αποθηκευτικών συνθηκών.

Αποτέλεσμα όλων των παραπάνω ήταν η πρόκληση βλαβών, η συνεχιζόμενη διάβρωση στο περιβάλλον του μουσείου και η υποβάθμιση της αισθητικής παρουσίας των υαλοθετημάτων ως έργων τέχνης αλλά και ως προϊόντων της αρχαίας τεχνολογίας και τεχνικής. Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζεται ο σκοπός, η μεθοδολογία μελέτης και η περιγραφή των δειγμάτων που ελήφθησαν για την φυσικοχημική μελέτη.

#### 6.2. ΣΚΟΠΟΣ

Με την παρούσα μελέτη επιχειρείται η ανάπτυξη ενός πρωτοκόλλου εξέτασης με ενόργανες και μη καταστροφικές τεχνικές, μιας μεθοδολογίας παθητικής και ενεργητικής συντήρησης, της αισθητικής αποκατάστασης και εν γένει της ανάδειξης των υαλοθετημάτων που θα βασίζονται στην επιστημονική γνώση.

Η επιστημονική γνώση περιλαμβάνει τη διάγνωση των μηχανισμών και των αιτιών φθοράς των γυαλιών των Κεγχρεών. Προϋπόθεση για την επίτευξη του στόχου ήταν: α) η φυσικοχημική μελέτη των επι μέρους γυαλιών που απαρτίζουν τους πίνακες δηλ. της δομής και της σύστασής τους, β) η μελέτη των προϊόντων της διάβρωσής τους και γ) η μελέτη της επίδρασης του περιβάλλοντος (προανασκαφικό περιβάλλον ταφής και μετανασκαφικό περιβάλλον μουσείου). Επειδή τα υαλοθετήματα ως σύνολο περιέχουν και άλλα δομικά συστατικά (υπόστρωμα) καθώς και υλικά συντήρησης από παλαιότερες επεμβάσεις (συνθετική ρητίνη), ήταν επιπρόσθετα απαραίτητος ο χαρακτηρισμός των υλικών αυτών προκειμένου να συνεκτιμηθούν ή να αφαιρεθούν από τα αποτελέσματα που αφορούσαν στα γυαλιά

### 6.3. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε στην παρούσα μελέτη περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια τα οποία εκτελέστηκαν σε τέσσερις φάσεις:

#### **Α' ΦΑΣΗ**

- 1) Βιβλιογραφική έρευνα
- 2) Αρχειακή έρευνα
- 3) Προφορικές συνεντεύξεις

#### **Β' ΦΑΣΗ Επί τόπου στο Μουσείο Ισθμίας**

- 4) Τεκμηρίωση υφιστάμενης κατάστασης -Επισκόπηση - Μακροσκοπική εξέταση
- 5) Απογραφή και σύγκριση με τα καταγεγραμμένα (δημοσιευμένα)
- 6) Στατιστική προσέγγιση
- 7) Φωτογράφιση
- 8) Σχεδιαστική αποτύπωση (υπήρχε)
- 9) Ανάπτυξη συστήματος τεκμηρίωσης/ Χαρτογράφηση
- 10) Καταγραφή κλιματικών παραμέτρων μέσα στο μουσείο
- 11) Δειγματοληψία.

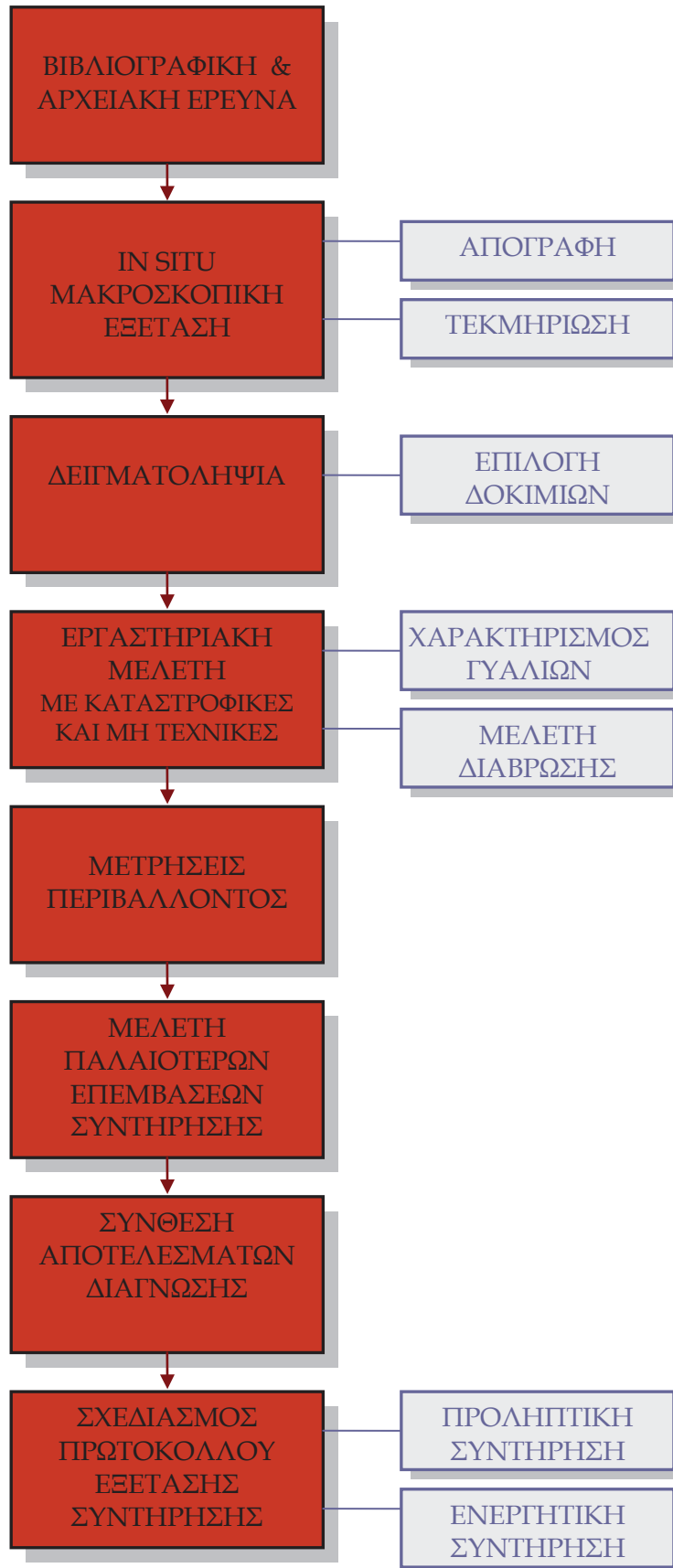
#### **Γ' ΦΑΣΗ Σε επί μέρους εργαστήρια**

- 12) Φυσικοχημική εξέταση

#### **Δ' -ΦΑΣΗ**

- 13) Σύνθεση αποτελεσμάτων. Διάγνωση
- 14) α) Ανάπτυξη πρωτοκόλλου εξέτασης με ενόργανες τεχνικές και μη καταστροφικές τεχνικές β) Ανάπτυξη πρωτοκόλλου συντήρησης (προληπτικής-ενεργητικής)
- 15) Συμπεράσματα





Σχ. 6.1. Μεθοδολογία Μελέτης

#### 6.4. ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ ΚΑΙ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζεται το σύνολο των δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία. Τα δείγματα ελήφθησαν με την από 10.10.97 άδεια ΥΠΠΟ/ΣΥΝΤ/Φ44/2067 του ΥΠΠΟ και είναι κρούστες ή θραύσματα κρουστών καθώς και ένα θραύσμα πίνακα, τα οποία θα επιστραφούν στο μουσείο. Από τα παραπάνω δείγματα ελήφθησαν μικρότερα για τις διαφορετικές μεθόδους εξέτασης. Τα ίδια δείγματα εξετάζονταν πρώτα με τις μη καταστροφικές μεθόδους και στο τέλος με τις καταστροφικές. Το επίθεμα G στον κωδικό προσδιορίζει γυαλί. Όπου δεν υπάρχει είναι προϊόν αλλοίωσης.

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.1 ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ			
ΑΥ. ΑΡ.	ΚΩΔ. ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ	ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ
1	Δ1	Υλικό συμπλήρωσης	Αρ κατ. 22, ράφι I2
2	Δ2	Θραύσμα πίνακα διαστ. 8.2X 5.4 εκ.	86, OS36, ράφι I6
3	Δ3	Ράβδος αλλοιωμένη, υπόλευκου χρώματος με ινώδη διάβρωση	Αταύτιστο, από κυκλικό χάρτινο κουτί
4	Δ4	Κόκκινο γυαλί και κονιοποιημένη αλλοίωσή του υποπράσινου χρώματος	71, ράφι I8
5	Δ5	Κόκκινο γυαλί με δύο διαδοχικά στρώματα αλλοίωσης πρώτο κίτρινο και δεύτερο λευκό. Επίστρωση πολυμερούς	Αταύτιστο, ράφι I9
6	Δ6	Ιώδες γυαλί σε ψήγματα (κατακερατισμένο) και λευκή κονιοποιημένη αλλοίωσή του	74, ράφι I11
7	Δ7	Κονία από δομικό υπόστρωμα. Κονιοποιημένο.	Ράφι I12α
8	Δ8	Κόκκινο γυαλί τριγωνικού σχήματος και κονιοποιημένη αλλοίωσή του	Από αταύτιστο υαλοπίνακα, ράφι I12β
9	Δ9 Δ9B	Πράσινο γυαλί και υποκίτρινη κονιοποιημένη αλλοίωσή του. Αλλοίωση του ίδιου γυαλιού σε παρακείμενη θέση.	Από αταύτιστο υαλοπίνακα, ράφι I12β
10	Δ10	Γαλάζιο γυαλί σε ψήγματα (κατακερατισμένο) και λευκή κονιοποιημένη αλλοίωσή του	Από αταύτιστο υαλοπίνακα, ράφι I12β
11	Δ11	Κίτρινο γυαλί και κονιοποιημένη αλλοίωσή του	21, OS1134, ράφι I13
12	Δ12	Λευκή σκόνη από ροζ γυαλί κάτω από ρηγματωμένο υμένιο πολυμερούς	24, OS1133, ράφι I13
13	Δ13	Ροδόχρωμο γυαλί	Από χαρτόκουτο με αταύτιστα γυαλιά
14	Δ14	Υμένιο πολυμερούς	
15	Δ15	Άχρωμο διαφανές γυαλί με στρώμα αλλοίωσης	Από γυάλινο βάζο με γυαλιά χύδην, ράφι I9
16	Δ16	Κόκκινο γυαλί με φυλλώδη ιριδίζουσα αλλοίωση	Από γυάλινο βάζο με γυαλιά χύδην, ράφι I9
17	Δ17	Ιώδες γυαλί	Από γυάλινο βάζο με γυαλιά χύδην, ράφι I9

18	Δ19	Πράσινο γυαλί	Από γυάλινο βάζο με γυαλιά χύδην, ράφι Ι9
19	Δ20	Κόκκινο γυαλί με υποπράσινη αλλοίωση	Pile VI, Ράφι Ι16
20	Δ22	Άγνωστο ολοσχερώς αλλοιωμένο, σπογγώδες	Άγνωστο από γυάλινο βάζο Ι9
21	Δ26 (PL)	Αλλοίωση κόκκινου γυαλιού κάτω από υμένο πολυμερούς	Πίνακας Πλάτωνα
22	Δ27 (K3)	Κονιοποιημένη αλλοίωση κάτω από υμένο πολυμερούς	1d, Προθήκη K3

## 6.5. ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΗ ΕΞΕΤΑΣΗ

Εφαρμόστηκαν οι ακόλουθες τεχνικές:

- Οπτική μικροσκοπία (OM)
- Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης / Μικροανάλυση ακτίνων Χ (SEM/ EDX).
- Περιβαλλοντική ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης / Μικροανάλυση ακτίνων Χ (ESEM/ EDX).
- Παρατήρηση λεπτών τομών στο πετρογραφικό μικροσκόπιο.
- Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM)
- Φασματομετρία Ατομικής Εκπομπής Επαγωγικώς Συζευγμένου Πλάσματος (ICP).
- Περιθλασιμετρία ακτίνων Χ (XRD)
- Φασματοσκοπία υπερύθρου (FTIR).
- Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC).
- Διαφορική θερμική ανάλυση/ θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA)
- Οπισθοσκέδαση Rutherford backscattering (RBS)
- Ανάλυση πυρηνικής αντίδρασης (NRA)
- Φασματοσκοπία ηλεκτρονικού παραμαγνητικού συντονισμού (EPR)
- Πολυφασματική απεικόνιση (Muisis 2007)
- Φθορισμός ακτίνων Χ (XRF)
- Απεικόνιση με ακτίνες Χ (X-Ray imaging)
- Φασματοσκοπία επαγόμενης από λέιζερ κατάλυσης [laser induced breakdown spectroscopy] (LIBS).
- Raman spectroscopy

Σχεδόν όλα τα δείγματα αναλύθηκαν συστηματικά με τις τεχνικές: OM, SEM/EDX ή και ESEM/ EDX, , ICP, XRD, FTIR, DSC, DTA/TGA. Οι τεχνικές λειτούργησαν συμπληρωματικά για τον ποιοτικό και ημιοσοτικό χαρακτηρισμό της δομής και της σύστασης του άμορφου γυαλιού αλλά και του κρυσταλλικού μέρους των υλικών είτε αυτό αποτελεί μέρος του αυθεντικού υλικού είτε προϊόν διάβρωσης.

Οι πιο εξειδικευμένες τεχνικές Λεπτή τομή στο πετρογραφικό μικροσκόπιο, TEM/EDX, EPR, XRF, RBS, NRA, laser/LIBS, RAMAN χρησιμοποιήθηκαν συμπληρωματικά και διερευνητικά μόνο σε ένα ή δύο γυαλιά.

Τέλος οι μη καταστροφικές απεικονιστικές τεχνικές της πολυφασματικής φωτογράφισης και ακτινογράφισης χρησιμοποιήθηκαν πειραματικά με σκοπό τη διερεύνηση δυνατότητας αναγνώρισης των αγνώστων αλλοιωμένων γυαλιών.

<b>ΠΙΝΑΚΑΣ 6.2</b> <b>ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΗ ΤΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ ΕΞΕΤΑΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ</b> <b>ΣΤΑ ΓΥΑΛΙΑ ΤΩΝ ΚΕΓΧΡΕΩΝ.</b>	
ΚΟΚΚΙΝΟ	OM, ΔΤ, ICP, SEM/EDAX, XRD, FTIR, DSC, EPR
ΚΙΤΡΙΝΟ	OM, - ICP, SEM/EDAX, XRD, FTIR, DSC, -
ΠΡΑΣΙΝΟ	OM, ICP, SEM/EDAX, XRD, FTIR, DSC, - RBS, NRA LIBS
ΡΟΔΟΧΡΩΜΟ	OM, ICP, SEM/EDAX, XRD, FTIR, DSC, - RBS, NRA, TEM, EPR, XRF
ΓΑΛΑΖΙΟ	OM, ICP, SEM/EDAX, XRD, FTIR, DSC, -
ΙΩΔΕΣ	OM, ICP, SEM/EDAX, XRD, FTIR, DSC, -
ΛΕΥΚΟ	OM, ICP, SEM/EDAX, XRD, FTIR, - -

<b>ΠΙΝΑΚΑΣ 6.3</b> <b>ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΗ ΤΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ ΕΞΕΤΑΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ</b> <b>ΣΤΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΤΩΝ ΓΥΑΛΙΩΝ.</b>	
ΚΟΚΚΙΝΟ	OM, - ICP, SEM/EDAX, XRD, FTIR, TGA, Raman
ΚΙΤΡΙΝΟ	OM, - ICP, SEM/EDAX, XRD, FTIR, TGA
ΠΡΑΣΙΝΟ	OM, - ICP, SEM/EDAX, XRD, FTIR, TGA, XRF, LIBS
ΡΟΔΟΧΡΩΜΟ	OM, - ICP, SEM/EDAX, XRD, FTIR, TGA
ΓΑΛΑΖΙΟ	OM, - ICP, SEM/EDAX, XRD, FTIR, TGA
ΙΩΔΕΣ	OM, - ICP, SEM/EDAX, XRD, FTIR, TGA
ΛΕΥΚΟ	OM, - ICP, SEM/EDAX, XRD, FTIR -
ΑΓΝΩΣΤΟ	OM, - - SEM/EDAX - - -

<b>ΠΙΝΑΚΑΣ 6.4</b> <b>ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΗ ΤΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ ΕΞΕΤΑΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ</b> <b>ΤΩΝ ΑΛΛΩΝ ΥΛΙΚΩΝ</b>	
ΚΟΝΙΑ	XRD, TGA -
ΥΜΕΝΙΟ ΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ	- - FTIR

<b>ΠΙΝΑΚΑΣ 6.5</b> <b>ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΗ ΤΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗΣ</b>	
Δ2	Musis 2007, X-ray
Δ19	- , X-ray
Δ4	Musis 2007
Δ5	Musis 2007
Δ9	Musis 2007
Δ11	Musis 2007
Δ10	Musis 2007
Δ6	Musis 2007

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7<sup>ο</sup>

### ΤΕΚΜΗΡΙΩΣΗ ΥΦΙΣΤΑΜΕΝΗΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΗ ΚΑΙ ΑΠΟΓΡΑΦΗ ΤΩΝ ΥΑΛΟΘΕΤΗΜΑΤΩΝ

#### 7.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Μετά την επισκόπηση της βιβλιογραφίας που αποτελεί το πρώτο βήμα της μεθοδολογίας προσέγγισης έγινε επισκόπηση και απογραφή των υαλοθετημάτων στην έκθεση και την αποθήκη του μουσείου προκειμένου να τεκμηριωθεί η υφιστάμενη κατάσταση και να επιλεγούν οι περιοχές όπου θα γινόταν η δειγματοληψία για περαιτέρω διερεύνηση.

#### 7.2. Η ΘΕΣΗ

##### Α) Έκθεση

Στον εκθεσιακό χώρο του Μουσείου μέσα σε έξι προθήκες βρίσκονταν δεκατέσσερις από τους ογδόντα επτά συνολικά πίνακες που διασώθηκαν (Εικ. 7.1, 7.2, 7.3). Οι εκτεθειμένοι πίνακες ήταν σχεδόν ακέραιοι ή σε τμήματα. Από αυτούς οι εννέα μόνον ήταν ορατοί διότι οι υπόλοιποι βρίσκονταν στην πίσω πλευρά των εκτεθειμένων πινάκων.



Εικ. 7.1. Άποψη του εκθεσιακού χώρου πριν την επανέκθεση όπου εκτίθεντο τα ερρήματα των Κεγχρεών



Εικ. 7.2. Προθήκη Κ7, όπου εκτίθετο ο πίνακας του Πλάτωνα πριν την επανέκθεση.



Εικ. 7.3. Προθήκη Κ3 πριν την επανέκθεση

## Β) Αποθήκη

Οι υπόλοιποι πίνακες βρίσκονταν στην αποθήκη του μουσείου Ισθμίας σε τρεις ανοιχτές αποθηκευτικές μονάδες Dexion, συνολικών διαστάσεων : Μ: 6.14, Υ: 2.44, Β: 1.02 μ.( υπολογιζόμενος όγκος 17,98 μ<sup>3</sup>)(Εικ. 7.4).

Στο μεταλλικό σκελετό Dexion και κατά τον άξονα του βάθους στηρίζονταν ξύλινες τάβλες πάνω στις οποίες ήταν τοποθετημένοι οι δίσκοι που έφεραν τα υαλοθετήματα. Οι τρεις αποθηκευτικές μονάδες είχαν αριθμηθεί ξεκινώντας από το εσωτερικό της αποθήκης προς την έξοδο, με λατινικούς αριθμούς I, II, III. Συνολικά καταγράφηκαν 41 ράφια [ΜΩΡΑΪΤΟΥ 1999].



Εικ. 7.4. Άποψη της αποθήκης όπου φυλάσσονταν τα αποθηκευμένα υαλοθετήματα σε τρεις ανοιχτές μεταλλικές ραφιέρες

### 7.3. ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΔΙΑΤΗΡΗΣΗΣ

Όσον αφορά στη δομική τους ακεραιότητα οι πίνακες στο μουσείο Ισθμίας χαρακτηρίστηκαν ως :

#### 1. Πίνακες.

- Σχεδόν ακέραιοι
- Σωζόμενοι κατά τα δύο τρίτα
- Σωζόμενοι κατά το ήμισυ
- Σωζόμενοι κατά το εν τρίτον

2. Τμήματα πινάκων. Όταν αναγνωρίζεται ένα θέμα και υπάρχει προσανατολισμός (εικ. 7.5).

3. *Θραύσματα*. Όταν δεν αναγνωρίζεται θέμα και δεν υπάρχει προσανατολισμός.

4. *Κρούστες*. Όταν τα γυάλινα στοιχεία έχουν απομακρυνθεί από το υπόστρωμα και είναι χύδην (Εικ. 7.6)

5. *Θραύσματα κρουστών*.



Εικ. 7.5. Τμήμα πίνακα. Το πρόσωπο του Θεόφραστου



Εικ. 7.6. Κρούστες γυαλιού μέσα σε γυάλινα βάζα από την εποχή της ανασκαφής.



Για τη μακροσκοπική κατάσταση διατήρησης των πινάκων στην παρούσα μελέτη ακολουθήθηκε τροποποιημένη η κατάταξη των ΚΟΟΒ et. al.1996:

*α) Κονιοποιημένοι (εικ. 7.7)*

*β) Ασταθείς*

*γ) Σταθεροί*

Παρατηρήθηκε ότι το φαινόμενο της κονιοποίησης μπορούσε να διαβαθμηθεί σε τρεις τουλάχιστον βαθμούς:

- Πλήρως κονιοποιημένα (εικ. 7.7)
- Μερικώς κονιοποιημένα
- Σημειακά κονιοποιημένα



*Εικ. 7.7. Πίνακας VI A (ράφι I 13) σε κονιοποιημένη κατάσταση. Διακρίνονται στην περιφέρεια οξειδωμένες πινέζες.*

#### **7.4. ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΤΕΚΜΗΡΙΩΣΗΣ**

Σχεδιάστηκε δελτίο τεκμηρίωσης (Εικ. 7.8), το οποίο συμπληρώνεται για κάθε πίνακα, τμήμα ή θραύσμα. Το δελτίο περιλαμβάνει στοιχεία από τα ημερολόγια των ανασκαφών, στοιχεία της δημοσιευμένης μελέτης, στοιχεία εξέτασης, περιγραφή διατήρησης, περιγραφή αποκατάστασης και παρατηρήσεις. Το δελτίο συνοδεύεται από:

- φωτογραφία, το αντικείμενο (πίνακας, τμήμα ή θραύσμα) φωτογραφίζεται με ψηφιακή φωτογραφική μηχανή. Δίπλα στο αντικείμενο τοποθετείται η αρχαιολογική ένδειξη και κλίμακα. Η φωτογραφία συγκρίνεται με τις αρχικές φωτογραφίες.
- σχεδιαστική αποτύπωση, πάνω στο αντικείμενο τοποθετείται διαφανές φύλλο PVC και με ανεξίτηλο μαρκαδόρο γίνεται η σχεδιαστική αποτύπωση σε κλίμακα 1:1. Όταν το αντικείμενο είναι ασταθές ή κονιοποιημένο τότε τοποθετείται φύλλο πλεξιγκλάς το οποίο προσεγγίζει όσο το δυνατόν κοντύτερα χωρίς να ακουμπάει το αρχαίο. Το πλεξιγκλάς καθαρίζεται προηγουμένως με αντιστατικό υγρό για να αποφευχθεί η ηλεκτροστατική έλξη του κονιοποιημένου γυαλιού. Το διαφανές φύλλο τοποθετείται πάνω στο πλεξιγκλάς. Οι σχεδιαστικές αποτυπώσεις συγκρίνονται με τις αρχικές.
- χαρτογράφηση κάθε εισαγωγής. Η χαρτογράφηση αποτελείται από τέσσερα προς το παρόν επίπεδα.
  - 1ο φύλλο σημειώνονται το περίγραμμα των γυάλινων κρουστών καθώς και παρατηρήσεις που αφορούν στην τεχνολογία και τεχνική κατασκευής τους.
  - 2ο φύλλο σημειώνονται οι προηγούμενες επεμβάσεις,
  - 3ο σημειώνονται οι κατηγορίες διατήρησης καθώς και άλλα στοιχεία φθοράς και αλλοίωσης
  - 4ο τα σημεία όπου έγινε δειγματοληψία.

Τα στοιχεία μεταφέρονται σε φύλλα διαστάσεων A4 και A3 υπό κλίμακα. Σε διαδοχικά διαφανή φύλλα σημειώνονται τα αποτελέσματα της εξέτασης. Στόχος της διαδικασίας είναι με την τοποθέτηση των φύλλων διαδοχικά πάνω στη σχεδιαστική αποτύπωση και τη φωτογραφία να έχουμε μία πλήρη εικόνα της κατάστασης του αντικειμένου.

Το σύστημα τεκμηρίωσης λειτουργεί πιλοτικά και βρίσκεται σε συνεχή εξέλιξη, ενώ σχεδιάζεται η εφαρμογή του σε Η/Υ.


**ΔΕΛΤΙΟ ΚΑΤΑΓΡΑΦΗΣ  
ΥΑΛΟΘΕΤΗΜΑΤΩΝ  
ΚΕΓΧΡΕΩΝ**

ΔΙΕΥΘΥΝΣΗ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ ΑΡΧΑΙΟΤΗΤΩΝ

ΜΟΥΣΕΙΟ ΙΣΘΜΙΑΣ

Κωδ. Δελτίου **Α' ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ**

ΑΝΑΣΚΑΦΙΚΗ ΕΝΔΕΙΞΗ:	Συστάδα Εσχ/τιο Πίνακας	OS	83	Αρ. Καταλ.	2b
	VI	2	B		
ΧΩΡΙΣ ΕΝΔΕΙΞΗ / ΑΤΑΥΤΙΣΤΟ	<input type="checkbox"/>				

**Β' ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΔΗΜΟΣΙΕΥΜΕΝΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ**

ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΗ:	Σελίδα: 38, 39	Σχ. Αποτόπωση: VI	Εικόνα: 51, 52
ΔΙΑΣΤΑΣΕΙΣ ΑΝΕΥΡΕΣΗΣ:	Πλάτος: 1.83 m	Ύψος: 0.92 m	
ΟΨΗ:	Πρόσθια <input checked="" type="checkbox"/>	Οπίσθια <input type="checkbox"/>	Άγνωστο <input type="checkbox"/>
ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΘΕΜΑΤΟΣ:	Παράσταση - Νειλωτικό τοπίο		
ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ:	Πάπια		

**Γ' ΕΙΔΟΣ ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟΥ**

Πίνακας		Τμήμα Πίνακα	<input checked="" type="checkbox"/>
Ολόκληρος	<input type="checkbox"/>	Θραύσμα	<input type="checkbox"/>
2/3	<input type="checkbox"/>	Κρούστες	<input type="checkbox"/>
1/2	<input type="checkbox"/>	Θραύσματα κρουστών	<input type="checkbox"/>
1/3	<input type="checkbox"/>		
Διπλός	<input type="checkbox"/>	Αποχωρισμένος	<input checked="" type="checkbox"/>
		Άγνωστο	<input type="checkbox"/>
ΔΙΑΣΤΑΣΕΙΣ:	Πλάτος: 0.21m	Ύψος: 0.31 m	Εμβαδόν: 0.06 m <sup>2</sup>

**Δ' ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΔΙΑΤΗΡΗΣΗΣ**

ΠΟΛΥ ΚΑΛΗ	<input type="checkbox"/>	ΚΑΚΗ	<input type="checkbox"/>
ΚΑΛΗ	<input checked="" type="checkbox"/>	ΠΟΛΥ ΚΑΚΗ	<input type="checkbox"/>
ΜΕΤΡΙΑ	<input type="checkbox"/>		

**Ε' ΘΕΣΗ**

Έκθεση	<input checked="" type="checkbox"/>	Προθήκη	K 3	Ερμάρτο	2.1
Αποθήκη	<input type="checkbox"/>	Ράφι		Ερμάρτο	

ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ:

Σύνταξη Δελτίου: Τηλιγάδα Δ.

Θεώρηση: Μωραΐτου Γ.

Ημερ/ναι: 23 / 3 / 06

Εικ 7.8. Το Δελτίο καταγραφής (απογραφής) που σχεδιάστηκε

## 7.5. ΠΟΣΟΤΙΚΟΣ ΚΑΙ ΠΟΙΟΤΙΚΟΣ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΔΙΑΤΗΡΗΣΗΣ ΤΩΝ ΠΙΝΑΚΩΝ

Ενδιάφερε να υπολογιστούν σε επιφάνεια (m<sup>2</sup>) τα ποσοστά των υαλοθετημάτων που φυλάσσονται στο μουσείο στις τρεις καταστάσεις διατήρησης που παρατηρήσαμε. Ο υπολογισμός έγινε με βάση την εμβαδομέτρηση πινάκων, τμημάτων και θραυσμάτων. Δεν υπολογίστηκαν οι κρούστες (ακέραίες ή θραυσμένες). Η εμβαδομέτρηση έγινε βάσει του

μέγιστου ύψους και πλάτους των υαλοθετημάτων, για το λόγο αυτό ο υπολογισμός θα είναι υπερεκτιμημένος. Σημειώνεται επίσης ότι λόγω των δυσχερών συνθηκών εργασίας μέσα στο μουσείο τη περίοδο 1997-1998 που έγινε η επιτόπια εξέταση και της εξαιρετικά εφήμερης κατάστασης ορισμένων γυαλιών, υπάρχουν ελλείψεις στα δεδομένα που καταγράφησαν. Οι ελλείψεις, τυχόν λάθη και η υπερδιαστασιολόγηση θα αποκατασταθούν σε μελλοντικό στάδιο εργασίας.

## ΠΙΝΗ 7.1. ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΓΙΑ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ

A/A	ΑΝΑΣΚ. ΕΝΔΕΙΞΗ	O.S.	ΑΡ. ΚΑΤΑΛ.	ΘΕΜΑ	ΘΕΣΗ	ΟΨΗ	ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΠΙΝΑΚΑ	ΥΛΙΚΑ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ	ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΓΥΑΛΙΩΝ	ΥΨΟΣ	ΠΛΑΤΟΣ	ΕΜΒΑΔΟ N (M <sup>2</sup> )
1					I12a					0,900	0,100	0,09
2				Πουλιτά	Π14			Γύψος πάχους 20 εκ.	Κονιοποιημένο	0,800	1,500	1,20
3					I15				Κονιοποιημένο	0,120	0,480	0,06
4	I 1 A	20A	28a		I4				Σταθερό	0,140	0,250	0,04
5					I10				Σταθερό	0,110	0,400	0,04
6	I 1 A		3	Νευλωτικό Τοπίο	I1			Χαρτοομαλτινή	Ασταθές	0,680	1,130	0,77
7	I 1 A+B		3		I5				Ασταθές	*	*	1,20
8	I 2 A		23	Πανόραμα	I2		Τμήμα		Ασταθές	0,200	0,110	0,02
9	I 2 B	98	22	Πανόραμα	I2		1/2	Χαρτοομαλτινή	Ασταθές	0,540	1,410	0,76
10	I 3 A		6	Νευλωτικό	I3		1/2		Ασταθές	0,490	1,380	0,68
11	I 4 A	100	27, 28		I4				Ασταθές	1,450	0,450	0,65
12	I 4 A or B	20A	28b	Ιερατική	I4		Τμήμα		Ασταθές	0,480	0,440	0,21
13	I 4 A or B	20B	28b	Ιερατική	I4		Τμήμα		Σταθερό	0,130	0,230	0,03
14	I 5 A	102	11	Νευλωτικό Τοπίο	K8	Οπίσθια	Τμήμα	Λευκό δικτυωτό	Σταθερό	0,370	1,680	0,62
15	I 5 A	102	11	Νευλωτικό Τοπίο	Π10	Οπίσθια	Τμήμα	Εύλινο πλαίσιο	Σταθερό			0,00
16	I 6 A+B	167/168	15	Νευλωτικό	I5	Οπίσθια	Τμήμα		Σταθερό	0,170	1,090	0,19
17	II 1 A	28	85	Διακοσμ.	I7		Θραύσμα		Ασταθές	0,130	0,100	0,01
18	II 1 B	29. 30. 31	84a,b		I7				Ασταθές	0,150	0,080	0,01
19	II 2 ?	39	79		I12				Ασταθές			0,00
20	II 2 A	32	83	Διακοσμ.	I6		1/2		Σταθερό	0,220	1,050	0,23
21	II 2 A		83		I7				Σταθερό	0,140	0,160	0,02

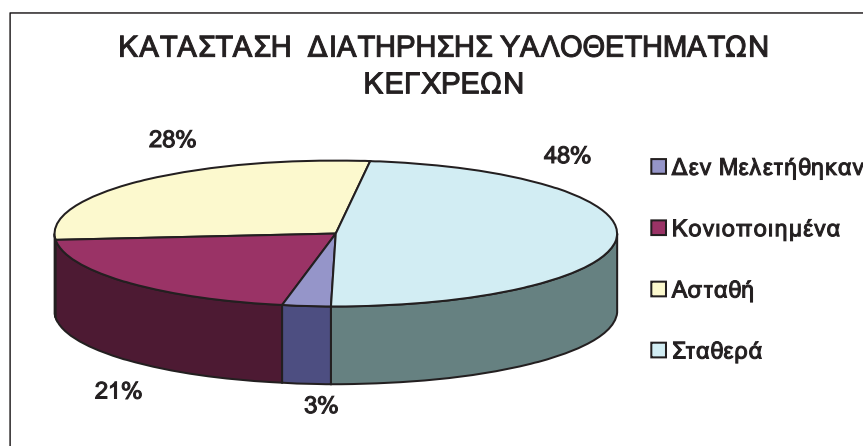
22	II 2 B	33	82	Διακοσμ.	I7	οπίσθια	1/2		Ασταθής	0,980	0,300	0,29
23	II 3 A	35	86	Διακοσμ.	I6	Πρόσθ.	Τμήμα		Ασταθής	0,750	0,250	0,19
24	II 3 A	36	86		I6				Σταθερό	0,085	0,055	0,00
25	II 3 B	34	87	Διακοσμ	I6		Τμήμα		Ασταθής	0,260	0,180	0,05
26	II 5 B		67	Γεωμετρ.	I6	οπίσθια	1/3		Ασταθής	0,440	0,430	0,19
27	II 6 A		71	Γεωμετρ.	I8	πρόσθια	Τμήμα		Ασταθής	0,400	1,090	0,44
28	II 6 A		71	Γεωμετρ.	II9	πρόσθια	1/2		Σταθερό	0,360	0,820	0,30
29	II 6 B		70	Γεωμετρ.	II10	οπίσθια	1/3		Ασταθής	0,360	0,590	0,21
30	II 7 A		69	Γεωμετρ.	I9	οπίσθια	1/2		Ασταθής	0,350	1,200	0,42
31	II 8 B		68	Γεωμετρ.	II11	οπίσθια			Ασταθής	0,390	1,220	0,48
32	II 8 B		68	Γεωμετρ.	II10	οπίσθια			Ασταθής	0,330	1,250	0,41
33	II 9 A	110	75a	Γεωμετρ.	I9	πρόσθια	τμήμα		Ασταθής	0,130	0,550	0,07
34	II 9 A	110	75b	Γεωμετρ.			τμήμα		Ασταθής	0,100	0,110	0,01
35	II 9 B		74	Γεωμετρ.	II11	οπίσθια	1/2		Ασταθής	0,300	1,020	0,31
36	II 10 B	110	76b		I9				Κονιοποιημένο			0,00
37	II 10 B?	110	76a	Γεωμετρ.	I9	οπίσθια	τμήμα		Ασταθής	0,240	0,660	0,16
38	III 1 A	37	77	Γεωμετρ.	II12a		τμήμα		Ασταθής	0,200	0,720	0,14
39	III 1 B	38	78	Γεωμετρ.	II12a	οπίσθια	τμήμα		Ασταθής	0,200	0,800	0,16
40	III 3 ?	41	80c	Γεωμετρ.	II12a		τμήμα			0,160	0,200	0,03
41	III 3 A or B	40	80a	Γεωμετρ.	II12a		1/3		Ασταθής	0,150	0,830	0,12
42	III 3 B?	42	80b	Γεωμετρ.	II12a	οπίσθια	τμήμα		Ασταθής	0,200	1,050	0,21
43	III 4 ?	43	81a	Γεωμετρ.	II12a				Ασταθής	0,170	0,600	0,10
44	III 4 ?	44	81b	Γεωμετρ.	II12a		τμήμα		Σταθερό	0,160	0,230	0,04
45	IV 1 A		72	Γεωμετρ.	II12b		θραύσμα		Κονιοποιημένο	0,490	0,960	0,47
46	V 1 A	113	24	Πανόραμα	II13	πρόσθια	1/2		Κονιοποιημένο	0,510	1,820	0,93
47	V 1 B	113A	21	Πανόραμα	II13		τμήμα		Κονιοποιημένο	0,350	0,540	0,19
48	V 2				II14		θραύσματα					0,00
49	V 2				II14				Κονιοποιημένο			0,00
50	V 2 A				II14							0,00
51	V 2 A?	114	20	Πανόραμα	II14	πρόσθια	1/2		Κονιοποιημένο	0,530	1,840	0,98
52	V 3	115	25	Πανόραμα	III10		τμήμα	Χαρτόνι	Σταθερό	0,680	0,410	0,28

53	V 3 B	115	26	Πανόραμα	Π15	οπίσθια	1/3		Κονιοποιημένο	0,400	1,600	0,64
54	V 1 A	113	24	Πανόραμα	Π13		1/2		Κονιοποιημένο	0,050	0,100	0,01
55	VI 1 A		7	Νευλωτικό	Π8				Κονιοποιημένο	0,050	1,500	0,08
56	VI 1 A		7	Νευλωτικό	Π6				Κονιοποιημένο	0,710	1,500	1,07
57	VI 1 B		8	Νευλωτικό	Π7		τμήμα		Κονιοποιημένο	0,710	1,500	1,07
58	VI 2 A	81	1b	Σπουργίτι	Κ3	Πρόσθια			Ασταθές	0,19	0,28	0,05
59	VI 2 A	80	1c	Πάπια	Κ3	Πρόσθια			Ασταθές	0,26	0,29	0,08
60	VI 2 A	88	1d	Πάπια	Κ3	Πρόσθια			Ασταθές	0,24	0,31	0,07
61	VI 2 A	89	1e	Φλαμινγκο	Κ3	Πρόσθια			Ασταθές	0,26	0,26	0,07
62	VI 2 B	83	2b	Πάπια	Κ3	Πρόσθια			Ασταθές	0,3	0,26	0,08
63	VI 2 B		2c	Φλαμινγκο	Κ3	Πρόσθια			Ασταθές	0,36	0,26	0,09
64	VI 2 B	84?	2d	Ανθος	Κ3	Πρόσθια			Ασταθές	0,18	0,24	0,04
65	VI 2 B		2f	Ανθος	Νατόπλιο				Εγκιβωτισμένο σε ρητίνη			
66	VI 2 B		2b	Ανθος	Νατόπλιο				Μερικώς εγκιβωτισμένο σε ρητίνη			
67	VI 3 B	122	30	Πλάτων	Κ7	Οπίσθια	ολόκληρος	Μοριοσανίδα	Ασταθές	1,780	0,870	1,55
68	VI 4 B	124	16	Λιμενικό Πανόραμα	Κ6	Οπίσθια	ολόκληρος	Μοριοσανίδα	Σταθερό	0,810	1,870	1,51
69	VI 5 B	126	19	Λιμενικό Πανόραμα	Κ4	Οπίσθια	2/3	Μοριοσανίδα	Σταθερό	0,770	1,850	1,42
70	VI 6 A	127	9	Νευλωτικό Τοπίο	Κ8	Οπίσθια		Γκρίζο δικτυωτό	Σταθερό	0,580	0,800	0,46
71	VI 6 A	127	71		Π10				Σταθερό	0,300	0,460	0,14
72	VI 6 A	127	9	Νευλωτικό Τοπίο	Π10			Γύψος Ker mix Μολύβδνο περιγράμμα	Σταθερό	0,600	0,740	0,44
73	VI 6 A	127	9	Νευλωτικό Τοπίο	Π10				Σταθερό	0,320	0,680	0,22
74	VI 7 A!	129		Πρόσωπο/δάκτυλο	Π11			Βαμβακερή γάζα	Κονιοποιημένο	0,220	0,470	0,10

75	VI 7 B	130	32	Θεόφραστου Σοφός Διακοσμητικό	III1							Κονιοποιημένο	0,580	1,800	1,04
76	VI 8 B	131	14	Νεολογικό Τοπίο/ Μπροντοβρα	III2	οπίσθια	τμήμα					Ασταθές	0,310	0,870	0,27
77	VI or VII				III3							Σταθερό	0,700	1,500	1,05
78	VII 1 B	94	5		II1		θράσος								0,00
79	VII 2 B		44	Γεωμετρικό	II1		1/2						0,730	1,200	0,88
80	VII 3 B		52	Γεωμετρικό	K5		1/2	Μορφοσανίδα				Σταθερό	0,620	1,230	0,76
81	VII 4 B	138	36	Ιερατικό	II3		1/2					Σταθερό	0,600	1,270	0,76
82	VII 5 B		42	Γεωμετρικό	II4	οπίσθια	1/3					Σταθερό	0,440	1,260	0,55
83	VII 6 B	142	38	Ιερατικό	II5		τμήμα					Σταθερό	0,320	1,050	0,34
84	VIII 1 B		48	Γεωμετρικό τετράγωνο	III1		1/2					Σταθερό	0,650	1,350	0,88
85	VIII 2 B	146	34	Βάθρο πλατισωμένο από κίονες	III2		1/3					Σταθερό	0,620	1,350	0,84
86	VIII 3 B		40	Γεωμετρικό τετράγωνο	III3		1/3					Σταθερό	0,550	1,300	0,72
87	VIII 4 B		57	Γεωμετρικό	K5		1/3					Σταθερό	0,410	1,220	0,50
88	VIII 5 B		64	Γεωμετρικό τετράγωνο	III4		1/3	Μαζί με ξύλο από εοχαροκιβώτιο				Σταθερό	0,370	1,270	0,47
89	VIII 6				III4							Σταθερό	0,250	1,120	0,28
90	VIII or IX	59													0,00
91	IX 1 B	50		Γεωμετρικό τετράγωνο	III5		1/2					Σταθερό	0,700	1,370	0,96
92	IX 2 B	60		Γεωμετρικό	III6		1/2					Σταθερό	0,700	1,450	1,02



93	IX 3B	62	τετράγωνο Γεωμετρικό τετράγωνο	III8		1/2		Σταθερό	0,620	1,400	0,87	
94	IX 4B	66	Γεωμετρικό τετράγωνο	III9		1/3		Σταθερό	0,550	1,400	0,77	
95	IX 5B	46	Γεωμετρικό τετράγωνο	III10		τμήμα		Σταθερό	0,380	1,520	0,58	
96	IX 6B	63	Γεωμετρικό τετράγωνο	III11		1/3		Σταθερό	0,380	1,200	0,46	
97	IX 7B	54	Γεωμετρικό τετράγωνο	III12		τμήμα		Σταθερό	0,300	1,280	0,38	
									<b>Σ(m<sup>2</sup>)</b>			<b>37,56</b>



Σχ. 7.1. Γραφική απόδοση κατάστασης διατήρησης των υαλοθετημάτων [ΜΩΡΑΪΤΟΥ 1999]

## 7.6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από την απογραφή και τεκμηρίωση των πινάκων της έκθεσης και της αποθήκης προκύπτει ότι από τους 87 πίνακες που ανακτήθηκαν αρχικά στην ανασκαφή και δημοσιεύτηκαν στην τελική μελέτη [IBRAHIM et. al. 1976], σήμερα είναι ορατοί 57 μόνο πίνακες συνολικής έκτασης περίπου 37,56 m<sup>2</sup>. Οι υπόλοιποι υπάρχουν, αλλά βρίσκονται αφανείς πίσω από τους 57 πίνακες που φυλάσσονται σήμερα στο αρχαιολογικό μουσείο Ισθμίας.

Από το σύνολο του υλικού 48% είναι σταθερό, 28% είναι ασταθές και 21% έχει κονιοποιηθεί. Ένα 3% δεν μελετήθηκε. (βλ. Σχ. 7.1 και πιν.7.1) <sup>1</sup>

Κατά την εξέταση των πινάκων διαπιστώθηκε η ανάγκη μη καταστροφικής διερεύνησης τεσσάρων παραμέτρων:

- Α) Ποιο ήταν το αρχικό χρώμα κάθε κρούστας.
- Β) Ποιο ήταν το αρχικό περίγραμμα κάθε κρούστας.
- Γ) Αν υπάρχει υγής πυρήνας γυαλιού στο εσωτερικό κάθε κρούστας και αν ναι σε ποιο βάθος (ή τι πάχους).
- Δ) Με ποιά τεχνική έχουν διαμορφωθεί οι κρούστες αν δηλαδή πρόκειται για απλές μονόχρωμες κρούστες χυτές και περιτμητές, για χιλιανθές (εικ. 7.9), ραντή, ράβδος με έλκυση, ή άλλη τεχνική διακόσμησης όπως η γυάλινη κρούστα που αναπαριστά ένα ψάρι (εικ. 7.10).

<sup>1</sup> Η απογραφή των ΚΟΟΒ et al. 1996, The Corning Museum of Glass Summer Newsletter 1996, δεν περιλάμβανε τους πίνακες της έκθεσης. Οι Αμερικανοί κατέληξαν στα ακόλουθα συμπεράσματα: 35% των υαλοθετημάτων ήταν σε σταθερή κατάσταση, 45% έχρηζαν άμεσης επέμβασης και 20% είχαν υποστεί ανεπανόρθωτη βλάβη.

Η απάντηση στα παραπάνω ερωτήματα που είναι καθοριστική για την τεκμηρίωση των πινάκων παρουσιάζεται στο κεφάλαιο 14 της ολοκληρωμένης μεθοδολογίας εξέτασης-συντήρησης -προστασίας.



*Εικ. 7.9. Άνθος από Νειλωτική παράσταση που έχει κατασκευαστεί με την τεχνική του χιλιανθούς.*



*Εικ. 7.10. Υαλοένθεμα με παράσταση φαριού (πιν. Ι2Α αρ. κατ. 23J)*



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8<sup>ο</sup>

### ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΤΑΦΗΣ ΚΑΙ ΤΟΥ ΜΟΥΣΕΙΟΥ

#### 8.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στο κεφάλαιο αυτό εξετάζεται η επίδραση των διαδοχικών περιβαλλόντων στα οποία εκτέθηκαν τα υαλοθετήματα. Αυτά είναι αφ' ενός μεν το ενάλιο περιβάλλον ταφής, αφ' ετέρου το περιβάλλον του μουσείου. Κομβικής σημασίας ήταν και το διάστημα της αποκάλυψης και πρώτης συντήρησης καθώς και τα υλικά αποκατάστασης και συσκευασίας τα οποία παρουσιάζονται σε ξεχωριστό κεφάλαιο και συγκεκριμένα στο κεφάλαιο που ακολουθεί.

#### 8.2. ΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΤΑΦΗΣ

Τα υαλοθετήματα ήταν θαμμένα μέσα σε άμμοχάλικο 0.90 cm κάτω από την επιφάνεια της θάλασσας. Ο SCRANTON 1976 (σ.5) περιγράφει το περιβάλλον ταφής ως muddy sand & gravel. Η IBRAHIM 1976 αναφέρει ότι μεταξύ γυαλιών και υποστρώματος είχαν αναπτυχθεί φύκη (σ.19).

Το μερικά βυθισμένο λιμάνι των Κεγχρεών βρίσκεται στον Σαρωνικό κόλπο 6 χλμ. Νότια από τον Ισθμό της Κορίνθου. Ομάδα του Πανεπιστημίου Αθηνών [ΠΑΝΤΑΖΙΔΟΥ κ.ά. 1999] μελέτησε το σύστημα από βιολογική, χημική και περιβαλλοντική άποψη την περίοδο 1997-1998. Αν και η μελέτη είναι τριάντα χρόνια μεταγενέστερη της ανασκαφής και οι συνθήκες έχουν σίγουρα μεταβληθεί είναι ενδιαφέρον να παρουσιαστούν εδώ τα αποτελέσματα.

Το παράκτιο σύστημα των Κεγχρεών βρέθηκε ότι έχει τα βασικά μεσογειακά ωκεανογραφικά χαρακτηριστικά. Είναι καθαρά θαλάσσιο χωρίς εισροές γλυκού νερού, με φυσιολογικές διακυμάνσεις της θερμοκρασίας, κανονικές τιμές του pH και παλιρροιακό εύρος της τάξης λίγων cm.

Οι διακυμάνσεις των τιμών των βασικών υδρολογικών παραμέτρων δίνονται στον πίνακα που ακολουθεί:

ΠΙΝΑΚΑΣ 8.1 ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ ΥΔΡΟΛΟΓΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ [ ΠΑΝΤΑΖΙΔΟΥ κ.ά 1999]		
Περίοδος	Χειμερινή	Θερινή
Θερμοκρασία	14.5-15.5	26.0-27.0
Αλατότητα (‰)	35-37	37-39
pH	8.20-8.90	8.24-8.31
Διαλυμ. O <sub>2</sub> (ml/l)	6.40-7.78	6.70-7.50

Τα μερικά ή ολικά βυθισμένα τμήματα των εγκαταστάσεων στο αρχαίο λιμάνι των Κεγχρεών δημιούργησαν ποικιλία θαλάσσιων βιότοπων μερικώς απομονωμένων από την ανοικτή θάλασσα που παρουσιάζουν μεγαλύτερη βιοποικιλότητα από τα παρακείμενα αμμώδη ή βραχώδη περιβάλλοντα. Στους βιότοπους αυτούς έχει αναπτυχθεί μία σχετικά πλούσια βενθική κοινότητα φυκών.

Στον πίνακα που ακολουθεί δίνονται οι μέσοι όροι των θρεπτικών συστατικών και του διαλυτού οργανικού άνθρακα στην περιοχή του Λιμανιού των Κεγχρεών, αλλά και του ανοικτού Δυτικού Σαρωνικού Κόλπου (ΕΚΘΕ 1999). Δυστυχώς δεν έγινε αναζήτηση ενώσεων του θείου (S) που θα μας ενδιέφερε στην παρούσα μελέτη επειδή, όπως θα δούμε παρακάτω, βρέθηκαν θειικά προϊόντα διάβρωσης των γυαλιών.

ΠΙΝΑΚΑΣ 8.2 ΜΕΣΟΙ ΟΡΟΙ ΤΩΝ ΘΡΕΠΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΛΥΤΟΥ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ (DOC) [ ΠΑΝΤΑΖΙΔΟΥ κ.ά 1999]							
Θρεπτικά (μgαt/l)	Περιοχή Αρχαίου Λιμανιού					Δυτ. Σαρωνικός	
	Δεκ96	Απρ97	Ιουλ97	Νοεμ97	Ιουν98	Δεκ97	Ιουν98
Νιτρώδη	0.28	0.11	0.05	0.09	0.07	0.28	0.06
Νιτρικά	1.09	3.21	1.41	5.53	0.79	6.08	1.58
Αμμωνία	0.62	4.71	2.09	1.62	0.03	0.34	1.77
Ολικό Άζωτο	1.99	8.03	3.8	7.28	0.88	6.69	3.42
Φωσφορικά	0.10	1.70	0.14	0.27	0.10	0.19	0.19
Πυριτικά	0.92	17.4	3.17	5.97	3.6	2.87	3.32
<b>DOC(ppm)</b>	2.83	2.84	0.8	0.82	4.11		

Οι μελετητές καταλήγουν ότι οι φυτικές βενθικές βιοκοινωνίες επηρεάζουν την σύνθεση του ιζήματος, αλλά και τους ρύπους, που είναι συνδεδεμένοι με αυτό.

### 8.3. ΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΤΟΥ ΜΟΥΣΕΙΟΥ ΙΣΘΜΙΑΣ

#### 8.3.1. Το κέλυφος προστασίας του μουσείου

Το Μουσείο Ισθμίας βρίσκεται στον αρχαιολογικό χώρο Ισθμίας στην περιοχή Κυρά Βρύση (εικ. 8.1). Το κτίριο ανεγέρθη το 1977-1978 σε σχέδια του αρχιτέκτονος Π. Μυλωνά με δαπάνες και φροντίδα της Αμερικανικής Σχολής

Κλασικών Σπουδών. Είναι συνολικού εμβαδού 723 μ<sup>2</sup>, εκτείνεται σε δύο επίπεδα, ισόγειο και υπόγειο.

Το 1996 όταν ξεκίνησε η παρούσα μελέτη, το κέλυφος του μουσείου παρουσίαζε μία εικόνα εγκατάλειψης. Οι οροφές και των δύο επιπέδων δεν διέθεταν στεγανότητα με αποτέλεσμα την εισροή όμβριων υδάτων στην έκθεση και την αποθήκη. Τον Νοέμβριο του 1998 τα όμβρια ύδατα λίμνασαν πάνω στις προθήκες Κ4 και Κ6, ενώ εκτεταμένη κηλίδα στο ύφασμα της προθήκης Κ7 πιθανά δήλωνε ότι σε προηγούμενη περίπτωση το νερό εισέρευσε στο εσωτερικό της προθήκης.

Τον Δεκέμβριο του 1997 η αποθήκη πλημμύρισε εξ αιτίας της κακής συντήρησης του αποχετευτικού αγωγού στο αίθριο.



Εικ. 8.1. Άποψη αρχαιολογικού μουσείου Ισθμίας

### 8.3.2. Τα υλικά αποθήκευσης και έκθεσης

Τα υαλοθετήματα που βρίσκονταν αποθηκευμένα στο υπόγειο του μουσείου, ήταν συσκευασμένα μέσα σε δίσκους από χαρτοσμαλτίνη με ξύλινο πλαίσιο ή πάνω σε μοριοσανίδες και χαρτοσμαλτίνη με χαρτιά και εφημερίδες του 1968 και 1972. Οι δίσκοι ήταν σκεπασμένοι με κόλλες χαρτί (κράφτ), οι οποίες τύλιγαν τα πλαίσια των δίσκων για προστασία από την σκόνη και είχαν στερεωθεί με πινέζες.

Οι δίσκοι, τοποθετημένοι πάνω στις ανοιχτές ραφιέρες Dexion®, βρίσκονταν πολύ κοντά στην είσοδο της αποθήκης, η οποία δεν παρείχε καμία στεγανότητα, ενώ τους καλοκαιρινούς μήνες παρέμενε ανοιχτή όλη τη μέρα αφού η αποθήκη αποτελούσε και χώρο μελέτης.

Οι προθήκες του μουσείου Ισθμίας, μέσα στις οποίες εκτίθετο μέρος του συνόλου, ήταν (και εξακολουθούν να είναι) κατασκευασμένες από αλουμίνιο

και γυαλί. Τα γυάλινα τοιχώματα των προθηκών στερεώνονται στο αλουμινένιο πλαίσιο με λάστιχα. Στις προθήκες K4, K5, K6 και K7 υπήρχε υπόστρωμα, κατά πάσα πιθανότητα από μορισανίδα, επενδεδυμένο με χονδρό λινό ή άλλο κυτταρινικό ύφασμα. Στις προθήκες K3 και K8 τα υαλοθετήματα ήταν εκτεθειμένα σε επικλινή θέση πάνω σε βάσεις από plexiglass®. Οι προθήκες ήταν σχετικά στεγανού τύπου και απέτρεπαν σε κάποιο βαθμό την είσοδο σκόνης καθώς και απότομων κλιματικών διακυμάνσεων που επικρατούσαν στο μουσείο. Παρατηρήθηκε ότι η προθήκη K7 είχε στεγανοποιηθεί με επικόλληση μονωτικής ταινίας στους αρμούς.

### 8.3.3. Κλιματικές παράμετροι

Πραγματοποιήθηκε καταγραφή της σχετικής υγρασίας και της θερμοκρασίας στο περιβάλλον του εκθεσιακού χώρου και της αποθήκης, για τρία συνεχόμενα έτη (1998-2000). Το 1998 έγινε συγκριτική καταγραφή του περιβάλλοντος στην αποθήκη και το εσωτερικό της προθήκης K7. Το 1999 έγινε συγκριτική καταγραφή του περιβάλλοντος στην αποθήκη και το εσωτερικό της προθήκης K3, ενώ το 2000 καταγράφηκε η σχετική υγρασία μόνο στον εκθεσιακό χώρο. Χρησιμοποιήθηκαν καταγραφικά TINY TAG με λογισμικό της Gemini Data Loggers.

#### 8.3.3.1. Έκθεση

Μετρήσεις σχετικής υγρασίας και θερμοκρασίας στην προθήκη K7 το διάστημα από 5 Δεκεμβρίου 1997 έως 10 Δεκεμβρίου 1998 έδειξαν μέγιστη τιμή ΣΥ 59.6% και ελάχιστη 36.3%, ενώ καταγράφηκαν μέγιστη θερμοκρασία 37 °C και ελάχιστη 7.5 °C όπως φαίνεται στο σχήμα 8.1.

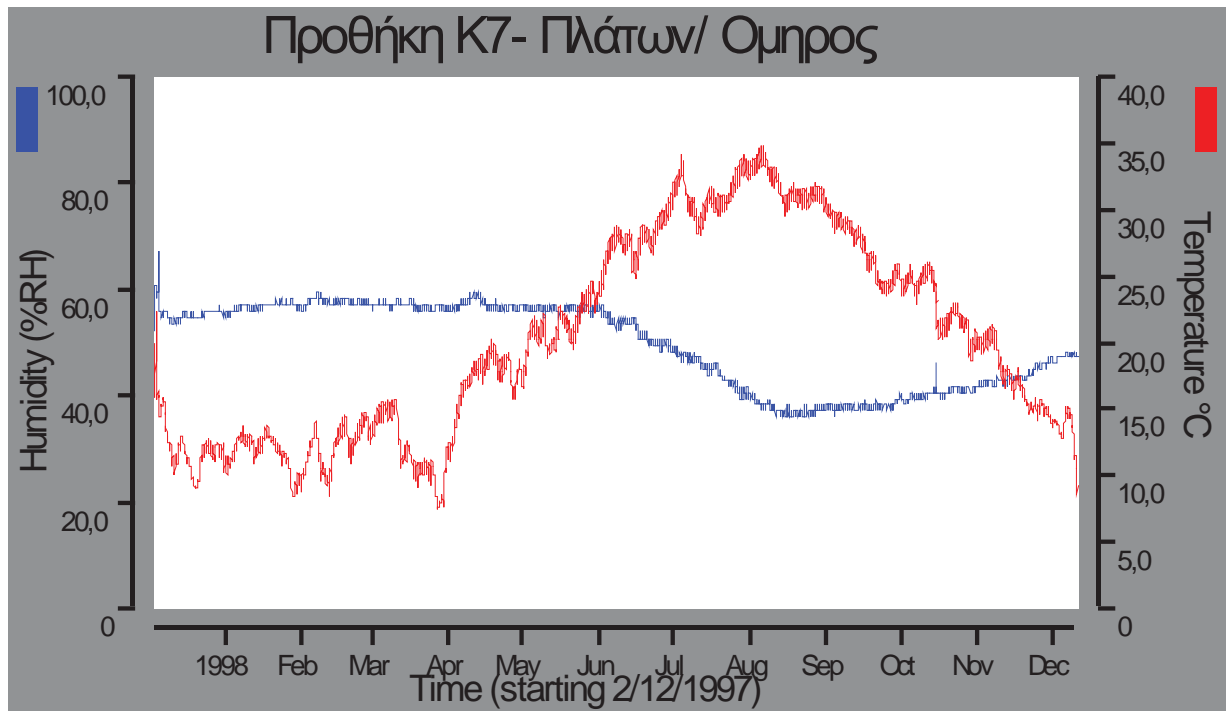
Αντίστοιχες μετρήσεις στην προθήκη K3 (Σχ. 8.2) το διάστημα από 10 Δεκεμβρίου 1998 έως 10 Μαρτίου 1999 έδωσαν μέγιστη τιμή ΣΥ 67.4%, ελάχιστη 44.1 και μέγιστη Θ° 16.9, ελάχιστη 7.8°C.

#### 8.3.3.2. Αποθήκη

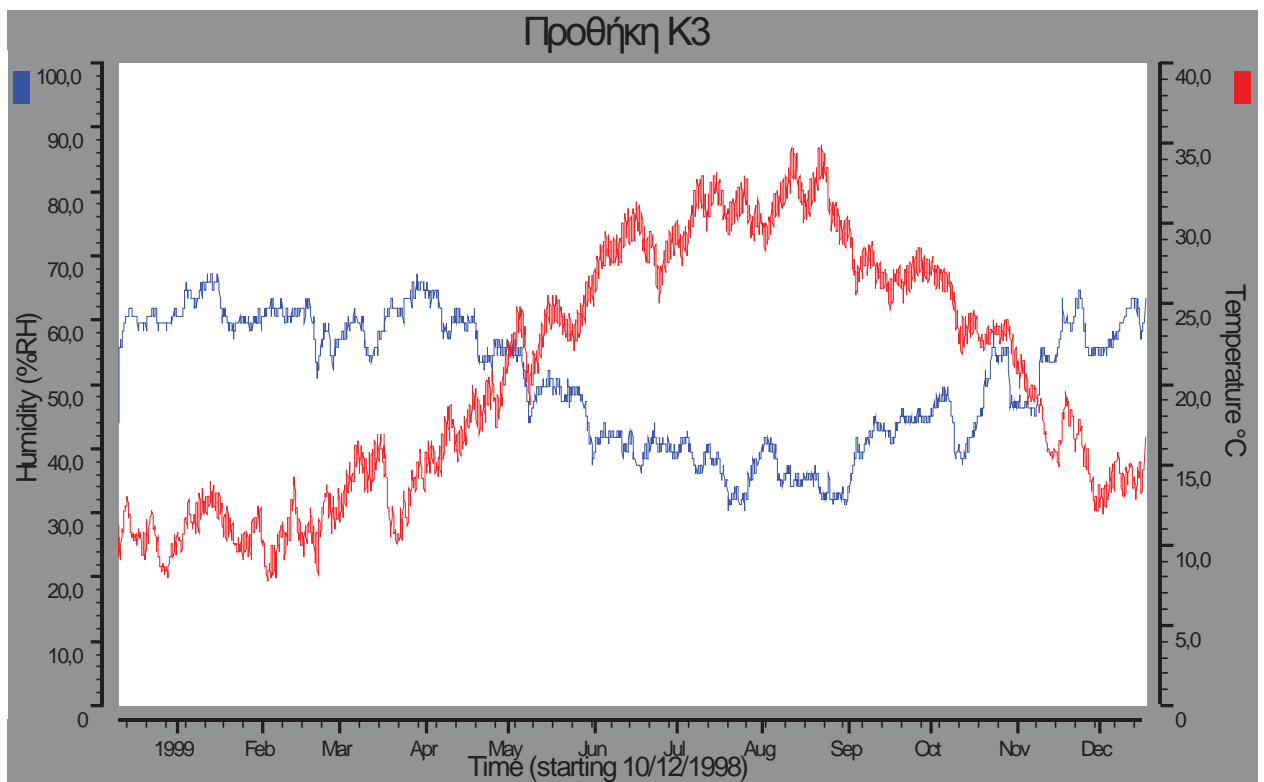
Οι μετρήσεις θερμοκρασίας και σχετικής υγρασίας που έγιναν το έτος 1998 στο περιβάλλον αποθήκευσης δείχνουν τις ακραίες συνθήκες που επικρατούσαν μέσα στην αποθήκη. Το διάστημα από 5 Δεκεμβρίου 1997 έως 10 Δεκεμβρίου 1998 κατεγράφη ως μέγιστη ΣΥ 97.6% και ελάχιστη 36.3%, ενώ η μέγιστη θερμοκρασία ήταν 36.5 και η ελάχιστη 6.8 °C. Ειδικά τους μήνες Ιανουάριο, Φεβρουάριο και Μάρτιο η θερμοκρασία κυμάνθηκε από 6 έως 14°C και η σχετική υγρασία από 85% έως 96%. Από τον μήνα Απρίλιο η θερμοκρασία αρχίζει να ανεβαίνει και η σχετική υγρασία να κατεβαίνει φθάνοντας στο μέγιστο και ελάχιστο αντίστοιχα τον μήνα Αύγουστο, όπου η θερμοκρασία φθάνει τους 35°C και η σχετική υγρασία το 15%. Από τον Αύγουστο και μετά η θερμοκρασία αρχίζει σταδιακά να υποχωρεί, ενώ αντίθετα η σχετική υγρασία αρχίζει την ανοδική της πορεία. Στο σχήμα 8. 3 είναι εμφανής η εξάρτηση της ΣΥ από την θερμοκρασία.



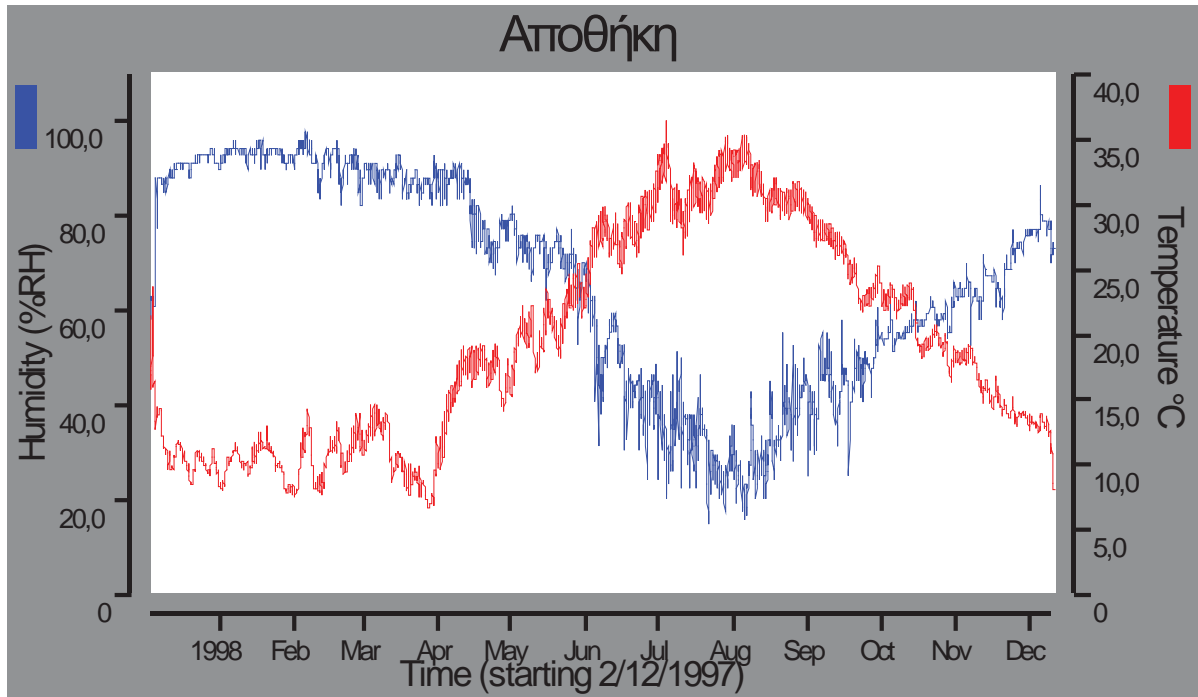
Μετρήσεις που έγιναν το επόμενο έτος (1999) το διάστημα 10/12/98 έως 16/3/99 έδωσαν μέγιστη τιμή ΣΥ 86.5% και ελάχιστη 67.4% και θερμοκρασία μέγιστη 14.9°C και ελάχιστη 6.4 °C (Σχ. 8.4).



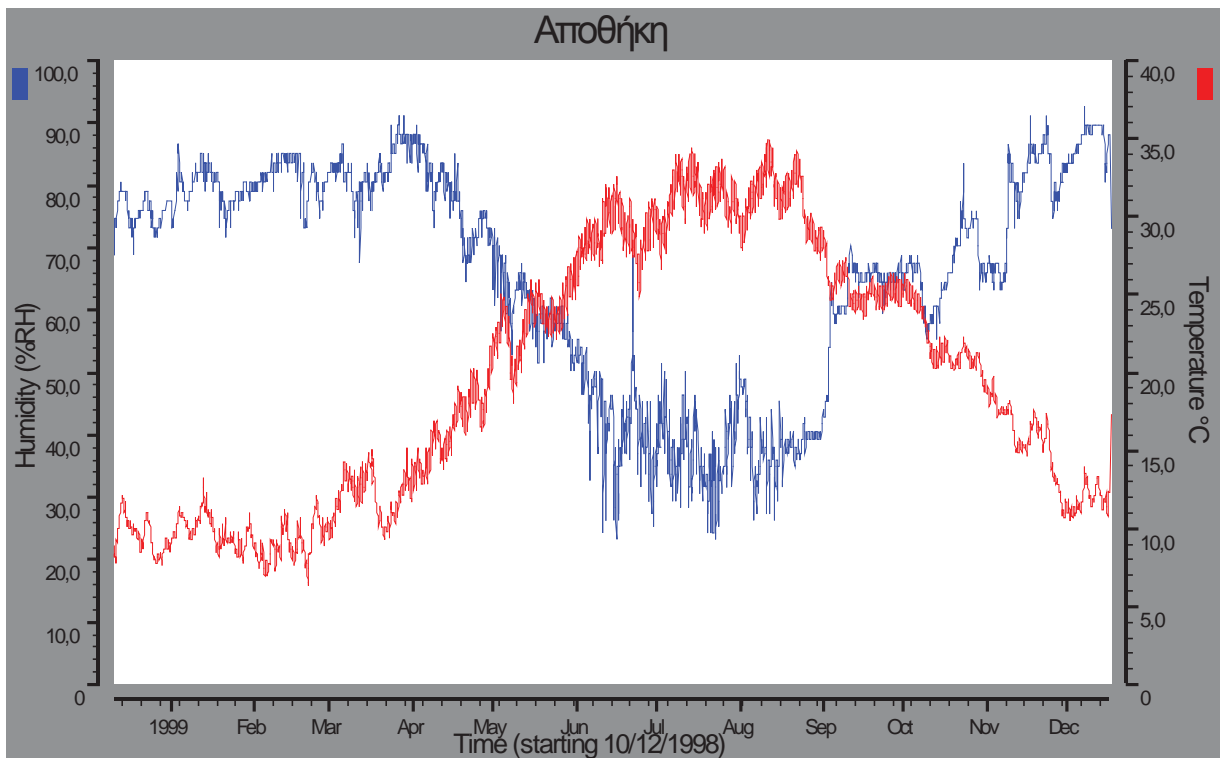
Σχ. 8.1. Μετρήσεις Θ και ΣΥ στην έκθεση 1998. Προθήκη Κ7.



Σχ. 8.2. Μετρήσεις Θ και ΣΥ στην έκθεση 1999. Προθήκη Κ3.



Σχ. 8. 3. Μετρήσεις Θ και ΣΥ στην αποθήκη 1998.



Σχ. 8.4. Μετρήσεις Θ και ΣΥ στην αποθήκη 1999

### 8.3.4. Φυσικές και βιολογικές παράμετροι

Στο περιβάλλον της αποθήκης θα πρέπει να αναφερθεί και ο βιολογικός παράγων, ο οποίος μπορεί να παίζει σημαντικό ρόλο στη κατάσταση διατήρησης των πινάκων. Συγκεκριμένα ο πίνακας I 1 A παρουσίαζε κόπρανα και σκούρες κηλίδες πιθανά από υγρά βιολογικά απόβλητα τροφικών. Επιπλέον διαπιστώθηκε ότι όλες σχεδόν οι χάρτινες ενδείξεις των υαλοθετημάτων είχαν υποστεί προσβολή από έντομα, πιθανά το έντομο της τάξης Thysanura (ψαράκι, silverfish)<sup>2</sup>, το οποίο επιβιώνει σε συνθήκες υψηλής σχετικής υγρασίας και έχει τη δυνατότητα να αφομοιώνει την κυτταρίνη.

## 8.4. ΤΟ ΕΥΡΥΤΕΡΟ ΕΞΩΤΕΡΙΚΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

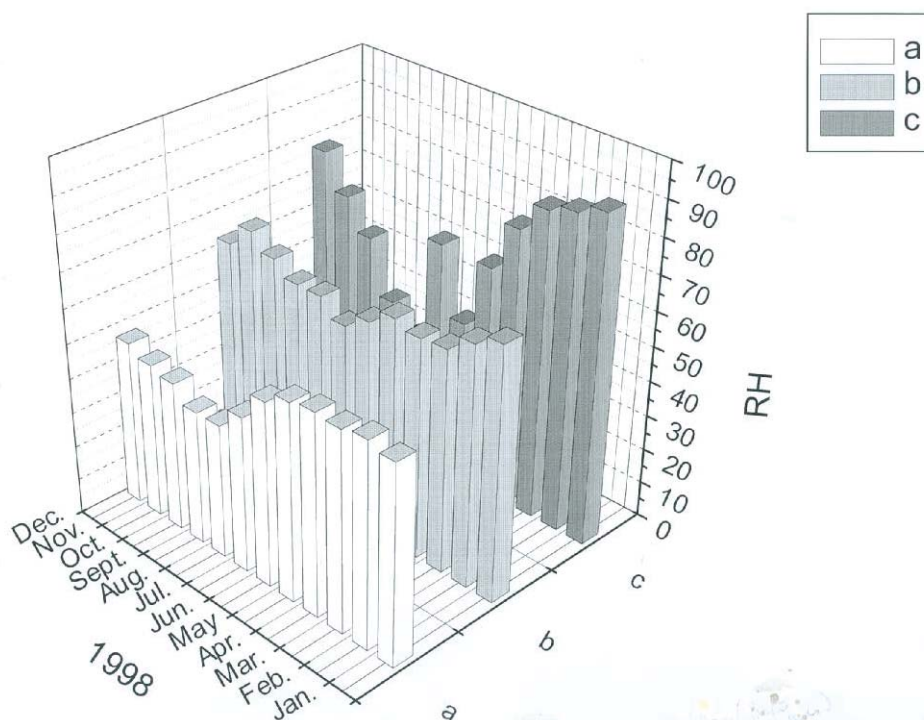
### 8.4.1. Κλιματικά δεδομένα εξωτερικού χώρου

Παραχωρήθηκαν από την Εθνική Μετεωρολογική Υπηρεσία στοιχεία του έτους 1998 από τον πλησιέστερο σταθμό στο Βέλο Κορινθίας ( Πιν. 8.3). Αν και το Βέλο απέχει από την Κυρά Βρύση μας δίνει μια ιδέα σχετικά με τις συνθήκες που επικρατούν στο ύπαιθρο( Σχ.8.5).

ΠΙΝΑΚΑΣ 8.3																			
ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ ΜΕΓΙΣΤΩΝ- ΕΛΑΧΙΣΤΩΝ ΚΑΙ ΜΕΣΩΝ ΤΙΜΩΝ Σ.Υ. ΚΑΙ Θ°																			
ΣΤΗΝ ΑΠΟΘΗΚΗ, ΤΙΣ ΠΡΟΘΗΚΕΣ Κ7, Κ3 ΚΑΙ ΤΟ ΥΠΑΙΘΡΟ																			
1998	Σχετική Υγρασία (RH%)									Θερμοκρασία (Θ°C)									
	Αποθήκη			Προθήκη Κ7			Βέλο Κορινθίας			Αποθήκη			Προθήκη Κ7			Βέλο Κορινθίας			
	max	min	Aver.	max	min	Aver.	max	min	Aver.	max	min	Aver.	max	min	Aver.	max	min	Ave r.	
Ιαν.	95,9	89,6	92,7	58,4	54,7	56,5	99,0	45,0	72,0	13,1	7,5	10,3	13,8	8,5	11,1	18,6	2,0	10,3	
Φεβ ρ.	97,6	81,9	89,7	59,6	57,1	58,3	99,0	38,0	68,5	14,3	7,6	10,9	14,9	8,5	11,7	19,8	1,8	10,8	
Μαρ .	92,7	81,9	87,3	58,4	55,9	57,1	99,0	28,0	63,5	14,7	6,8	10,7	15,8	7,5	11,6	20,6	1,8	11,2	
Απρ.	91,2	67,4	79,3	59,6	55,9	57,7	99,0	27,0	63,0	19,4	10,5	14,9	20,4	12,0	16,2	25,8	3,0	14,4	
Μαΐ ος	78,8	52,6	65,7	58,4	54,7	56,5	99,0	31,0	65,0	25,5	17,1	21,3	24,7	22,3	23,5	27,6	8,2	17,9	
Ιουν.	68,8	24,1	46,4	57,1	48,6	52,8	98,0	23,0	60,5	32,6	23,1	27,8	31,4	24,1	27,7	36,4	13,0	24,7	
Ιουλ.	51,3	14,7	66,0	49,8	39,7	44,7	94,0	18,0	56,0	36,5	26,2	31,3	34,2	28,1	31,1	44,6	16,2	30,4	
Αυγ.	55,3	15,5	35,4	40,8	36,3	38,5	94,0	28,0	61,0	35,5	28,5	32,0	35,0	29,6	32,3	37,8	18,4	28,1	
Σεπτ .	60,5	25,1	42,8	40,8	36,3	38,5	96,0	26,0	61,0	29,8	21,7	25,7	30,5	23,5	27,0	31,4	12,0	21,7	
Οκτ.	66,0	51,3	58,6	46,3	39,7	43,0	99,0	31,0	65,0	24,1	16,4	20,2	26,2	18,6	22,4	28,8	8,0	18,4	
Νοε μ.	77,4	57,9	67,6	47,4	41,9	44,6	100	39,0	69,5	16,9	12,7	14,8	18,3	13,6	22,7	26,0	6,6	16,3	
Δεκ.	86,5	58,8	77,6	48,6	46,3	47,4	100	26,0	63,0	14,0	7,6	10,8	15,3	8,7	12,0	18,0	0,0	9,0	
1999				Προθήκη Κ3									Προθήκη Κ3						
Ιαν.	86,5	71,7	79,1	67,4	57,1	62,2	-	-	-	13,2	7,8	10,5	14,0	9,1	11,5	-	-	-	

<sup>2</sup> Collins Guide to Wild Life, 1975, σελ. 59, 100.

Φεβ ρ.	85,0	73,1	79,0	63,4	51,0	57,2	-	-	-	12,2	6,4	9,3	14,3	7,8	11,0	-	-	-



Σχ. 8.5. Μέσος όρος τιμών Σ.Υ.: α) Έκθεση, Προθήκη Κ7, β) Ύπαιθρο, Βέλο Κορινθίας, γ) Αποθήκη.

### 8.4.3. Αέριοι ρυπαντές

Η ευρύτερη περιοχή της Ισθμίας είναι βιομηχανική. Στο Σουσαάκι λειτουργεί μεγάλη βιομηχανική εγκατάσταση δύλισης πετρελαίου (Motor Oil), επεξεργασία ορυκτού θειαφιού (Fulgor, Sulfur) και θαλάσσιο διαμετακομιστικό εμπόριο των προϊόντων. Εξάλλου στη περιοχή των Αγ. Θεοδώρων υπάρχει ανενεργό ηφαιστειο απ’ όπου εξορύσσεται το θειάφι.

Από τις πιο συνήθεις ενώσεις θείου σε ρυπασμένη ατμόσφαιρα είναι το διοξείδιο του θείου (SO<sub>2</sub>), το υδρόθειο (H<sub>2</sub>S), το θειούχο διμεθύλιο (DMS), το θειούχο καρβονύλιο (COS), ο διθειούχος άνθρακας (CS<sub>2</sub>) και το μεθυλομερκαπτάνιο (MeSH).

Μετρήσεις που έγιναν από τους VASSILAKOS et al. [1999] στην περιοχή των Αγ. Θεοδώρων τον Αύγουστο του 1998 και τον Ιανουάριο του 1999 έδειξαν ως κύρια ένωση το H<sub>2</sub>S στη περιοχή του ηφαιστείου και CS<sub>2</sub> στις άλλες περιοχές δειγματοληψίας. Οι μετεωρολογικές συνθήκες (διεύθυνση και ένταση ανέμου, θερμοκρασία και υγρασία) αποτελούν σημαντική παράμετρο στη διασπορά και συγκέντρωση των αέριων ρυπαντών. Οι τιμές κυμαινόνταν μεταξύ 0.5 και 56 ppb.

## 8.5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Το κυριότερο συμπέρασμα που προέκυψε από τις μετρήσεις του κλίματος του μουσείου ήταν ότι οι συνθήκες που επικρατούσαν στην αποθήκη του μουσείου ήταν ακραίες και καταστροφικές για τα γυαλιά, ενώ αυτές του εκθεσιακού χώρου ήταν ηπιότερες και παρείχαν σχετική προστασία στα υαλοθετήματα.

Από τη σύγκριση των τιμών σχετικής υγρασίας που καταγράφηκαν στην αποθήκη του μουσείου, το εσωτερικό της προθήκης K7 κατά τη διάρκεια του έτους 1998, και της αποθήκης και της προθήκης K3 τους πρώτους μήνες του έτους 1999 διαπιστώθηκε ότι οι συνθήκες στον εκθεσιακό χώρο παρουσίαζαν μικρές διακυμάνσεις, με αυτές της προθήκης K7, η οποία είχε μονωθεί με ταινία πολυαιθυλενίου να παρουσιάζει τις μικρότερες διακυμάνσεις στην ΣΥ. Συμπεραίνεται ότι η επέμβαση μόνωσης της προθήκης ήταν αποτελεσματική ως προς την υγρασία. Παρατηρήθηκε ότι ενώ η θερμοκρασία μέσα στην προθήκη δεν διέφερε από αυτή της αποθήκης, η σχετική υγρασία μέσα στην προθήκη παρουσίαζε σταθερότητα και δεν υπερέβαινε το 59.6%, ενώ η σχετική υγρασία στην αποθήκη παρουσίαζε έντονες διακυμάνσεις και έφτανε τους χειμερινούς μήνες το 97.6%. Στην σταθερότητα της υγρασίας μέσα στη προθήκη K7 πρέπει να συνέβαλλαν και τα υλικά έκθεσης (μοριοσανίδα, ύφασμα), τα οποία είναι υγροσκοπικά και λειτουργούν ως ρυθμιστές (buffers). Παρά το γεγονός ότι αρκετοί πίνακες της έκθεσης δεν είχαν επαρκώς αφαλατωθεί, οι τελευταίοι δεν είχαν κονιοποιηθεί επειδή οι συνθήκες της σχετικής υγρασίας ήταν σταθερές σε σχετικά χαμηλά επίπεδα.

Όσον αφορά στις συνθήκες που επικρατούν στο Βέλο καταγράφηκαν, όπως ήταν αναμενόμενο, ακραίες τιμές ΣΥ, αν συγκρίνει όμως κανείς το μέσο όρο των τιμών φαίνεται ότι η υγρασία στο ύπαιθρο ήταν χαμηλότερη από ότι στο εσωτερικό της αποθήκης!

Η προφανής επιβάρυνση της ατμόσφαιρας, αλλά και του θαλάσσιου περιβάλλοντος με ενώσεις του θείου οδηγεί στην αναζήτηση θειικών ενώσεων στα προϊόντα διάβρωσης των γυαλιών.



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9<sup>ο</sup>

### ΠΡΟΗΓΟΥΜΕΝΕΣ ΕΠΕΜΒΑΣΕΙΣ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ ΚΑΙ ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ

#### 9.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της αρχαιακής έρευνας που έγινε στο Αρχείο της Αμερικανικής Σχολής Κλασικών Σπουδών, όπου φυλάσσονται τα ημερολόγια της ανασκαφής. Επίσης παρατίθενται τα αποτελέσματα της μακροσκοπικής εξέτασης των υλικών συντήρησης και υποστήριξης που έγινε κατά την επισκόπηση των υαλοθετημάτων (βλ. κεφ 7). Τέλος στο παρόν κεφάλαιο συμπεριλαμβάνονται οι φυσικοχημικές αναλύσεις που έγιναν στα παλαιά υλικά συντήρησης με σκοπό την ταυτοποίησή τους.

#### 9.2. ΟΙ ΕΠΕΜΒΑΣΕΙΣ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ

Φαίνεται λοιπόν ότι οι επεμβάσεις συντήρησης που δέχθηκαν τα υαλοθετήματα ήταν [IBRAHIM et al. 1976, ΜΩΡΑΪΤΟΥ 2002, BRILL et al. 2002, Moraitou 2012]:

- α) Πρώτες βοήθειες στην ανασκαφή.
- β) Συντήρηση και αποκατάσταση στα εργαστήρια Ναυπλίου και Κορίνθου.
- γ) Συντήρηση και αποκατάσταση ορισμένων τμημάτων στο μουσείο Corning της Νέας Υόρκης (1971-1976).<sup>3</sup>

##### 9.2.1. Πρώτες βοήθειες στην ανασκαφή

Τα υαλοθετήματα ανακαλύφθηκαν το 1964 και η ανέλκυσή τους έγινε το 1965, 1966 και 1968. Το 1967 δεν έγιναν εργασίες επιτόπου στην ανασκαφή. Οι συντηρητές αρχαιοτήτων που διεκπεραίωσαν τις επεμβάσεις συντήρησης ήταν ο κ Χαράλαμπος Δεηλάκης, της Δ' Ε.Π.Κ.Α, και η κ Δανάη Χατζηλαζάρου της Αμερικανικής Σχολής Κλασικών Σπουδών. Το 1966 η ομάδα ενισχύθηκε με μία ακόμα συντηρήτρια την κ G. Faure. Ο Dr. R.H. Brill, ερευνητής του μουσείου Corning της Ν. Υόρκης, συμμετείχε ως σύμβουλος στην ανασκαφή από τον Ιούλιο του 1966.

Έγιναν συσκέψεις με θέμα τη διάσωση των πινάκων. Τα μεγαλύτερα προβλήματα που αναγνωρίστηκαν ήταν:

---

<sup>3</sup> Βλ. Newton , Davison , σ. 215-219.

- α) πρόληψη μηχανικής βλάβης κατά την ανέλκυση
- β) το θέμα της ξήρανσης των γυαλιών και
- γ) αυτό των διαλυτών αλάτων.

Στην πρώτη περίπτωση συζητήθηκε αν έπρεπε να ανασηκωθούν οι πίνακες ένας ένας, ή αν έπρεπε να κοπούν σε τμήματα. Όσον αφορά στα θέματα της αφαλάτωσης και της ξήρανσης των αλλοιωμένων γυαλιών, οι οδηγίες που πρότεινε ο δρ. Brill, όπως μας μεταφέρεται από την L. Ibrahim, η οποία τηρούσε το ημερολόγιο, ήταν οι ακόλουθες:

- Έκπλυση με γλυκό νερό με σκοπό την αφαλάτωση
- Έκπλυση με μίγμα ακετόνης με αλκοόλη για περαιτέρω αφαλάτωση
- Έκπλυση με αλκοόλη με σκοπό την αντικατάσταση του νερού με αλκοόλη για ξήρανση των γυαλιών και μετάβαση σε οργανικό διαλύτη φορέα του μέσου στερέωσης
- Χρήση οξικού πολυβινυλίου (PVAc)<sup>4</sup> και γάζας για στερέωση της επιφάνειας.
- Το PVAc θα έπρεπε να εισχωρήσει αρκετά σε βάθος διότι σε αντίθετη περίπτωση οι πίνακες θα κατέρρεαν.

Οι ενέργειες και οι ενεργητικές επεμβάσεις που έγιναν τελικά στα ευρήματα ήταν οι ακόλουθες:

- 9.2.1.1. *Απομάκρυνση δομικού υποστρώματος.* Εφόσον οι πίνακες ήταν κολλημένοι ανά δύο πρόσωπο με πρόσωπο, η μόνη δυνατή πρόσβαση στο γυαλί ήταν από την πίσω όψη με την αφαίρεση του υποστρώματος.
- 9.2.1.2. *Καθαρισμός (cleaning).* Ο καθαρισμός έγινε επιτόπου στον χώρο της ανασκαφής και στο εργαστήριο. Απομακρύνθηκε η λάσπη πίσω από κάθε πίνακα και καθαρίστηκαν οι επιφάνειες των πινάκων (οι οπίσθιες) από υπολείμματα φυσικής ρητίνης. Η ρητίνη δημιουργούσε μαύρισμα στην επιφάνεια των γυαλιών και για την απομάκρυνσή της χρησιμοποιήθηκαν μηχανικά μέσα, θέρμανση με καμινέτο και οργανικός διαλύτης. Σημειώνεται εδώ ότι το επιφανειακό στρώμα της διάβρωσης των γυαλιών δεν απομακρύνθηκε.
- 9.2.1.3. *Σχεδίαση / φωτογράφιση.* Οι πίνακες αποτυπώθηκαν και φωτογραφήθηκαν επιτόπου πριν την ανέλκυσή τους.
- 9.2.1.4. *Ανέλκυση (lifting).* Χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικές μέθοδοι προκειμένου να ανασηκωθούν οι πίνακες από τον τόπο της

---

<sup>4</sup> Polyvinyl acetate, βλ. Horie 1987



ανεύρεσής τους. Έγιναν συσκέψεις, διατυπώθηκαν προτάσεις και πραγματοποιήθηκαν πειραματισμοί. Μερικές συστάδες απομακρύνθηκαν ολόκληρες, άλλες τμηματικά. Χρησιμοποιήθηκαν μεταλλικά φύλλα για την υποστήριξή τους. Χρησιμοποιήθηκαν επίσης γάζες εμποτισμένες με PVAc. Περιστασιακά έγινε χρήση γύψου και τσιμέντου για πρόσθετη δομική υποστήριξη. Η επιχείρηση της ανέλκυσης δεν ήταν πάντα επιτυχής, όπως παραδέχονται οι ίδιοι οι αρχαιολόγοι.

**9.2.1.5.** Στα ημερολόγια των ανασκαφών<sup>5</sup> αναφέρονται 19 κουτιά στα οποία αποθηκεύτηκαν θραύσματα και κρούστες που αποσπάστηκαν κατά τη διάρκεια της ανασκαφής ή του καθαρισμού.

**9.2.1.6.** *Αφαλάτωση.* Οι πίνακες που απομακρύνθηκαν το 1965 (III, II 1-4) δεν δέχθηκαν καμία επέμβαση αφαλάτωσης. Την επόμενη χρονιά, 1966, παρόλη τη γνώση σχετικά με τις επιπτώσεις του θαλασσινού άλατος, οι πίνακες που ανασηκώθηκαν δεν αφαλατώθηκαν επαρκώς αν κρίνουμε από τη μέθοδο που τελικά χρησιμοποιήθηκε: «εφαρμογή ξυλόσκονης (πριονίδι) και βρεγμένου στυπόχαρτου» στους σωρούς I-IX<sup>6</sup> δηλ. επιφανειακές κομπρέσες. Αλλού<sup>7</sup> αναφέρεται ότι οι σωροί V και VI δεν αφαλατώθηκαν καθόλου. Οι σωροί VII, VIII και IX που ανασηκώθηκαν το 1968 είναι οι μόνοι που δέχθηκαν ικανοποιητική αφαλάτωση με εμβαπτισμό σε δεξαμενές γλυκού νερού.

**9.2.1.7.** *Ξήρανση.* Οι πίνακες αναφέρεται ότι αφέθηκαν να στεγνώσουν φυσικά σε συνθήκες περιβάλλοντος μακριά από άμεση ηλιακή ακτινοβολία. Σε μία περίπτωση αναφέρεται ότι λόγω απότομης ξήρανσης ένας πίνακας καταστράφηκε ανεπανόρθωτα. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχει η ξήρανση του ζεύγους πινάκων VI3A & B- Πλάτωνα /Όμηρου

Σύμφωνα με το ημερολόγιο της ανασκαφής: « Σήμερα -13 Αυγούστου 1966- ένας θάλαμος (με τοιχώματα από ξυλοτέξ) κατασκευάστηκε γύρω από τον σωρό VI για να προστατέψει αυτό το πολύτιμο εσχαροκιβώτιο και να το στεγνώσει. Ένα σύστημα θέρμανσης τοποθετήθηκε μέσα στον θάλαμο και μία οπή ανοίχτηκε στο κάτω μέρος μέσα από την οποία μπορεί να εισαχθεί ένα θερμόμετρο. Με αυτόν τον τρόπο η θέρμανση μπορούσε να είναι ελεγχόμενη».<sup>8</sup>

«Οι πίνακες VI 3 A και B επιθεωρήθηκαν και βρέθηκαν να είναι ακόμη αρκετά υγροί παρ' όλη τη διήμερη επώαση. Ο κος Δηλιάκης καθάρισε τον πίνακα λίγο ακόμα και κατά το τέλος της ημέρας- 15 Αυγούστου 1966- το

<sup>5</sup> Book VII, 1965, Book VIII, 1966, Book IX, 1966

<sup>6</sup> Book VIII, 1966, p.83 μετάφραση Γ. Μωραΐτου

<sup>7</sup> Book VIII, 1966, p.121

<sup>8</sup> Ibrahim, L., 1966 A IX L.1, σ.41

έκλεισε πάλι μέσα στον θάλαμο για να εμποδίσει την υγρασία της νύχτας να το βλάψει».9

«Υστερα από μίας ολόκληρης μέρας δουλειά στον πίνακα, ο Όμηρος κλείστηκε πάλι στον θάλαμο από ξυλοτέξ για να στεγνώσει κατά τη διάρκεια της νύχτας».10

Τελικά στις 22 Αυγούστου ο σωρός ανασηκώθηκε με τη βοήθεια μεταλλικού νάρθηκα και αφέθηκε να στεγνώσει για δύο ημέρες.

**9.2.1.8. Στερέωση (consolidation).** Πραγματοποιήθηκε εκνέφωση με καθαρό οινόπνευμα. Στη συνέχεια εφαρμόστηκε πάλι με εκνέφωση 5% PVAc<sup>11</sup> δύο φορές. Δοκιμάστηκε και διάλυμα συγκέντρωσης 10% αλλά βρέθηκε πολύ πυκνό.

**9.2.1.10. Συμπλήρωση.** Χρησιμοποιήθηκε 50% διάλυμα PVAc για πλήρωση ρωγμών και απωλειών. Χρησιμοποιήθηκε επίσης το υλικό AJK dough (εικ. 9.2, 9.3) .

**9.2.1.11. Ενίσχυση.** Επικολλήθηκε βαμβακερή γάζα στην επιφάνεια με 10% PVAc (facing/backing). Τέλος έγινε επάλειψη με 20% PVAc πάνω από τη γάζα. Ως υλικά για τη συγκόλληση της γάζας προτάθηκαν και η ψαρόκολλα από τον κ Δηλιάκη και η Vinamul<sup>12</sup> από την κ Χατζηλαζάρου, επικράτησε όμως η άποψη του Dr. Brill να χρησιμοποιηθεί PVAc που είναι υδατοδιαλυτή. Η ψαρόκολλα πάντως χρησιμοποιήθηκε δοκιμαστικά στον πίνακα V 1 A.<sup>13</sup>

## 9.2.2. Συντήρηση και αποκατάσταση στα εργαστήρια Ναυπλίου και Κορίνθου

Οι συστάδες I, V, VI, VII, VIII και IX μεταφέρθηκαν στο Ναύπλιο και συντηρήθηκαν από τον κ Δηλιάκη, ενώ οι συστάδες II και III συντηρήθηκαν από την κ Χατζηλαζάρου στην Κόρινθο [IBRAHIM et al.1976].

---

<sup>9</sup> *ibid*, σ. 43

<sup>10</sup> *ibid*, σ.45

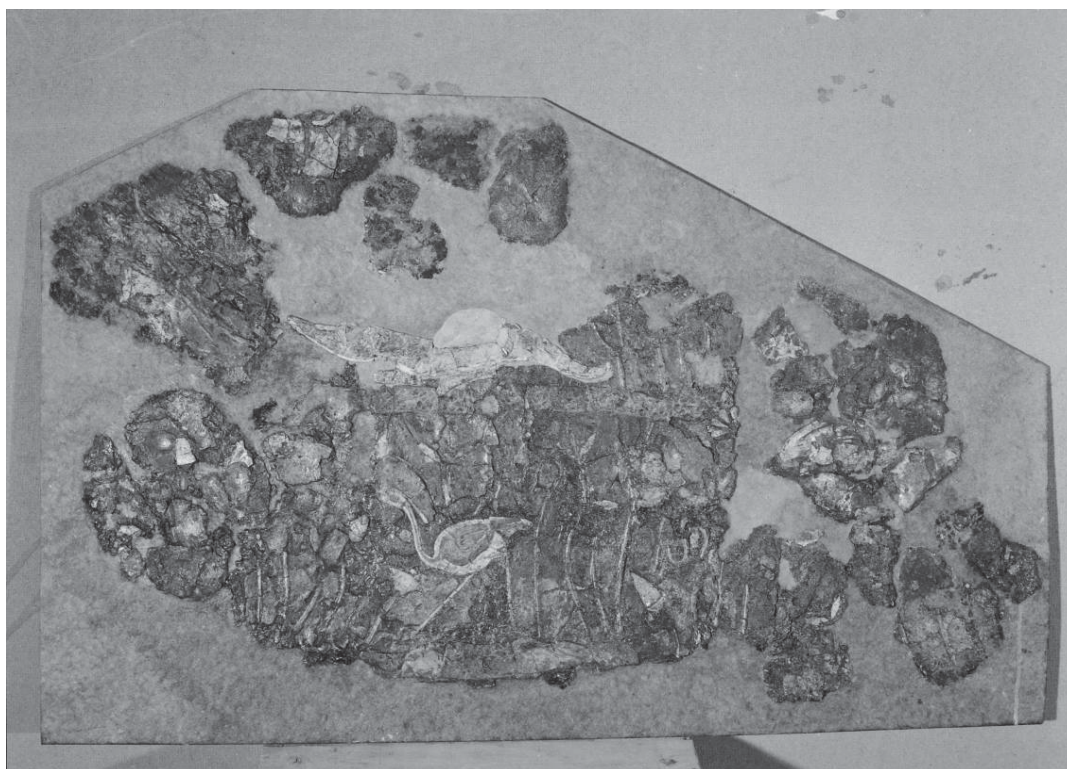
<sup>11</sup> Το οξικό πολυβινύλιο (PVAc) που χρησιμοποιήθηκε ήταν σύμφωνα με τους Koob et al. 1996, AYAF της Union Carbide (Tg 24°C) βλ. Horie 1987. Mowilith 50, μ.β. 113.000.

<sup>12</sup> Γαλάκτωμα οξικού πολυβινυλίου, βλ. Horie 1987.

<sup>13</sup> Book IX, 1966, p.3



Εικ.9.1. Ο Χαράλαμπος Δείλάκης συντηρεί ένα πινάκα στο Μουσείο Ναυπλίου (φωτ. Δ. Χαρισιάδης Ιούνιος 1967) από Μοραΐτου 2012 © Μουσείο Μπενάκη



Εικ.9.2. Τμήμα πινάκα συμπληρωμένο με AJK dough πάνω σε χαρτοσφαλτίνη ( φωτ. Δ. Χαρισιάδη ©Αρχείο Μπενάκη ).



Εικ. 9.3. Μικροστερεοσκοπική εικόνα του υλικού συμπλήρωσης AJK dough (Δ1).

Από την επι τόπια εξέταση που διενεργήθηκε συμπεραίνεται ότι η αποκατάσταση έγινε ως εξής:

Οι πίνακες (με τον 2<sup>ο</sup> από πίσω) υποστηρίζονται (backing) από βαμβακερή γάζα, η οποία έχει κολληθεί με υψηλής συγκέντρωσης ρητίνη. Οι πίνακες δεν είναι αυτοφερόμενοι και έτσι έχουν τοποθετηθεί πάνω σε υπόστρωμα από μοριοσανίδα<sup>14</sup> πάχους 12 χιλ. ή χαρτοσμαλτίνη<sup>15</sup> 3 χιλ. Το υαλοθέτημα έχει στερεωθεί μηχανικά πάνω στο υπόστρωμα, μέσω της γάζας, με πινέζες.

Σε ορισμένους πίνακες, οι περιοχές όπου υπάρχουν απώλειες, έχουν συμπληρωθεί με AJK dough, ένα μίγμα συνθετικού πολυμερούς με φωτικές ίνες<sup>16</sup> (εικ 9.2, 9.3) πάνω στο υπόστρωμα της χαρτοσμαλτίνης ή της μοριοσανίδας. Στους πίνακες που έχουν προωθηθεί στον εκθεσιακό χώρο οι

<sup>14</sup> Σύμφωνα με το American National Standard η μοριοσανίδα (particle board) χαρακτηρίζεται ως εξής: περιέχει κατά κύριο λόγο στη σύνθεσή του κυτταρινικό υλικό (συνήθως ξύλο), γενικά στη μορφή σαφώς διαχωρισμένων κομματιών ή σωματιδίων που διαφέρουν από ίνες. Το κυτταρινικό υλικό συνδυάζεται με μία συνθετική ρητίνη ή άλλο κατάλληλο συνδετικό σύστημα με μία επεξεργασία κατά την οποία η διασωματική συγκόλληση επιτυγχάνεται από το συνδετικό σύστημα σε συνθήκες θερμότητας και πίεσης. Ορισμένες ιδιότητες των πινάκων μεταβάλλονται με την προσθήκη πρόσθετων, τα οποία εισάγονται κατά τη διαδικασία της παραγωγής.

<sup>15</sup> Σύμφωνα με το ANS η χαρτοσμαλτίνη (hardboard) είναι: κομμάτια ξύλου κατακερματισμένα σε ίνες οι οποίες στη συνέχεια διαμορφώνονται σε πύλημα με θερμό πρεσάρισμα. Η κυρίως συγκόλληση των ινών προκύπτει από τη διαδικασία παραγωγής του πιλήματος και τις ενυπάρχουσες συγκολλητικές ιδιότητες των ινών. Η υφή της επιφάνειας είναι λεία από τη μία πλευρά ενώ από την άλλη έχει ανάγλυφο σχέδιο λεπτού πλέγματος. Διαθέτει καστανό χρώμα.

<sup>16</sup> Υλικό συμπλήρωσης που αναπτύχθηκε στο Τμήμα Συντήρησης του Ινστιτούτου Αρχαιολογίας του Λονδίνου. Για τη σύνθεση βλ. Plenderleith, Werner, 1976, σελ. 341.

συμπληρωμένες περιοχές έχουν χρώμα ανοιχτό γκριζο γαλάζιο (εικ. 4.3). Ανάλυση έδειξε ότι πρόκειται για κονία καολίνης με γόμμα αραβική<sup>17</sup>.

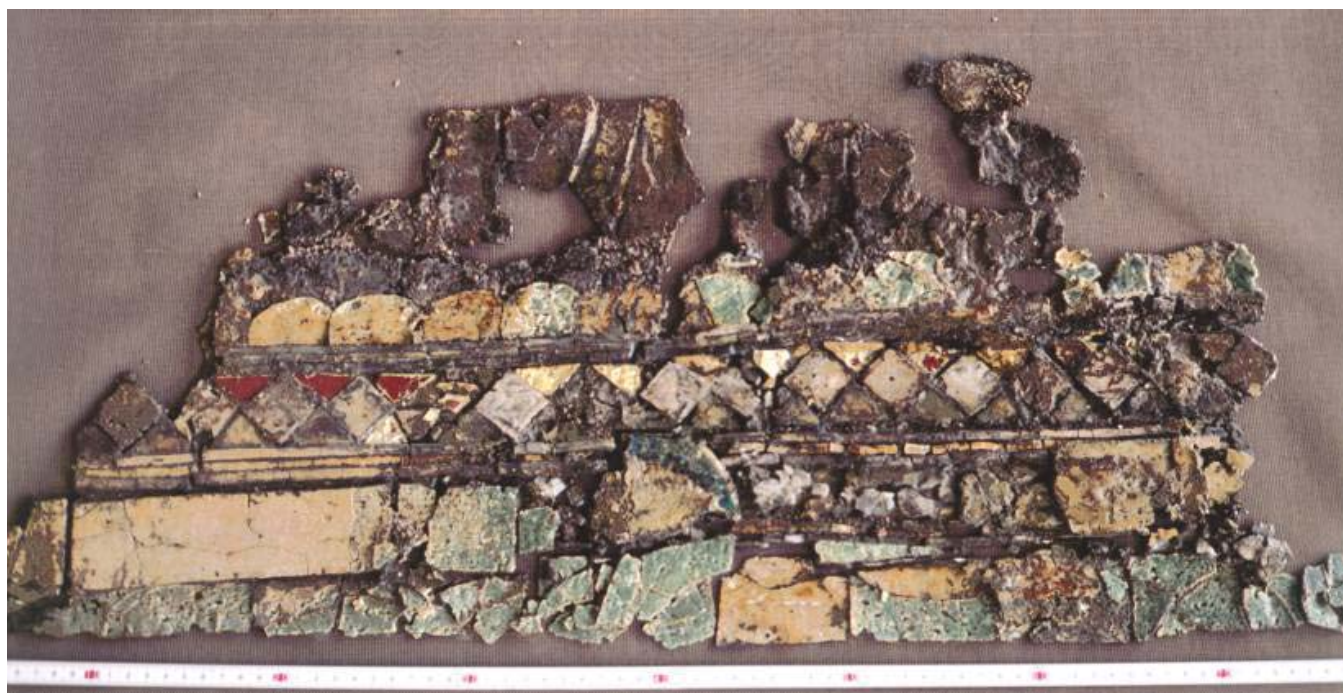
### 9.2.3. Συντήρηση και αποκατάσταση τμημάτων στο μουσείο Corning της Ν. Υόρκης (εικ. 9.4. - 9.8)

Το 1971 οκτώ τμήματα από 4 πίνακες μεταφέρθηκαν στο Μουσείο Corning της Ν. Υόρκης με σκοπό την εξέταση και συντήρησή τους. Τα υαλοθετήματα που μεταφέρθηκαν στις Η.Π.Α. είχαν την ατυχία να υποστούν την πλημμύρα που έπληξε το μουσείο το έτος 1972. Τα τμήματα που μεταφέρθηκαν στο Corning δέχθηκαν τις ακόλουθες επεμβάσεις συντήρησης και αποκατάστασης [BRILL et al. 2002, NEWTON, DAVISON 1989]:

- Απομακρύνθηκε η βαμβακερή γάζα με μίγμα αιθυλικής αλκοόλης και ακετόνης.
- Εμβαπίστηκαν σε λουτρά αιθυλικής αλκοόλης για την απομάκρυνση του PVAc.
- Ενιοχύθηκαν /υποστηρίχθηκαν με επικόλληση δικτυωτού από νήμα υάλου. Χρησιμοποιήθηκε 15% PVAc (AYAF) σε αιθυλική αλκοόλη.
- Απομακρύνθηκαν τα προϊόντα αλλοίωσης με ψηγματοβολή υαλοσφαιριδίων (60-80 psi, 2.5-4 ροή ψηγμάτων) προκειμένου να γίνουν αντιληπτά τα αρχικά χρώματα των γυαλιών.
- Υποβλήθηκαν σε υποκαπνισμό με oxyfume 12 για 15 ώρες προκειμένου να αποστειρωθούν από τις συνέπειες της πλημμύρας.
- Τέλος τα γυαλιά επιχρίστηκαν με βερνίκι Paraloid B72<sup>18</sup> για την αποκατάσταση της υαλώδους υφής τους.
- Για την στήριξή τους έγινε πειραματική συμπλήρωση με γύψο και επιχειρήθηκε η αμφιπρόσωπη στήριξη ενός τμήματος με μολύβδινο πλαίσιο (εικ. 9.7-9.8).

<sup>17</sup> Με παρόμοιο υλικό γαλάζιου χρώματος έχουν συμπληρωθεί τα ψηφιδωτά της Αντιόχειας στο αρχαιολογικό μουσείο του Hatay βλ. Cimok 1995

<sup>18</sup> Συμπολυμερές (EMA/MA 70/30) Tg 40°C της Rhom & Haas, βλ. Horie 1987.



Εικ. 9.4. Τμήμα πίνακα, συντηρήθηκε στο Corning Museum



Εικ .9.5. (VI 6 A)

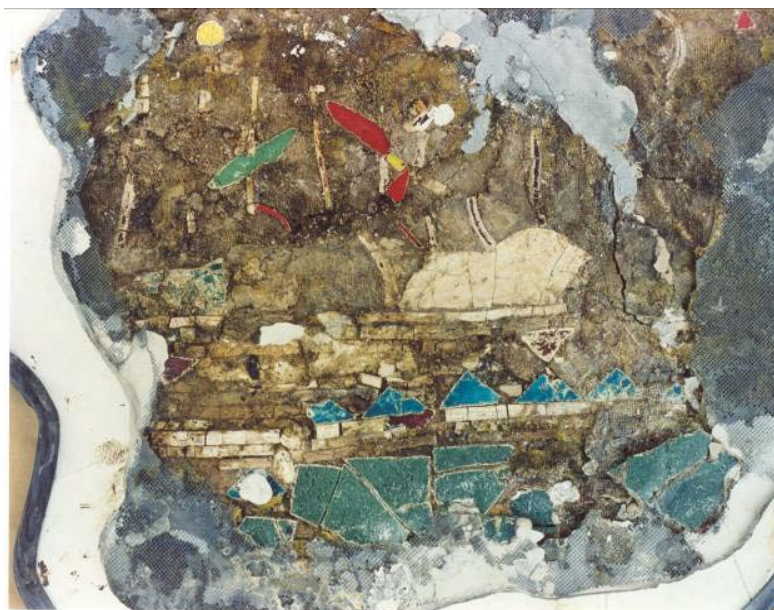


Εικ. 9.6. (I. 5. A.)

Συντήρηση και αποκατάσταση τμημάτων στο μουσείο Corning της Ν. Υόρκης.



Εικ. 9.7. ( VI. 6. A.)



Εικ. 9.8. ( VI. 6.B)

*Συντήρηση και αποκατάσταση τμημάτων στο μουσείο Corning της Ν. Υόρκης. Το ζεύγος των πινάκων είναι ορατό και από τις δύο όψεις.*

### 9.3. ΤΑΥΤΟΠΟΙΗΣΗ ΠΑΛΑΙΟΤΕΡΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ ΜΕ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ

#### 9.3.1. Στερεωτικό μέσον προηγούμενης επέμβασης (Υμένιο πολυμερούς)

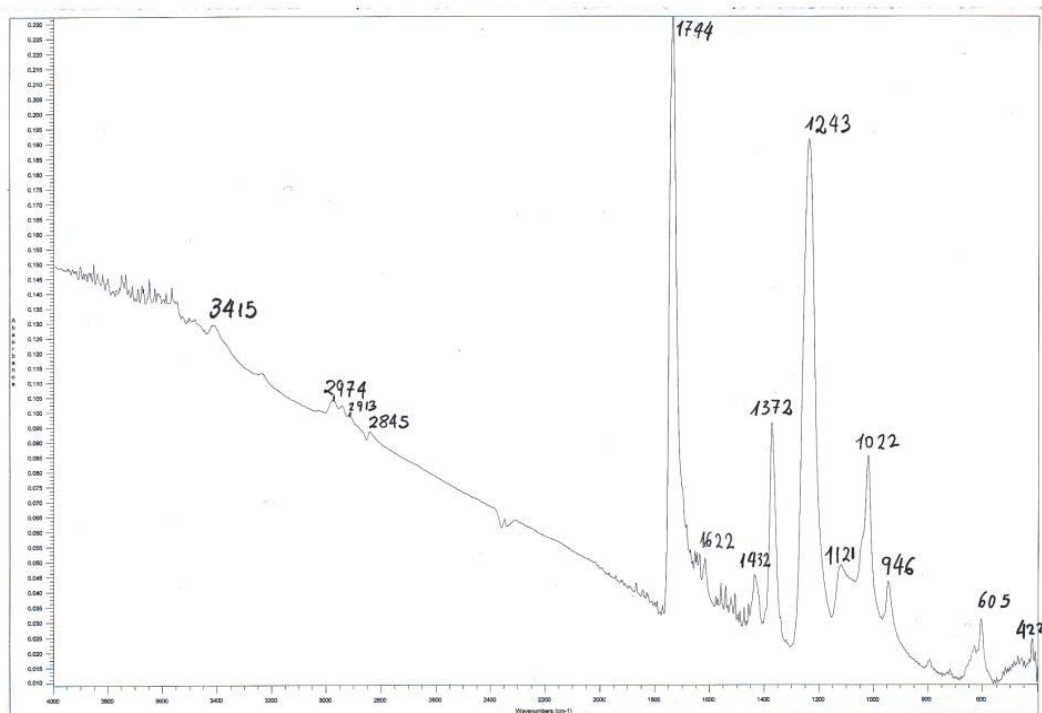
Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της υπέρυθρης φασματοσκοπίας που έκαναν οι KOOB et al. 1996 το υλικό που χρησιμοποιήθηκε για την στερέωση των γυαλιών ήταν πολυμερές οξικού πολυβινυλίου PVAc και συγκεκριμένα το AYAA της Union Carbide. Η συνθετική αυτή ρητίνη αντιστοιχεί με το αντίστοιχο στην Ελληνική αγορά της εποχής MOWILITH 40 της Hoechst, μοριακού βάρους 83000, Tg 21 [DOWN et al.1996].

Στην παρούσα μελέτη αναλύθηκε ένα δείγμα του υμενίου πολυμερούς (Δ14) με υπέρυθρη φασματοσκοπία (FTIR) και θερμική ανάλυση (DTG/TGA).

Για την ανάλυση FTIR το δείγμα διαλυτοποιήθηκε πρώτα σε ακετόνη και στη συνέχεια προσετέθη στάγδην σε δισκίο KBr .

ΠΙΝΑΚΑΣ .9.1 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΥΠΕΡΥΘΡΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ	
Μέγιστες	1744, 1243
Μεσαίες	1372, 1022
Μικρές	1432, 1121, 946, 605
Πολύ μικρές	3415, 2974, 2913, 2845, 1622, 422

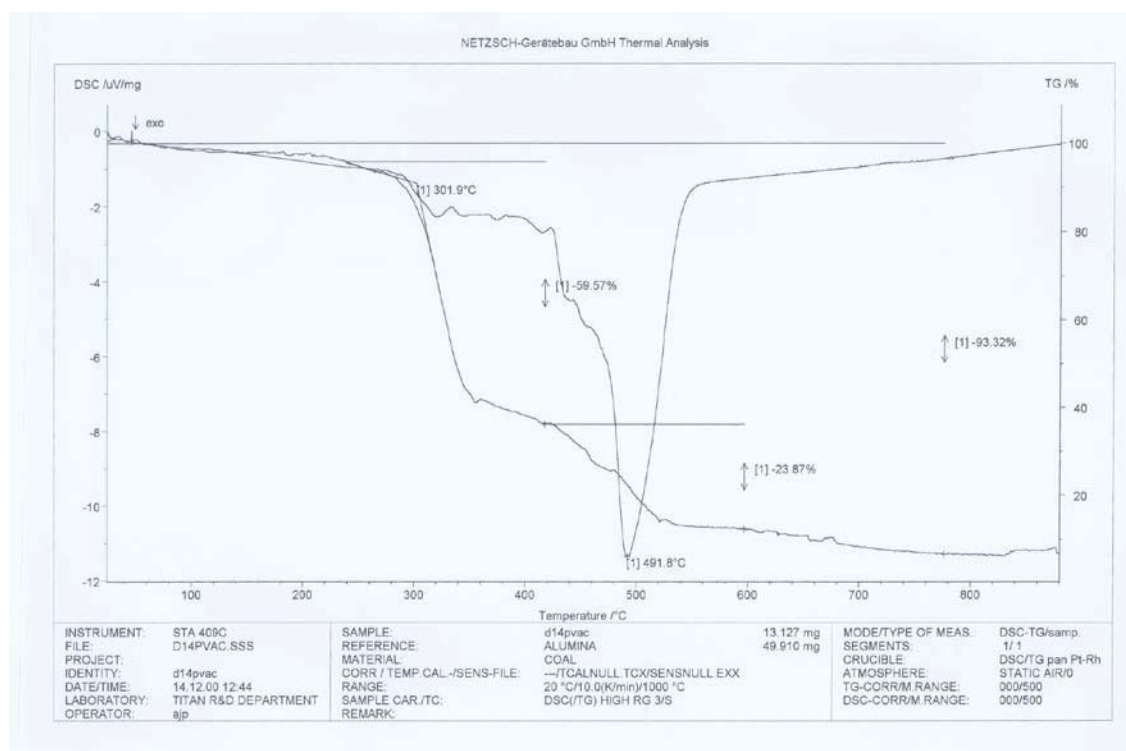
Οι μέγιστες, μεσαίες και μικρές κορυφές είναι χαρακτηριστικές του πολυμερούς, ενώ οι πολύ μικρές κορυφές πιθανά οφείλονται σε μόλυνση του δείγματος από προϊόντα αλλοίωσης (ΠΙΝ. 9.1., Σχ. 9.1).



Σχ.9.1. Φάσμα υπέρυθρου FTIR σε δείγμα υμενίου πολυμερούς( Δ14) παλαιότερης επέμβασης

Τα αποτελέσματα της θερμικής ανάλυσης φαίνονται στο διάγραμμα που ακολουθεί:





Σχ 9.2. Θερμοδιάγραμμα υμενίου πολυμερούς

Το δείγμα παρουσιάζει μεγάλη εξώθερμη κορυφή στους 491,8 °C.

### 9.3.2. Γκριζογάλανο υλικό συμπλήρωσης ( Blue-grey putty).

Οι σχεδόν αέριοι πίνακες υποστηρίχθηκαν σε μοριοσανίδες και τα ελλείποντα τμήματα συμπληρώθηκαν με μία κονία γριζογάλανου χρώματος. Με ανάλυση FTIR το υλικό αναγνωρίστηκε ως μίγμα αραβικής γόμματος και καολίνης. Το υλικό αυτό είναι υδατοδιαλυτό συνεπώς αντιστρεπτό.

## 9.4. ΣΥΝΕΝΤΕΥΞΗ ΜΕ ΤΟΝ ΣΥΝΤΗΡΗΤΗ ΨΧΑΡΑΛΑΜΠΟ ΔΕΪΛΑΚΗ

Το 1997 πραγματοποιήθηκε συνάντηση με τον συντηρητή Χαράλαμπο Δεϊλάκη με σκοπό μια συζήτηση σχετικά με το ιστορικό της συντήρησης. Έγινε αντιληπτό ότι ο εξαιρετος αυτός τεχνικός δεν είχε κατανοήσει την μετατροπή του γυαλιού σε ένα νέο πορώδες υλικό, παρά το γεγονός ότι αυτό ήταν ήδη γνωστό στη βιβλιογραφία (BIMSON & WERNER 1971). Επίσης στο στάδιο της αποκατάστασης χρησιμοποίησε ελεύθερες κρούστες γυαλιού για να συμπληρώσει ελλείψεις. Πάντως ο ανασκαφέας αναφέρει ότι χάρις σε αυτόν οφείλεται η σωτηρία των υαλοθημάτων (Moraitou 2012).

## 9.5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Δύο από τις πλέον σημαντικές και κρίσιμες επεμβάσεις συντήρησης, αυτές της αφαλάτωσης και της ξήρανσης αποδείχθηκαν ανεπαρκείς και άστοχες αντίστοιχα για τα υαλοθετήματα που τις δέχθηκαν.

Έτσι η αρχαιακή έρευνα έδωσε απαντήσεις στα ερωτήματα:

1. Γιατί οι πίνακες κονιοποιούνται; Διότι το χλωριούχο νάτριο που δεν αφαλατώθηκε δημιουργούσε καταστροφικούς κύκλους κρυστάλλωσης στο ανεξέλεγκτο κλίμα του μουσείου.
2. Γιατί υπάρχουν διαφορετικές διαβαθμίσεις στο φαινόμενο της κονιοποίησης των πινάκων; Γιατί η επέμβαση της αφαλάτωσης ήταν πλημελής τα πρώτα χρόνια της ανασκαφής.
3. Γιατί ο πίνακας του Πλάτωνα είχε ιδιαίτερη μορφή φθοράς και αλλοίωσης; Γιατί ξηράνθηκε βεβιασμένα.

Η επέμβαση απομάκρυνσης του επιφανειακού υπόλευκου στρώματος διάβρωσης των γυαλιών στο Μουσείο Corning παρά το γεγονός ότι αναδεικνύει τα αρχικά χρώματα των γυαλιών, θεωρείται αντιδεοντολογική διότι αλλοιώνει την αρχική γεωμετρία των γυάλινων δομικών μονάδων και αφαιρεί την πάτινα του χρόνου.

Οι άστοχες προηγούμενες επεμβάσεις αποτελούν ανθρωπογενή παράγοντα φθοράς, ενώ τα διαφορετικά είδη επεμβάσεων αποτελούν καθοριστικά κριτήρια της σημερινής κατάστασης διατήρησης καθώς και της μεθοδολογίας συντήρησης.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10<sup>ο</sup>

### ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΓΥΑΛΙΩΝ

#### 10.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στο κεφάλαιο αυτό παρατίθενται τα αποτελέσματα των φυσικοχημικών εξετάσεων των αρχαίων γυαλιών με ενόργανες και μη καταστροφικές τεχνικές με σκοπό τον χημικό, ορυκτολογικό, χρωματικό και δομικό χαρακτηρισμό τους σε μια διαδικασία που εντάσσεται στην επιστήμη της συντήρησης, αλλά ονομάζεται επίσης αρχαιομετρία ή αντίστροφη μηχανική [ΜΟΡΟΠΟΥΛΟΥ 2002]. Στοιχεία της δειγματοληψίας έχουν ήδη παρατεθεί στον πίνακα 6.1 του κεφαλαίου 6. Οι τεχνικές και οι παράμετροι λειτουργίας των οργάνων που χρησιμοποιήθηκαν περιγράφονται στο παράρτημα. Επτά συνολικά διαφορετικά χρώματα γυαλιών μελετήθηκαν πρώτα με τις τεχνικές OM, SEM/EDS, ICP, XRD, ενώ με πιο εξειδικευμένες τεχνικές (DSC, TEM/EDS, EPR, NRA) μελετήθηκαν ορισμένα μόνο γυαλιά.

#### 10.2. ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΔΟΜΗΣ ΚΑΙ ΤΗΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ

##### 10.2.1. Κόκκινα γυαλιά

###### *Εισαγωγή*

Το κόκκινο αδιαφανές γυαλί χρησιμοποιήθηκε εκτεταμένα στις συνθέσεις των υαλοθετημάτων των Κεγχρεών. Απαντάται κομμένο σε διάφορα σχήματα (τριγωνικό, ορθογώνιο, πεταλόσχημο, ραβδόσχημο, κυκλικό, τετράγωνο) για την απόδοση διακοσμητικών στοιχείων, ενδυμάτων, τμημάτων κτιρίων, άνθεων, πτηνών κ.λ.π.

Η L. Ibrahim [in IBRAHIM et al. 1976], που μελέτησε τα υαλοθετήματα, κατέγραψε επτά αποχρώσεις του κόκκινου. Τα κόκκινα γυαλιά παρουσιάζουν μαύρες στρώσεις (*streaked with black*), οι οποίες είναι εμφανείς δια γυμνού οφθαλμού, γεγονός που την οδήγησε να πιστεύει ότι το κόκκινο γυαλί με τα μαύρα νερά χρησιμοποιήθηκε για την απομίμηση ξύλου (δοκάρια οροφής, πόρτες). Αντίστοιχες στρώσεις έχουν εντοπιστεί σε κόκκινες ψηφίδες βυζαντινών εικόνων [ΜΑΝΙΑΤΗΣ & ΜΑΛΕΑ, 2002] και σε ψηφιδωτά της Αγιά Σοφιάς [ΜΟΡΟΠΟΥΛΟΥ et al. 2013].

Ο Brill [in IBRAHIM et al. 1976] απέδωσε το κόκκινο χρώμα σε κρυσταλλίτες κυπρίτη. Ανέλυσε 9 δείγματα κόκκινων γυαλιών με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης (AAS), φασματοσκοπία εκπομπής (ES) και χρωματογραφικές

μεθόδους. Τα αποτελέσματά του παρατίθενται στο παράρτημα Ι της παρούσας μελέτης.

#### *Πειραματικό μέρος*

Κύριος σκοπός της μελέτης των κόκκινων γυαλιών στην παρούσα μελέτη ήταν ο χημικός, ορυκτολογικός και δομικός χαρακτηρισμός τους. Επιχειρήθηκε όμως και η διερεύνηση διαφορετικών κόκκινων γυαλιών που η διαφορά τους να μην οφείλεται σε ανομοιογένεια, αλλά σε διαφορετική κατεργασία για την ηθελημένη παραγωγή διαφορετικών οπτικών ιδιοτήτων.

Επιλέγηκαν πέντε κόκκινα γυαλιά, τα οποία παρουσίαζαν διαφορετικά χαρακτηριστικά στο χρώμα και τη διάβρωση.

ΠΙΝΑΚΑΣ 10.1. ΑΠΟΣΠΑΣΜΑ ΠΙΝΑΚΑ 6.1	
<b>Δ4</b>	Θραύσμα κρούστας με κονιοποιημένη αλλοίωση υποπράσινου χρώματος.
<b>Δ5</b>	Θραύσμα κρούστας με δύο διαδοχικά στρώματα αλλοίωσης το εσωτερικό κίτρινο, το εξωτερικό λευκό
<b>Δ8</b>	Κρούστα τριγωνικού σχήματος και κονιοποιημένη αλλοίωσή του
<b>Δ16</b>	Θραύσμα κρούστας με ιριδίζουσα υποπράσινη φυλλώδη αλλοίωση και λευκό κοκκώδες εξωτερικό στρώμα.
<b>Δ20</b>	Ορθογώνια κρούστα με υποπράσινη αλλοίωση

#### *Αποτελέσματα*

Μελέτη της δομής με OM και SEM/ ESEM έδειξε ότι όλα τα δείγματα είναι είτε μονολιθικά είτε πολυστρωματικά. Τα κόκκινα γυαλιά Δ5 και Δ20 που εξετάστηκαν βρέθηκαν όμοια ως προς τη δομή και τη χημική τους σύσταση. Παρουσίαζαν πτυχώσεις, φυσαλίδες και εγκλείσματα. Το Δ16 διέφερε επειδή παρουσίαζε εξαιρετική ομοιογένεια και μία μόνο στρώση αποχρωματισμένου γυαλιού παράλληλη με την επιφάνεια. Δεν περιείχε φυσαλίδες, εγκλείσματα και πτυχώσεις. Το Δ4 παρουσίαζε περισσότερα μαύρα στρώματα παράλληλα με την επιφάνεια.

Η στοιχειακή χημική ανάλυση με ICP και EDX συμφωνούν σε γενικές γραμμές με τα αποτελέσματα του BRILL. Υψηλό ποσοστό K<sub>2</sub>O, MgO, CuO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (Το ποσοστό MgO δεν ήταν αξιόπιστο με την ανάλυση EDX).

<b>ΠΙΝΑΚΑΣ 10.2</b>				
<b>ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗΣ</b>				
<b>ΑΝΑΛΥΣΗΣ SEM/ EDX</b>				
<b>ΚΟΚΚΙΝΑ ΓΥΑΛΙΑ</b>				
	D5	D20	D16	D8
Na <sub>2</sub> O	10,70	12,80	10,56	13,16
MgO	1,55	1,13	0,00	1,66
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,09	3,03	0,56	3,01
SiO <sub>2</sub>	57,28	57,38	60,89	58,80
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3,03	0,00	0,00	0,18
K <sub>2</sub> O	8,46	6,11	6,56	5,21
CaO	10,49	10,49	11,48	10,17
TiO <sub>2</sub>	0,20	0,00	0,00	0,00
MnO	0,50	0,66	0,80	0,58
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,61	3,54	3,74	3,03
PbO	0,00	2,03	2,00	1,35
CuO	2,09	2,83	3,41	2,41
SnO <sub>2</sub>	0,00	0,00	0,00	0,46

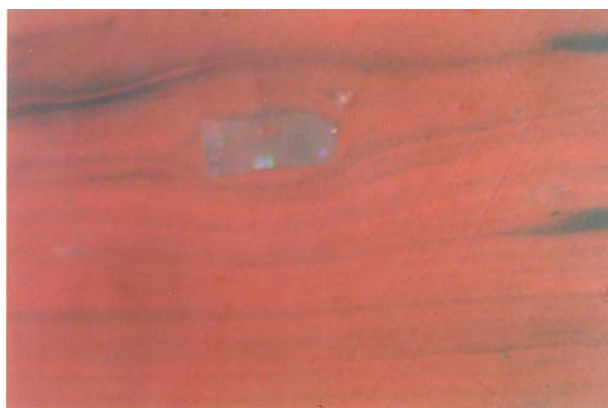
Με το μεταλλογραφικό μικροσκόπιο παρατηρήθηκε ένα διαφανές ορθογώνιο έγκλεισμα μήκους 0.20mm στο Δ5 το οποίο αναλύθηκε με EDX και βρέθηκε να αποτελείται κυρίως από πυρίτιο και ασβέστιο (Si 46.74%, Ca 53.26%) (εικ.10.1). Παρατηρήθηκαν επίσης στο ίδιο γυαλί στρογγυλό έγκλεισμα διαμ. 0.038 mm με αργυρή μεταλλική λάμψη το οποίο βρέθηκε με EDX να περιέχει 61.22 % Cu και 38.78% S, ενώ παρόμοιο σφαιρικό έγκλεισμα με χρυσή λάμψη διαμ. 0.04 mm περιείχε 99.51% Cu (εικ.10.2). Εντοπίστηκαν επίσης μικρότερα αργυρού χρώματος σφαιρικά εγκλείσματα. Τα σφαιρικά μεταλλικά εγκλείσματα δεν φαίνεται να διαταράσσουν τις πτυχώσεις του γυαλιού, ενώ αντίθετα το έγκλεισμα του διαφανούς κρυστάλλου τις διαταράσσει.

Περιθλαση ακτίνων X σε step χρόνου 0.05- 10 σε όλα τα κόκκινα γυαλιά έδειξε την παρουσία μεταλλικού χαλκού Cu<sup>0</sup> (βλ. Παράρτημα II Σχ. II. 3). Για να διαπιστωθεί το μέγεθος και η κατανομή του Cu<sup>0</sup> έγινε λεπτή τομή σε ένα δείγμα (Δ16). Παρατήρηση της στο πετρογραφικό μικροσκόπιο έδειξε σε μεγέθυνση X200 σε κανονικό φώς διάφανους κρυστάλλους στη κόκκινη μήτρα του γυαλιού. Σε πολωμένο φώς (crossed nicols) οι κρύσταλλοι έγιναν κόκκινοι σε λευκή μήτρα. Σε μεγέθυνση X 500 αρχίζουν να διαφαίνονται κουκίδες οι οποίες διακρίνονται ευκρινώς σε ίση κατανομή σε μεγέθυνση X 1000. Οι κουκίδες αυτές είναι νανοκρύσταλλοι χαλκού .

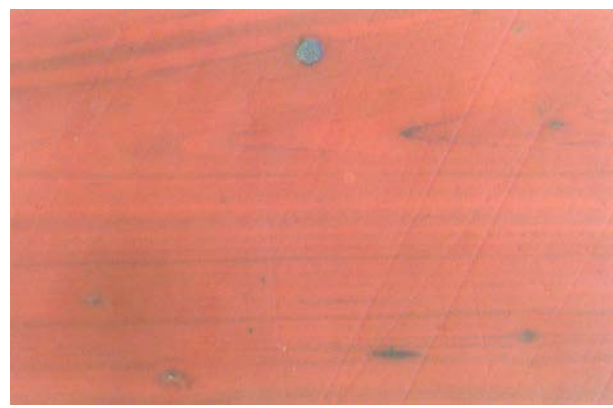
### *Συμπεράσματα*

Εξετάστηκαν πέντε δείγματα κόκκινου γυαλιού και βρέθηκαν ότι είναι πολυστρωματικά γυαλιά μίκτων αλκαλίων (mixed alkali glass). Το τελευταίο

ίσως συνέβαλε στη σχετικά καλή διατήρησή τους. Ο χρωματισμός τους οφείλεται σε κολλοειδή διασπορά μεταλλικού χαλκού και όχι κυπρίτη όπως είχε βρει ο Brill. Η ύπαρξη στοιχειακού χαλκού τα καθιστά διαφορετικά από τα περισσότερα ρωμαϊκά γυαλιά και παραπέμπει στη βυζαντινή παράδοση όπως στις κόκκινες γυάλινες ψηφίδες της Αγ. Σοφίας στη Κωνσταντινούπολη [NAKAI et al. 1997, MOROPOULOU et al. 2013] και τις βυζαντινές ψηφιδωτές εικόνες (MANIATHIS κá 2002). Το κόκκινο χρώμα πρέπει να παρασκευάστηκε με θερμική κατεργασία σε αναγωγικές συνθήκες. Τα σφαιρικά εγκλείσματα ταυτίστηκαν, τα μόν αργυρότεφρα μεταλλικής λάμπης με χαλκοσίνη ( $\text{Cu}_2\text{S}$ , “plumbei coloris” [AGRICOLA in DANA SYSTEM OF MINERALOGY]), (εικ. 10.2) τα δε χρυσής με μεταλλικό χαλκό. Τα σφαιρικά εγκλείσματα δημιουργήθηκαν κατά τη θερμική κατεργασία μέσα στο τήγμα, ενώ ο ευμεγέθης διαφανής κρύσταλλος ταυτίστηκε ως βολλαστονίτης ( $\text{CaSiO}_3$ ) και είναι σύνηθες προϊόν αφυάλωσης (εικ. 10.1).



Εικ 10.1. Κρύσταλλος βολλαστονίτη ( $\text{CaSiO}_3$ ).



Εικ 10.2. Σφαιρικό εγκλείσμα χαλκοσίνη ( $\text{Cu}_2\text{S}$ )

### 10.2.2. Ροδόχρωμο

#### Εισαγωγή

Το ροδόχρωμο, αδιαφανές γυαλί με το οποίο αποδίδονται τα γυμνά μέρη του σώματος (η σάρκα) στους πίνακες των Κεγχρεών, στις ανθρώπινες παραστάσεις, εκ πρώτης όψεως φαίνεται ροδόχρωμο, στην πραγματικότητα όμως είναι ένα καστανό ανοιχτό. Πρόκειται για ένα εξαιρετικά σπάνιο γυαλί [BRILL, 1976]. Η παραγωγή του εγκαταλείφθηκε όπως φαίνεται από τη χρήση ροδόχρωμου μαρμάρου στα μετέπειτα ψηφιδωτά (πχ. Αγ. Σοφία, Κωνσταντινούπολης). Από τα ελάχιστα γνωστά παραδείγματα ροδόχρωμου γυαλιού είναι αυτά στον πίνακα του Θωμά και το θραύσμα από τον σκύφο του μουσείου Τολέδο [BRILL, WHITEHOUSE, 1988].

Σύμφωνα με τον BRILL [1976], είναι ένα γυαλί πυριτίου- νατρίου που περιέχει οξειδία μαγγανίου ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ) και σιδήρου ( $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) σε διάλυση για την παραγωγή ενός διάφανου ροδόχρωμου βασικού γυαλιού, στο οποίο περιέχεται, ως μέσον αδιαφανοποίησης λευκό οξείδιο του κασσιτέρου ( $\text{SnO}_2$ ), σε μορφή νιφάδων. Το γυαλί περιέχει επίσης τα ευγενή μέταλλα άργυρο

( $\text{Ag}_2\text{O}$ ) και χρυσό (Au) που όπως είναι γνωστό συμβάλλουν στο ροδόχρωμο χρώμα και το καθιστούν είδος πολυτελείας.

#### *Πειραματικά αποτελέσματα*

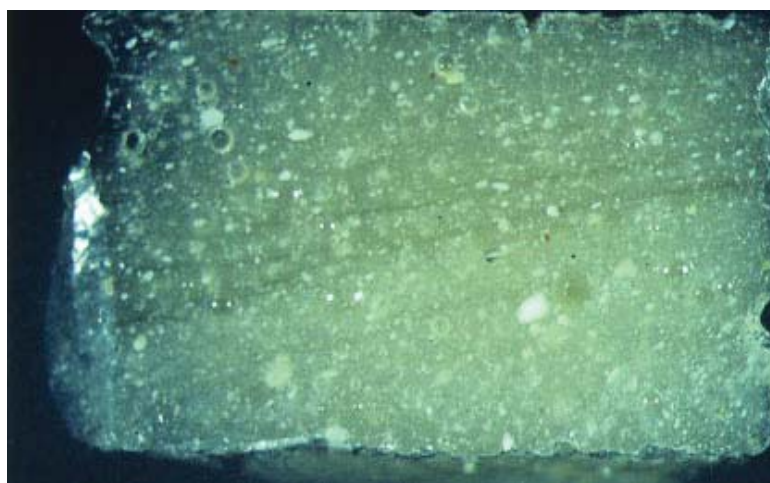
Όπως και τα άλλα γυαλιά, στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης, το ροδόχρωμο γυαλί παρατηρήθηκε πρώτα σε ελεύθερες επιφάνειες με το μικροστερεοσκόπιο, και στη συνέχεια παρατηρήθηκε στιλπνή τομή στο μεταλλογραφικό μικροσκόπιο και στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης. Παρατηρήθηκαν λευκά εγκλείσματα, φυσαλίδες και νερά παράλληλα με την επιφάνεια της κρούστας (εικ.10.3, 10.4). Ο ποιοτικός χαρακτηρισμός της μάζας με μικροανάλυση ακτίνων X παρουσιάζεται στο (Σχ. 10.1). Εστιασμένη ανάλυση στα λευκά εγκλείσματα έδωσε υψηλή συγκέντρωση Sn και Ca (Σχ.10.2). Με περίθλαση ακτίνων X ταυτοποιήθηκε ως κασιτερίτης ( $\text{SnO}_2$ ) (Παράρτημα II, Σχ. II.7).

Τα αποτελέσματα ICP παρατίθενται στον συγκεντρωτικό πίνακα 10.8.

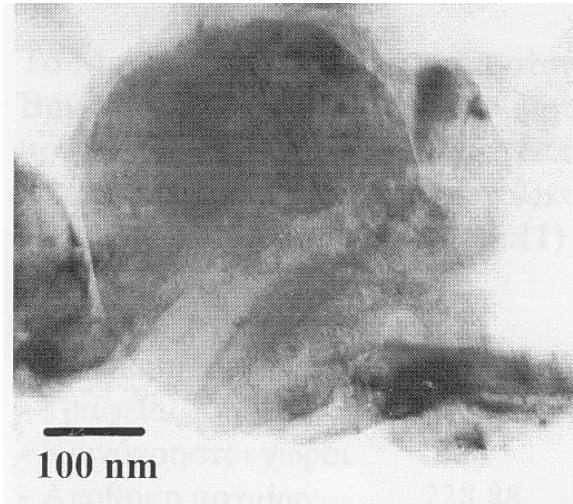
Η μελέτη του ροδόχρωμου γυαλιού με TEM έδειξε τα εγκλείσματα κασιτερίτη (εικ. 10.5) αλλά το κυριότερο ότι ο άργυρος (Ag) και ο χρυσός (Au) βρίσκονται σε κράμα (ήλεκτρο) μέσα στο γυάλινο μανδύα ως σφαιρικοί νανοκρυσταλλίτες διαμ  $< 50$  nm σε απόσταση  $\approx 3\mu\text{m}$  (Εικ.10.6). Εντοπίστηκαν επίσης εκτός από κρυσταλλίτες κασιτερίτη  $\text{SnO}_2$ , κρυσταλλίτες  $\text{Cu}_4\text{O}_3$  καθώς και συμπλέγματα κρυσταλλιτών που περιέχουν οξείδια Sn, Cu, Ti, Al, Mn και Fe.



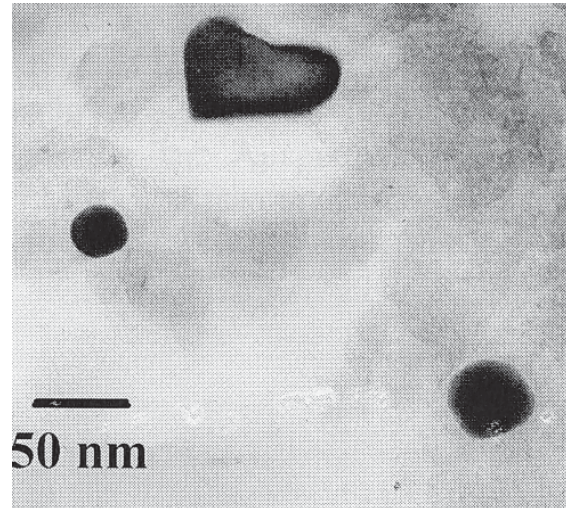
Εικ. 10.3. Μακροσκοπική εικόνα ροδόχρωμου (Δ13)



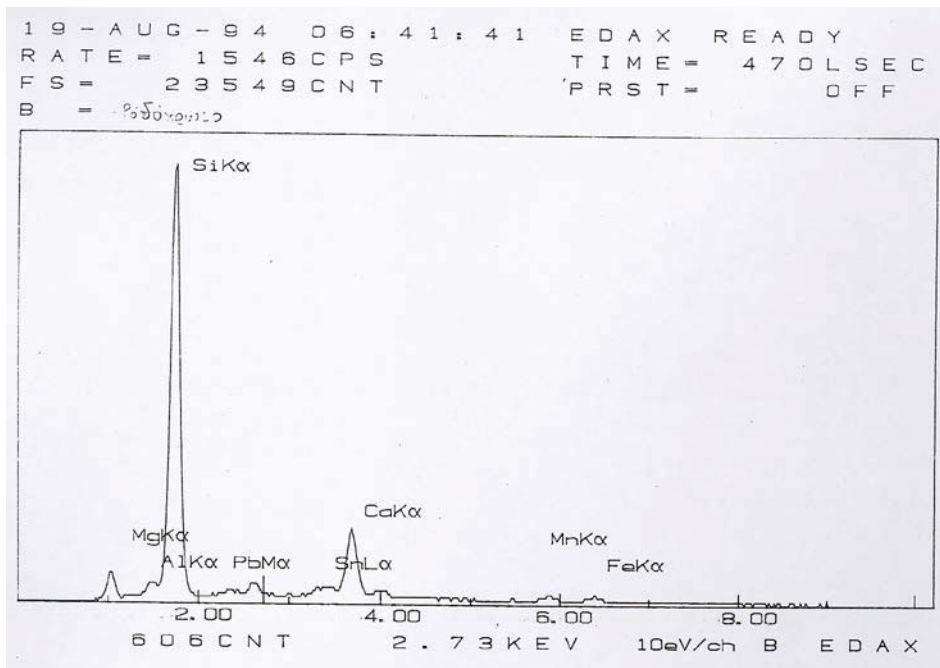
Εικ. 10.4. Στιλπνή εγκάρσια τομή.



Εικ.10.5. Μικρογραφία TEM. Ροδόχρωμον γυαλιού Κρυσταλλίτες κασιτερίτη

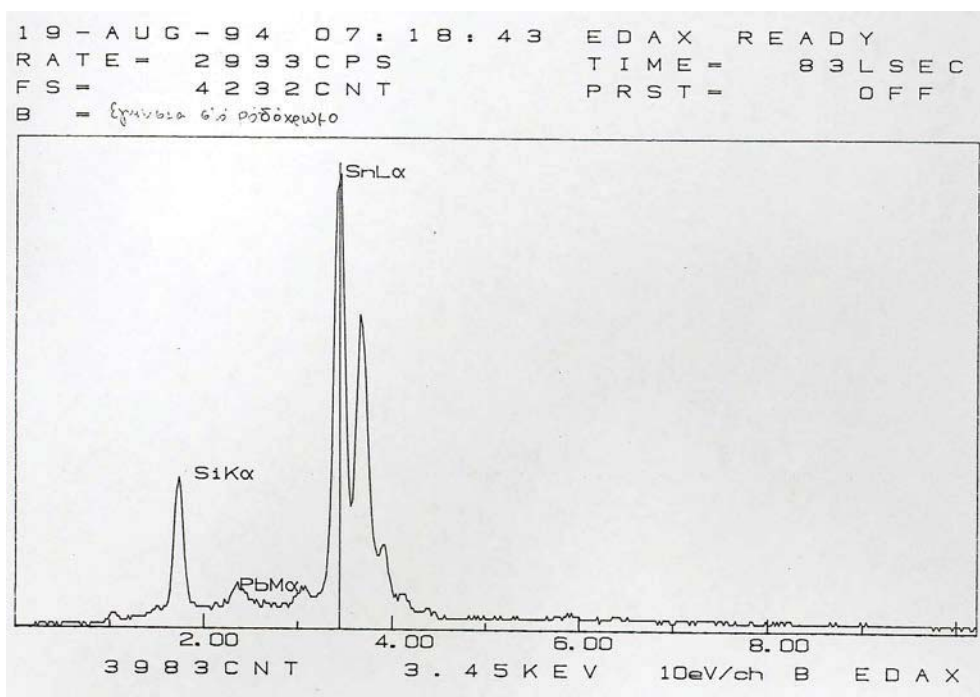


Εικ. 10.6. Μικρογραφία TEM. Ροδόχρωμον γυαλιού.Κασιτερίτης τετραγωνικής διατομής και σφαιρικά σωματίδια κράματος Au/Ag (ήλεκτρον).



Σχ. 10.1. Φάσμα μικροανάλυσης EDX στο ροδόχρωμο γυαλί Δ13.





Σχ. 10.2. Φάσμα μικροανάλυσης EDX σε λευκό έγκλεισμα ροδόχρωμο γυαλιού Δ13.

Εφαρμόστηκε η τεχνική φθορισμού ακτίνων Χ (XRF) στο ροδόχρωμο γυαλί για τον προσδιορισμό βαρέων μετάλλων Χρησιμοποιήθηκε πηγή  $^{109}\text{Cd}$ .

**ΠΙΝΑΚΑΣ 10.3.**  
**ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΧRF Δ 13**

	Wt%
Ca	8.50
Fe	1.30
Sb	0.10
Mn	1.05
Cu	0.05
Sn	2.90
Ag	0.110
Pb	2.50
Sr	0.10
Zn	0.00
Zr	0.01
Au	

Εντοπίστηκε μεγάλη ποσότητα κασσιτέρου που συμφωνεί με τα ευρήματα των άλλων μεθόδων. Ανιχνεύτηκε όμως και αρκετός μόλυβδος ο οποίος δεν αντιστοιχεί στα ορυκτά που ανιχνεύτηκαν με XRD.

### Συζήτηση

Ο εντοπισμός της κολλοειδούς διασποράς Ag/Au παραπέμπει στα *διάτρητα* πολυτελή αγγεία που παρουσιάζουν το φαινόμενο του διχροϊσμού π.χ.

Κόπελλο του Λυκούργου, όπου τα σωματίδια του χρυσού (40 ppm) έχουν διάμετρο 70 nm, η δε απόσταση μεταξύ τους υπολογίζεται σε 3µm [BARBER, FREESTONE 1990]. Σημειώνονται εδώ και τα μεταγενέστερα παραδείγματα των Ruby glasses (10-20 nm) [BAMFORD 1977, VOLF 1984] καθώς και Chinese Famille Rose porcelain, transparent pink enamels (20-60 nm) [KINGERY, VANDIVER 1986] και 'Purple of Cassius' [ HUNT 1975, CARBET 1980].

### Συμπεράσματα

Αποκτήθηκε μία πιο πλήρης εικόνα της δομής των ροδόχρωμων γυαλιών. Το μέσον αδιαφανοποίησης επιβεβαιώθηκε ότι είναι κασσιτερίτης, ενώ για πρώτη φορά αποκαλύφθηκε παρουσία σφαιρικών νανοσωματιδίων ήλεκτρον, που συμβάλλουν στο χρώμα του γυαλιού και του προσδίδουν ιδιαίτερες ιδιότητες. Το γεγονός ότι το γυαλί αυτό ήταν πολύ σκληρό (δυσκολία στη δειγματοληψία) και συμπεριφέρθηκε εξαιρετικά στη θαλάσσια διάβρωση το κατατάσσει σε ένα σπάνιο, υψηλής τεχνολογίας, υαλοκεραμικό της αρχαιότητας, το οποίο διαθέτει υψηλή αισθητική, μηχανική αντοχή και χημική ανθεκτικότητα.

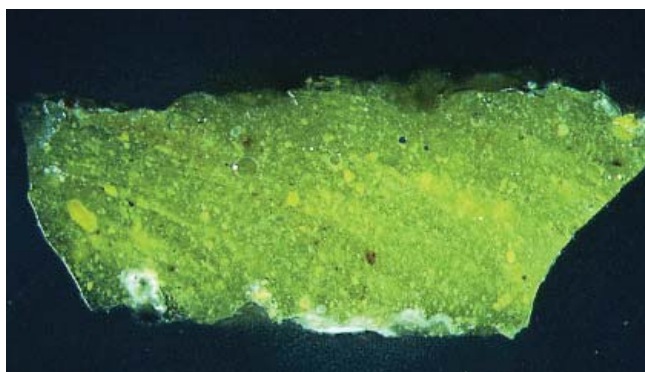
### 10.2.3. Κίτρινο

#### Εισαγωγή

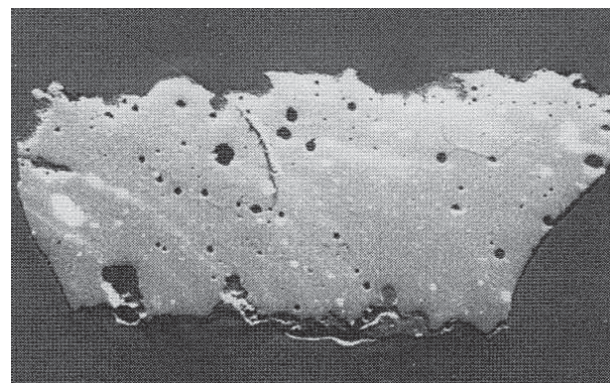
Το κίτρινο γυαλί των Κεγχρεών είναι χρωματισμένο και αδιαφανοποιημένο με μία συνθετική χρωστική, το διπλό οξειδιο μολύβδου και κασσιτέρου ( $PbSnO_3$ ), η οποία παρασκευάζεται με πύρωση προπαρασκευασμένου τετραγωνικού  $Pb_2SnO_4$  με  $SiO_2$  σε μοριακή αναλογία 3:2 σε θερμοκρασιακή περιοχή 800-900 °C [ROOKSBY 1964]. Σύμφωνα με τον BRILL [1976] η χρωστική εισαγόταν στο τήγμα του γυαλιού έτοιμη. Ο BRILL βρήκε επίσης σε μερικά δείγματα  $Pb_2Sb_2O_7$  και  $Ca_2SbO_7$ .

#### Πειραματικά αποτελέσματα

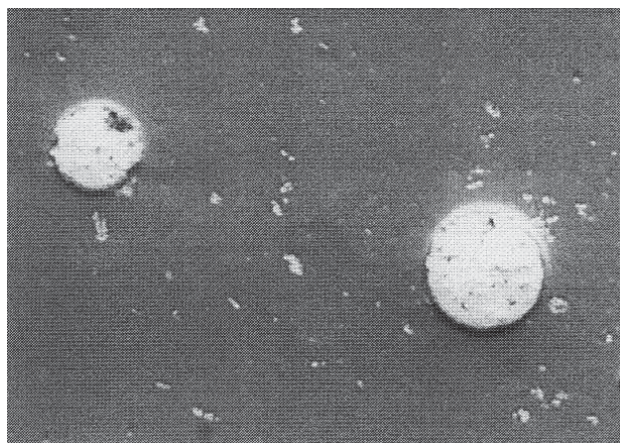
Τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης με ICP (ΠΙΝ. 10.8) συμφωνούν σε γενικές γραμμές με αυτά του BRILL [1976] (Παράρτημα Ι).



Εικ. 10.7. Στιλπνή εγκάρσια τομή (Δ 11).



Εικ. 10.8. Μικρογραφία SEM εικόνα BEI



Εικ. 10.9. Μικρογραφία SEM εικόνα ΒΕΙ. Εγκλείσματα Pb

ΠΙΝΑΚΑΣ 10.4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ SEM/EDX ΚΙΤΡΙΝΟ ΓΥΑΛΙ Δ11			
	Υγιές γυαλί	Στρογγυλό έγκλεισμα	Καστανό έγκλεισμα
Na	16.04		3.47
Mg	0.09		8.55
Al	2.94		9.28
Si	62.40	3.34	50.01
P			
S			2.11
Cl	3.68		0.84
K	0.62		1.60
Sn	0.80		
Ca	8.42	0.31	4.06
Ti	0.19		0.26
Mn	1.36		0.14
Fe	0.67	0.42	19.55
Cu		0.92	
Pb	2.79	95.01	0.12

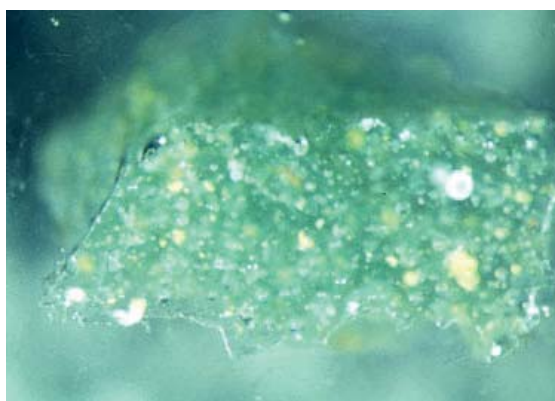
Υπήρξαν δυσκολίες στις αναλύσεις EDX (ΠΙΝ 10.4) όσον αφορά στον διαχωρισμό μεταξύ Sb και Sn, επειδή η διακριτική ικανότητα του οργάνου δεν είναι καλή σε στοιχεία με γειτονικό ατομικό αριθμό. Με OM και SEM/EDX παρατηρήθηκαν επιμήκους σχήματος κίτρινα εγκλείσματα, σφαιρικά εγκλείσματα με κύριο συστατικό Pb (95%) και μικρά διάσπαρτα καστανά εγκλείσματα με μεγάλο ποσοστό Fe (19.55%) (εικ 10.7, 10.8). Στις αναλύσεις με XRD ανιχνεύτηκε το κύριο μέσον αδιαφανοποίησης και χρώσης  $PbSnO_3$  ( Παράρτημα II, Σχ. II 14). Το ποσοστό του μολύβδου (Pb) στον γυάλινο μανδύα δεν ήταν ιδιαίτερα μεγάλο στην ανάλυση EDX. Εστιασμένη ανάλυση σε στρογγυλό έγκλεισμα (ΠΙΝ 10.4) έδειξε ότι ο μολύβδος συγκεντρώνεται στα στρογγυλά εγκλείσματα (εικ 10.9).

#### 10.2.4. Πράσινο

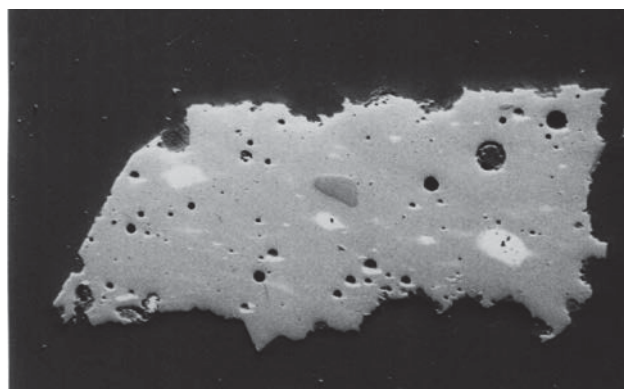
Σύμφωνα με τον BRILL 1976 τα πράσινα γυαλιά των Κεγχρεών είναι χρωματισμένα με  $\text{CuO}$  σε διάλυση, για την παραγωγή γαλάζιου γενικού χρωματισμού της μήτρας και περιέχει το κίτρινο διπλό οξειδίο μολύβδου και κασσιτέρου ( $\text{PbSnO}_3$ ) που του προσδίδει το πράσινο χρώμα και την ημιαδιαφάνεια. Πιθανά περιέχει και  $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ .

##### *Πειραματικά αποτελέσματα*

Με συνδυασμό SEM/EDX και μεταλλογραφικό μικροσκόπιο ανιχνεύτηκαν μεγάλες ποσότητες Pb και Sn σε εγκλείσματα επιμήκους μορφής (εικ. 10.10, 10.11, 10.12, ΠΙΝ. 10.5). Η ανάλυση με XRD εσφαλμένα δεν έδειξε κρυσταλλικές ενώσεις (Παράρτημα II Σχ. II 4).



Εικ. 10.10. Στιλπνή εγκάρσια τομή (Δ 9).  
Κατηγορία διατήρησης IX.



Εικ. 10.11. Ηλεκτρονική μικρογραφία (BEI)  
πράσινου γυαλιού (Δ9) (X 30) .



Εικ. 10.12. Στιλπνή εγκάρσια τομή (Δ 9) στο μεταλλογραφικό μικροσκόπιο.

ΠΙΝΑΚΑΣ 10.5 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ SEM/ EDX ΠΡΑΣΙΝΟ ΓΥΑΛΙ Δ9		
	Υγιές γυαλί	Κίτρινο Εγκλεισμα
Na	18,19	
Mg	0,26	
Al	3	
Si	61,26	
P		
S	0,20	
Cl	2,79	
K	0,56	
Sn	0,59	Έντονο
Ca	8,87	
Ti	0,20	
Mn	1,13	
Fe	1,03	
Cu	0,80	
Pb	1,11	Έντονο

### 10.2.5. Γαλάζιο

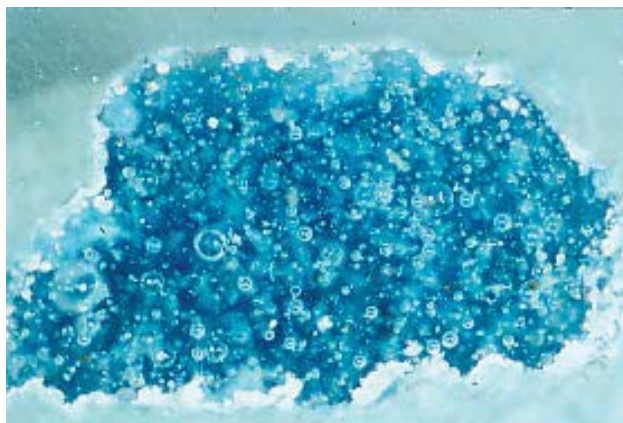
Το γαλάζιο γυαλί είναι ημιδιαφανές. Ο χρωματισμός του οφείλεται σύμφωνα με τον BRILL [1976] σε κοβάλτιο CoO και χαλκό CuO (Παράρτημα Ι).

#### Πειραματικά αποτελέσματα

Τα αποτελέσματα ICP συμφωνούν σε γενικές γραμμές με αυτά του BRILL [1976] (Σχ.10.8). Στη συνέχεια παρατίθεται και πίνακας αποτελεσμάτων ανάλυσης με SEM/EDX (ΠΙΝ 10.6).

ΠΙΝΑΚΑΣ 10.6 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ SEM/ EDX ΓΑΛΑΖΙΟ ΓΥΑΛΙ Δ10	
Na	14,87
Mg	0,09
Al	2,99
Si	65,82
Cl	3,83
K	0,70
Ca	9,61
Ti	0,03
Mn	0,8
Fe	1,05
Co	0,08
Cu	0,15
S	-

Ανάλυση με XRD δεν έδωσε κρυσταλλικές ενώσεις (Παράρτημα II Σχ.Π5). Όπως έχει ήδη διατυπωθεί απαιτείται χρόνος 0.05-0.10 για να ανιχνευτούν μικρά ποσοστά. Στο μικροστερεοσκόπιο το γαλάζιο γυαλί διαθέτει μεγάλο αριθμό φυσαλίδων που του προσδίδουν την ημιδιαφάνεια (εικ.10.13, 10.14).



Εικ. 10.13. Στιλπνή εγκάρσια τομή (Δ 10) στο μεταλλογραφικό μικροσκόπιο.



Εικ. 10.14.Λεπτομέρεια γαλάζιου γυαλιού

### 10.2.6 . Ιώδες

Το ιώδες γυαλί είναι διαφανές. Το χρώμα αποδίδεται στο  $Mn_2O_3$  [BRILL 1976] (Παράρτημα I).

#### Πειραματικά αποτελέσματα

Τα αποτελέσματα με ICP (ΠΙΝ 10.8) συμφωνούν σε γενικές γραμμές με αυτά του BRILL (βλ.Παράρτημα I) Στη συνέχεια παρατίθεται και πίνακας αποτελεσμάτων ανάλυσης με SEM/EDX (ΠΙΝ 10.7). Παρατηρήθηκε έγκλεισμα με μεγάλο ποσοστό πυριτίου εμπλουτισμένο με Mg, Al, S, K και Fe (ΠΙΝ 10.7).

ΠΙΝΑΚΑΣ 10.7 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ SEM/EDX ΙΩΔΕΣ ΓΥΑΛΙ Δ 6		
	Υγιές γυαλί	Έγκλεισμα
Na	14,03	0,52
Mg	0,51	1,13
Al	3,07	8,79
Si	64,87	72,36
S	0,28	5,24
Cl	2,67	3,66
K	0,96	4,99
Ca	11,36	0,84
Ti	0,06	1,04
Mn	1,47	0,22
Fe	0,73	1,21

Ανάλυση με XRD δεν έδωσε αποτελέσματα, είτε γιατί δεν υπάρχουν κρυσταλλικές φάσεις, είτε γιατί είναι κάτω από το όριο ανίχνευσης του οργάνου (Παράρτημα II Σχ.Π1).



Εικ. 10.15. Στιλπνή εγκάρσια τομή ιώδους γυαλιού

#### 10.2.7. Αχρωμο

Δεν υπάρχουν προηγούμενα πειραματικά δεδομένα για αυτό το γυαλί.

##### *Πειραματικά αποτελέσματα*

Το γυαλί αυτό όπως φαίνεται στην οπτική μικρογραφία είναι γαλακτερό, δεν είναι διαφανές. Διακρίνονται κατάσπαρτες καστανές κουκίδες (εικ.10.16 ). Ανάλυση με XRD (Παράρτημα II Σχ.Π6) δεν έδωσε αποτελέσματα είτε γιατί οι κρυσταλλικές φάσεις είναι κάτω από το όριο ανίχνευσης του οργάνου είτε γιατί δεν περιέχει κρυσταλλικές φάσεις..



Εικ. 10.16.Οπτική μικρογραφία άχρωμου γυαλιού

### 10.2.8. Μελέτη των γυαλιών με ICP

Στη συνέχεια ακολουθεί συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων όλων των γυαλιών με ICP .

ΠΙΝΑΚΑΣ 10.8 ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΧΗΜΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΓΥΑΛΙΩΝ ΜΕ ICP							
	ΚΟΚΚΙΝΟ	ΡΟΔΟΧΡΩΜΟ	ΚΙΤΡΙΝΟ	ΠΡΑΣΙΝΟ	ΓΑΛΑΖΙΟ	ΙΩΔΕΣ	ΑΧΡΩΜΟ
Oxides w%	ΓΥΑΛΙ Δ4 G	ΓΥΑΛΙ Δ13 G	ΓΥΑΛΙ Δ11 G	ΓΥΑΛΙ Δ9 G	ΓΥΑΛΙ Δ10 G	ΓΥΑΛΙ Δ6 G	ΓΥΑΛΙ Δ15 G
(SiO <sub>2</sub> )	≈62.59	≈66.33	≈57.67	≈65.21	≈62.59	≈63.87	≈67.53
Na <sub>2</sub> O	11.34	18.08	19.27	16.59	18.85	16.68	16.68
CaO	4.23	5.87	4.26	5.73	5.34	5.58	5.58
K <sub>2</sub> O	8.03	1.13	0.64	0.77	0.59	1.17	1,17
MgO	5.48	1.14	1.42	1.49	1.70	1.42	1,42
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.11	2.97	4.39	4.20	4.50	4.76	4.76
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.38	1.04	0.74	1.51	1.14	0.97	0,97
TiO <sub>2</sub>	0.10	0.08	0.11	0.10	0.09	0.11	0.11
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0.18	0.02	0.01	<0.01	0.50	0.59
MnO	0.39	0.74	1.09	0.71	0.71	0.99	0.99
CuO	1.93	0.04	0.61	0.60	0.13	0.04	0.04
CoO	<0.01	-	-	-	0.05	-	-
SnO <sub>2</sub>	0.31	0.68	1.26	0.38	0.12	0.09	0.09
PbO	0.94	1.42	8.33	1.70	0.12	0.07	0.07
ZnO	0.04	-	<0.01	<0.01	<0.01	-	-
BaO	0.05	0.25	0.054	0.04	0.05	0.04	0.04
SrO	0.08	0.05	0.048	0.13	0.06	0.06	0.06
NiO	-	-	0.028	-	<0.01	-	-
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4.39	-	0.08	0.32	0.11	-	-

### 10.2.9. Μελέτη των γυαλιών με Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC). Προσδιορισμός θερμικής ιστορίας των γυαλιών

Σκοπός

- Προσδιορισμός θερμικής κατεργασίας
- Προσδιορισμός φυσικών ιδιοτήτων /χαρακτηρισμός των γυαλιών με απώτερο σκοπό την αναπαραγωγή τους για παρασκευή δοκιμών
- Μελέτη επίδρασης της θερμοκρασίας στα γυαλιά
- Επιβεβαίωση ποιοτικού χαρακτηρισμού



### *Μέθοδος και υλικά*

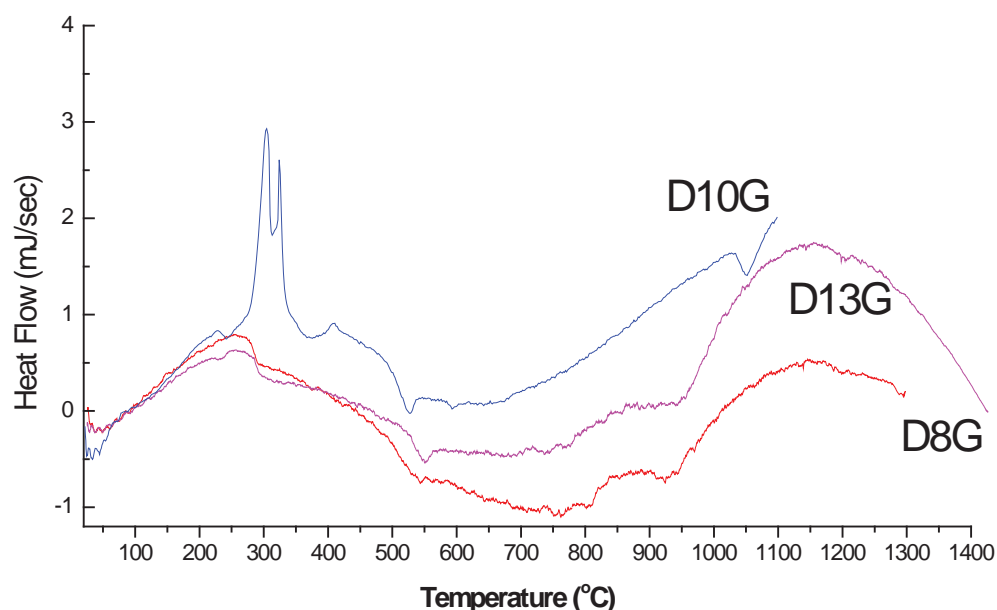
Μετρήθηκαν συμπαγή δείγματα από τρία γυαλιά γαλάζιο, κόκκινο και ροδόχρωμο (Δ10G, Δ8G, Δ13) με Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC). Χρησιμοποιήθηκε η συσκευή PL-STA 1500 H της Rheometric Scientific. Η ποσότητα που αναλώθηκε ήταν 11-18 mg για κάθε δείγμα. Η θέρμανση των δειγμάτων έγινε στους 1100°, 1300 και 1400° C με ρυθμό 10° C/min σε ατμόσφαιρα αζώτου.

### *Αποτελέσματα*

Το κόκκινο και το ροδόχρωμο γυαλί παρουσιάζουν μεγάλη ομοιότητα ως προς την συμπεριφορά τους κατά τη θέρμανση, στους 250° C παρουσιάζουν μια πλατιά εξώθερμη κορυφή, στη συνέχεια στους 545° C μια ενδόθερμη κορυφή <annealing dip> που αντιστοιχεί στη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης [ MACKENZIE, 1972](Σχ. 10.3). Η κορυφή αυτή είναι πιο έντονη στο ροζ γυαλί από ότι στο κόκκινο. Καθώς η θέρμανση συνεχίζεται παρουσιάζονται μικρές ενδόθερμες κορυφές γύρω στους 915-924° C που αντιστοιχεί στη θερμοκρασία κατά την οποία το γυαλί αρχίζει να τήκεται. Συνεχιζόμενη η θέρμανση προκαλεί στα γυαλιά χαρακτηριστική εξώθερμη καμπύλη το ανώτατο άκρο της οποίας βρίσκεται στους 1130 έως 1145° C. Μετά το πέρας της θέρμανσής τους στους 1300 και 1400° C και την ψύξη τους σε θερμοκρασία περιβάλλοντος με ρυθμό 1°/ min, το κόκκινο και το ροδόχρωμο γυαλί είχαν απολέσει το χρώμα και την αδιαφάνεια τους. Το μεν κόκκινο γυαλί παρουσίαζε διαφάνεια και υπογαλάζιο χρώμα, το δε ροζ ήταν διαφανές με ελαφριά ροζ απόχρωση. Στο κόκκινο γυαλί καταστράφηκε το χρώμα διότι ψύχθηκε χωρίς την αναγωγική διαδικασία παραγωγής του Cu<sup>0</sup> και το ροδόχρωμο διότι διαλυτοποιήθηκε στο τήγμα του γυαλιού ο κασσιτερίτης.

Το γαλάζιο γυαλί παρουσίασε ένα διαφορετικό δακτυλικό αποτόπωμα (Σχ 10.3) από τα δύο προηγούμενα γυαλιά. Η πρώτη εξώθερμη κορυφή εμφανίζεται σε λίγο χαμηλότερη θερμοκρασία, η ενδόθερμη της υαλώδους μετάπτωσης επίσης κατά 15° C. Στο γαλάζιο γυαλί δεν εμφανίζεται το σκαλοπάτι στους 915 αλλά στους 660 περίπου ξεκινάει μια ενδόθερμη πορεία η οποία δεν έχει ολοκληρωθεί μέχρι τους 1100° C. Υπάρχει μια μικρή εξώθερμη κορυφή στους 410° C, η οποία δεν εμφανίστηκε καθόλου στα άλλα γυαλιά που μελετήθηκαν. Εκείνο που χαρακτηρίζει διαφορετικό το γαλάζιο γυαλί είναι η παρουσία δυο έντονων εξώθερμων κορυφών στους 304 και 325° C καθώς και μιας ενδόθερμης στους 1051° C. Οι κορυφές αυτές δεν επανεμφανίστηκαν κατά την επαναθέρμανση του ίδιου δείγματος μέχρι τους 1200° C.

Μετά την ολοκλήρωση του πειράματος και την ελεύθερη ψύξη του, το στερεοποιημένο τήγμα είχε το ίδιο χρώμα, ήταν όμως πιο διαφανές και ομογενοποιημένο καθότι είχαν απομακρυνθεί οι φυσαλίδες, το γυαλί δηλαδή είχε υποστεί διαύγαση.



Σχ. 10.3. Διαγράμματα θερμοροής DSC σε γαλάζιο, ροδόχρωμο και κόκκινο γυαλί

#### Συμπεράσματα

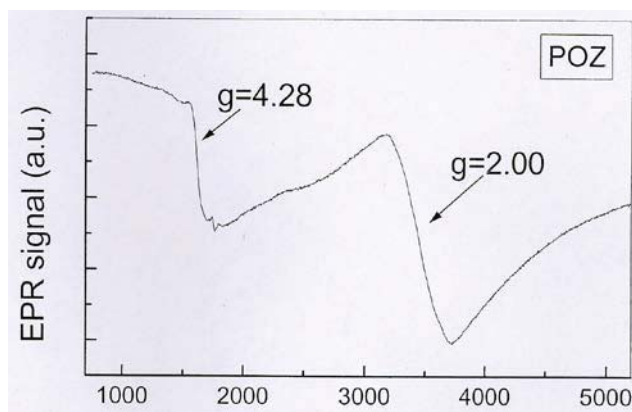
Τα τρία γυαλιά που μελετήθηκαν είναι γυαλιά με χαμηλές θερμοκρασιακές περιοχές τήξης. τα γυαλιά αυτά δεν έχουν ξεπεράσει τους 1100 περίπου °C κατά την παραγωγή τους και σίγουρα δεν απαιτείτο πύρωση σε θερμοκρασία πάνω από 900° C για επεξεργασία τους με τεχνική φούρνου (fusing).

#### 10.2.10. Μετρήσεις EPR

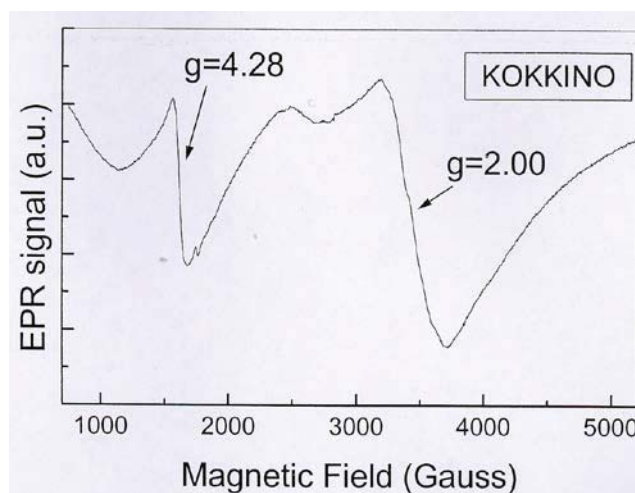
Επιχειρήθηκε η μελέτη των ιόντων  $Fe^{+3}$ ,  $Mn^{+2}$  ( $3d^5$ ,  $S=5/2$ )  $Cu^{+2}$  ( $3d^9$ ,  $S=1/2$ ) τα οποία ήταν γνωστό ότι υπάρχουν. Μελετήθηκαν δύο δείγματα γυαλιών, το ροδόχρωμο Δ13 και το κόκκινο Δ4.

#### Αποτελέσματα

Στο σχήμα 10.4 φαίνεται το φάσμα EPR για το ροδόχρωμο γυαλί. Παρατηρούνται δύο κορυφές στα  $g=4.28$  και  $g=2.00$ , αντίστοιχα. Ανάλογα φάσματα έχουν παρατηρηθεί σε πληθώρα γυαλιών με περιεκτικότητα σε  $Fe^{+3}$  μεγαλύτερη του 1% κατά βάρος. Η πρώτη κορυφή ( $g=4.28$ ) αποδίδεται στην τετραεδρική δομή του  $Fe^{+3}$ , ενώ η δεύτερη ( $g=2.00$ ) σε οκταεδρική. Οι ίδιες δομές του  $Fe^{+3}$  παρατηρήθηκαν και στο δείγμα κόκκινου, όπως φαίνεται στο σχήμα 10.5. Επιπλέον, στην κορυφή ( $g=2.00$ ) εμφανίζεται μία ασθενής υπέρλεπτη δομή τεσσάρων κορυφών με απόσταση περίπου 100 Gauss, η οποία αποδίδεται στο  $Cu^{+2}$  ( $I=3/2$ ).



Σχ. 10.4. Φάσμα EPR ροδόχρωμου γυαλιού Δ13.



Σχ. 10.5. Φάσμα EPR κόκκινου γυαλιού Δ4.

### 10.3. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΟΣ

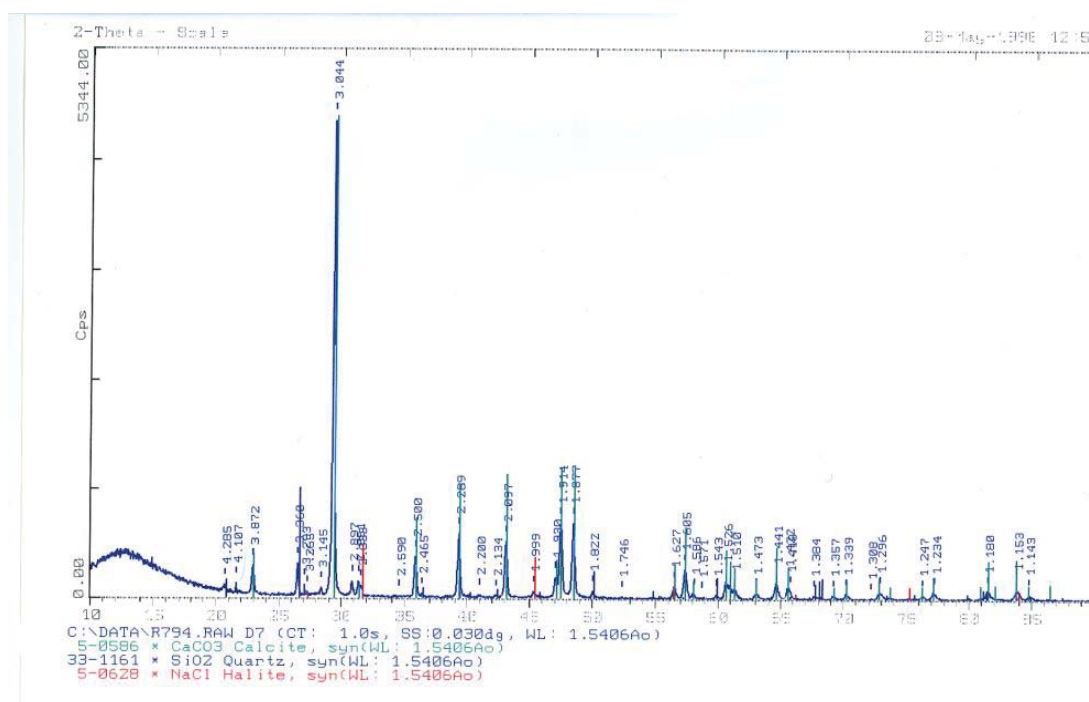
#### 10.3.1. Συνδετικό υπόστρωμα (Κονία)

Σύμφωνα με τους BRILL 1976, BRILL & WHITEHOUSE 1988 και KOOB et al. 1996, το συνδετικό υπόστρωμα αποτελείται από μίγμα ανόργανου πληρωτικού και οργανικού συνδετικού μέσου. Το ανόργανο μέρος προσδιορίστηκε με AAS σε 95.3%  $\text{CaCO}_3$  και 2.21%  $\text{MgCO}_3$  και ταυτίστηκε ως μαρμαρόσκονη, ενώ το οργανικό μέρος αναλύθηκε με φασματομετρία μάζας-αέρια χρωματογραφία πυρόλυσης (GCMS) και βρέθηκε ότι περιείχε 20% κολωφόνιο (rosin).



Εικ. 10.17. Μικροστερεοσκοπική εικόνα  
 κονιάς σε κονιοποιημένη κατάσταση (Δ 7)

Στην παρούσα μελέτη το Δ7 κονιοποιημένο δείγμα) παρατηρήθηκε στο μικροστερεοσκόπιο (εικ. 10.17) και αναλύθηκε με XRD (Σχ. 10.5 και παράρτημα Π.11).



Σχ. 10.5. Ακτινοδιάγραμμα XRD κονιάς Δ7

### Αποτελέσματα

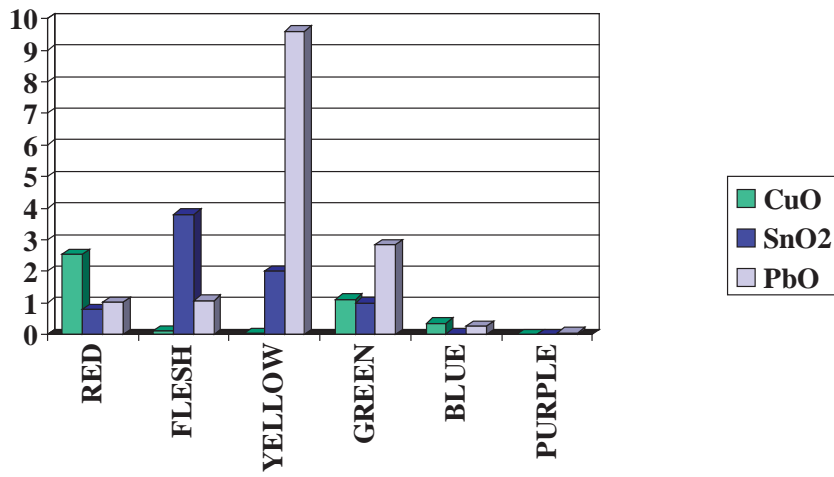
Το δείγμα αποτελείται κυρίως από ανθρακικό ασβέστιο, το ορυκτό ασβεσίτης ( $\text{CaCO}_3$ ). Περιείχε επίσης σε μικρές ποσότητες χαλαζία ( $\text{SiO}_2$ ) ενώ ανιχνεύτηκε και το χλωριούχο νάτριο ( $\text{NaCl}$ ) που προέρχεται από τη θάλασσα.

#### 10.4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Μελετήθηκαν επτά διαφορετικού χρώματος γυαλιά και η κονία με την οποία ήταν συνδεδεμένα στο υπόστρωμα. Τα αποτελέσματα συμφωνούν σε γενικές γραμμές με αυτά του BRILL (Παράρτημα Ι). Προέκυψαν όμως και κάποια νέα πολύ εντυπωσιακά αποτελέσματα. Σύμφωνα με αυτά το ροδόχρωμο γυαλί αποτελεί ένα πολυτελές επίτευγμα της αρχαίας τεχνολογίας που περιέχει νανοσωματίδια ήλεκτρου (κράματος Ag με Au). Το γυαλί αυτό μπορεί να παρομοιαστεί με τα σύγχρονα υαλοκεραμικά γυαλιά. Το κόκκινο επίσης γυαλί αποδείχθηκε ότι είναι ένα γυαλί μικτού αλκαλίου χρωματισμένο με νανοσωματίδια μεταλλικού χαλκού και όχι κυπρίτη όπως είχε ανιχνεύσει ο BRILL 1976.

Στον πίνακα που ακολουθεί 10.9 συνοψίζονται οι ενώσεις που προσδίδουν χρώμα και αδιαφάνεια στα γυαλιά ενώ στο Σχ. 10.6 παρουσιάζεται γραφικά η περιεκτικότητα κάθε γυαλιού σε βαρέα μέταλλα.

ΠΙΝΑΚΑΣ 10.9. Ενώσεις που χαρακτηρίζουν τα γυαλιά των Κεγχρεών			
Είδος γυαλιού	Μέσον χρώσης	Μέσον αδιαφανοποίησης	Εγκλεισµατα
Κόκκινο	$\text{Cu}_2\text{O}$ ή $\text{Cu}^0$		$\text{CaSiO}_3$ , $\text{Cu}_2\text{S}$ , $\text{Cu}$
Ροδόχρωμο	$\text{Mn}_2\text{O}_3$ , $\text{FeO}$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{AuAg}$	$\text{SnO}_2$	$\text{SnO}_2$
Κίτρινο	$\text{PbSnO}_3$	$\text{PbSnO}_3$ , $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$	$\text{Pb}$
Πράσινο	$\text{CuO}$ , $\text{PbSnO}_3$	$\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$	-
Κοανό	$\text{CoO}$ , $\text{CuO}$	-	-
Ιώδες	$\text{Mn}_2\text{O}_3$	-	-
Λευκό	-	$\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$	-



Σχ.10.6. Γραφική απόδοση συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων στα γυαλιά των Κεγχρεών

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11<sup>ο</sup>

### ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΦΘΟΡΑΣ ΚΑΙ ΤΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

#### 11.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Αφού μελετήθηκαν πρώτα τα παλαιότερα υλικά συντήρησης και τα γυαλιά, μελετώνται τώρα η φθορά και τα προϊόντα της διάβρωσης των γυαλιών. Πρώτα περιγράφεται το είδος και η μορφολογία της φθοράς τους. Στη συνέχεια τα δείγματα της αλλοίωσης υποβάλλονται σε μια σειρά φυσικοχημικών αναλύσεων που περιλαμβάνει FTIR, ICP, XRD, SEM/EDX, Raman και DSC/TGA. Τα θερμοδιαγράμματα εστιασμένα μέχρι τη θερμοκρασία των 200°C παρουσιάζονται σε αυτό το κεφάλαιο, ενώ τα πλήρη θερμοδιαγράμματα πύρωσης μέχρι τους 1000°C παρουσιάζονται στο παράρτημα ΙΙΙ. Τα διαγράμματα XRD παρουσιάζονται στο παράρτημα ΙΙ.

#### 11.2. ΜΑΚΡΟΣΚΟΠΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΦΘΟΡΑΣ

Πραγματοποιήθηκε οπτική μακροσκοπική εξέταση του υλικού στο σύνολό του, επί τόπου στο μουσείο Ισθμίας. Αντιπροσωπευτικά τμήματα από τα υαλοθετήματα εξετάστηκαν πιο διεξοδικά. Χρησιμοποιήθηκε προσπίπτων και πλάγιος τεχνητός φωτισμός. Κατά περίπτωση χρησιμοποιήθηκε κοινή βελόνα, η οποία βυθίστηκε στην αλλοίωση προκειμένου να προσδιοριστεί η ύπαρξη ή όχι υγιούς πυρήνα.<sup>19</sup>

#### *Αποτελέσματα*

##### 11.1.1. Περιγραφή της αλλοίωσης και των φθορών των πινάκων

Σε μεγαλύτερη κλίμακα, σε επίπεδο πινάκων, η αλλοίωση και η φθορά εκδηλώνεται κατά περίπτωση με τα ακόλουθα φαινόμενα:

---

<sup>19</sup>Η μέθοδος της βελόνας, που είναι διεισδυτική (Invasive), χρησιμοποιήθηκε στο παρελθόν και από την ομάδα των Αμερικανών στα υαλοθετήματα, ενώ έχει χρησιμοποιηθεί και από την ομάδα χημικών στην Ακρόπολη των Αθηνών για τον προσδιορισμό του πάχους του γύψου στα γυψοποιημένα μάρμαρα [ΕΣΜΑ 1994].

1. καστανή απόχρωση της επιφάνειας
2. απώλεια υαλώδους υφής και αρχικού χρώματος γυαλιών, μετατροπή σε υπόλευκο χρώμα. (εικ 11.1)
3. επικάθηση ρύπων στην επιφάνεια (στερεά σωματίδια σκόνης, ζωϊκά απόβλητα).
4. στρέβλωση του πίνακα και του υποστρώματος (κόντρωση, κυματισμός)
5. Μετατόπιση κρουστών/ Σχεδιαστική παραμόρφωση
6. Επικόλληση/ Σύμφυρση πινάκων ανά δύο πρόσωπο με πρόσωπο



Εικ. 11.1. Λεπτομέρεια πίνακα Διακρίνεται η απώλεια υαλώδους υφής και αρχικού χρώματος

### 11.1.2. Περιγραφή της αλλοίωσης και των φθορών των γυαλιών

Η αλλοίωση και η φθορά των γυαλινών στοιχείων εκδηλώνεται κατά περίπτωση με τα ακόλουθα φαινόμενα (συμπτώματα):

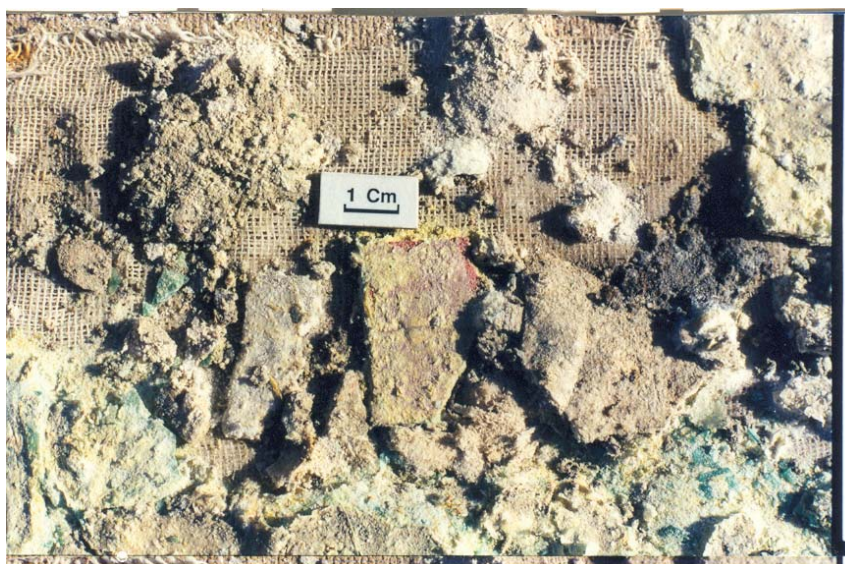
1. Απώλεια υαλώδους υφής και αρχικού χρώματος γυαλιού (εικ. 11.1)
2. Καστανή απόχρωση της επιφάνειας
3. Ιριδισμός
4. Απώλεια ορίων και περιγράμματος κρουστών
5. Φλυκταίνωση του υμενίου πολυμερούς



6. Ρήξη του υμενίου πολυμερούς
7. Αποκόλληση ή επίπλευση του υμενίου πολυμερούς πάνω στο κονιοποιημένο υπόβαθρο
8. Εξανθίσεις ευδιάλυτων αλάτων(εικ 11.2)
9. Κονιοποίηση (εικ 11.2)
10. Κατακερματισμός (θρυμματισμός) του γυαλιού και του αλλοιωμένου γυαλιού (εικ. 11.4)
11. Ινώδης διάβρωση
12. Γεωμετρική παραμόρφωση (ερπυσμός)( εικ 11.16)



Εικ. 11.2. Τμήμα πίνακα σε κονιοποιημένη κατάσταση.







Εικ. 11.3. Λεπτομέρεια εικόνας 11.2



Εικ. 11.4. Λεπτομέρεια εικ. 11.2. πράσινο γυαλί σε κατακερματισμένη κατάσταση

### 11.3. ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΚΗ ΚΑΤΑΤΑΞΗ ΤΩΝ ΓΥΑΛΙΩΝ

Η φθορά μπορεί να αποδοθεί σχηματικά ως ακολούθως (Moraitou et al 2000):

- I  **Μη αλλοιωμένα.** Άμεσα αναγνωρίσιμα. Διατηρείται η υαλώδης φύση του υλικού καθώς και το αρχικό του χρώμα. Αμελητέα ποσότητα προϊόντων αλλοίωσης. Επίστρωση υμενίου πολυμερούς με ή χωρίς πρόσφυση. Σε αυτή τη κατάσταση βρίσκονται τα ροδόχρωμα γυαλιά .
- II  **Αλλοιωμένα.** Το γυαλί έχει χάσει την υαλώδη φύση του και το αρχικό του χρώμα. Η επιφάνειά του έχει μετατραπεί σε υπόλευκο πήκτωμα. Η μετατροπή αυτή γίνεται από την επιφάνεια προς το εσωτερικό του γυαλιού. Το πήκτωμα κομαίνεται σε πάχος από πολύ λεπτό (500μm) έως και την πλήρη αντικατάσταση του γυαλιού (3 mm). Υπάρχει υμένιο πολυμερούς στην επιφάνεια.
- III  **Πλήρως αλλοιωμένα.** Σε αυτή την περίπτωση δεν διατηρείται υγιής πυρήνας γυαλιού στο εσωτερικό του πηκτώματος.
- IV  **Κονιοποιημένα αλλά μη διαταραγμένα.** Σε αυτή τη περίπτωση ο ιστός του πηκτώματος έχει διαταραχθεί εξαιτίας της μηχανικής δράσης διαλυτών αλάτων και έχει κονιοποιηθεί. Συγκρατείται όμως στη θέση του από το υμένιο του πολυμερούς.

V



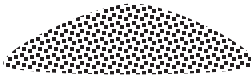
**Κονιοποιημένα με ελαστική παραμόρφωση.** Όπως και στην προηγούμενη περίπτωση ο ιστός του πήκτωματος έχει διαταραχθεί εξαιτίας της μηχανικής δράσης των διαλυτών αλάτων και έχει κονιοποιηθεί. Συγκρατείται όμως στη θέση του από το υμένιο του πολυμερούς. Εδώ το υμένιο του πολυμερούς έχει φουσκώσει και παρουσιάζει φλυκταίνωση "pillowing". Η περίπτωση αυτή αποτελεί εξελικτικό στάδιο της προηγούμενης.

VI



**Κονιοποιημένα και διαταραγμένα.** Σε αυτή τη περίπτωση το υμένιο έχει διαρραγεί και το κονιοποιημένο πήκτωμα έχει διασκορπιστεί. Η περίπτωση αυτή αποτελεί καταληκτικό στάδιο των δύο προηγούμενων.

VII



**Κατεστραμμένα.** Δεν υπάρχει υγιής πυρήνας. Το πήκτωμα έχει κονιοποιηθεί. Το υμένιο έχει διαρραγεί. Το γυαλί έχει μετατραπεί σε άμορφο σωρό σκόνης.

VIII



**Δραστικά καθαρισμένα.** Έχει απομακρυνθεί το στρώμα αλλοίωσης και έχει αποκαλυφθεί ο πυρήνας του γυαλιού, ο οποίος συνήθως παρουσιάζει ανώμαλη επιφάνεια (διάβρωση με βελονισμούς).

IX



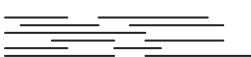
Ο πυρήνας του γυαλιού που αποκαλύπτεται μετά την απομάκρυνση της κονιοποιημένης αλλοίωσης. Ανώμαλη επιφάνεια με λεπτό στρώμα φυλλώδους υπόλευκης διάβρωσης, η οποία προσφύεται στο υπόστρωμα και προσδίδει ιριδίζουσα και θολή εικόνα.

X



**Κατακερματισμένα.** Διατηρούνται νησίδες γυαλιού μέσα σε κονιοποιημένο πήκτωμα. Πιθανά να πρόκειται για μωσαϊκό γυαλί δηλ μίγμα διαφορετικών γυαλιών

XI



**Ινώδης διάβρωση.** Το γυαλί έχει αλλοιωθεί, έχει χάσει τη συνοχή του και μοιάζει με ίνες ξύλου. Παρουσιάζεται στις γυάλινες ράβδους, οι οποίες έχουν κατασκευαστεί με εφελκυσμό.

Σχ 11.1. Σχηματική απόδοση της μορφολογίας φθοράς των γυαλιών

#### 11.4. ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΜΕ FTIR

Το γυαλί απορροφά έντονα στο υπέρυθρο. Η φασματοσκοπία υπέρυθρου έχει ευρύτατα χρησιμοποιηθεί στην έρευνα για τη διάβρωση γυαλιών σε υδατινό περιβάλλον [SANDERS et al. 1973, HENCH 1975, TURNER, et al.1993, GREINER-WRONOWA 1999] ενώ έχει αποδειχθεί πολύ χρήσιμη στην αναγνώριση μίας ύλης ως γυαλί ή ως προϊόν διάβρωσης γυαλιού. Η θέση των δύο κορυφών που οφείλονται στους δεσμούς Si-O-Si και Si-O-X (όπου X είναι ένα αλκάλιο ή μία αλκαλική γαία) διαφέρει ανάλογα με τη σύσταση του γυαλιού [TURNER et al. 1993]. Σε γυαλιά που διαθέτουν χημική ανθεκτικότητα, όπως είναι τα ρωμαϊκά γυαλιά, οι δύο κορυφές βρίσκονται πολύ κοντά, σε ορισμένες μάλιστα περιπτώσεις συγχωνεύονται σε μία. Στα γυαλιά που διαθέτουν χαμηλή χημική ανθεκτικότητα, όπως τα μεσαιωνικά γυαλιά καλίου, οι δύο κορυφές ξεχωρίζουν με την Si-O-X να εμφανίζεται στην περιοχή  $920\text{ cm}^{-1}$  [HENCH et al.1979, TURNER & WATKINSON 1993]. Έχει αποδειχθεί ότι οι κορυφές αλλάζουν με την διάβρωση. Με την πρόοδο της διάβρωσης η κορυφή Si-O-Si μετατοπίζεται σε υψηλότερες συχνότητες τείνοντας να πλησιάσουν το φάσμα της υαλώδους πυριτίας. Αντίθετα η κορυφή Si-O-X μετατοπίζεται σε χαμηλότερες συχνότητες ενώ μπορεί να εξαφανιστεί τελείως [CLARK et al. 1977].

#### Πειραματική διαδικασία

Δείγματα από έξι γυαλιά (ροδόχρωμο, κόκκινο, κίτρινο, πράσινο, γαλάζιο, ιώδες) και τα προϊόντα της αλλοίωσής τους αναλύθηκαν με φασματοσκοπία απορρόφησης υπέρυθρου στην περιοχή  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  (Σχ. 11.2-11.7).

#### Αποτελέσματα ( Σχ.11.2-11.7)

Σε όλα τα φάσματα των γυαλιών εμφανίζονται δυο χαρακτηριστικές κορυφές που οφείλονται η μία, η πιο έντονη, στην ασύμμετρη έκταση του δεσμού Si-O-Si και η άλλη, μέτριας έντασης, σε δονήσεις έκτασης και κάμψης του πλέγματος του πυριτίου [COX & FORD 1989]. Οι κορυφές αυτές εμφανίζονται στις περιοχές  $1036\text{ έως }1047\text{ cm}^{-1}$  και  $465\text{ έως }470\text{ cm}^{-1}$  αντίστοιχα. Οι ίδιες κορυφές εμφανίζονται και στα προϊόντα της αλλοίωσης με τη διαφορά ότι η κορυφή της ασύμμετρης έκτασης στενεύει και συγχρόνως μετατοπίζεται σε υψηλότερο μήκος κύματος  $1060 - 1077\text{ cm}^{-1}$  ενώ η κορυφή της έκτασης και κάμψης στενεύει, χαμηλώνει σε ένταση και μετατοπίζεται ελαφρά σε χαμηλότερα μήκη κύματος  $458 - 464\text{ cm}^{-1}$ .

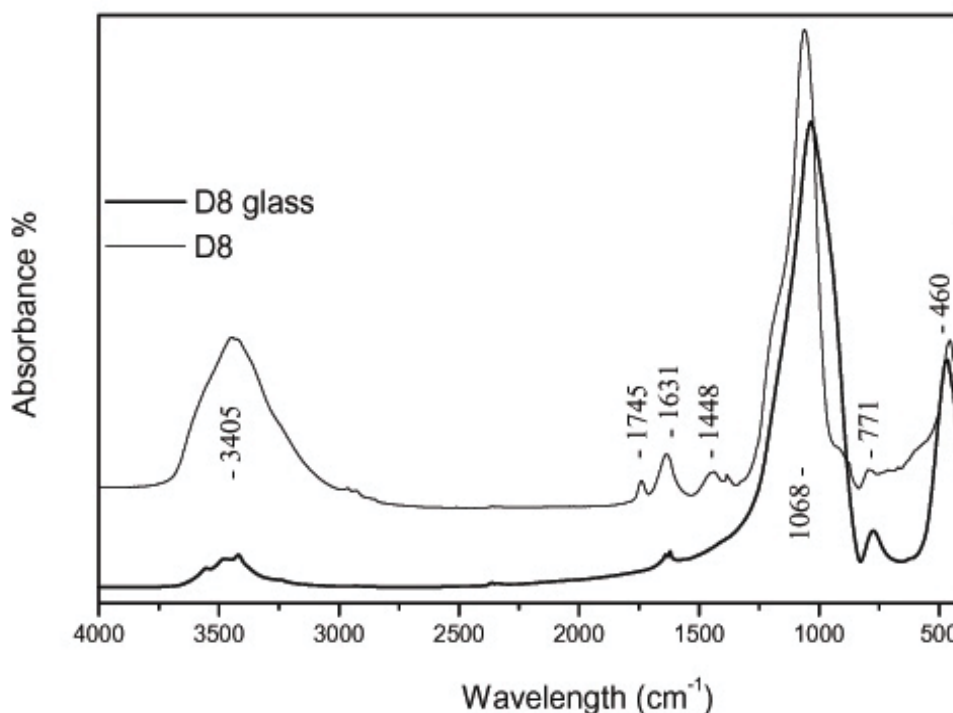
Στα φάσματα των γυαλιών εμφανίζεται μια κορυφή μικρής έντασης στη περιοχή  $770 - 779\text{ cm}^{-1}$ . Η κορυφή αυτή, η οποία αποδίδεται στη συμμετρική έκταση του δεσμού Si-O-Si χαμηλώνει σε ένταση και μετατοπίζεται σε υψηλότερα μήκη κύματος ( $787 - 794$ ) στα προϊόντα της αλλοίωσης.

Σε όλα τα φάσματα των γυαλιών εμφανίζεται μια πλατιά κορυφή (που σε ορισμένες περιπτώσεις αποτελείται από τρεις κορυφές) στη περιοχή 3400 με 3500  $\text{cm}^{-1}$  περίπου καθώς επίσης και μια διδύμη κορυφή στη περιοχή 1616 – 1638. οι κορυφές αυτές χαρακτηρίζουν το μοριακό νερό, η πρώτη αποδίδεται σε δονήσεις έκτασης H – OH και η δεύτερη σε δονήσεις κάμψης H-O-H.

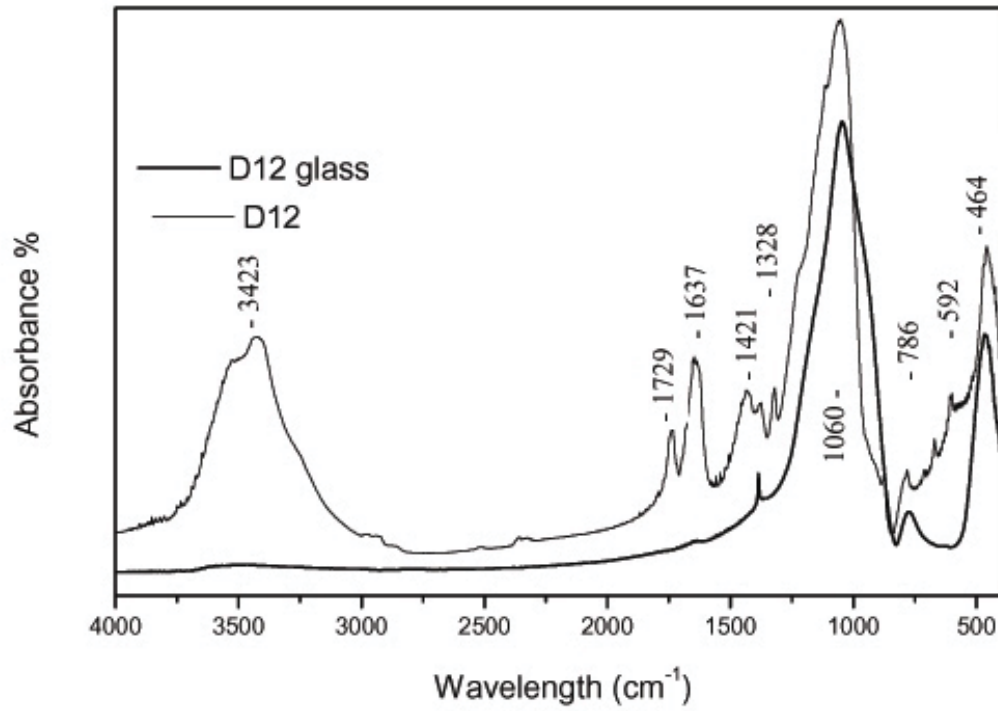
Συγκρίνοντας τα φάσματα απορρόφησης των γυαλιών (Κεφ. 10) με αυτά των προϊόντων της αλλοίωσης τους, διαπιστώνεται μετατόπιση κορυφών, αλλαγή έντασης και πλάτους καθώς και η ύπαρξη νέων κορυφών.

Οι κορυφές 1420-1440, 877 και 715 αποδίδονται στο ανθρακικό ασβέστιο [FARMER 1974], οι κορυφές 1621, 1684, 3325, 3405, 3547 στο γύψο [GREINER-WRONOWA et al. 1999] και οι κορυφές 1590, 1740, 2800-3000 σε οργανική ύλη.

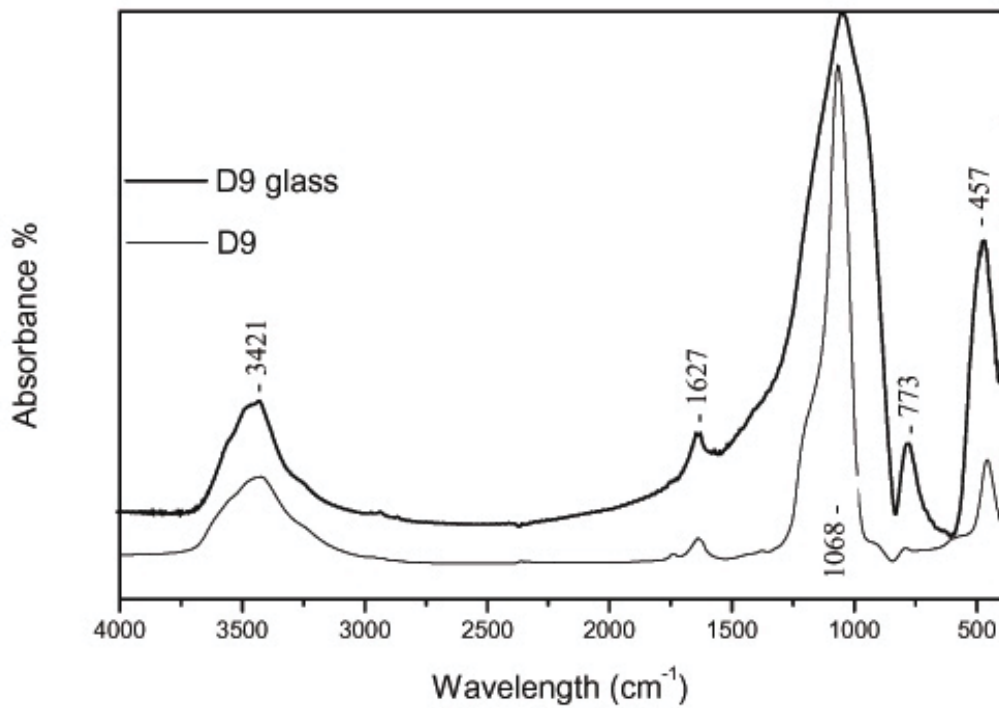
Τα ορυκτά κασιτερίτης, ατακαμίτης και κυπρίτης, παρόλο που αφορούν στην εν λόγω περιοχή του φάσματος [GIANGRANDE 1987], δεν ανιχνεύτηκαν στην παρούσα μελέτη γιατί οι κορυφές απορρόφησης συμπίπτουν με άλλες επικρατέστερες.



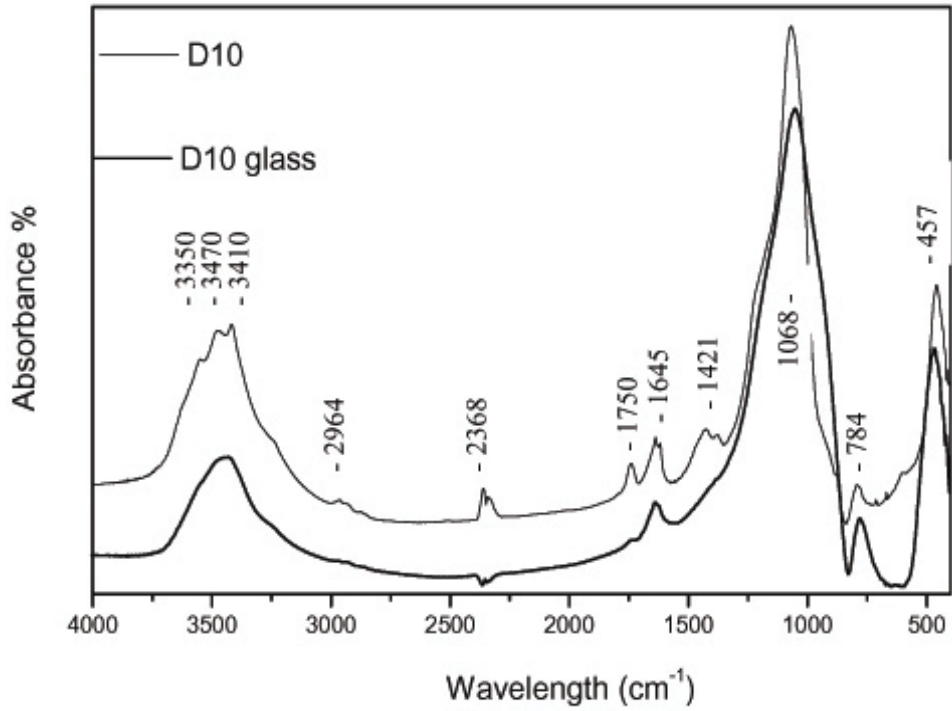
Σχ. 11.2. Φάσμα υπερέρυθρου FTIR σε κόκκινο γυαλί και την πηκτή του (Δ8)



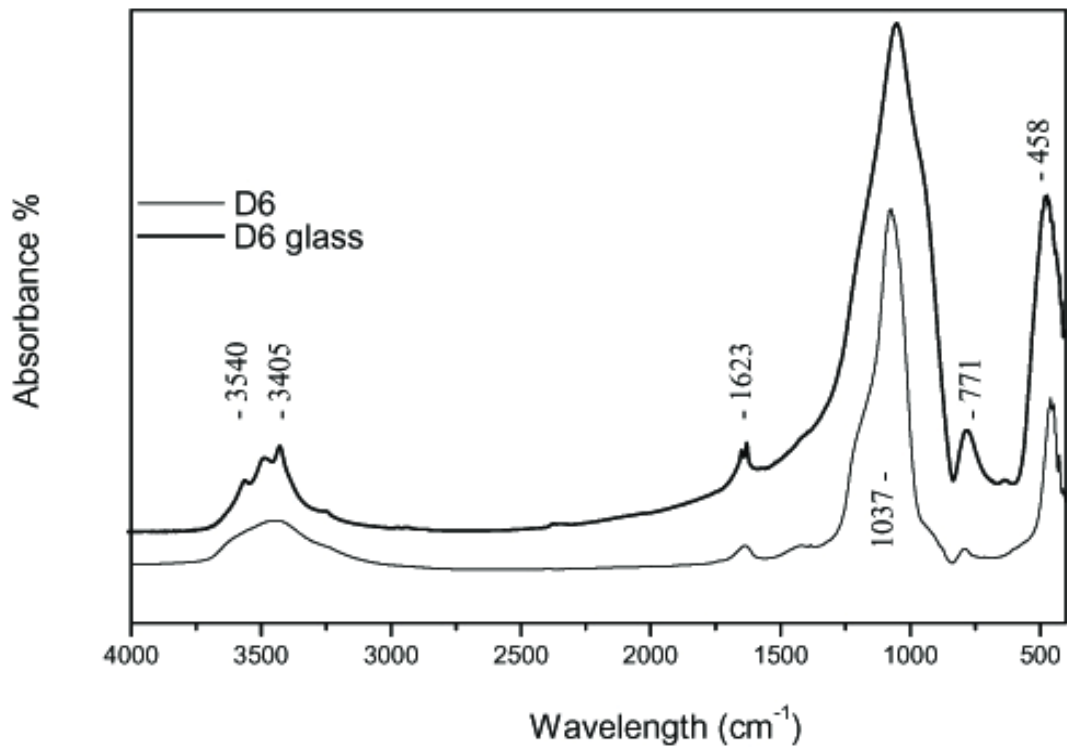
Σχ. 11.3. Φάσμα υπέρθρου FTIR σε ροδόχροο γυαλί και την ηλεκτή του ( Δ12)



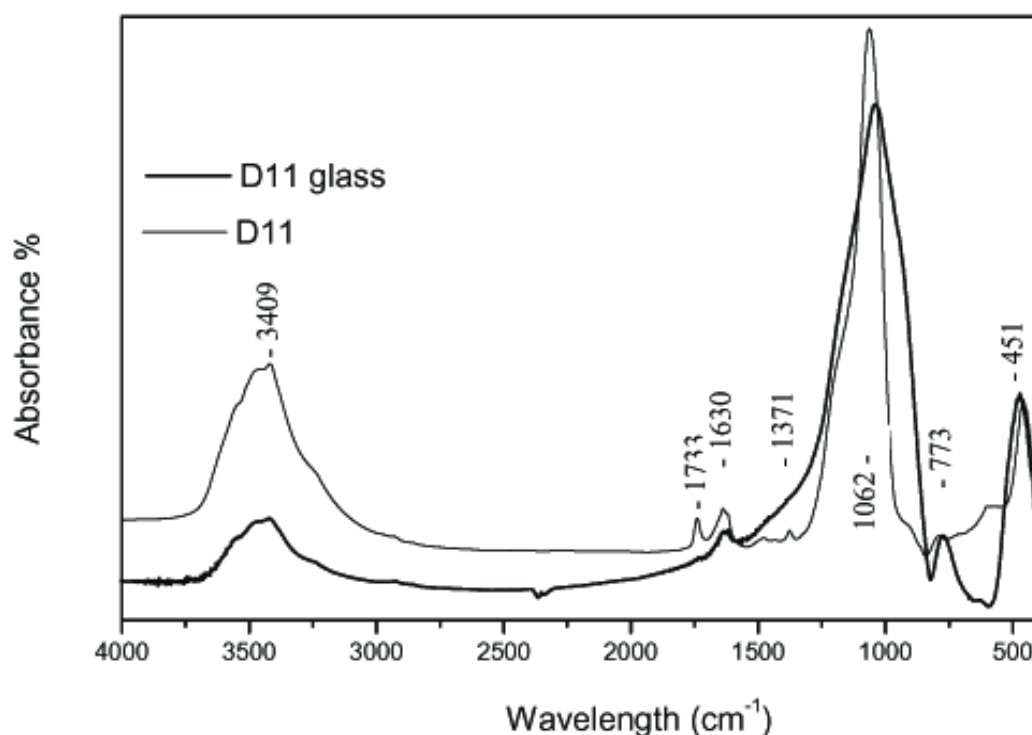
Σχ. 11.4. Φάσμα υπέρθρου FTIR σε πράσινο γυαλί και την ηλεκτή του ( Δ8)



Σχ. 11.5. Φάσμα υπερόθρου FTIR σε γαλάζιο γυαλί και την πηκτή του (Δ10)



Σχ. 11.6. Φάσμα υπερόθρου FTIR σε ιώδες γυαλί και την πηκτή του (Δ6)



Σχ. 11.7. Φάσμα υπερόθρου FTIR σε κίτρινο γυαλί και την πηκτή του ( Δ11)

### Συμπεράσματα

Η μελέτη της αλλοίωσης με FTIR έδειξε ότι το στρώμα αλλοίωσης αποτελεί ένα αυτόχθονο προϊόν διάβρωσης του γυαλίνου μητρικού γυαλιού. Από εδώ λοιπόν και στο εξής το στρώμα αυτό θα καλείται πηκτή (βλ. Κεφ.2).

### 11.5. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΦΘΟΡΑΣ ΜΕ ICP

Στη συνέχεια παρατίθεται πίνακας με τα αποτελέσματα της ανάλυσης επτά πηκτών γυαλιών με ICP (Πιν 11.1). Αν συγκρίνουμε τα αποτελέσματα του πίνακα με αυτά της ανάλυσης των μητρικών γυαλιών (ΠΙΝ 10.8) φαίνεται η έκπλυση των αλκαλίων και των αλκαλικών γαιών και η αύξηση νέων στοιχείων που αντιστοιχούν σε ετερόχθονα προϊόντα καθώς και νέα προϊόντα που δημιουργήθηκαν από τα αυτόχθονα στοιχεία των γυαλιών που αντιδρούν με τα ετερόχθονα προϊόντα. Η διαπίστωση αυτή γίνεται πιο κατανοητή στη συνέχεια.



ΠΙΝΑΚΑΣ 11.1 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΧΗΜΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΑΛΛΟΙΩΣΗΜΕ ΙCΡ							
	ΚΟΚΚΙΝΟ	ΡΟΔΟΧΡΩΜΟ	ΚΙΤΡΙΝΟ	ΠΡΑΣΙΝΟ	ΓΑΛΑΖΙΟ	ΙΩΔΕΣ	ΑΧΡΩΜΟ
Metal w%	ΠΗΚΤΗ Δ4	ΠΗΚΤΗ Δ12	ΠΗΚΤΗ Δ11	ΠΗΚΤΗ Δ9	ΠΗΚΤΗ Δ10	ΠΗΚΤΗ Δ6	ΠΗΚΤΗ Δ15
Si	Κ.Σ.	Κ.Σ.	Κ.Σ.	Κ.Σ.	Κ.Σ.	Κ.Σ.	Κ.Σ.
Na	5.38	3.20	5.39	5.18	4.48	6.90	2.77
Ca	0.76	5.97	0.48	1.41	3.53	4.59	0.90
K	1.16	0.89	1.31	1.12	0.55	0.70	0.93
Mg	1.08	0.81	1.36	1.06	0.96	0.89	0.45
Al	4.59	3.80	3.88	4.87	3.06	3.64	3.38
Fe	1.10	0.40	0.35	0.60	0.46	0.50	0.17
Ti	0.09	-	<0.01	-	-	0.04	-
Sb	-	-	-	-	-	-	-
Mn	<0.01	0.02	0.02	0.05	0.19	0.48	0.06
Cu	2.16	0.04	0.5	0.38	0.06	0.01	0.09
Co	-	-	-	<0.01	0.03	<0.01	-
Sn	-	0.27	0.86	-	0.06	0.06	0.02
Pb	1.57	0.38	10.18	0.18	0.21	0.08	0.21
Zn	<0.01	-	-	-	-	-	-
Ba	0.02	0.05	<0.01	0.01	0.03	0.05	0.02
Sr	<0.01	0.01	<0.01	0.01	0.02	0.03	<0.01
Ni	-	-	-	-	-	-	-
P	0.06	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	0.17	0.30

## 11.6. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ (XRD)

### 11.6.1. Διαλυτά άλατα

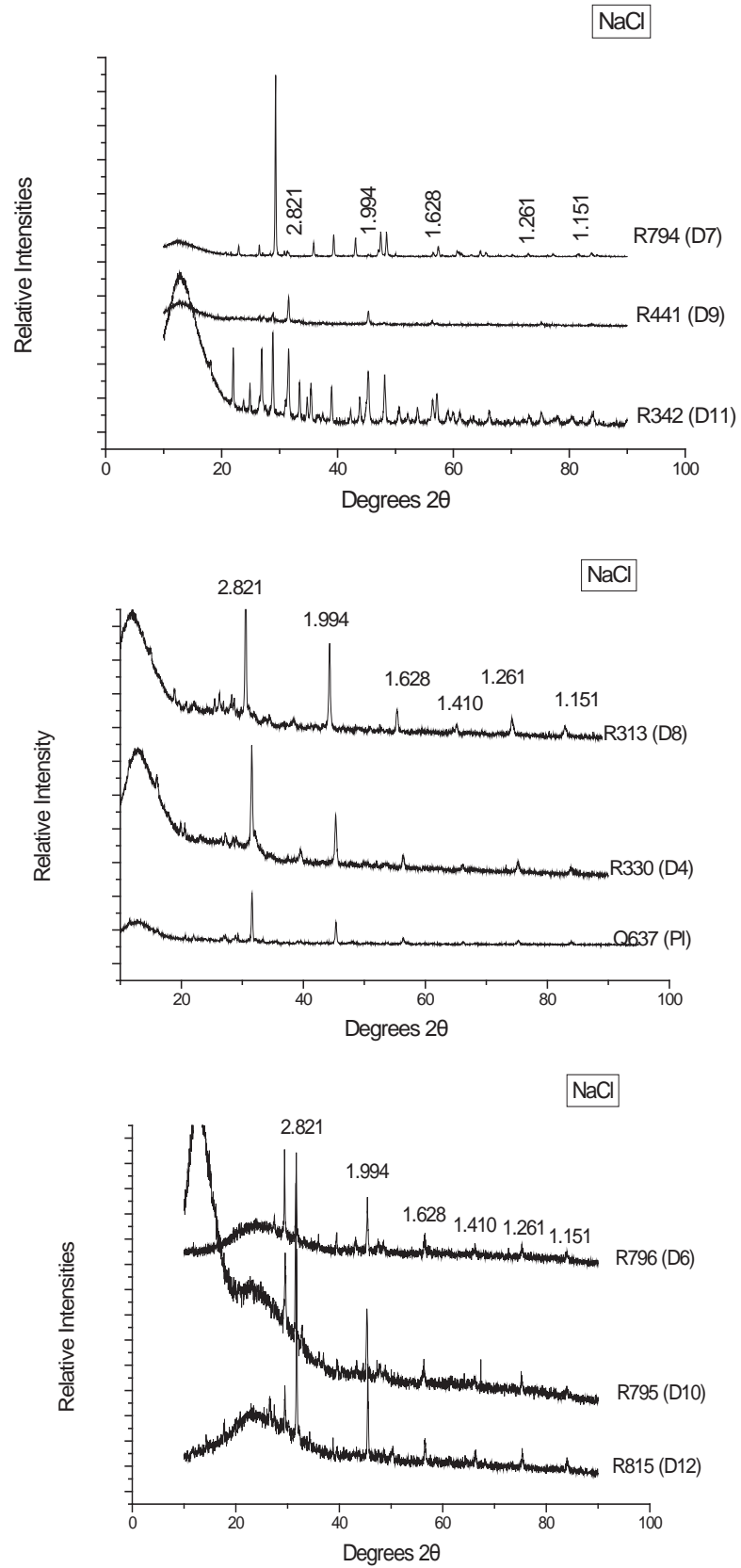
Με δεδομένα α) το φαινόμενο της κονιοποίησης, β) της ενάλιας προέλευσης των πινάκων και γ) των έντονων διακυμάνσεων της σχετικής υγρασίας στο μουσειακό περιβάλλον, τέθηκε αυτόματα η προκαταρκτική διάγνωση της δράσης των διαλυτών αλάτων.

Σκοπός της ανάλυσης με περίθλαση ακτίνων Χ ήταν ο ποιοτικός προσδιορισμός υδατοδιαλυτών κρυσταλλικών φάσεων (διαλυτών αλάτων) μέσα στην πηκτή του ποριτίου.

*Πειραματική διαδικασία:* Περίθλασιμετρία ακτίνων Χ για ανίχνευση χλωριούχου νατρίου και υγρή χημική ανάλυση με νιτρικό άργυρο για ανίχνευση χλωροϊόντων.

*Δειγματοληψία:* Ελήφθησαν ένδεκα δείγματα ασταθών και κονιοποιημένων γυαλιών από την έκθεση και την αποθήκη. (βλ κεφ 6 ΠΙΝ 6.1). Τα δείγματα ήταν :Δ3, 4, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 26, 27.

*Αποτελέσματα:* Σε όλα τα παραπάνω δείγματα ανιχνεύτηκε χλωριούχο νάτριο (NaCl), το ορυκτό αλίτης (Σχ. 11.8) . Στο δείγμα 27 έγινε δοκιμή με νιτρικό άργυρο (AgNO<sub>3</sub>), η οποία βγήκε θετική ως προς την παρουσία χλωροϊόντων. Σε κανένα από τα παραπάνω δείγματα δεν ανιχνεύτηκε νιτρικό νάτριο (NaNO<sub>3</sub>), το οποίο είχε αναφερθεί σε προηγούμενη μελέτη [ΚΟΟΒ et al. 1996].



Σχ. 11.8. Ακτινοδιαγράμματα XRD κονιοποιημένων προϊόντων. Σημειώνονται οι κορυφές του αλίτη.

*Συμπεράσματα*

Είναι γνωστή από τη βιβλιογραφία η επίπτωση στα πορώδη υλικά των κύκλων κρυστάλλωσης των διαλυτών αλάτων [ΘΕΟΥΛΑΚΗΣ 1993]. Από τη μέχρι τώρα μελέτη προκύπτει ότι η κονιοποίηση των υαλοθετημάτων οφείλεται στη μηχανική δράση του χλωριούχου νατρίου μέσα στο πορώδες στρώμα αλλοίωσης (πηκτική) των γυαλιών, ως συνέπεια της διακύμανσης της ΣΥ του περιβάλλοντος στους μη κλιματιζόμενους χώρους του μουσείου.

Η φθορά στους πίνακες της αποθήκης ήταν εντονότερη λόγω της συχνής διέλευσης της Σ.Υ. πάνω και κάτω από τις κρίσιμες συνθήκες κρυστάλλωσης του αλίτη (75%).

**11.6.2. Προσδιορισμός των ορυκτών**

Ακολουθεί πίνακας με όλα τα ορυκτά που ανιχνεύτηκαν ανά γυαλί στα προϊόντα διάβρωσης. Τα φάσματα XRD βρίσκονται στο παράρτημα II.

ΠΙΝΑΚΑΣ 11.2. ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΥΚΤΩΝ ΜΕΣΑ ΣΤΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΑΛΛΟΙΩΣΗΣ				
	ΟΡΥΚΤΟ	ΧΗΜΙΚΟΣ ΤΥΠΟΣ	ICDD	ΧΡΩΜΑ
Δ4	Αλίτης Γύψος Ατακαμίτης	NaCl CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O Cu <sub>2</sub> Cl(OH) <sub>3</sub>	5-628 33-311 25-269	Άχρωμο Άχρωμο, Λευκό Πράσινο
Δ8	Αλίτης Ατακαμίτης Ψευδοβολεΐτης	NaCl Cu <sub>2</sub> Cl(OH) <sub>3</sub> Pb <sub>5</sub> Cu <sub>4</sub> Cl <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub> ·2H <sub>2</sub> O	22-470	Κυανό
Δ20	Αλίτης Ατακαμίτης Ψευδοβολεΐτης	NaCl Cu <sub>2</sub> Cl(OH) <sub>3</sub> Pb <sub>5</sub> Cu <sub>4</sub> Cl <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub> ·2H <sub>2</sub> O		
Δ5 bulk	Αλίτης Γύψος Αντλερίτης	NaCl CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O Cu <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> )(OH) <sub>4</sub>	7-407	Πράσινο
Δ5y	Γύψος Αντλερίτης	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O Cu <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> )(OH) <sub>4</sub>		
Δ5w	Γύψος	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O		
Δ13	Αλίτης Κασσιτερίτης Ασβεσίτης	NaCl SnO <sub>2</sub> CaCO <sub>3</sub>	5-586	
Δ11	Αλίτης Οξείδιο καστέρου και μολύβδου Λαυριωνίτης	NaCl PbSnO <sub>3</sub> Pb(OH)Cl	6-268	
Δ9	Αλίτης Οξείδιο καστέρου και μολύβδου Χαλαζίας	NaCl PbSnO <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub>	33-1161	
Δ9β	Αλίτης Οξείδιο καστέρου και μολύβδου	NaCl PbSnO <sub>3</sub>		

	Ασβεστίτης Χαλαζίας Σιδηροπυρίτης	CaCO <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub> FeS <sub>2</sub>	42-1340
Δ10	Αλίτης Ασβεστίτης Χαλαζίας	NaCl CaCO <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub>	
Δ6	Αλίτης Ασβεστίτης	NaCl CaCO <sub>3</sub>	
Δ15	Χαλαζίας	SiO <sub>2</sub>	
Δ26	Αλίτης Γύψος	NaCl CaSO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	

Στα ευρήματα της μελέτης των προϊόντων της αλλοίωσης με XRD βρέθηκαν και ζεόλιθοι ήταν όμως αδύνατον να προσδιοριστούν επακριβώς.

## 11.7. ΧΗΜΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΑΛΛΟΙΩΣΗΣ (ΠΟΙΟΤΙΚΟΣ ΚΑΙ ΗΜΙΠΟΣΟΤΙΚΟΣ) ΑΝΑ ΧΡΩΜΑ ΓΥΑΛΙΟΥ

### 11.7.1. Κόκκινα

Η IBRAHIM 1976 θεωρεί τα κόκκινα γυαλιά από τα πλέον καλοδιατηρημένα. Παρά το γεγονός ότι παρουσίαζαν σημαντική αλλοίωση, υπήρχε πάντα υγιής πυρήνας. Η ίδια αναφέρει ότι τα προϊόντα της αλλοίωσης παρουσίαζαν τα εξής ενδιαφέροντα στοιχεία (σ.25):

- Τα τριγωνικά κομμάτια παρουσίαζαν προϊόντα με χρώμα μαύρο, πράσινο και κίτρινο της ώχρας. Τα ανώτερα στρώματα είχαν το χρώμα της ώχρας, ενώ μερικά είχαν γαλάζιο χρώμα.
- Μερικά κόκκινα γυαλιά με τα οποία αποδόθηκαν τα πέταλα των ανθέων αλλοιώθηκαν σε γαλάζια προϊόντα. Ενίοτε, ειδικά μετά τον πρώτο καθαρισμό αναφέρει ότι εμφανίστηκαν πράσινα αντί για μαύρα προϊόντα.

Ο BRILL περιγράφει την αλλοίωση στα δείγματα που πήρε ως γκριζοπράσινη, λευκή, μαύρη και υπόλευκη.

Πράσινα, λευκά με κίτρινη απόχρωση και υπόλευκα προϊόντα αλλοίωσης έχουν αναφερθεί σε σχέση με κόκκινα γυαλιά και από άλλους μελετητές [BRILL in OPPENHEIM 1970, BRUN & PERNOT 1992] κανείς όμως δεν τα είχε μέχρι σήμερα χαρακτηρίσει.

#### *Πειραματικό μέρος*

Εξετάστηκαν τα στρώματα διάβρωσης των πέντε κόκκινων γυαλιών, τα οποία παρουσίαζαν διαφορετικά χαρακτηριστικά στο χρώμα και τη μορφή της

διάβρωσης(ΠΙΝ 11.3). Τα δείγματα των στρωμάτων διάβρωσης μελετήθηκαν συγκριτικά με αυτά των μητρικών γυαλιών.

ΠΙΝΑΚΑΣ 11.3. ΑΠΟΣΠΑΣΜΑ ΠΙΝΑΚΑ 6.1.	
<b>Δ4</b>	Κόκκινο γυαλί με κονιοποιημένη αλλοίωση υποπράσινου χρώματος
<b>Δ5y</b>	Κόκκινο γυαλί με δύο διαδοχικά στρώματα αλλοίωσης, εσωτερικό κίτρινο
<b>Δ5w</b>	και εξωτερικό λευκό
<b>Δ8</b>	Κόκκινο γυαλί τριγωνικού σχήματος με κονιοποιημένη αλλοίωση.
<b>Δ16</b>	Κόκκινο γυαλί με φυλλώδη ιριδίζουσα αλλοίωση και λευκό κοκκώδες εξωτερικό στρώμα
<b>Δ20</b>	Κόκκινο γυαλί με υποπράσινη αλλοίωση

#### Αποτελέσματα

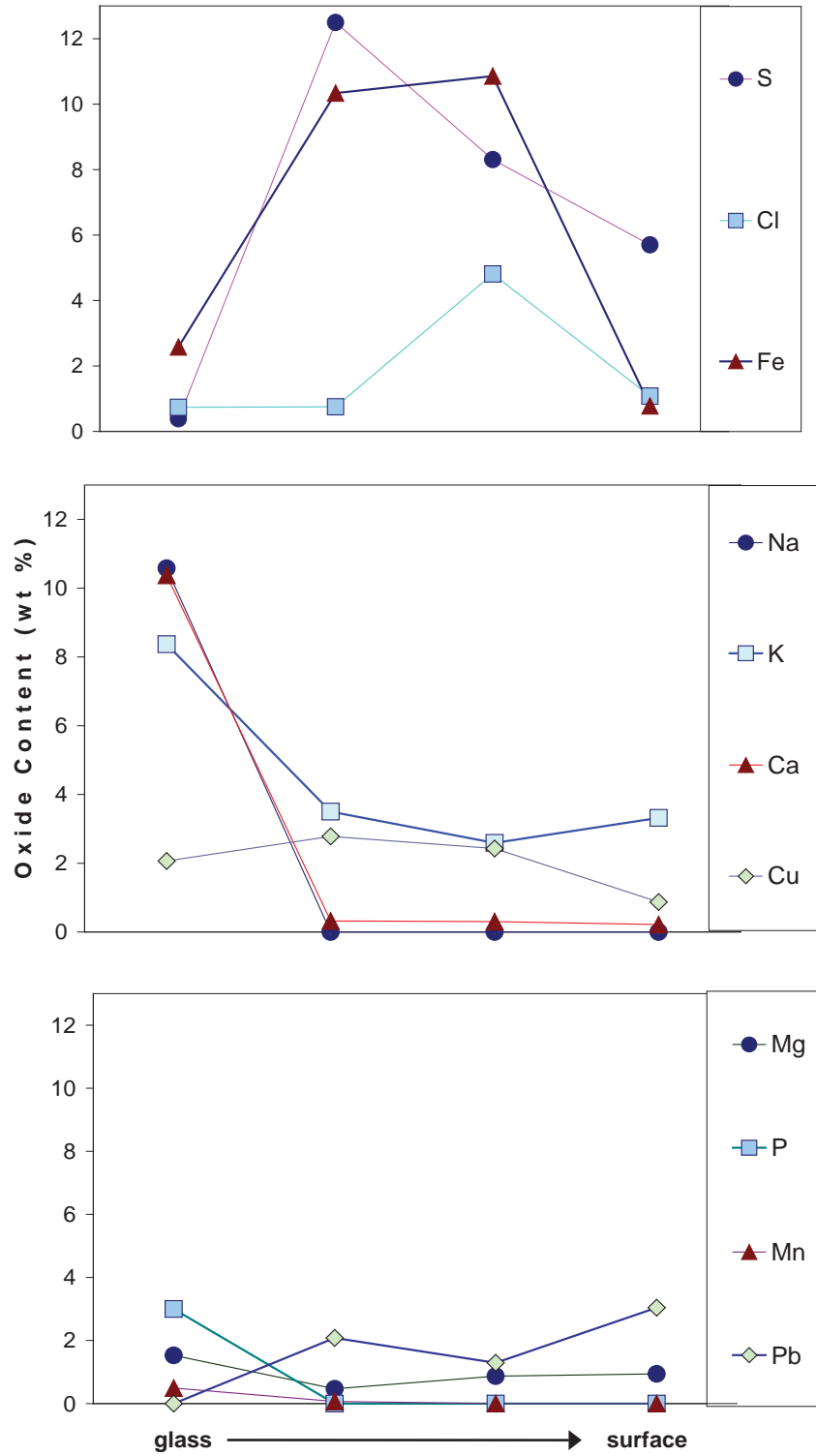
Ένα μόνο δείγμα το Δ4 αναλύθηκε με ICP. Τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης σε σύγκριση με το μητρικό γυαλί παρουσιάζονται στον πίνακα 11.1.

Η έντονη παρουσία Na στα προϊόντα της αλλοίωσης οφείλεται στο NaCl.

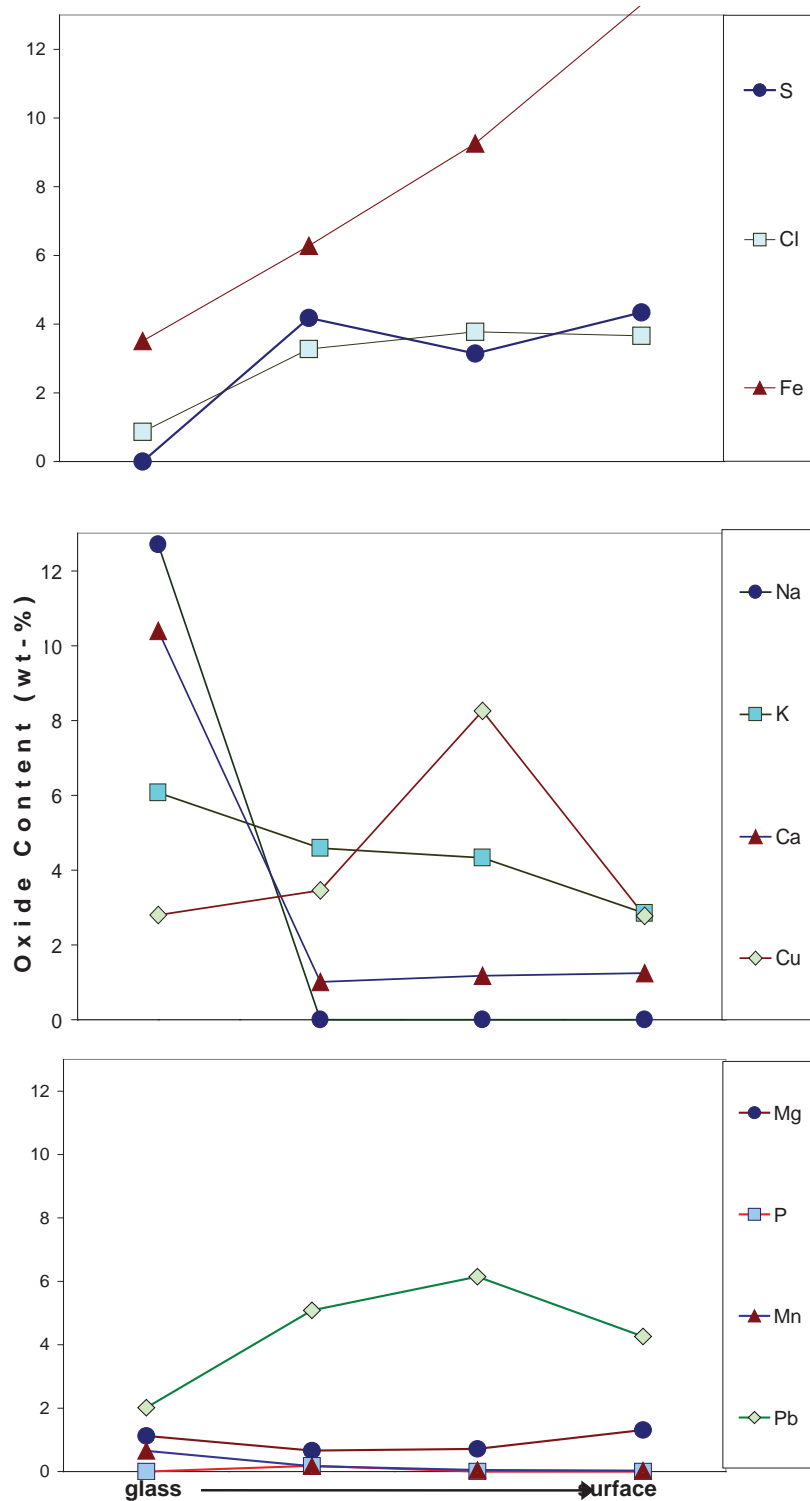
Για να χαρακτηριστούν τα διαφορετικά στρώματα διάβρωσης έγινε στοιχειακή ανάλυσή τους με SEM/EDS. Τα αποτελέσματα των Δ5 και Δ20 παρουσιάζονται ως διαγράμματα κατανομής βάθους (depth profiling). (Σχ. 11.9, 11.10) Παρατηρείται έκπλυση αλκαλίων, αλκαλικών γαιών και P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Στο δείγμα Δ5 διαπιστώθηκε πλήρης έκπλυση στα στοιχεία Na, Ca και Mn και μικρότερη στο K. Ο Pb αυξάνει, ο Cu αυξάνει στο πρώτο στρώμα και σταδιακά μειώνεται προς την επιφάνεια.

Στο δείγμα Δ20 διαπιστώθηκε επίσης πλήρης έκπλυση στα στοιχεία Na, Ca και Mn και μικρότερη στο K. Ο Pb αυξάνει προς την επιφάνεια, ενώ ο Cu αυξάνει στο πρώτο και δεύτερο στρώμα και πέφτει στο τρίτο προς την επιφάνεια.

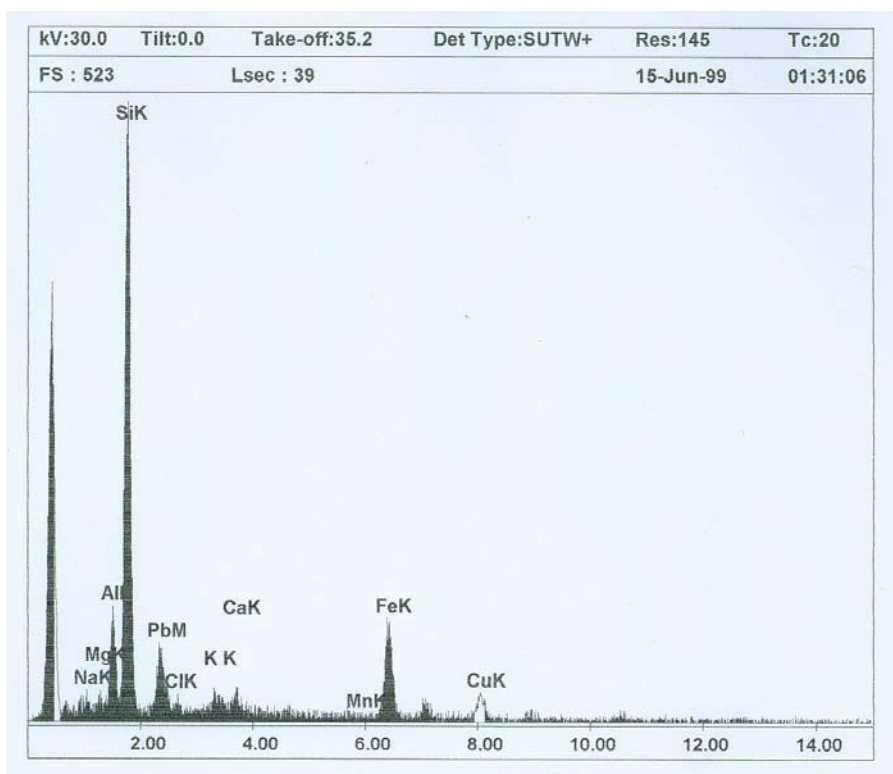


Σχ. 11.9. Στοιχειακή κατανομή βάθους Κόκκινο γυαλί D5

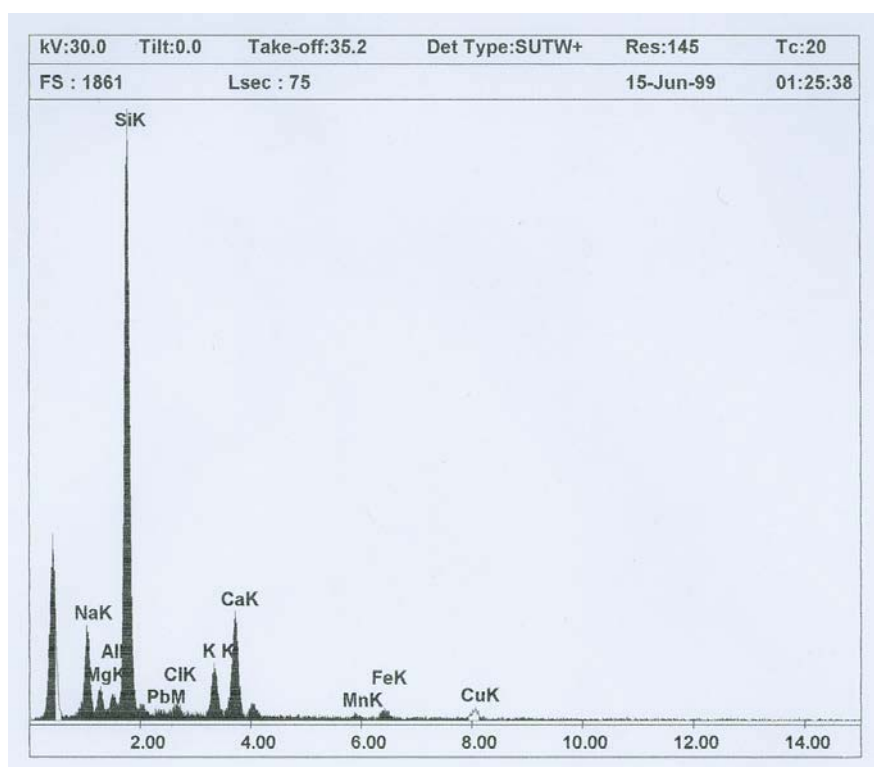


Σχ. 11.10. Στοιχειακή κατανομή βάθους Κόκκινο γυαλί D20

Στα σχήματα 11.11 και 11.12 που ακολουθούν φαίνονται τα φάσματα του SEM/EDX όπου μπορεί κανείς να δει καθαρά την αύξηση των βαρέων μετάλλων Cu, Pb, Fe, Al.



Σχ. 11.11. Φάσμα ESEM/EDS από κίτρινο στρώμα αλλοίωσης κόκκινου γυαλιού Δ5



Σχ. 11.12. Φάσμα ESEM/EDS από υιές κόκκινο γυαλί Δ5

Ακολουθούν φωτογραφίες μακροσκοπικές και μικροσκοπικές της αλλοίωσης των κόκκινων γυαλιών (Εικ. 11.5 -11.24)

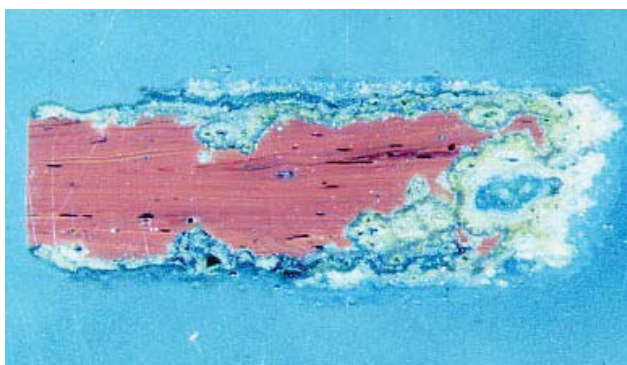




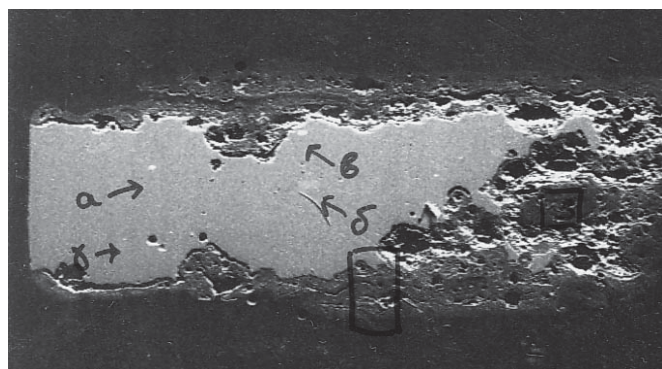
Εικ. 11.5. Μακροσκοπική εικόνα Δ5. Κόκκινο γυαλί με κίτρινο και λευκό στρώμα αλλοίωσης.



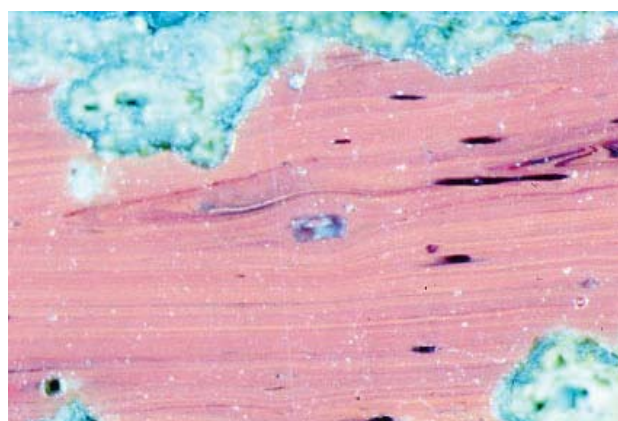
Εικ. 11.6. Λεπτομέρεια. Διακρίνονται τα δύο στρώματα αλλοίωσης κίτρινο και λευκό Δ5γ, Δ5ω.



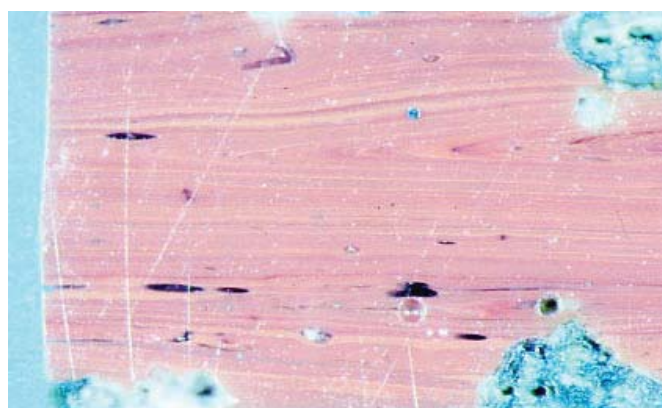
Εικ. 11.7. Στιλπνή εγκάρσια τομή δείγματος Δ4.



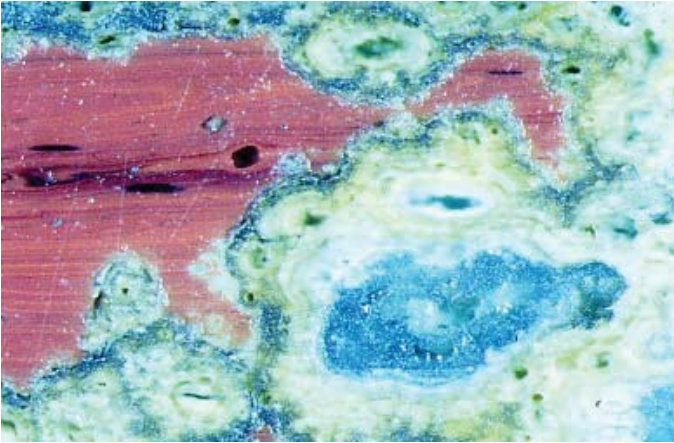
Εικ. 11.8.. Μικρογραφία SEM του Δ4 εικόνα BEI (X 20)



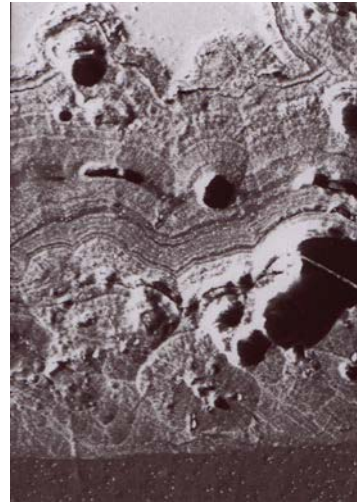
Εικ. 11.9. Δ4 Στιλπνή εγκάρσια τομή, λεπτομέρεια.



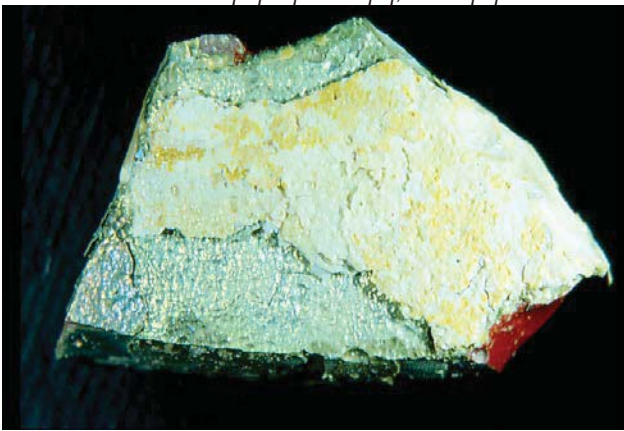
Εικ. 11.10. Δ4.Στιλπνή εγκάρσια τομή, λεπτομέρεια



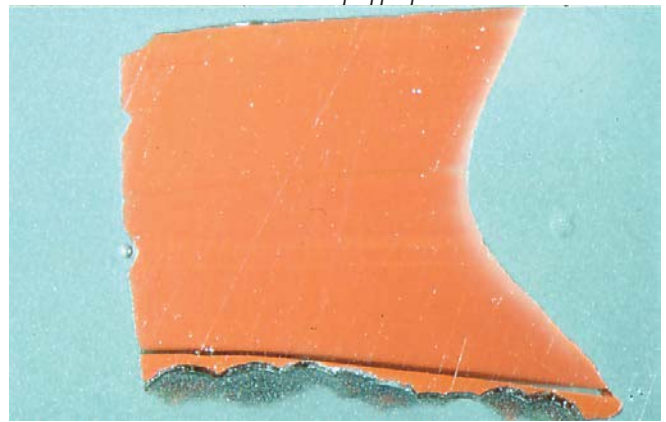
Εικ. 11.11. Δ4. Στιλνή εγκάρσια τομή, λεπτομέρεια



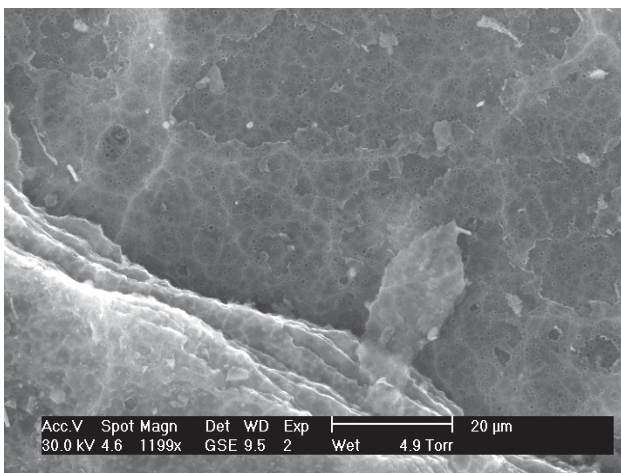
Εικ. 11.12. Δ4. Μικρογραφία SEM εικόνα BEI



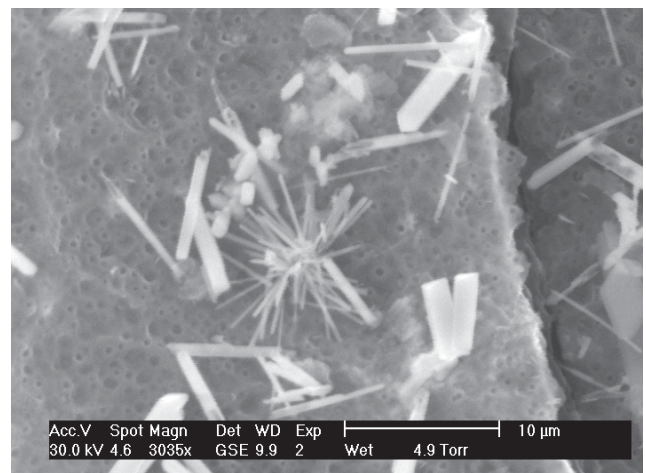
Εικ. 11.13. Μακροσκοπική εικόνα του κόκκινου γυαλιού Δ16.



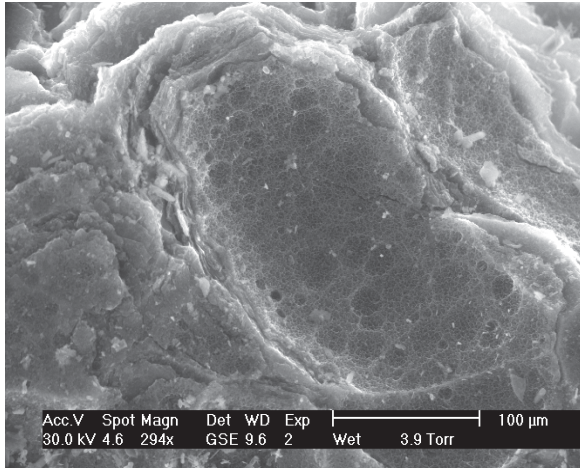
Εικ. 11.14. Εγκάρσια στιλνή τομή Δ16. Οπτική μικρογραφία.



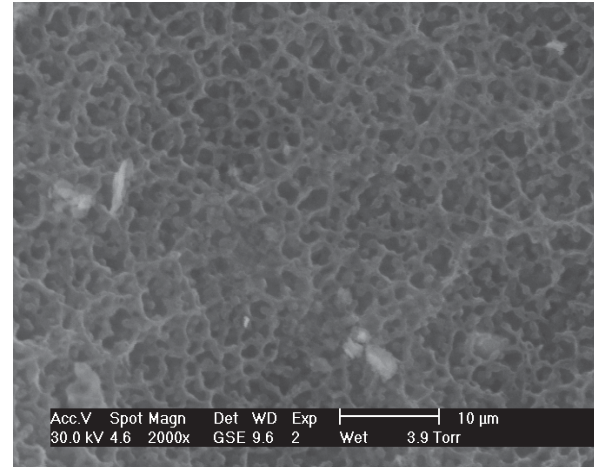
Εικ. 11.15. Ηλεκτρονική Μικρογραφία Σάρωσης κόκκινου γυαλιού Δ 16



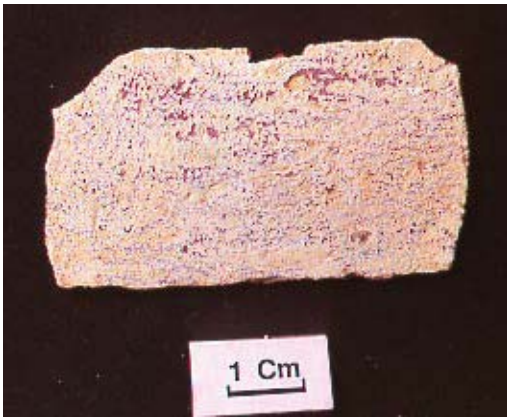
Εικ. 11.16. Ηλεκτρονική Μικρογραφία Σάρωσης κόκκινου γυαλιού Δ 16



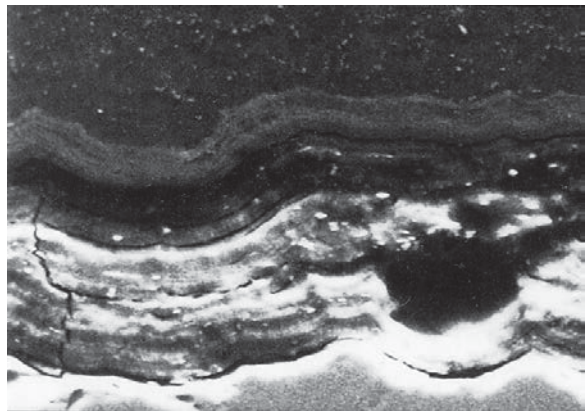
Εικ. 11.17. Ηλεκτρονική Μικρογραφία Σάρωσης κόκκινου γυαλιού Δ 16 Λεπτομέρεια



Εικ. 11.18. Ηλεκτρονική Μικρογραφία Σάρωσης κόκκινου γυαλιού Δ 16 Λεπτομέρεια



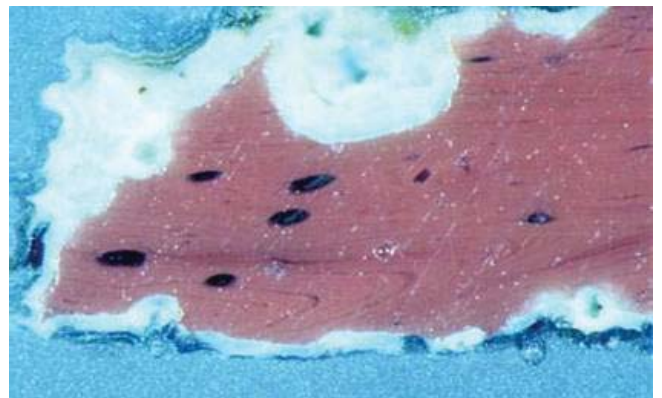
Εικ. 11.19. Μακροσκοπική εικόνα Δ20.



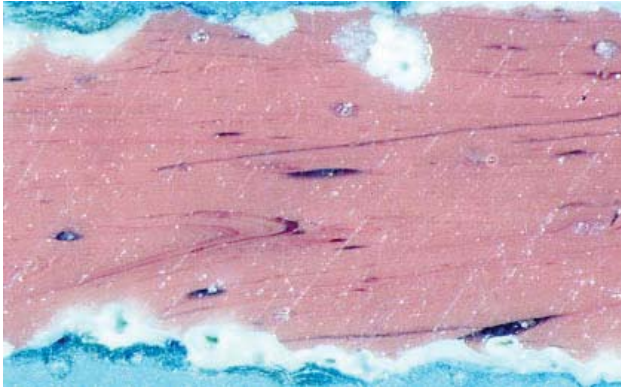
Εικ. 11.20. Μικρογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (X 200)



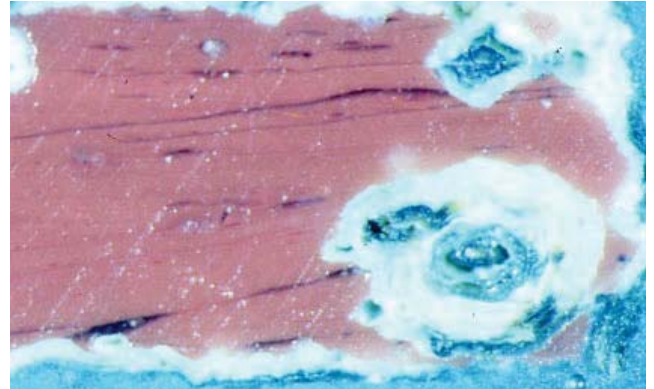
Εικ.11.21. Στιλνή τομή Δ 20. Οπτική μικρογραφία.



Εικ. 11.22. Λεπτομέρεια εγκάρσιας στιλνής τομής.

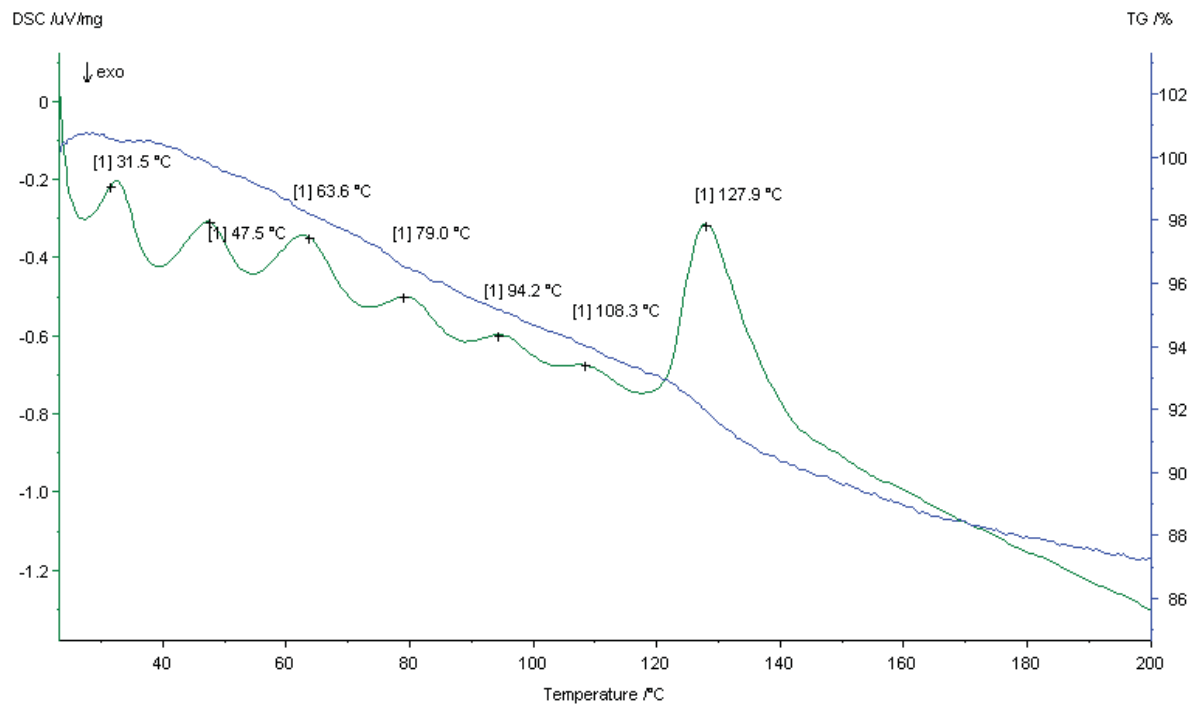


Εικ. 11.23. Λεπτομέρεια εγκάρσιας σιλιπνής τομής.

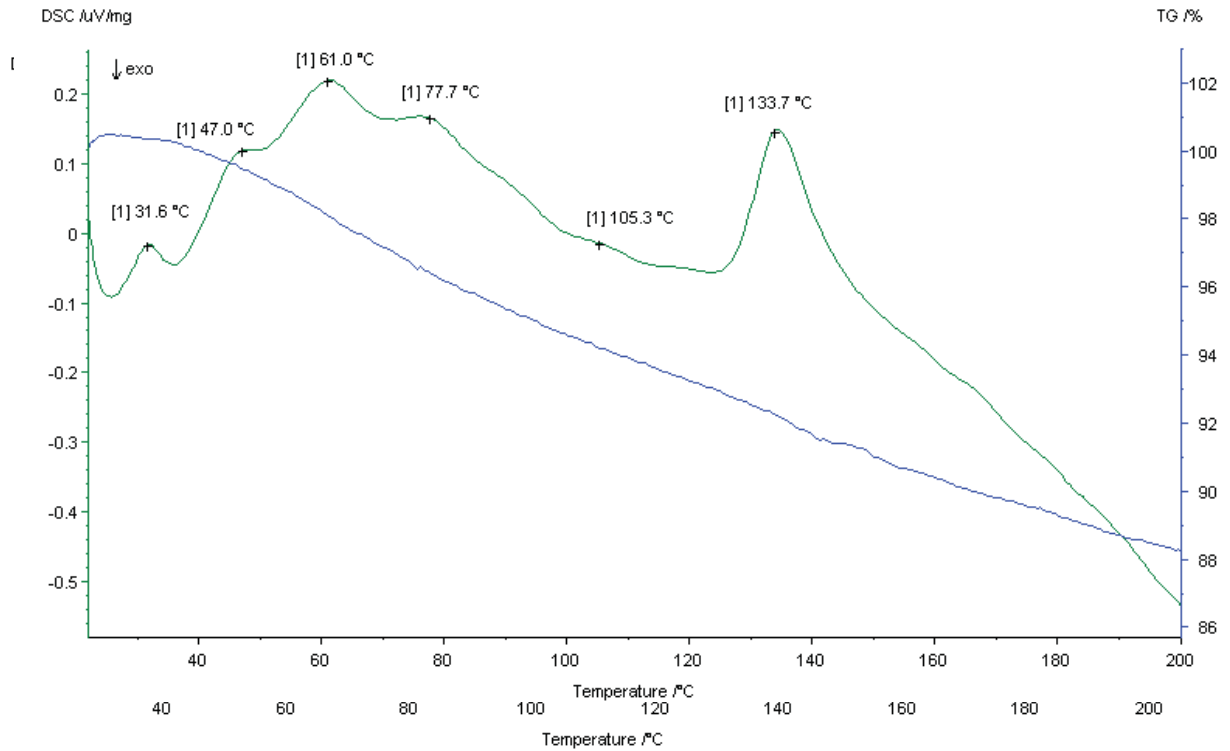


Εικ. 11.24. Λεπτομέρεια εγκάρσιας σιλιπνής τομής.

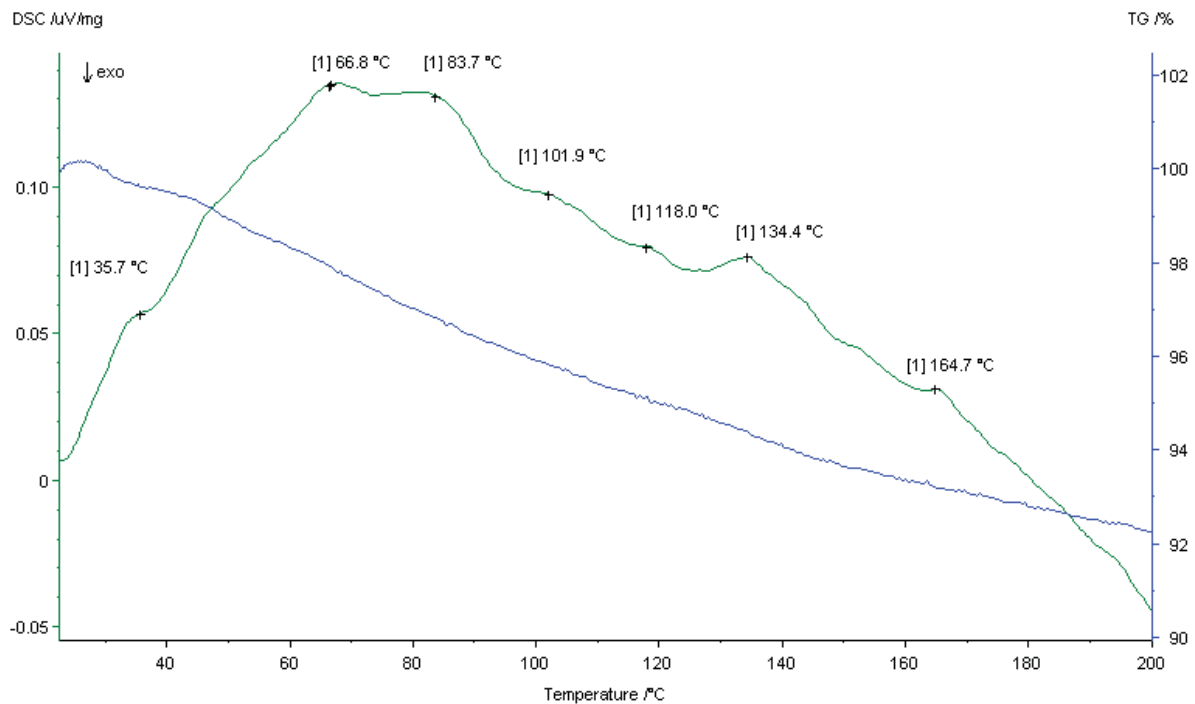
Ακολουθούν φάσματα θερμορροής και ταυτόχρονα απώλειας βάρους (DSC/TGA) από δείγματα αλλοίωσης κόκκινων γυαλιών, όπου φαίνεται η απώλεια ελεύθερου και χημικά δεσμευμένου νερού (Σχ. 11.13-11.16).



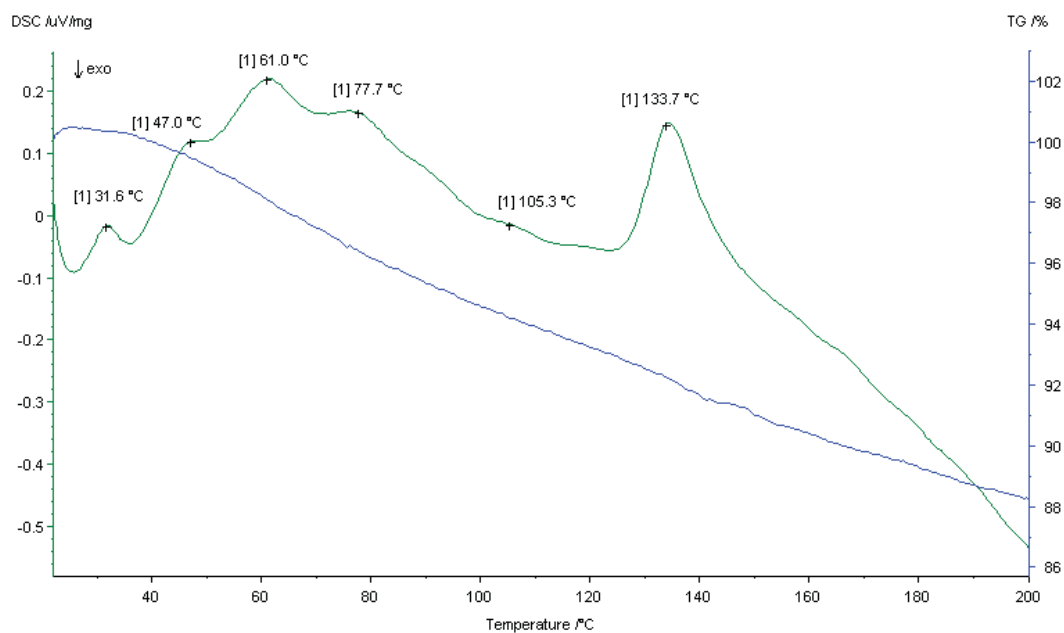
Σχ. 11.13. Θερμοδιάγραμμα πηκτής κόκκινου γυαλιού Δ5w



Σχ. 11.14. Διάγραμμα DSC πηκτής κόκκινου γυαλιού Δ5y



Σχ. 11.15. Θερμοδιάγραμμα πηκτής κόκκινου γυαλιού Δ8



Σχ 11. 16. Θερμοδιάγραμμα πηκτής κόκκινου γυαλιού Δ20

### Συμπεράσματα

Τα κόκκινα γυαλιά όταν διαβρώνονται αποκτούν άλλο χρώμα αλλοίωσης που εξαρτάται από το προϊόν διάβρωσης του στοιχειακού χαλκού. Όταν υπό την επίδραση του θαλασσινού νερού ο χαλκός μετατρέπεται σε ατακαμίτη, ψευδοβολεΐτη τότε τα προϊόντα διάβρωσης αποκτούν πράσινο χρώμα. Στα κόκκινα γυαλιά ανιχνεύτηκε και γύψος που δίνει λευκό χρώμα. Ανιχνεύτηκε επίσης θεϊκός χαλκός το ορυκτό αντλερίτης που δίνει κίτρινο χρώμα. Τα εν λόγω ορυκτά επειδή είναι ένυδρα οξειδροξείδια χάνουν τα κρυσταλλικά νερά τους σε συγκεκριμένες θερμοκρασίες ( π. Χ ο γύψος χάνει ενάμιση νερά στους 128°C). Οι εξώθερμες κορυφές σε χαμηλές θερμοκρασίες δείχνουν απώλεια ελεύθερου και χημικά δεσμευμένου νερού και πιθανά νερού δεσμευμένου στους ζεόλιθους.

### 11.7.2. Ροδόχρωμο

#### Εισαγωγή

Η ιδιαιτερότητα που χαρακτηρίζει το ροδόχρωμο γυαλί είναι η εξαιρετική του ανθεκτικότητα στη διάβρωση. Από όλα τα γυαλιά των Κεγχρεών το ροδόχρωμο είναι το μόνο που διατηρήθηκε σε πολύ καλή κατάσταση. Σύμφωνα με την IBRAHIM 1976, το γυαλί εμφάνιζε ένα λεπτό στρώμα αλλοίωσης, το οποίο δεν παρουσίαζε μεταβολή από το 1965.

Είναι ενδιαφέρον να αναφερθεί μία αντίστοιχη περίπτωση σε σμάλτα Limoges (1470-1530), όπου το ρόζ γυαλί (και το λευκό) δεν παρουσίαζαν αλλοίωση, σε αντίθεση με τα υπόλοιπα έγχρωμα γυαλιά, τα οποία διαβρώνονταν στο περιβάλλον του Μουσείου. Σε αυτή την περίπτωση, οι

συγγραφείς αποδίδουν την σταθερότητα στην υψηλή περιεκτικότητα του γυαλιού σε μόλυβδο [SMITH et al. 1987].

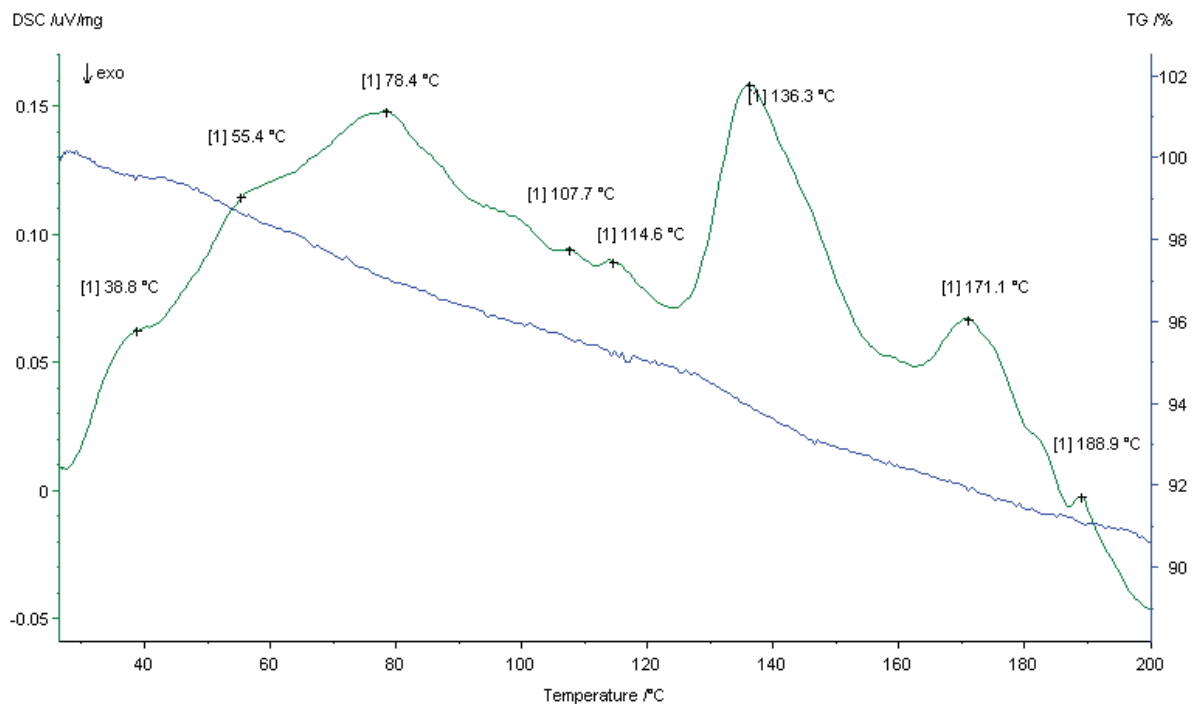
#### Πειραματική διαδικασία και αποτελέσματα

Ένα λεπτό αμελητέο στρώμα λευκής αλλοίωσης σε χαλαρή κοκκώδη μορφή παρατηρήθηκε κατά τη μακροσκοπική εξέταση που διενεργήθηκε το 1998. Το γυαλί κατατάχθηκε στη κατηγορία διατήρησης I.

Δείγμα ροδόχρωμου γυαλιού (Δ13) και δείγμα της αλλοίωσής του (Δ12) αναλύθηκαν με XRD (Παράρτημα II), FTIR και ICP. Το στρώμα της αλλοίωσης αποτελείται από την αλλοιωμένη μήτρα του γυαλιού, την πηκτή όπως αποδείχθηκε με το FTIR, μέσα στην οποία υπάρχει αναλλοίωτο το αρχικό μέσον αδιαφανοποίησης, ο κασσιτερίτης.

Η χαμηλή τιμή  $\text{SnO}_2$  στα αποτελέσματα του ICP οφείλεται στο γεγονός ότι το δείγμα δεν εισήχθη στο διάλυμα με σύντηξη αλλά με οξύ, στο οποίο ο κασσιτερίτης δεν διαλυτοποιείται. Επίσης δεν βρέθηκαν Ag και Au γιατί δεν αναζητήθηκαν.

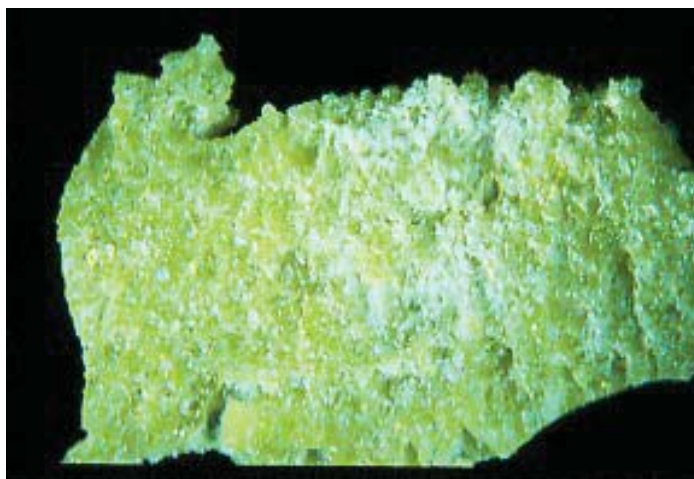
Ακολουθεί φάσμα θερμορροής και ταυτόχρονα απώλειας βάρους (TGA) από δείγμα αλλοίωσης ροδόχρου γυαλιού.



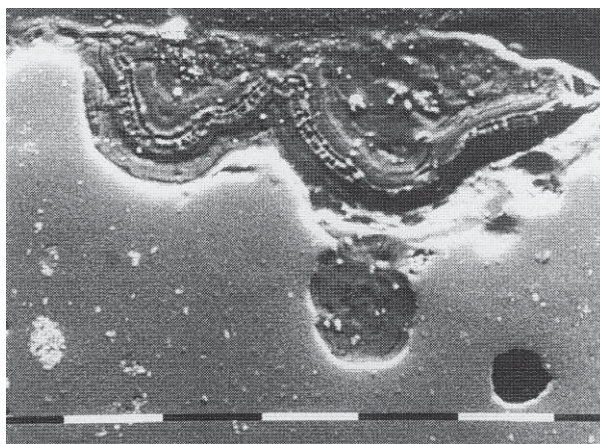
Σχ 11.17. Θερμοδιάγραμμα πηκτής ροδόχρωμου γυαλιού Δ12

### 11.7.3. Κίτρινο

Το στρώμα αλλοίωσης (πηκτή) του κίτρινου γυαλιού αποτελείται από την αλλοιωμένη μήτρα του γυαλιού (βλ. φάσμα FTIR Σχ. 11.7) μέσα στην οποία υπάρχει το αρχικό μέσον αδιαφανοποίησης το διπλό οξείδιο  $PbSnO_3$ , καθώς και ένα σπάνιο οξειδροχλωρίδιο του Pb το ορυκτό λαυριονίτης (Παράρτημα II φάσματα XRD Σχ. II.14). Ο λαυριωνίτης έχει βρεθεί σε σκωρίες μολύβδου εκτεθειμένες σε ενάλιο περιβάλλον στο Λαύριο [DANA'S SYSTEM OF MINERALOGY]. Σχετίζεται και με άλλα δευτερογενή ορυκτά. Τα ορυχεία του Λαυρίου χρησιμοποιήθηκαν εκτεταμένα από τους Αθηναίους την εποχή του Περικλή για την εξόρυξη Pb, αλλά κυρίως Ag.



Εικ. 11.25 Οψη κίτρινου γυαλιού (Δ11) μετά την απομάκρυνση της κονιοποιημένης αλλοίωσης.

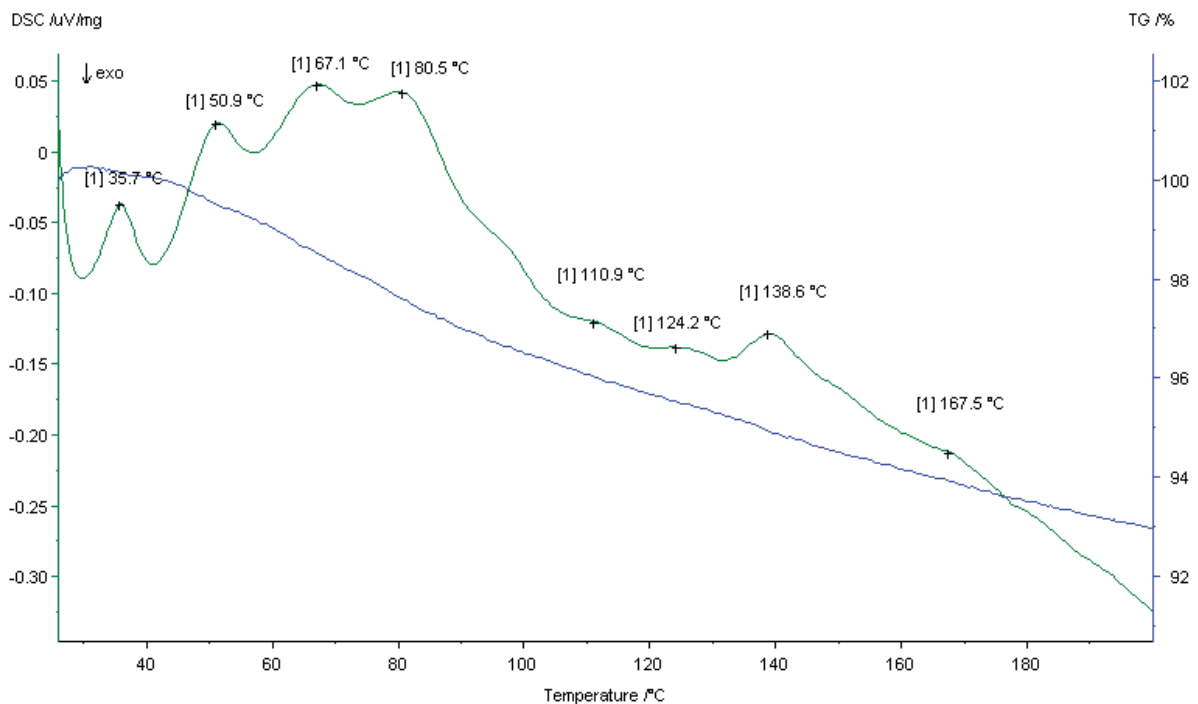


Εικ. 11.26. Μικρογραφία SEM εικόνα BEI



ΠΙΝΑΚΑΣ 11.4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ SEM/ EDX ΚΙΤΡΙΝΟ Δ11				
	Υγιές γυαλί	Στρώμα διάβρωσης	Στρογγυλό έγκλεισμα	Καστανό έγκλεισμα
Na	16.04	0.90		3.47
Mg	0.09	0.65		8.55
Al	2.94	9.50		9.28
Si	62.40	79.30	3.34	50.01
P				
S		1.41		2.11
Cl	3.68	1.77		0.84
K	0.62	4.60		1.60
Sn	0.80	0.99		
Ca	8.42	0.06	0.31	4.06
Ti	0.19	0.18		0.26
Mn	1.36			0.14
Fe	0.67	0.30	0.42	19.55
Cu		0.07	0.92	
Pb	2.79	0.28	95.01	0.12

Ακολουθεί φάσμα θερμορροής (DSC) και ταυτόχρονα απώλειας βάρους (TGA) από δείγμα αλλοίωσης κίτρινου γυαλιού.

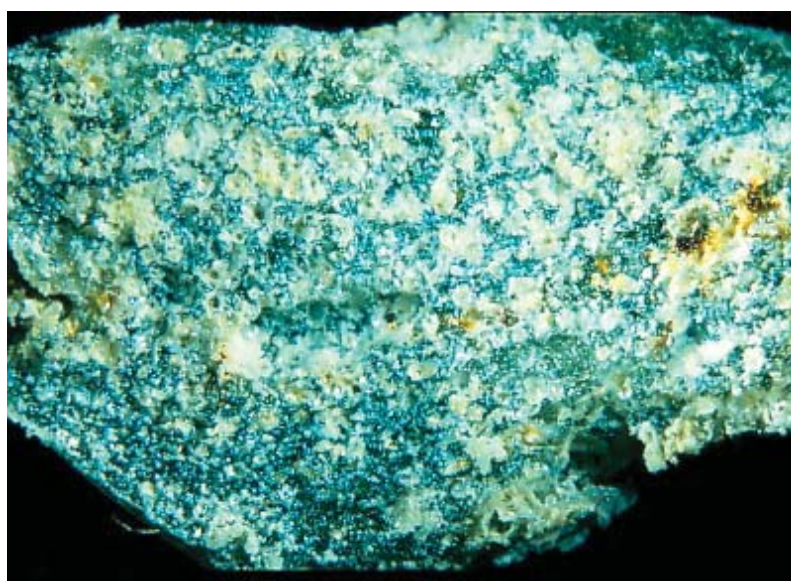


Σχ. 11.18. Διάγραμμα DSC πηκτής κίτρινου γυαλιού D11

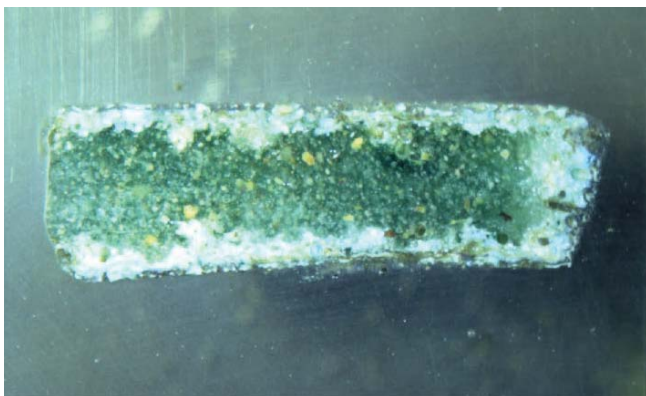
#### 11.7.4. Πράσινο

Στο Δ9 το στρώμα της αλλοίωσης (η πηκτή) αποτελείται από την αλλοιωμένη μήτρα του γυαλιού (FTIR Σχ. 11.4) μέσα στην οποία υπάρχει αναλλοίωτο το αρχικό μέσον χρώσης και αδιαφανοποίησης, το διπλό οξείδιο  $PbSnO_3$ , χαλαζίας και φυσικά αλίτης αφού η αλλοίωση ήταν κονιοποιημένη (Παράρτημα II φάσμα XRD Σχ. II.12). Στις αναλύσεις με SEM/ EDX βρέθηκε υψηλό ποσοστό (S) θείου, που όμως δεν είναι δυνατόν να αποδοθεί σε ορυκτό. Γι' αυτό το λόγο μελετήθηκε και δεύτερο δείγμα πράσινου γυαλιού Δ9β στο οποίο ανιχνεύτηκε  $FeS_2$ . Στο Δ9β βρέθηκε και  $CaCO_3$  (XRD) (ΠΙΝΑΚΑΣ ICP 11.1)

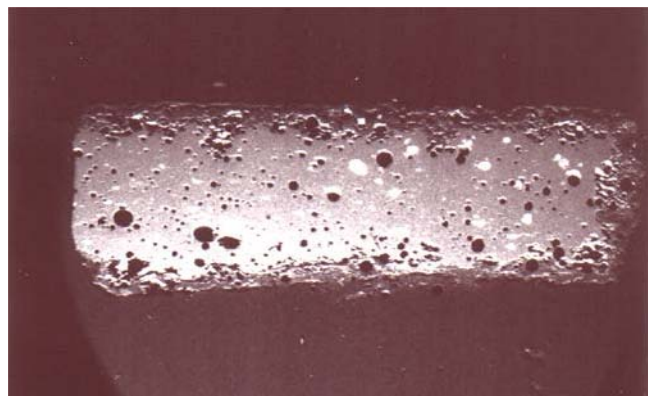
ΠΙΝΑΚΑΣ 11.5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ SEM/ EDX ΠΡΑΣΙΝΟ Δ9			
	Υγιές γυαλί	Στρώμα διάβρωσης	Έγκλεισμα
Na	18,19	0,26	
Mg	0,26	0,82	
Al	3,00	9,73	
Si	61,26	77,23	
P			
S	0,20	3,38	
Cl	2,79	3,18	
K	0,56	2,40	
Sn	0,59	0,68	Έντονο
Ca	8,87	0,92	
Ti	0,20	0,09	
Mn	1,13	0,03	
Fe	1,03	0,66	
Cu	0,80	0,30	
Pb	1,11	0,32	Έντονο



Εικ. 11.27. Μακροσκοπική εικόνα (Δ 9)



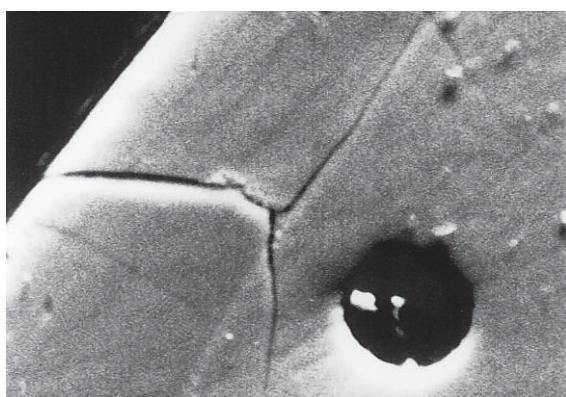
Εικ. 11.28. οπτική μικρογραφία πράσινου αλλοιωμένου γυαλιού (Δ19) στιλπνή τομή (X12). Κατηγορία διατήρησης II



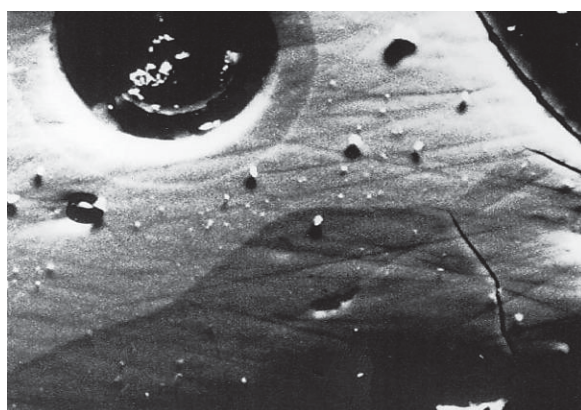
Εικ. 11.29. Ηλεκτρονική μικρογραφία (BEI) (Δ19)

### 11.7.5. Γαλάζιο

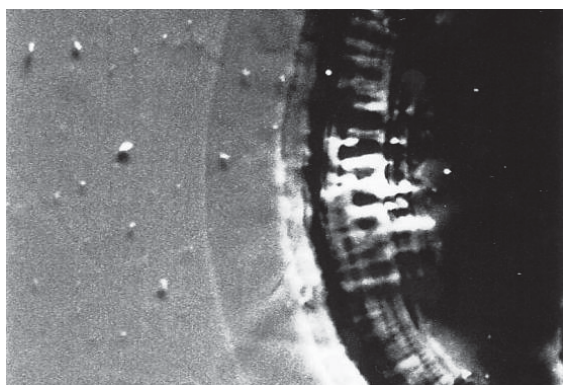
Το γαλάζιο γυαλί παρουσιάζει μια πολύ ενδιαφέρουσα ιδιαιτερότητα. Σε οπισθοσκέδαση ηλεκτρονίων BEI σε μεγέθυνση X700 διακρίνεται καθαρά στην επιφάνεια του γυαλιού ζώνη διαφορετικής σύστασης (Εικ.11.30, 11.31). Μάλιστα η ζώνη έχει ρηγματωθεί. Η ζώνη έχει πάχος περίπου 40 μm. Αντίστοιχη ζώνη παρατηρήθηκε στην περιφέρεια φυσαλίδας. Η ζώνη διαφοροποιείται σε τόνους του γκρι σε δύο υποζώνες (Εικ. 11.32). Ανάλυση για προσδιορισμό κατανομής στοιχείων έδειξε ότι το 1<sup>ο</sup> στρώμα έκπλυσης πάνω στο υγιές γυαλί είναι εμπλουτισμένο σε Ca. Στο επόμενο στρώμα το Ca εκπλένεται και στο επόμενο στρώμα που πλέον είναι πηκτή, το Ca απουσιάζει (ΠΙΝΑΚΑΣ ICP 11.1).



Εικ. 11.30. Ηλεκτρονική μικρογραφία(BEI) Λεπτομέρεια (X 1250). Διακρίνεται το ρηγματωμένο στρώμα ενυδάτωσης



Εικ. 11.31. Ηλεκτρονική μικρογραφία (BEI) Λεπτομέρεια (X 400) (X 710)



Εικ. 11.32. Ηλεκτρονική μικρογραφία (BEI) γαλάζιου γυαλιού Δ10 Λεπτομέρεια (X 680)



Εικ. 11. 33. Μακροσκοπική εικόνα (Δ10)Το γαλάζιο γυαλί θρυμματίζεται(κατακερματισμός)

ΠΙΝΑΚΑΣ 11.6 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ SEM/ EDX ΓΑΛΑΖΙΟ Δ10				
	Υγιές γυαλί	Ενυδατωμένο Στρώμα (1)	Ενυδατωμένο Στρώμα (2)	Επιφ.στρώμα διάβρωσης
Na	14,87	0	2,01	0,46
Mg	0,09	1,37	1,42	1,34
Al	2,99	3,36	8,86	7,11
Si	65,82	76,44	79,33	79,43
Cl	3,83	4,62	4,82	7,84
K	0,70	0,54	2,48	1,91
Ca	9,61	11,27	0,64	0,81
Ti	0,03	0,13	0,08	0,09
Mn	0,8	0,90	0,07	0,03
Fe	1,05	1,03	0,27	0,39
Co	0,08	0	-	-
Cu	0,15	0,07	0,03	0,09
S	-	0,26	-	0,52

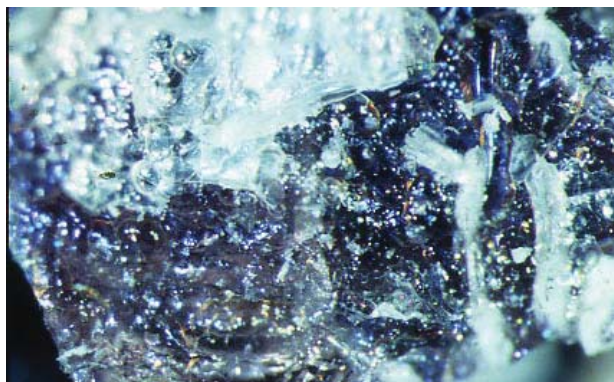
### Συμπεράσματα

Η διαφοροποιημένη ζώνη προφανώς υποδηλώνει τη ζώνη ενυδάτωσης του γυαλιού όπου τα φαινόμενα ιοντοεναλλαγής λαμβάνουν χώρα. Επιπρόσθετα το γεγονός ότι η ζώνη αυτή είναι επιρρεπής στη ρηγματώση δείχνει το μέγεθος της αστάθειας του γυαλιού και ερμηνεύει το φαινόμενο του κατακερματισμού (βλ. κατηγορία διατήρησης X Σχ. 11.1 ).

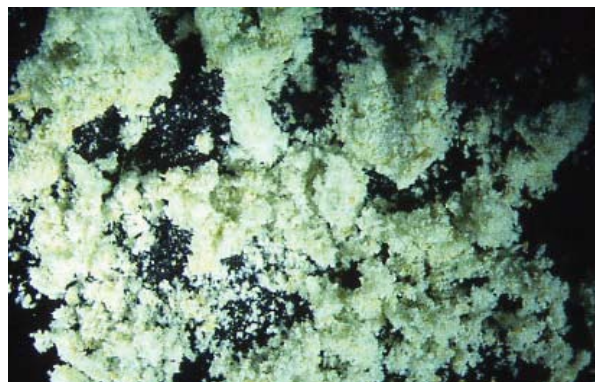
### 11.7.6. Ιώδες

Στο ιώδες δείγμα Δ6 το στρώμα της αλλοίωσης αποτελείται από την αλλοιωμένη μήτρα του γυαλιού (FTIR Σχ. 11.6) μέσα στην οποία υπάρχει ανθρακικό ασβέστιο (βλ.Παράρτημα II φάσμα XRD Σχ. II.11). Προφανώς το

ασβέστιο που εκπλύθηκε από το γυαλί αντέδρασε με το  $\text{CO}_3^-$  του θαλάσσιου νερού.



Εικ. 11.34. Μακροσκοπική εικόνα (Δ 6)



Εικ. 11.35. Μακροσκοπική εικόνα (Δ 6)



Εικ. 11.36. Στιλνή εγκάρσια τομή

ΠΙΝΑΚΑΣ 11.7 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ SEM/EDX ΙΩΔΕΣ Δ 6			
	Υγιές γυαλί	Έγκλεισμα	Στρώμα διάβρωσης
Na	14,03	0,52	0,53
Mg	0,51	1,13	0,76
Al	3,07	8,79	9,25
Si	64,87	72,36	80,03
S	0,28	5,24	0,43
Cl	2,67	3,66	2,47
K	0,96	4,99	4,85
Ca	11,36	0,84	1,15
Ti	0,06	1,04	0,15
Mn	1,47	0,22	0,17
Fe	0,73	1,21	0,21

### 11.7.7. Αχρωμο

Στο Δ15 το στρώμα της αλλοίωσης (πηκτή) αποτελείται προφανώς από την αλλοιωμένη μήτρα του γυαλιού μέσα στην οποία υπάρχει χαλαζίας από το μητρικό γυαλί (Παράρτημα II φάσμα XRD Σχ. II.16).

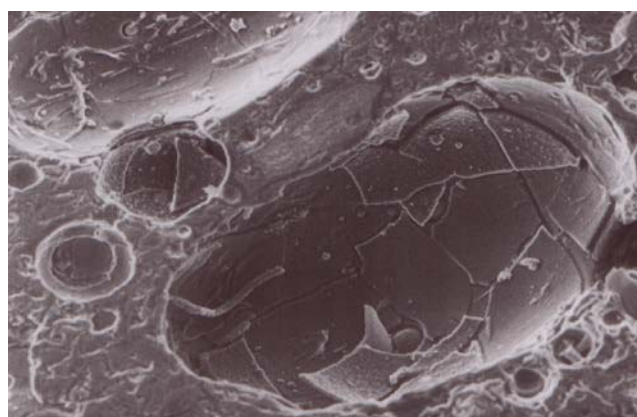
### 11.7.8. Πηκτές άγνωστης προέλευσης

Άγνωστα είναι τα γυαλιά που έχουν διαβρωθεί πλήρως και ανήκουν στην κατηγορία διατήρησης III.

11.7.8.1. Το χρώμα του συγκεκριμένου δείγματος Δ22 ήταν υπόλευκο και η όψη του θύμιζε κιμωλία ή ελαφρόπετρα (εικ. 11.12). Καμία ένδειξη δεν παρέπεμπε σε γνωστό χρώμα αρχικού γυαλιού. Το δείγμα συμπεραίνεται ότι είχε αφαλατωθεί αφού δεν παρουσίαζε κονιοποίηση. Το δείγμα είχε μεγάλες πεπλατυσμένες κοιλότητες και μικρότερες στρογγυλές (εικ. 11.13). Τα λευκά εγκλείσματα είχαν κύριο συστατικό τους το ασβέστιο όπως φαίνεται στον πίνακα με τα αποτελέσματα ανάλυσης με SEM/EDS (ΠΙΝ 11.8). Το πάχος της κρούστας ήταν 4mm.



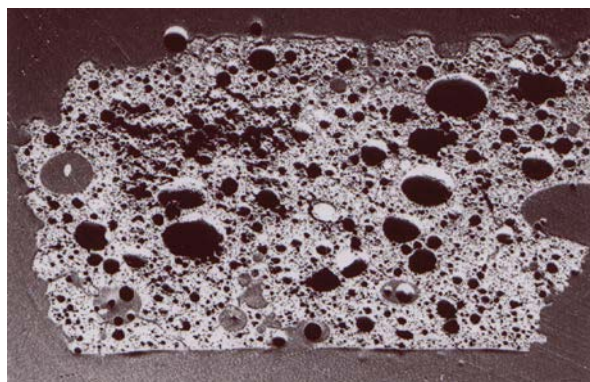
Εικ. 11.37. Μακροσκοπική εικόνα άγνωστου δείγματος (Δ22).



Εικ. 11.38. Ηλεκτρονική μικρογραφία (BEI). Εσωτερικά τοιχώματα φουσαλίδας. Λεπτομέρεια (X 110)



Εικ. 11.39. Στιλπνή εγκάρσια τομή άγνωστης πηκτής Δ22



Εικ. 11.40. Ηλεκτρονική μικρογραφία άγνωστης πηκτής Δ22 (ΒΕΙ). (X 16)

**ΠΙΝΑΚΑΣ 11.8**  
**ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗΣ**  
**ΑΝΑΛΥΣΗΣ SEM/ EDX**  
**ΑΓΝΩΣΤΟ Δ 22**

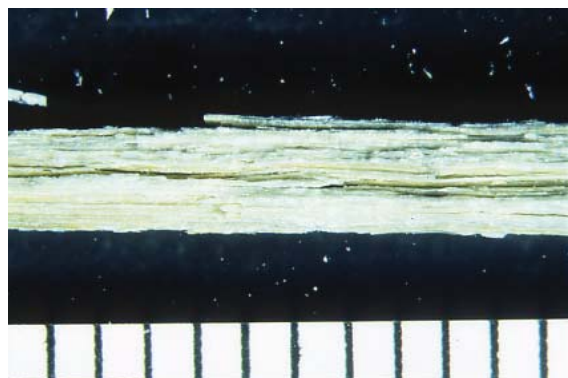
	<b>Bulk</b>	<b>Λευκό Έγκλεισμα</b>
Na	0.18	
Mg	1.72	1.61
Al	4.28	0.08
Si	80.65	0.44
P	0.31	1.83
S	2.45	0.33
Cl	1.37	
K	0.55	
Sn	0.30	0.27
Ca	4.44	94.69
Ti	0.36	
Mn	1.11	0.38
Fe	1.38	0.18
Cu	0.77	0.10
Pb	0.14	0.10

### Συμπέρασμα

Δεν κατέστη δυνατόν να αναγνωρισθεί το μητρικό γυαλί από όπου προέρχεται το δείγμα της πηκτής Δ22. Ίσως προέρχεται από ένα γυαλί που δεν μελετήθηκε.

### 11.7.8.2 Ράβδοι

Γραμμικές κρούστες που προέρχονται από ράβδους γυαλιών έχουν χρησιμοποιηθεί ως στελέχη σε άνθη, πόδια πουλιών και περιγράμματα όπως στα μάτια του Θεόφραστου. Το δείγμα Δ3 από πλήρως αλλοιωμένη ράβδο με ινώδη μορφή διάβρωσης εξετάστηκε στο μικροστερεοσκόπιο (εικ. 11.41).



Εικ. 11.41. Μικροστερεοσκοπική εικόνα ράβδου (Δ3) με ινώδη αλλοίωση

Στο δείγμα Δ2 (O.S.36) μια αντίστοιχη ταινία έχει και αυτή λευκό χρώμα με σημάδια έλκωσης (Εικ. 11.42). Στην ακτινογραφία του Δ2 η ταινία αυτή απεικονίζεται λευκή μεγάλου δηλ. ατομικού βάρους (εικ. 11.43). Ανάλυση της ίδιας ράβδου με ΧRF έδειξε μεγάλη περιεκτικότητα σε μόλυβδο (Pb) και άλλα βαρέα μέταλλα (Ca, Cu, Fe) (ΠΙΝ. 11.9)



Εικ. 11.42. Θραύσμα πίνακα (OS 36) Δ2



Εικ. 11.43. Ακτινογραφία Δ2 (OS 36).  
Διακρίνεται η διαχωριστική ταινία



ΠΙΝΑΚΑΣ 11.9 ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΧRF OS 36	
Κύριες κορυφές	Ίχνη
Ca	
Fe	
Cu	
Pb	

### Συμπεράσματα

Οι ράβδοι είναι αλλοιωμένες σε ινώδη μορφή και έχουν λευκό χρώμα.

Η μορφολογία αυτή διάβρωσης οφείλεται στο γεγονός ότι το γυαλί έχει μορφοποιηθεί με έλκυση.

Το γεγονός ότι στη ράβδο Δ2 ανιχνεύτηκαν τα συγκεκριμένα βαρέα μέταλλα συμφωνεί με τα προϊόντα διάβρωσης του κόκκινου γυαλιού (ΠΙΝ ΣΧ 11.9-11.12)).

Η ταύτιση της ράβδου με προέλευση το κόκκινο γυαλί επιβεβαιώνεται βλέποντας λεπτομέρεια ενός καθαρισμένου στο Corning πίνακα όπου διακρίνονται τα πόδια του πουλιού να είναι κόκκινα (εικ. 11.44).



Εικ. 11.44. Γραμμική κρούστα πόδι πουλιού αποδοσμένη με κόκκινο γυαλί.

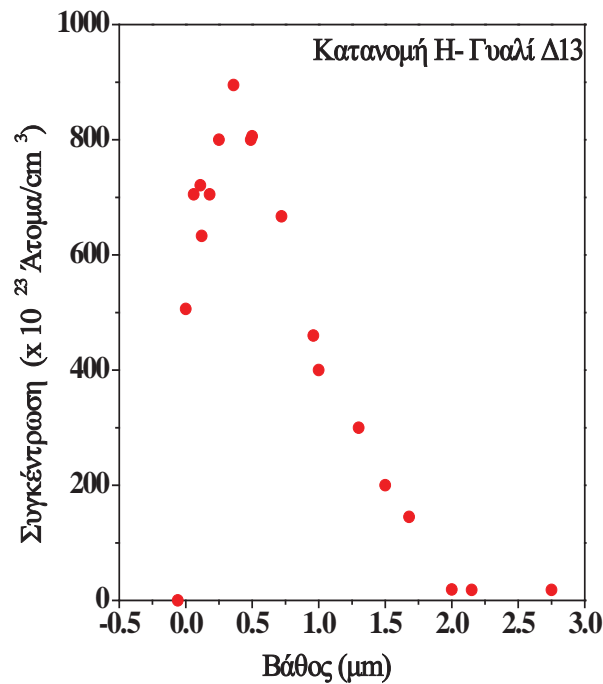
### 11.8. Μελέτη της φθοράς με πορηνικές τεχνικές RBS, NRA

Οι ιοντικές τεχνικές έγιναν για τη μελέτη της επιφάνειας και συγκεκριμένα τον χαρακτηρισμό των μεταβολών στην επιφάνεια των γυαλιών (KOSSIONIDES et al 2001, 2002).

Οι τεχνικές εφαρμόστηκαν σε δύο μόνο γυαλιά το ροδόχρωμο Δ13 και το πράσινο Δ9. Τα προϊόντα της αλλοίωσης είχαν προηγουμένως απομακρυνθεί από τα γυαλιά με μπάνιο υπερήχων σε αιθυλική αλκοόλη.

### 11.8.1. Rutherford backscattering (RBS)

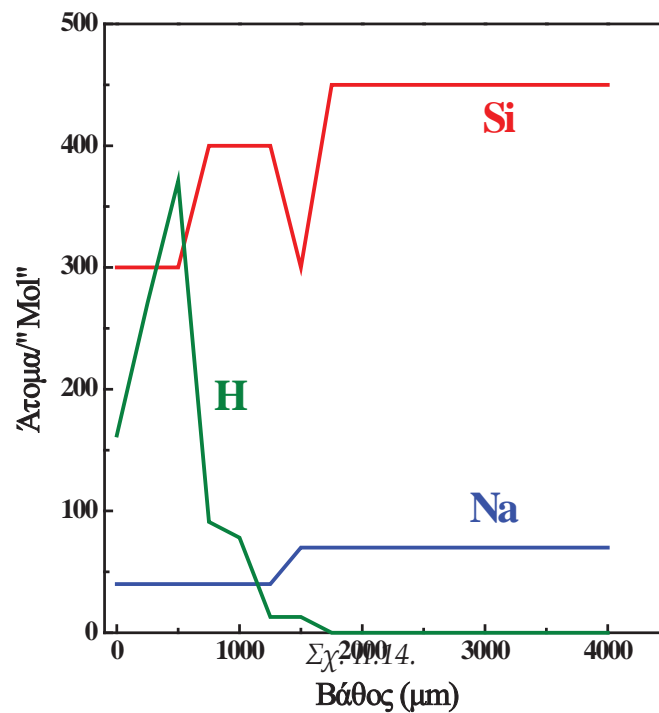
Η ιοντική τεχνική έγινε για τη μελέτη της επιφάνειας και συγκεκριμένα τον προσδιορισμό της κατανομής σε βάθος του H



Σχ. 11.20. Κατανομή υδρογόνου στο ροδόχρωμο γυαλί Δ13(RBS)

### 11.8.2. Nuclear Reaction Analysis (NRA)

Η ιοντική τεχνική έγινε για τη μελέτη της επιφάνειας και συγκεκριμένα τον προσδιορισμό της κατανομής σε βάθος των στοιχείων Si και Na.



Σχ. 11.21. Κατανομή βάθους

*Συμπεράσματα*

Η μελέτη της επιφάνειας δύο γυαλιών στην περιοχή της διεπιφάνειας υγρές γυαλί/ πηκτή πυριτίου έδειξε ότι υπάρχει ζώνη ενυδάτωσης. Στη ζώνη αυτή, που για το ροδόχρωμο γυαλί ήταν 2μm, διαπιστώθηκε εμπλουτισμός σε H και έκπλυση Si. Συμπεραίνεται ότι έχουν λάβει χώρα και οι δύο μηχανισμοί διάβρωσης: α) της έκπλυσης- ενυδάτωσης με ιοντοανταλλαγή και β) της διαλυτοποίησης του πλέγματος.

**11.10. ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ**

Όλα τα γυαλιά των Κεγχρεών βρέθηκε ότι έχουν υποστεί διάβρωση από το θαλασσινό νερό, η οποία συνίσταται σε στρώμα ενυδάτωσης και σε μετατροπή σε πηκτή πυριτίου. Μέσα στον μανδύα της πορώδους πηκτής οι κρυσταλλικές φάσεις που προσέδιδαν χρώμα και αδιαφάνεια στα αρχικά γυαλιά (αυτόχθονα προϊόντα) ήρθαν σε επαφή με το διαβρωτικό περιβάλλον και αντέδρασαν με τα χλωροϊόντα και τα θειούχα (ετερόχθονα προϊόντα) παράγοντας νέα προϊόντα διάβρωσης. Στον πίνακα 11.10 που ακολουθεί παρατίθενται όλες οι κρυσταλλικές ενώσεις που βρίσκονται μέσα στις πηκτές των γυαλιών.

ΠΙΝΑΚΑΣ 11.10 ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΩΝ ΦΑΣΕΩΝ ΜΕΣΑ ΣΤΙΣ ΠΗΚΤΕΣ		
ΑΥΤΟΧΘΟΝΑ	ΕΤΕΡΟΧΘΟΝΑ	ΔΕΥΤΕΡΟΓΕΝΗ ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ
SnO <sub>2</sub>	NaCl	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O
PbSnO <sub>3</sub>		Cu <sub>2</sub> Cl(OH) <sub>3</sub>
		Pb <sub>5</sub> Cu <sub>4</sub> Cl <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub> ·2H <sub>2</sub> O
		CaCO <sub>3</sub>

Οι πηκτές περιέχουν πολύ νερό το οποίο υπολογίστηκε από την θερμοβαρική ανάλυση και παρατίθεται στον πίνακα που ακολουθεί.

<b>ΠΙΝΑΚΑΣ 11.11</b> <b>ΑΠΩΛΕΙΑ ΒΑΡΟΥΣ Η<sub>2</sub>O</b> <b>ΤΗΣ ΠΗΚΤΗΣ</b> <b>Σε Θ 110° C</b>	
ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ	% κ.β.
Κόκκινο	4.58
Ροδόχρωμο	4.49
Πράσινο	6.20
Γαλάζιο	5.06
Ιώδες	5.12

Ένα επίσης σημαντικό συμπέρασμα αυτού του κεφαλαίου είναι η δυνατότητα αναγνώρισης των άγνωστων πηκτών, από ποιο μητρικό αρχικό γυαλί προέκυψαν, ανιχνεύοντας τα βαρέα μέταλλα με XRF.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12<sup>ο</sup>

### ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΠΡΩΤΟΚΟΛΛΟΥ ΜΗ ΚΑΤΑΣΤΡΟΦΙΚΗΣ ΔΙΑΓΝΩΣΤΙΚΗΣ ΕΞΕΤΑΣΗΣ- ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΜΕΘΟΔΩΝ ΔΙΑΓΝΩΣΗΣ ΚΑΙ ΤΕΚΜΗΡΙΩΣΗΣ

#### 12.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Όπως ήδη διατυπώθηκε στα συμπεράσματα της μακροσκοπικής εξέτασης των φαινομένων φθοράς (Κεφ 7 και 12), διατυπώθηκε η ανάγκη ανάπτυξης πρωτοκόλλου διάγνωσης και τεκμηρίωσης με μη καταστροφικές μεθόδους, προκειμένου να καταγραφούν οι ακόλουθες πληροφορίες:

- A) Ποιο ήταν το αρχικό χρώμα κάθε γυάλινης κρούστας.
- B) Ποιο ήταν το αρχικό περίγραμμα κάθε γυάλινης κρούστας.
- Γ) Αν υπάρχει υγιής πυρήνας γυαλιού στο εσωτερικό κάθε κρούστας και αν ναι σε ποιο βάθος (ή τι πάχους).
- Δ) Με ποια τεχνική είναι κατασκευασμένη κάθε γυάλινη κρούστα (μονόχρωμη, ραντή, χλιανθές, έλκυση, συστροφή, άλλη).

Οι μέθοδοι που διερευνήθηκαν από τους αμερικανούς ερευνητές [BRILL, 1976] για να διαπιστωθεί το αρχικό χρώμα κάθε γυαλιού ή να διαφοροποιηθούν τα γυαλιά μεταξύ τους ήταν:

- **Σημειακή ανασκαφή** με αιχμηρό εργαλείο (π.χ. καρφίτσα). Μια εύκολη και πρακτική τεχνική που προϋποθέτει την ύπαρξη πυρήνα γυαλιού. Σε περίπτωση που το γυαλί έχει διαβρωθεί πλήρως δεν είναι δυνατή η αναγνώρισή του με αυτή τη μέθοδο. Αντίστοιχη τεχνική χρησιμοποίησε ο καθ. Σκουλικίδης για τον προσδιορισμό του πάχους της γύψου στα μάρμαρα της Ακρόπολης [ΕΣΜΑ 1994].
- **Ακτινογράφιση**. Τα γυαλιά που περιέχουν περισσότερο Pb απορροφούν τις ακτίνες X και εμφανίζονται λευκά στην ακτινογραφία.

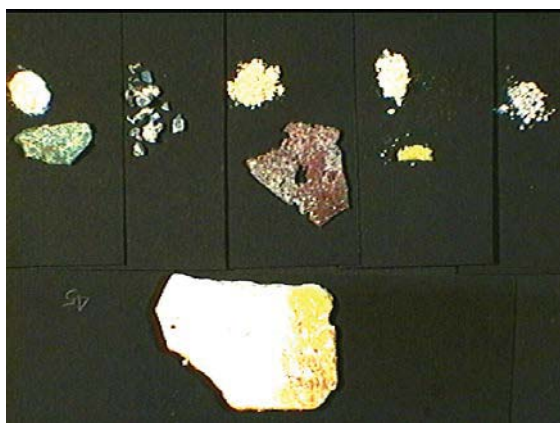
Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν νέες τεχνικές (πολυφασματική απεικόνιση, XRF, LIBS, Raman) επαναλήφθηκαν όμως και οι παραπάνω τεχνικές (X ray) για την ανάπτυξη προσωπικής εμπειρίας και την άντληση περαιτέρω συμπερασμάτων. Εξάλλου ήταν απαραίτητο να γίνουν αφού πολλά από τα αποτελέσματα των Αμερικανών καταστράφηκαν από την πλημμύρα και δεν δημοσιεύτηκαν ποτέ.

## 12.2. ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

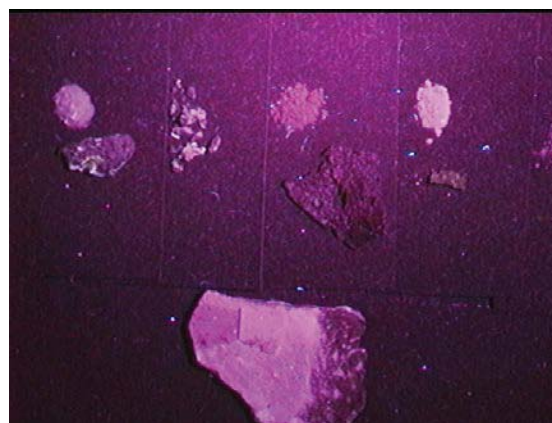
### 12.2.1. Πολυφασματική απεικόνιση

Πραγματοποιήθηκε πολυφασματική απεικόνιση των γυαλιών με την πολυφασματική κάμερα ΜU.S.I.S. που αναπτύχθηκε στο Εργαστήριο Ηλεκτρονικής Δομής και Λείζερ του Ι.Τ.Ε. στην Κρήτη. Η διερεύνηση έγινε σε δείγματα που μεταφέρθηκαν στην Κρήτη το καλοκαίρι του 1998.

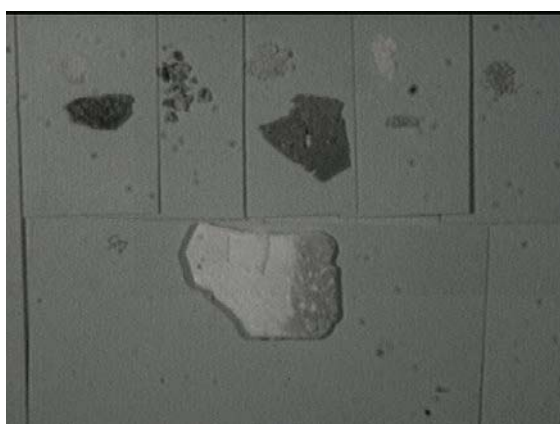
Χρησιμοποιήθηκαν 6 δείγματα γυαλιών με την πηκτή τους. Τα δείγματα πράσινου, κόκκινου και κίτρινου γυαλιού τοποθετήθηκαν δίπλα στην κονιοποιημένη πηκτή τους, ενώ τα δείγματα του γαλάζιου και ιώδους γυαλιού ήταν κατακερματισμένα ανάμικτα με την κονιοποιημένη πηκτή τους. Το επιπρόσθετο δείγμα Δ5 επελέγη ώστε να παρουσιάζει τρεις περιοχές ενδιαφέροντος: περιοχή που διακρίνεται η κίτρινη πηκτή, περιοχή που διακρίνεται η λευκή πηκτή και περιοχή με υμένιο πολυμερούς.



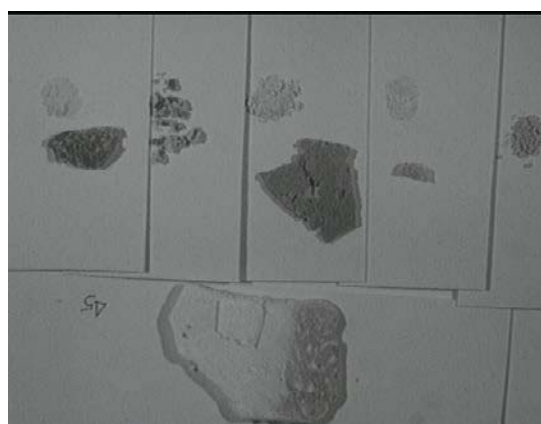
Εικ.12.1. All 2 vis.



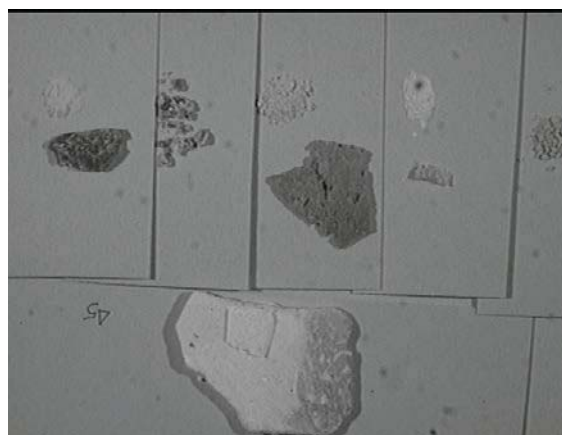
Εικ.12.2. All 1 flu



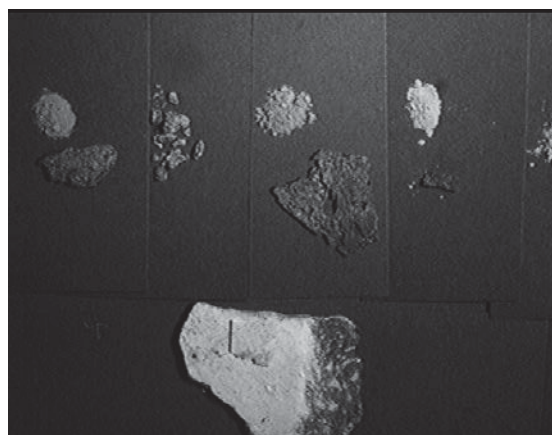
Εικ.12.3. All 1 ni 1



Εικ.12.4. All 1 ni 1



Εικ.12.5. All 2ni 1



Εικ.12.6. All 1 uvr

### Αποτελέσματα

Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον πίνακα 12.1 που ακολουθεί:

ΠΙΝΑΚΑΣ 12.1. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΟΛΥΦΑΣΜΑΤΙΚΗΣ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗΣ					
	Δείγμα	All 1 Vis	All 1 Flu	All 1 UVr	All 1 Ni 1
Πράσινο	Δ9	Υπόλευκο		Γκρι	
Γαλάζιο	Δ10	Υπόλευκο		Γκρι	
Κόκκινο	Δ4	Υποκίτρινο		Γκρι	
Κίτρινο	Δ11	Υπόλευκο	Φθορίζει	Λευκό	Λευκό
Ιώδες	Δ6	Υπόλευκο		Γκρι	
Κόκκινο	Δ5w Δ5y	Λευκό Κίτρινο		Λευκό	Λευκό
Ρητίνη			Φθορίζει	Λευκό	Λευκό

- Ορατό φάσμα (All 1 Vis): Τα υποκίτρινα και κίτρινα προϊόντα υποδεικνύουν κόκκινο γυαλί. Επίσης το λευκό πιθανά υποδεικνύει το συγκεκριμένο κόκκινο.
- Φθορίζον (All 1 Flu): Υπάρχει τονική διαφοροποίηση των προϊόντων. Η ηηκτές των κόκκινων Δ4 και Δ5 ενώ στο ορατό έχουν διαφορετικό χρώμα εδώ φαίνονται όμοια. Το κίτρινο φθορίζει και διαφοροποιείται έντονα. Η ρητίνη φθορίζει και εμποδίζει την απεικόνιση των υποκειμένων ηηκτών.
- Υπεριώδες (All 1 UVr): δεν υπάρχει διαφοροποίηση εκτός από το κίτρινο και το Δ5w το λευκό.
- Εγγύς υπέρυθρο (All 1 Ni 1): Ξεχωρίζουν από τα υπόλοιπα αλλά δεν διαφοροποιούνται μεταξύ τους το Δ5w και το κίτρινο, οπότε υπάρχει μειονέκτημα μη διαφοροποίησης των κόκκινων από τα κίτρινα.

### Συμπεράσματα

Ο συνδυασμός όλων των περιοχών του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος μπορεί να δώσει αποτελέσματα για το αρχικό χρώμα των κίτρινων γυαλιών μόνο γιατί αυτά περιέχουν μόλυβδο. Επιπλοκές δημιουργούν οι επικαθήσεις

ρύπων, ρητίνης matrix και υμενίου πολυμερούς. Ειδικά το πολυμερές φθορίζει στο All 1 Flu.

Αν και η μέθοδος είναι μη καταστροφική και επιπλέον η συσκευή είναι φορητή, δυστυχώς δεν αποδείχθηκε και τόσο αποτελεσματική για τα διαφορετικά είδη γυαλιών. Η εξέταση μπορεί να διεξαχθεί πιλοτικά επί τόπου στο μουσείο Ισθμίας σε επιλεγμένους πίνακες μήπως φανεί κάποια επιπλέον διαφοροποίηση.

Η πολυφασματική απεικόνιση θα πρέπει να έπεται του επιφανειακού καθαρισμού.

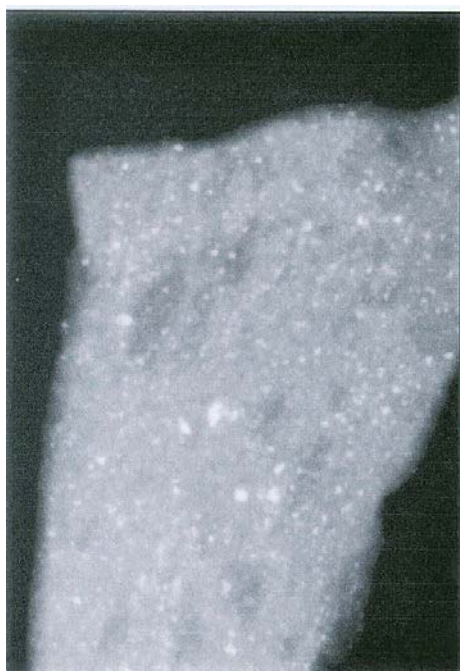
### 12.2.2. Απεικόνιση με ακτίνες Χ

Το δείγμα πράσινου γυαλιού Δ19 και το θραύσμα O.S. 36 ακτινογραφήθηκαν με το ακτινογραφικό μηχάνημα TROPHY ELITYS X-Ray Digital, B soft BS Dent Vision στο οδοντιατρείο του κ. Μανταλενάκη. Οι παράμετροι λειτουργίας ήταν:

Ισχύς: 60 kW  
Ένταση: 4 mA  
Χρόνος: 0,075 sec

#### Αποτελέσματα

Με τη μέθοδο απεικονίζεται όλη η εσωτερική δομή των γυαλιών (φουσαλίδες, εγκλείσματα, αλλαγή σύστασης) (Εικ.12.7. 12.8)



Εικ. 12.7. Ακτινογραφία πράσινης κρούστας Δ19



Εικ. 12.8. Ακτινογραφία Δ2 (OS 36). Διακρίνεται η διαχωριστική ταινία



### Συμπεράσματα

Η ακτινογράφιση δίνει εξαιρετικά αποτελέσματα σε ότι αφορά τα είδη των γυαλιών, αλλά και τον προσδιορισμό του αρχικού περιγράμματος των δομικών στοιχείων (κρουστών) μέσω της διαφοροποίησης μεταξύ τους. Η μέθοδος πιθανά να δείχνει και την ύπαρξη υγιούς πυρήνα.

Παράγοντα δυσκολίας θα αποτελέσει η ύπαρξη του δεύτερου πίνακα από πίσω στα ζεύγη.

## 12.3. ΣΗΜΕΙΑΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

### 12.3.1. XRF

Η τεχνική φθορισμού ακτίνων Χ αποδείχθηκε επίσης ένα χρήσιμο διαγνωστικό εργαλείο το οποίο είναι μη καταστροφικό και επιπλέον φορητό. Η βάση στήριξης του οργάνου δεν επέτρεπε την ύπτια εξέταση των δειγμάτων, έτσι τα δείγματα στηρίχθηκαν όρθια στην ειδική βάση. Η περιοχή ανάλυσης στοχεύθηκε με δέσμη ορατού λείζερ.

Εξετάσθηκαν το δείγμα Δ19 πράσινου γυαλιού και η διαβρωμένη ράβδος από το θραύσμα Δ2 (Ο.Σ. 36) (Εικ. 12.7, 12.8).

### Αποτελέσματα

Τα βαρέα μέταλλα που ανιχνεύτηκαν στο πράσινο γυαλί (ΠΙΝ 12.2) αντιστοιχούν με τα ευρήματα των άλλων τεχνικών.

ΠΙΝΑΚΑΣ 12.2 ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΠΡΑΣΙΝΟΥ ΓΥΑΛΙΟΥ XRF Δ19	
Κύριες κορυφές	Ίχνη
<b>Pb</b>	<b>Mn</b>
<b>Sn</b>	<b>Sb</b>
<b>Cu</b>	
<b>Fe</b>	

Τα αποτελέσματα της άγνωστης ράβδου από το θραύσμα Δ2 παρουσιάστηκαν στο κεφ 11. Τα βαρέα μέταλλα αντιστοιχήθηκαν με το κόκκινο γυαλί κάτι που είναι πολύ ενθαρρυντικό. Απαιτείται μια πιο συστηματική πιλοτική εξέταση όλων των γνωστών γυαλιών για τη δημιουργία μιας τράπεζας αναφοράς.

Επίσης θα πρέπει να κατασκευαστεί ειδική βάση που να επιτρέπει την ύπτια εξέταση των πινάκων.

### 12.3.2. LIBS

Τα πειράματα έγιναν στο δείγμα Δ9 πράσινου γυαλιού σε κατάσταση διατήρησης ΙΧ (με υπολείμματα της κρούστας της πηκτής) με laser Nd : YAG, που εξέπεμπε ακτινοβολία μήκους κύματος 355nm ( 3<sup>η</sup> αρμονική) και είχε διάρκεια παλμού 20 ns. Οι πληροφορίες που ελήφθησαν από τη μελέτη των φασμάτων LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) προέρχονται από μια μικρή φασματική περιοχή εύρους 73 nm, από τα 244nm στα 317 nm χρησιμοποιήσαμε grating (1200 γραμμές / nm ) μεγάλης ευκρίνειας και στην περιοχή που εξετάστηκε παρατηρήθηκε η εμφάνιση των έξης στοιχείων: Ca, Mg, Al, Fe και Si. Στο διάγραμμα Α φαίνονται οι βασικότερες κορυφές εκπομπής των στοιχείων αυτών και πως αυτές μεταβάλλονται σε σχέση με το βάθος (διαδοχικοί παλμοί laser) αρχίζοντας το μέτρημα από την επιφάνεια ( διαστρωματική ανάλυση). Αυτό που παρατηρήθηκε στα φάσματα είναι κάποιες διαφορές στην ένταση εκπομπής των στοιχείων με την πάροδο των παλμών. Αυτού του είδους η ανάλυση είναι ημιποσοτική και πάντα συγκριτική (σύγκριση μεταξύ δύο στοιχείων).

Πιο συγκεκριμένα οι συγκρίσεις έγιναν λαμβάνοντας ως κορυφές αναφοράς τις κορυφές του Mg. Γι' αυτό και στο διάγραμμα το Mg εμφανίζεται να έχει σχέση συγκέντρωσης 1.

- Σε σχέση με το Mg το Al αυξάνεται απότομα μετά το πρώτο στρώμα και μετά ακολουθεί σταθερή πορεία καθώς πάμε σε μεγαλύτερο βάθος, με μια ελαφριά αύξηση στα στρώματα πέντε και επτά.
- Ο Fe σχεδόν δεν εμφανίζεται στον πρώτο παλμό laser ( επιφανειακό στρώμα ). Ενώ παρουσιάζεται από τον δεύτερο και ακολουθεί μια σχεδόν σταθερή πορεία με μικρή πτώση στο τέλος.
- Το Si έχει χαμηλή συγκέντρωση στο επιφανειακό στρώμα, αρχίζει να αυξάνει σημαντικά στον τρίτο παλμό, σταθεροποιείται στο μέγιστο στον πέμπτο και έκτο παλμό κι έπειτα ακολουθεί μια πτωτική πορεία μέχρι τον ενδέκατο παλμό.
- Όσον αφορά το Ca, παρατηρούμε ότι έχει πολύ ξεκάθαρη παρουσία στον πρώτο παλμό, ενώ στους παλμούς που ακολουθούν εξαφανίζεται, πράγμα που υποδηλώνει την παρουσία του Ca σε επιδερμικό στρώμα.

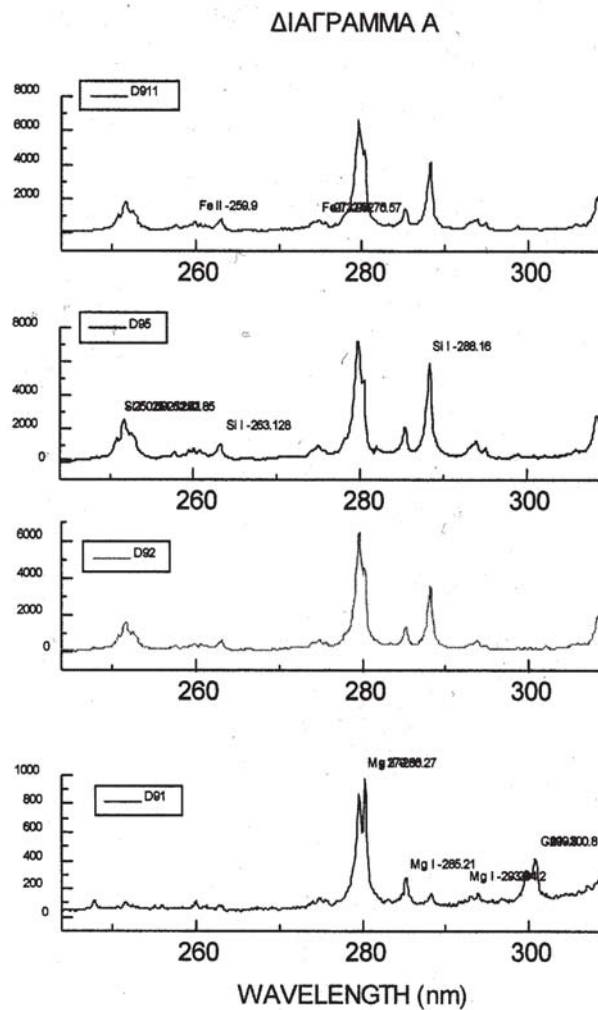
Τα παραπάνω συμπεράσματα έχουν αποτυπωθεί ποσοτικά στο διάγραμμα Β, το οποίο δείχνει τη σχετική ένταση ανά παλμό των πιο χαρακτηριστικών κορυφών των παρατηρηθέντων στοιχείων, με κορυφές αναφοράς αυτές του Mg.

Για να ληφθούν πληροφορίες για άλλα στοιχεία όπως Ba, Na, K, Pb, Zn, Cu κ.α τότε θα πρέπει να επλεγεί άλλη φασματική περιοχή. Πιο συγκεκριμένα, για τα περισσότερα στοιχεία η κατάλληλη φασματική περιοχή είναι από 320 έως 600, ενώ για άλλα (π.χ. το K) απαιτούνται ακόμη μεγαλύτερα μήκη κύματος.

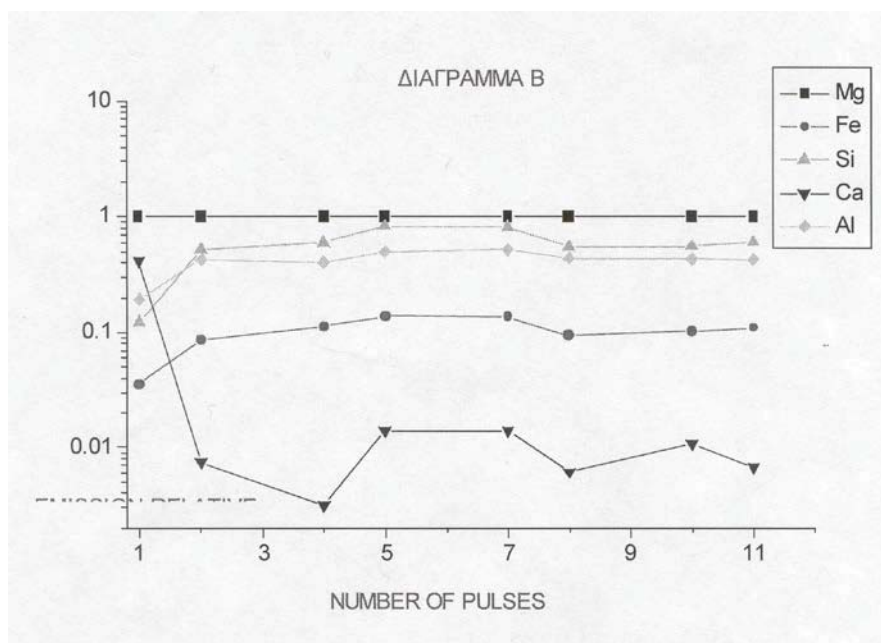
Η ανάλυση που έγινε είναι διαστρωματική, λάθε δηλαδή παλμός laser αφαιρεί ένα στρώμα του υλικού δίνοντας το χαρακτηριστικό φάσμα των στοιχείων που εμπεριέχονται στο στρώμα αυτό. Το ποσοστό του υλικού που αποδομείται σε κάθε παλμό είναι περίπου σταθερό, οπότε μετρώντας το ολικό βάθος του σημείου μας και διαιρώντας το με τον αριθμό των παλμών παίρνουμε το πάχος του στρώματος που έχει αποδομηθεί σε κάθε έναν από αυτούς.

### Συμπεράσματα

Τα αποτελέσματα δεν ήταν συγκρίσιμα με τα αποτελέσματα των άλλων τεχνικών χαρακτηρισμού α) γιατί η περιοχή του φάσματος ακτινοβολίας ήταν περιορισμένη και β) γιατί το στρώμα της πηκτής ήταν διαταραγμένο και πιθανά δεν διέθετε όλα τα στοιχεία. Επίσης δεν ήταν δυνατή η συνεκτίμηση των αποτελεσμάτων με παρατήρηση πριν και μετά στο SEM, έτσι δεν κατέστη δυνατόν να εντοπιστεί η ακτινοβολημένη περιοχή και να αντληθούν μορφολογικά συμπεράσματα.



Σχ. 12.1. Φάσμα LIBS Διαστρωματική ανάλυση κρούστας πράσινου γυαλιού Δ9



Σχ. 12.2. Αποτελέσματα διαστρωματικής ανάλυσης με LIBS στην ίδια κρούστα πράσινου γυαλιού Δ9

### 12.3.3. Φασματοσκοπία Raman

Προϊόντα διάβρωσης (πηκτές) κόκκινου και πράσινου γυαλιού μελετήθηκαν με φασματοσκοπία Raman. Για τα όργανα και τις παραμέτρους λειτουργίας τους βλ. παράρτημα IV. Τα αποτελέσματα ήταν αρνητικά. Η τεχνική δεν έδωσε φάσματα είτε λόγω παρουσίας σπάνιων γαιών, είτε λόγω φθορισμού των προϊόντων διάβρωσης. Τα αποτελέσματα συμφωνούν με τη βιβλιογραφία [BOUCHARD et al. 2007].

### 12.4. ΟΠΤΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ

Εξετάζοντας την κρούστα αρ.κατ. 23J που αναπαριστά ένα ψάρι (εικ. 7.4.) παρατηρήθηκε ότι ο διάκοσμος με τον οποίο αποδίδονται τα λείπα και τα πτερύγια είναι γραπτός με την τεχνική της υαλογραφίας grisaille [CARMONA et al. 2006). Αυτή η ερμηνεία ταιριάζει με την παρατήρηση της IBRAHIM 1976 ότι οι λεπτομέρειες αυτές δεν υφίστανται στην πίσω όψη της κρούστας. Τα διακριτικά αυτά δεν θα μπορούσαν να είχαν σχηματιστεί με σύντηξη διαφορετικών γυαλιών (fusing). Συμπεραίνεται λοιπόν ότι η υαλογραφία έχει χρησιμοποιηθεί ως τεχνική διακόσμησης στις ένθετες παραστάσεις των υαλοθετημάτων.

## 12.5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Χρησιμοποιώντας συνδυαστικά τις μη καταστροφικές τεχνικές της οπτικής μικροσκοπίας και της φασματοσκοπίας ΧRF σε συνδυασμό με την ακτινογράφιση των πινάκων και την πολυφασματική απεικόνιση είναι δυνατή η διαγνωστική τεκμηρίωση των πινάκων δηλ ο χαρακτηρισμός των επί μέρους δομικών μονάδων από τις οποίες είναι κατασκευασμένος κάθε πίνακας.

Με τις τεχνικές αυτές είναι επίσης δυνατός ο προσδιορισμός της τεχνικής παραγωγής κάθε κρούστας πχ μονόχρωμη, ραντή, χλιανθές, με έλκυση με συστροφή. Από την οπτική παρατήρηση προέκυψε ακόμα μια τεχνική διακόσμησης: ο γραπτός διάκοσμος, με άλλα λόγια η ζωγραφική απόδοση λεπτομερειών του διακόσμου με μονόχρωμη γυάλινη φρίτα σε αποχρώσεις του γκρί ήτοι η τεχνική της υαλογραφίας με grisaille .



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 13<sup>ο</sup>

### ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΤΟΧΩΝ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ / ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΥΑΛΟΘΕΤΗΜΑΤΩΝ

#### 13.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται επιγραμματικά οι στόχοι συντήρησης, αποκατάστασης και γενικότερα ανάδειξης των υαλοθετημάτων των Κεγχρεών, ενώ παρατίθενται και ορισμένα πειραματικά αποτελέσματα επεμβάσεων ενεργητικής συντήρησης. Το κεφάλαιο αυτό αποτελεί μέρος της μελέτης επιλογής και σχεδιασμού συμβατών και επιτελεστικών υλικών και επεμβάσεων συντήρησης.

#### 13.2. ΠΑΘΗΤΙΚΗ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ

Η πρόληψη αποτελεί πρωτοβάθμια φροντίδα συντήρησης και είναι η πλέον άμεση και λιγότερο δαπανηρή ενέργεια.

Για την αναστολή της μηχανικής φθοράς από τα διαλυτά άλατα και την προστασία των γυαλιών και των πηκτών τους από τις κλιματικές συνθήκες προτάθηκε [ΚΟΟΒ et al.1996, ΜΩΡΑΙΤΟΥ 1999, ΜΟΡΑΙΤΟΥ et. al 2001] και υλοποιήθηκε στο πλαίσιο του Γ' ΚΠΣ η αποθήκευση των υαλοθετημάτων, σε σταθερές περιβαλλοντικές συνθήκες (ΜΟΡΑΙΤΟΥ et al. 2012). Η προστασία συνίσταται στην αποθήκευση των υαλοθετημάτων μέσα σε ειδικά κατασκευασμένο δωμάτιο ελεγχόμενων κλιματικών συνθηκών. Η τιμή της Σ.Υ δεν προσδιορίστηκε πειραματικά, αλλά επιλέχθηκε από τη βιβλιογραφία (45%ΣΥ, 20±2 Θ). Πρόσθετη προστασία εξασφαλίστηκε με την τοποθέτηση φίλτρου για τον αποκλεισμό αέριων ρυπαντών (SO<sub>2</sub> ή SO<sub>3</sub>). Η απομάκρυνση των παλαιών ρυπογόνων και ακατάλληλων υλικών συσκευασίας και υποστήριξης και η αντικατάστασή τους με νέα αδρανή υλικά πραγματοποιήθηκε ύστερα από μελέτη των Λουκοπούλου και Μωραΐτου 2007. Η επιχείρηση της αντικατάστασης έγινε το διάστημα 2005-2006 από την συντηρήτρια Δ. Τηλιγάδα. Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τα ακόλουθα:

1. Axson Cellite™ κυψελωτό υλικό αεροναυπηγικής από αλουμίνιο με επίστρωση εποξειδικής ρητίνης. Επιλέγη για την υποστήριξη των μεγάλων διαστάσεων πινάκων επειδή διαθέτει αντοχή και απόλυτη ακαμψία.

2. Plastazote™ εξηλασμένο σε άζωτο φύλλο πολυαιθυλενίου διαφορετικής σκληρότητας ανάλογα με τις απαιτήσεις αντοχής. Επιλέχτηκε σε μαύρο χρώμα για να κάνει αντίθεση με τα υπόλευκα υαλοθετήματα.
3. Πολυεστερικό διαφανές φύλλο αντιστατικό ως υλικό μεταφοράς και διολίσθησης.

Τέλος τα υαλοθετήματα με τη νέα τους υποστήριξη τοποθετήθηκαν μέσα σε μεταλλικά αδρανή ερμάρια (εικ. 13.1) σε ξεχωριστά ράφια ώστε να είναι προσβάσιμα με ασφάλεια στους μελετητές.



Εικ. 13.1. Ερμάρι φύλαξης των υαλοθετημάτων μέσα στον ειδικό θάλαμο. Διακρίνονται τα νέα υλικά υποστήριξης (Moraitou et al. 2012).



### 13.3. ΕΝΕΡΓΗΤΙΚΗ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ

Σε αυτή υπάγονται ο καθαρισμός, η αφαλάτωση, η σταθεροποίηση ή και στερέωση – προστασία πηκτής και ενυδατωμένου γυαλιού, ο αποχωρισμός ζευγών πινάκων, η διερεύνηση δυνατότητας κάθετης στήριξης για αμφιπρόσωπη έκθεση ζευγών και τέλος η αισθητική παρουσίαση. Κάθε ένα από τα στάδια αυτά περιγράφονται συνοπτικά στη συνέχεια, όπου και τονίζονται τα σημεία των δικών μας επεμβάσεων στο πλαίσιο της διατριβής.

#### 13.3.1. Καθαρισμός

Περιλαμβάνει τα παρακάτω τέσσερα επιμέρους στάδια:

13.3.1.1. *Απομάκρυνση στερεών ρύπων.* Απομάκρυνση της χαλαρά επικαθήμενης σκόνης με χρήση μαλακού πινέλου και ήπιας αναρρόφησης.

13.3.1.2. *Απομάκρυνση υπολειμμάτων ρητίνης matrix.* Το σκουρόχρωμο υπόλειμμα της φυσικής ρητίνης από την πίσω όψη των υαλοθετημάτων μπορεί να απομακρυνθεί με χρήση διαλυτών, ήπιας θερμότητας ή με τη χρήση λέιζερ ελεγχόμενης δράσης με Φασματοσκοπία Επαγόμενης από Λέιζερ Κατάλυσης [Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)]. Η μέθοδος excimer laser με LIBS έχει επιτυχώς χρησιμοποιηθεί για την ελεγχόμενη απομάκρυνση βερνικιών σε εικόνες και πίνακες ζωγραφικής [Hontzopoulos et al. 1993].

13.3.1.3. *Απομάκρυνση παλαιών υλικών συντήρησης*

Έγινε δοκιμή διαλυτοποίησης του υμενίου του πολυμερούς με διαλύτη. Το οργανικό πολυμερές που είχε χρησιμοποιηθεί για την στερέωση των υαλοθετημάτων, διάλυμα οξικού πολυβινυλίου PVAc, ήταν μερικώς διαλυτό σε εθυλική αλκοόλη και ακετόνη. Καλύτερα αποτελέσματα θα υπάρξουν με τη χρήση μυκηλικών διαλυτών [GIORGI et al. 2010].

Έγινε επίσης δοκιμή απομάκρυνσης του υμενίου πολυμερούς με λέιζερ ArF 193 nm. Η δέσμη προκαλεί έντονη δόνηση στο υπόστρωμα με αποτέλεσμα να το διαταράσσει. Δεν ενδείκνυται ως μέθοδος.

13.3.1.4. *Απομάκρυνση προϊόντων αλλοίωσης/ πηκτής*

Η πηκτή των γυαλιών, είτε αποτελεί επιφανειακό στρώμα, είτε έχει πλήρως αντικαταστήσει το αρχικό γυαλί, αποτελεί αυτόχθονο προϊόν και ένδειξη του αρχικού σχήματος του γυαλιού. Συνεπώς είναι αντιδεδοντολογική και αντενδείκνυται η απομάκρυνσή του.

Η μόνη περίπτωση, σύμφωνα με τα μέχρι σήμερα δεδομένα, στην οποία κρίνεται εποικοδομητική και ως μόνη λύση η απομάκρυνση των προϊόντων

αλλοίωσης (της πηκτής) είναι η κατηγορία διατήρησης IX (Σχ. 11.1) όπου το στρώμα της αλλοίωσης έχει διαταραχθεί ανεπανόρθωτα, είναι αντιαισθητικό και εμποδίζει την αντίληψη του χρώματος του γυάλινου πυρήνα που σώζεται από κάτω. Σε αυτή την κατάσταση διατήρησης σώζεται το 21% των υαλοθετημάτων.

Στα εργαστήρια συντήρησης του μουσείου Corning όπου εφαρμόστηκε η μέθοδος της μικροπηγματοβολής για την απομάκρυνση των πηκτών, σε τμήματα των υαλοθετημάτων σημειώθηκαν προβλήματα με την αποκομιδή του αποξεστικού υλικού [NEWTON & DAVISON 1989]. Επιπλέον η μέθοδος δεν είναι επαρκώς ελεγχόμενη.

Στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας αναζητήθηκε και εφαρμόστηκε η παρακάτω μέθοδος η οποία στηρίζεται σε εφαρμογή λέιζερ Nd :YAG που είναι ελεγχόμενη και αποδεδειγμένα μη καταστροφική για το υποκείμενο υγιές γυαλί, με την οποία θα μπορούσε να απομακρυνθεί το στρώμα του αλλοιωμένου γυαλιού.

Τα πειράματα έγιναν στο δείγμα Δ9 πράσινου γυαλιού σε κατάσταση διατήρησης IX και ο καθαρισμός του δείγματος έγιναν με ακτινοβολία μήκους κύματος 355 nm ( 3<sup>η</sup> αρμονική) και είχε διάρκεια παλμού 20 ns. Οι πληροφορίες που ελήφθησαν από τη μελέτη των φασμάτων LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) προέρχονται από τη φασματική περιοχή 244 έως 317 nm και ήταν δύσκολο να αποτιμηθούν και να οδηγήσουν σε ασφαλή συμπεράσματα (για περισσότερες λεπτομέρειες και διαγράμματα βλ. κεφ 12 Σχ 12.2).

### 13.3.2. Αφαλάτωση

Εφόσον διαπιστώθηκε η ύπαρξη χλωριούχου νατρίου μέσα στις πορώδεις πηκτές των γυαλιών η ενδεδειγμένη ενεργητική μέθοδος συντήρησης είναι η απομάκρυνση του ετερόχθονου αυτού προϊόντος που αποτελεί ένα από τα κυριότερα αίτια φθοράς. Υπάρχουν πολλές μέθοδοι αφαλάτωσης στη βιβλιογραφία οι περισσότερες των οποίων χρησιμοποιούν το νερό ως μέσον διαλυτοποίησης του ευδιάλυτου άλατος.

Επειδή μαζί με τη διαλυτοποίηση του χλωριούχου νατρίου είναι πιθανόν να απομακρυνθούν και άλλα χρήσιμα υδατοδιαλυτά προϊόντα διάβρωσης αυτόχθονων στοιχείων, στην παρούσα εργασία επιχειρήθηκε ο προσδιορισμός του συνόλου του υδατοδιαλυτού μέρους της πηκτής. Το πείραμα έγινε στην πηκτή ενός μόνο γυαλιού και προς τούτο χρησιμοποιήθηκε δείγμα κονιοποιημένης πηκτής πράσινου γυαλιού Δ9. Το δείγμα εισήχθη σε απεσταγμένο νερό, αναδεύτηκε και αφού αφέθηκε το αδιάλυτο μέρος να καθιζάνει για 24 ώρες, αναλύθηκε το διαυγές νερό με φασματοσκοπία (ICP). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα 13.1 που ακολουθεί.

<b>ΠΙΝΑΚΑΣ 13.1</b> <b>ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΝΑΛΥΣΗΣ</b> <b>ΔΙΑΛΥΤΟΥ ΜΕΡΟΥΣ</b> <b>ΚΟΝΙΟΠΟΙΗΜΕΝΗΣ ΠΗΚΤΗΣ</b> <b>ΠΡΑΣΙΝΟΥ ΓΥΑΛΙΟΥ ΜΕ ICP</b>	
<b>ΜΕΤΑΛ</b>	<b>Δ9 ppm</b> <b>ΚΟΝΙΟΠΟΙΗΜΕΝΗ</b> <b>ΠΗΚΤΗ</b>
Si	10.52
Na	242.55
Ca	4.61
K	8.18
Mg	18.25
Al	
Fe	0.08
Ti	-
Sb	-
Mn	0.02
Cu	1.82
Co	-
Sn	-
Pb	4.56
V	-
Zn	0.26
Ba	-
Sr	0.02
Ni	
P	

Στον πίνακα 13.2 που ακολουθεί παρουσιάζονται τα σημαντικότερα ορυκτά προϊόντα μέσα στις πηκτές και η αντίστοιχη διαλυτότητά τους στο νερό..

<b>ΠΙΝΑΚΑΣ 13.2.</b> <b>ΟΡΥΚΤΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΜΕΣΑ ΣΤΙΣ ΠΗΚΤΕΣ ΜΕ ΣΕΙΡΑ ΑΥΞΟΥΣΑΣ</b> <b>ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ ΣΕ 1LT ΝΕΡΟΥ</b> <b>25°C</b>	
NaCl	360 g
CaSO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	2-2,5 g
Cu <sub>2</sub> Cl(OH) <sub>3</sub> ατακαμ.	
Pb <sub>5</sub> Cu <sub>4</sub> Cl <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub> . 2H <sub>2</sub> O ψευδοβολ.	
Cu <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> )(OH) <sub>4</sub> αντλερ.	
Pb(OH)Cl λαυριον.	Μέτρια διαλυτό σε ψυχρό νερό
CaCO <sub>3</sub>	0.0014

Από το πείραμα φάνηκε ότι μαζί με το NaCl απομακρύνονται και άλλα στοιχεία που είναι χρήσιμα στη μελέτη των γυαλιών.

Το πείραμα θα πρέπει να γίνει συστηματικά σε όλα τα είδη των γυαλιών λαμβάνοντας μέριμνα ώστε να μην διαταραχθεί η μήτρα της πηκτής. Επειδή όμως κάποιες πηκτές δεν είναι δομικά στέρεες, η αφαλάτωση θα πρέπει να έπεται της στερέωσης των πηκτών.

### 13.3.3. Στερέωση - προστασία πηκτής και ενυδατωμένου γυαλιού

Η ύπαρξη νερού στα ενυδατωμένα γυαλιά, τις πηκτές, και τα υδροξείδια οδηγεί στην επιλογή των αλκοξυσιλανίων και οργανικά τροποποιημένων αλκοξυσιλανίων για την στερέωσή τους. Θα πρέπει να διερευνηθούν, ανάλογα με την κατηγορία διατήρησης, οι ακόλουθες εναλλακτικές εφαρμογές:

- Αλκοξυσιλάνια TEOS, MTMOS μόνα ή ως μέσα γεφύρωσης (coupling agents) με ακρυλική ρητίνη (ERRET et al. 1984)
- Οργανικά τροποποιημένο αλκοξυσιλάνιο ORMOSIL με θέρμανση

Η μέθοδος εφαρμογής είναι αυτή του εμποτισμού στάγδην ή δια μερικού εμβαπτισμού και τριχοειδούς αναρρίχησης ή ολικού εμποτισμού σε συνθήκες υποπίεσης.

Επειδή η διαδικασία παραγωγής ORMOSIL απαιτεί τη θέρμανση του δοκιμίου στους 200 °C [TRAPALIS et al.2001] στην παρούσα μελέτη έγιναν δοκιμές της επίδρασης της θερμοκρασίας 200 °C στα γυαλιά και τις πηκτές τους.

#### Πειραματικό μέρος

Τα αποτελέσματα της θέρμανσης τριών γυαλιών (κόκκινο, ροδόχρωμο, γαλάζιο) με DSC παρουσιάστηκαν στο κεφ 10. Τα γυαλιά δεν επηρεάζονται στη θερμοκρασία των 200° C, που είναι πολύ χαμηλότερη από την περιοχή Tg.

Είναι γνωστό όμως ότι το NaCl έχει μεγάλο συντελεστή διαστολής κατά τη θέρμανσή του, οπότε η διαδικασία αυτή θεωρητικά θα πρέπει να έπεται της αφαλάτωσης.

Με DSC/TGA θερμάνθηκαν και τα προϊόντα αλλοίωσης (πηκτές).

Διαγράμματα από τη θέρμανση των προϊόντων αλλοίωσης μέχρι τη θερμοκρασία των 200° C παρουσιάστηκαν στο κεφάλαιο 11, ενώ τα θερμοδιαγράμματα πόρωσης μέχρι τους 1000 °C παρουσιάζονται στο παράρτημα III:

Γενικά όλα τα προϊόντα αλλοίωσης παρουσιάζουν μια πλατιά ενδόθερμη κορυφή ή πολλαπλές στους 75<sup>0</sup> C που συνοδεύονται από απώλεια βάρους. Η μεταβολή αυτή αποδίδεται στην απώλεια υγρασίας ή φυσικά προσροφημένου νερού.

Στον πίνακα που ακολουθεί (ΠΙΝ 13.3) αναγράφεται το ποσοστό % κ/β του νερού που αποβάλλει κάθε προϊόν αλλοίωσης μέχρι τους 110<sup>0</sup> C.

ΠΙΝΑΚΑΣ 13.3. ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΣΕ ΕΛΕΥΘΕΡΟ H <sub>2</sub> O ΣΤΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΑΛΛΟΙΩΣΗΣ	
ΓΥΑΛΙ	%
Ροζ	4.49
Κόκκινο	4.58
Γαλάζιο	5.06
Ιώδες	5.12
Πράσινο	6.20

Η έντονη κορυφή γύρω στους 128<sup>0</sup> C αποδίδεται στην απώλεια χημικά ενωμένου (κρυσταλλικού) νερού όπως του 1,5 νερού του γύψου και του ψευδοβολεΐτη.

Η έντονη εξώθερμη κορυφή στους 325<sup>0</sup> C, η οποία συνοδεύεται από έντονη απώλεια βάρους αποδίδεται σε υπολείμματα του πολυμερούς (PVAc) που χρησιμοποιήθηκε για την στερέωση των γυαλιών.

Αν και η πύρωση των αλλοιωμένων γυαλιών (πηκτών) δεν αποτελεί δόκιμη μέθοδο συντήρησης θεωρήθηκε ενδιαφέρον να πυρωθούν οι πηκτές των γυαλιών ώστε να φανεί αν η σύστασή τους μπορεί να δημιουργήσει νέο γυαλί. Μετά την πύρωση και την ελεύθερη ψύξη των δειγμάτων αλλοίωσης παρατηρήθηκε ότι οι πηκτές του ροδόχρωμου, του ιώδους και του γαλάζιου γυαλιού είχαν συσσωματωθεί (coalesce) και μετατραπεί σε φρίτα (frit), ενώ οι πηκτές του κόκκινου και του πράσινου γυαλιού είχαν υαλοποιηθεί. Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζεται επιπλέον το αρχικό χρώμα της πηκτής κάθε γυαλιού και το χρώμα που απέκτησαν μετά την έψησή τους στους 1000<sup>0</sup> C. Η αλλαγή του χρώματος οφείλεται στην υαλοποίηση είτε σε μορφή φρίτας είτε γυαλιού. Το χρώμα δεν πλησιάζει βέβαια το αρχικό διότι τα αρχαία γυαλιά έπαιρναν το χρώμα τους από πυροτεχνολογικές πρακτικές που έκαναν οι αρχαίοι υαουργοί. Το χρώμα δεν αποκτάτο από απλή θέρμανση και ελεύθερη ψύξη, αλλά από τεχνικές ανόπτησης σε αναγωγικές συνθήκες. Το γεγονός ότι στη θερμοκρασία των 1000<sup>0</sup> C το ιώδες, το ροδόχρωμο και το γαλάζιο δεν μετατράπηκαν σε γυαλί σημαίνει ότι δεν υπάρχει αρκετή ευτηκτική ύλη για την δημιουργία γυαλιού.

ΠΙΝΑΚΑΣ 13.4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΥΡΩΣΗΣ ΠΗΚΤΩΜΑΤΩΝ			
ΓΥΑΛΙ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ	ΧΡΩΜΑ ΑΛΛΟΙΩΣΗΣ	ΧΡΩΜΑ ΥΣΤΕΡΑ ΑΠΟ ΠΥΡΩΣΗ 1000 <sup>0</sup> C	ΕΙΔΟΣ ΥΛΗΣ
Ιώδες Δ6	Φαιό	Ιώδες	φρίτα
Ροδόχρωμο Δ 13	Υπόλευκο	Υπόλευκο	φρίτα
Γαλάζιο Δ 10	Υπόλευκο	Φαιό	φρίτα
Πράσινο Δ 9	Υποκίτρινο	Πράσινο λαδί	Γυαλί
Κόκκινο Δ8	Υποκίτρινο	Πράσινο	Γυαλί
Κόκκινο Δ 5γ	Κίτρινο	nd	nd
Κόκκινο Δ 5w	Λευκό	nd	nd
Κόκκινο Δ 20	Υποκίτρινο	nd	nd
Κίτρινο Δ 11	Υποκίτρινο	nd	nd

Συμπερασματικά φαίνεται ότι η θέρμανση των διαβρωμένων γυαλιών στους 200° C έχει κάποιες επιπτώσεις στις πηκτές ήτοι την απώλεια κρυσταλλικών νερών. Η επίπτωση όμως της θέρμανσης στο στρώμα του ενυδατωμένου γυαλιού ή ζώνη έκπλυσης γνωρίζουμε ότι είναι επιβλαβής και αυτό θα πρέπει να διερευνηθεί περαιτέρω.

#### **13.3.4. Αποχωρισμός ζευγών πινάκων**

Για ορισμένα ζεύγη πινάκων σε καλή κατάσταση είναι δυνατός ο προσεκτικός τμηματικός αποχωρισμός με το χέρι κρούστα κρούστα με υποβοήθηση ελαφρών μηχανικών μέσων. Πάνω σε σχέδιο 1:1 τοποθετούνται τμηματικά οι αφαιρούμενες κρούστες. Γενικά όμως ο αποχωρισμός των δύο πινάκων στις περισσότερες περιπτώσεις είναι ανέφικτος λόγω της σύμφυσης των δύο επιφανειών.

#### **13.3.5. Διερεύνηση δυνατότητας κάθετης στήριξης για αμφιπρόσωπη έκθεση ζευγών**

Η λύση αυτή ενδείκνυται για τα ζεύγη που δεν είναι δυνατόν να αποχωριστούν. Εφαρμόστηκε ήδη πιλοτικά στο Μουσείο Corning στους πίνακες VI.6 A και B (Εικ 9.7, 9.8.). Χρησιμοποιήθηκε γύψος ως υλικό συμπλήρωσης και περίγραμμα μολύβδου. Ο γύψος είναι υλικό υγροσκοπικό και βαρύ, οπότε θα πρέπει να διερευνηθούν νέα ελαφριά υλικά. Απαιτείται ιδιαίτερη μελέτη.

#### **13.3.6. Συμπλήρωση- αισθητική παρουσίαση**

Τα τμήματα των υαλοθετημάτων που σώζονται πρέπει να παρουσιαστούν ως μέρη ενταγμένα στις αρχικές αρχιτεκτονικές διαστάσεις και όχι απόσπασματικά όπως έχει γίνει μέχρι τώρα. Αυτό βέβαια προϋποθέτει αρκετό χώρο στο μουσείο πράγμα που δεν είναι διαθέσιμο.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 14<sup>ο</sup>

### ΣΥΝΔΥΑΣΤΙΚΗ ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ/ ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

#### 14.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στο τελευταίο αυτό κεφάλαιο παρουσιάζονται τα τελικά συμπεράσματα της μελέτης. Η παρούσα μελέτη, αναδεικνύει τα χαρακτηριστικά της αρχαίας υαλουργίας όσον αφορά την τεχνολογία και την τεχνική κατασκευής και διακόσμησης καθώς και την πολυπλοκότητα που χαρακτηρίζει τη διάβρωση και γενικά τη φθορά των αρχαίων γυαλιών σε ενάλιο περιβάλλον. Ταυτόχρονα προβάλλει την ανάγκη επιστημονικής συντήρησης των γυαλιών και ειδικότερα των υαλοθετημάτων των Κεγχρεών. Με σειρά προτεραιότητας παρουσιάζονται η προτεινόμενη στρατηγική εξέτασης συντήρησης και προστασίας των υαλοθετημάτων καθώς και οι προοπτικές που διαμορφώνονται.

#### 14.2. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Αφού εξαντλήθηκε η βιβλιογραφία στο θέμα του αρχαίου γυαλιού, της διάβρωσης, της ενόργανης και μη καταστροφικής διαγνωστικής εξέτασης και της συντήρησής του, αναπτύχθηκε μια μεθοδολογία μελέτης (βλ. σχ. 6.1) η οποία περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια:

- Αρχαιακή έρευνα-προφορικές συνεντεύξεις
- In situ μακροσκοπική εξέταση
- Εργαστηριακή μελέτη με καταστροφικές και μη τεχνικές
- Μετρήσεις περιβάλλοντος
- Μελέτη παλαιότερων επεμβάσεων συντήρησης
- Σύνθεση αποτελεσμάτων/ διάγνωση
- Σχεδιασμός πρωτοκόλλου εξέτασης- συντήρησης

Στην παρούσα μελέτη χαρακτηρίστηκαν επτά διαφορετικά γυαλιά από το σύνολο των Κεγχρεών με διαφορετικό χρώμα, χημική και ορυκτολογική σύσταση και θερμική ιστορία και μελετήθηκε η διάβρωσή τους. Όλα τα γυαλιά ήταν πυριτίου-σόδας-ασβεστίου με εξαίρεση τα κόκκινα που ήταν πυριτίου-μικτών αλκαλιών-σόδας. Τα κόκκινα γυαλιά βρέθηκε ότι έχουν χρωματιστεί με θερμική κατεργασία κατά την οποία σχηματίστηκαν μέσα στη μήτρα του γυαλιού νανοσωματίδια μεταλλικού χαλκού  $\text{Cu}^0$  σε κolloειδή διασπορά. Αντίστοιχα το ροδόχρωμο γυαλί περιέχει νανοσωματίδια κράματος  $\text{Ag}/\text{Au}$  (ήλεκτρον). Αν δεν είχαν υποστεί αυτή τη θερμική κατεργασία τα κόκκινα γυαλιά θα ήταν γαλάζια και διαφανή. Το ροδόχρωμο γυαλί διαθέτει επιπρόσθετα τη μοναδική ιδιότητα της υψηλής χημικής ανθεκτικότητας και μηχανικής αντοχής σε σχέση με τα υπόλοιπα γυαλιά. Η τεχνολογία παραγωγής και το αποτέλεσμα των γυαλιών παραπέμπουν στην σύγχρονη τεχνολογία των υαλοκεραμικών. Αυτά είναι νέα στοιχεία που δεν είχαν προσδιοριστεί από τον πρώτο μελετητή των γυαλιών των Κεγχρεών R. Brill.

Όλα τα γυαλιά περιέχουν επίσης ακαθαρσίες και υπολείμματα από την αρχική παρτίδα (batch) καθώς και σφαιρικές φυσαλίδες. Επιβεβαιώθηκαν οι τεχνικές μορφοποίησης και διακόσμησης και διαπιστώθηκε ότι μια κρούστα με παράσταση ψαριού έχει ζωγραφιστεί με την τεχνική της υαλογραφίας δηλαδή με γραπτό διάκοσμο (grisaille).

Απομονώθηκαν τρεις φάσεις/περιβάλλοντα κατά τις/τα οποίες/α τα γυαλιά υπέστησαν διάβρωση/ αλλοίωση και φθορά:

**Προ -ανασκαφική.** Μέσα στο ενάλιο περιβάλλον ταφής τους, τα γυαλιά υπέστησαν αργή έκπλυση κατά την οποία εκπλύθηκαν το νάτριο  $\text{Na}$ , το κάλιο  $\text{K}$  και το ασβέστιο  $\text{Ca}$ . Η ζώνη έκπλυσης μετατράπηκε σε πηκτή πυριτίου (gel) μέσα στη μήτρα της οποίας η κolloειδής διασπορά του χαλκού αντέδρασε στο ενάλιο περιβάλλον με τα χλωριόντα και τα θειικά σχηματίζοντας προϊόντα διάβρωσης (οξυαλογονίδια και υδροξυαλογονίδια). Το  $\text{Ca}$  αντίστοιχα αντέδρασε με τα ανθρακικά και θειικά σχηματίζοντας ασβεστίτη και γύψο, ενώ ο μόλυβδος συμμετείχε σε δύο τουλάχιστον νέα υδροξυαλογονίδια. Τέλος μέσα στην πηκτή σχηματίστηκαν και ζεόλιθοι.

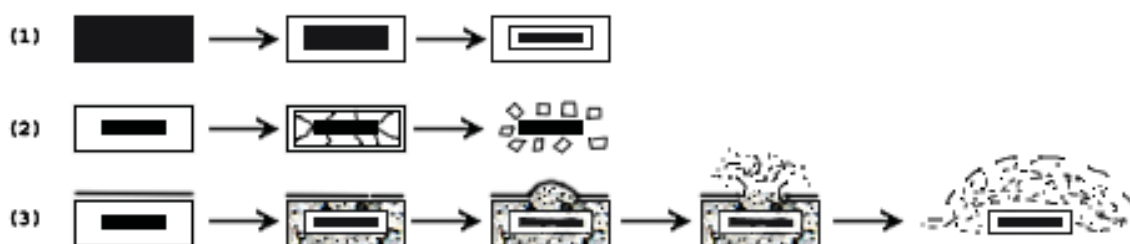
**Κατά την ανασκαφή.** Κατά την ανεύρεσή τους το περιβάλλον ταφής διαταράχθηκε απότομα, ενώ οι πρώτες βοήθειες που παρασχέθηκαν δεν ήταν οι ενδεδειγμένες. Το πρόβλημα της ξήρανσης των ένυδρων γυαλιών δεν είχε γίνει κατανοητό από τον συντηρητή, ο οποίος δοκίμασε μια αδόκιμη και τελικά άστοχη μέθοδο ξήρανσης. Ειδικά στην περίπτωση του ζεύγους των πινάκων Πλάτωνα/Όμηρο, όχι μόνο δεν ξηράνθηκαν αργά, αλλά εφαρμόστηκε τεχνητή θέρμανση με αποτέλεσμα οι πηκτές να υποστούν συναίρεση, ρίκνωση και να χάσουν τη μονολιθικότητά τους. Επιπλέον οι πίνακες δεν αφαιρώθηκαν επαρκώς. Το μεγαλύτερο ποσοστό της φθοράς που παρατηρείται σήμερα πρέπει να είχε συντελεστεί ήδη από τον πρώτο καιρό και για να προληφθεί περαιτέρω βλάβη ο πίνακας στερεώθηκε με



συνθετική ρητίνη. Όμως ούτε εδώ δεν ακολουθήθηκε η σωστή μεθοδολογία δηλαδή τα γυαλιά δεν εμποτίστηκαν με αραιό διάλυμα, αλλά επαλείφθηκαν με πυκνό διάλυμα ρητίνης (υμένιο πολυμερούς) το οποίο επιστρώθηκε στην επιφάνεια εν είδη βερνικιού χωρίς να προσδίδει συνοχή στη μάζα του αλλοιωμένου γυαλιού. Επιπρόσθετα το υλικό που χρησιμοποιήθηκε αποδείχθηκε μη συμβατό.

**Μετά-ανασκαφική.** Μέσα στο ανεξέλεγκτο κλίμα του μουσείου οι μεν πηκτές που δεν είχαν επαρκώς ή και καθόλου αφαλατωθεί υπέστησαν τη μηχανική φθορά της κρυστάλλωσης των αλάτων, οι δε υγείες πυρήνες των γυαλιών κατά πάσα πιθανότητα εξακολουθούσαν να διαβρώνονται από την ατμοσφαιρική υγρασία. Παρά το γεγονός ότι δεν διαπιστώθηκε πειραματικά, οι ακραίες διακυμάνσεις θερμοκρασίας και υγρασίας ίσως επέφεραν περαιτέρω φθορά στις πηκτές.

Στο σχήμα που ακολουθεί αναπαρίστανται οι τρεις μηχανισμοί διάβρωσης στα τρία διαδοχικά περιβάλλοντα έκθεσης.



Σχ. 14.1. Σχηματική απόδοση των κυριότερων μηχανισμών διάβρωσης των γυαλιών των Κεγχρεών.

1. Ενυδάτωση - Σχηματισμός πηκτής
2. Ξήρανση - συστολή υγρής πηκτής / ενυδατωμένου γυαλιού
3. Δράση διαλυτών αλάτων - Κονιοποίηση - Φλυκταίνωση υμενίου - Διάρρηξη υμενίου

Γενικά αποδείχθηκε ότι τα έγχρωμα αδιαφανοποιημένα γυαλιά είχαν μεγαλύτερη χημική ανθεκτικότητα στη θαλάσσια διάβρωση από ότι τα διαφανή. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στην ύπαρξη κρυσταλλικών ενώσεων στο εσωτερικό των γυαλιών με αποτέλεσμα τα έγχρωμα αδιαφανή αυτά γυαλιά να θεωρούνται υαλοκεραμικά με κορυφαίο παράδειγμα το ροδόχρωμο των Κεγχρεών.

Διαπιστώθηκε ότι όλα τα γυαλιά είχαν λίγο ή πολύ ενυδατωθεί (ακόμα και το ροδόχρωμο που διατηρείται στην καλύτερη κατάσταση) και ότι η διάβρωση της γυάλινης μήτρας είχε προχωρήσει στην παραγωγή πηκτής.

Κάθε γυαλί χαρακτηρίζεται από τα βαρέα μέταλλα που περιέχει και που διατηρούνται και μετά τη διάβρωση δίνοντας τη δυνατότητα να αναγνωριστεί η προέλευση μια πηκτής από τα βαρέα μέταλλα που περιέχει.

Αν και αυτά τα προϊόντα αποτελούν διαγνωστικό κριτήριο για την αναγνώριση του αρχικού γυαλιού, βρέθηκε ότι με την επέμβαση της αφαλάτωσης μαζί με το χλωριούχο νάτριο πιθανά κάποια από αυτά να εκπλένονται. Έτσι σε περίπτωση νέου ευρήματος με θαλάσσια προέλευση θα πρέπει να εξετάζεται άμεσα πριν δεχθεί την επέμβαση της αφαλάτωσης.

Ανάλογα με το είδος του γυαλιού και τις επεμβάσεις που δέχτηκε αμέσως μετά την ανασκαφή τα επι μέρους γυαλιά των Κεγχρεών παρουσιάζουν διαφορετικό είδος και βαθμό διάβρωσης και κατατάχθηκαν σε 11 διαφορετικές κατηγορίες διατήρησης. Το σύνολο των γυαλιών σε επίπεδο πινάκων βρέθηκε ότι επιδέχεται ολοκληρωμένης συντήρησης ένα ποσοστό 76% που σώζεται σε σταθερή και ασταθή κατάσταση ενώ το υπόλοιπο 24% θεωρείται μεν κατεστραμμένο, αλλά μπορεί να χρησιμεύσει στην άντληση πληροφορίας.

Αφού αποδείχθηκε ότι είναι δυνατόν να προσδιοριστεί το μητρικό γυαλί από την ανάλυση της αλλοιωμένης του μορφής συμπεραίνεται ότι είναι δυνατόν να απαντηθούν τα κρίσιμα ερωτήματα που έχουν τεθεί ήδη στα κεφάλαια 7 και 12:

- A) Ποιο ήταν το αρχικό χρώμα κάθε γυάλινης κρούστας.
- B) Ποιο ήταν το αρχικό περίγραμμα κάθε γυάλινης κρούστας.
- Γ) Αν υπάρχει υγής πυρήνας γυαλιού στο εσωτερικό κάθε κρούστας και αν ναι σε ποιο βάθος (ή τι πάχους).
- Δ) Με ποια τεχνική είναι κατασκευασμένη κάθε γυάλινη κρούστα (μονόχρωμη, ραντή, χιλιανθές, έλκυση, συστροφή, άλλη )

Για την συστηματική απάντηση αυτών των ερωτημάτων αναδείχθηκε μια συνδυασμένη εφαρμογή των μη καταστροφικών φορητών τεχνικών Οπτική Μικροσκοπία, Φασματοσκοπία ΧRF, απεικόνιση με ακτίνες Χ και ίσως πολυφασματική απεικόνιση. Πάντα με την επιφύλαξη του περιορισμού ότι οι πίνακες είναι ανά δύο συγκολλημένοι πρόσωπο με πρόσωπο.

Συγκεκριμενοποιήθηκαν οι στόχοι συντήρησης, αποκατάστασης:

1. Να διατηρηθεί, να παθητικοποιηθεί και να στερεωθεί η πηκτή και η ενυδατωμένη ζώνη των γυαλιών
2. Να απομακρυνθούν τα ετερόχθονα προϊόντα NaCl (αφαλάτωση)
3. Να απομονωθούν-σταθεροποιηθούν τα προϊόντα διάβρωσης μέσα στις πηκτές.
4. Να αναδειχθούν τα υαλοθετήματα, να γίνουν πιο κατανοητά και να αναβαθμιστούν αισθητικά

Τέλος με κριτήριο την κατηγορία διατήρησης κάθε πίνακα αναπτύχθηκε ένα πρωτόκολλο συντήρησης –αποκατάστασης που περιλαμβάνει κατά περίπτωση

τον καθαρισμό, την αφαλάτωση, την στερέωση της πηκτής και την ένταξη των τμημάτων στις αρχικές διαστάσεις κάθε πίνακα.

### 14.3. ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

Στο πλαίσιο μιας νέας μελέτης καλό είναι να χαρακτηριστούν τα γυαλιά που δεν μελετήθηκαν στην παρούσα μελέτη (τουρκουάζ, λευκό και ίσως άλλο). Στη συνέχεια να αναπαραχθούν όλα τα αρχαία γυαλιά και να υποβληθούν σε επιταχυνόμενη διάβρωση σε θαλασσινό νερό. Θα βοηθούσε να αναζητηθούν νέες καινοτόμοι μέθοδοι αφαλάτωσης που θα απομακρύνουν μόνο το χλωριούχο νάτριο και όχι τα άλλα ευδιάλυτα άλατα που είναι χρήσιμα στη μελέτη των αρχικών γυαλιών. Θα μπορούσε επίσης να εφαρμοστεί νέα τεχνολογία αιχμής για τη δομική ανάλυση των διαβρωμένων γυαλιών όπως, Optical Acoustic Tomography, 3D micro XRF κ.ά. Στη συνέχεια θα φαινόταν χρήσιμη η τεχνική της DSC-TGA συνδυασμένη με ICP και XRD πριν και μετά την εφαρμογή θέρμανσης στο πλαίσιο πειραμάτων στερέωσης της πηκτής και αναζήτηση υλικών στερέωσης σε χαμηλές θερμοκρασίες. Η έρευνα στερέωσης οδηγείται σε υλικά και μεθοδολογίες λύματος πηκτής με ή χωρίς ακρυλική ρητίνη. Τέλος για την ανάδειξη και βέλτιστη παρουσίαση των υαλοθετημάτων των Κεγχρεών θα ήταν εξαιρετικά αποδοτική μια ψηφιακή αποκατάσταση και φωτορεαλιστική απεικόνιση του συνόλου.



## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

### A

- Αθανασιάδου, Σ., Μιχαλοπούλου, Β. 2011, Γυάλινος Κόσμος: Η συντήρηση και αποκατάσταση των εκθεμάτων, Πρακτικά Ημερίδας Συντήρησης ΥΑΛΟΣ, Αρχαιολογικό Μουσείο Θεσσαλονίκης, 2009, 109-120.
- Adams, P. B., 1974, Crack Propagation in annealed glass during exposure to water, Proc. 10<sup>th</sup> Int. Cong. Glass, Kyoto.
- Adams, P. B., 1984, Glass corrosion. A record of the past; A predictor of the future, Journal of non Crystalline Solids, 67, 193-205.
- Aertseus, M. 1999. Testing Grambow glass dissolution model by comparing with Monte Carlo simulation results, Mat.Res. Soc. Symp. Proc. Vol 556, pp 409-419.
- Ahmed A.A., Ashour G.M., 1981. Effect of heat treatment on the crystallization of cuprous oxide in glass, Glass Technology 22, pp 24-33.
- Arnold A., Zehnder K., 1989, Salt Weathering on Monuments, in The Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin, Proc.1<sup>st</sup> Int. Symp. (F. Zezza ed), Bari, 31-57.
- Ασημακοπούλου-Ατζακά, Π. 1980, Η τεχνική opus sectile στην εντόχια διακόσμηση, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.
- Ασημακοπούλου-Ατζακά, Π., 1993, Το επάγγελμα του ψηφοθέτη κατά την όψιμη αρχαιότητα, Ιδρυμα Γουλανδρή-Χόρν, Αθήνα.

### B

- Bass, G., 1980, The wreck of the Serce Liman, Institute of Nautical Archaeology Newsletter, 7 (2/3),1-6.
- Bass, G.F. 1984. The nature of the Serce Limani Glass, Journal of Glass Studies 26, 6469.
- Bates J.K., Jardine L.J., Steindler M.J. (1982), Hydration Aging of Nuclear Waste Glass, Science, 218, 51- 54.
- Bescher, E., Piqué, F., Stulik, D., Mackenzie, J.D., 2000, Long- Term Protection of the Last Judgement Mosaic in Prague, Journal of Sol-Gel Science & Technology, vol 19, n 1-3/Dec., p.215-218.
- Bettembourg, J-M, 1977, La Degradation des Vitraux, Revue du Palais de la Decouverte, Vol. 6, n53, 41-50.
- Bertoncello, B., 2000, Historical glass surfaces: an inorganic chemical approach to arrest decay, Rivista Sperimentale del Vetro, n 6, 49..
- Bimson, M., Werner, A.E.,1971, Notes on a suggested technique for the consolidation of fragile excavated glasses, IX Int. Congress on Glass, Versailles, 63
- Bouchard, M., Smith D.C., Carabato-Nedelec, C., 2007, An investigation of the feasibility of applying Raman microscopy for exploring stained glass, Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, Vol. 68, issue 4, pp. 1101-1113.
- Brandi, C., 2001, Θεωρία της Συντήρησης, μψη επιμ. Ήβη Γαβρηλιδη Ελληνικά Γράμματα, Αθήνα
- Brill, R.H, 1973, Analyses of some finds from the Gnalic Wreck, Journal Glass Studies of, 15, 93-97.
- Brill,R.H, 1975, Crizzling- A Problem of Glass Conservation, IIC Congress on Conservation in Archaeology and the Applied Arts, Stockholm, 121- 134.
- Brill, R.H., Cahill, N.D., 1988. A red opaque glass from Sardis and some thoughts on red opaques in general, Journal of Glass Studies 30, pp 16-27.

- Brill, R. H., Weintraub, S., Amylon Swain, K., The Excavation of the Kenchreai Panels and their Conservation Treatments, 1<sup>st</sup> Int. Conference Hyalos-Vitrum-Glass, Kordas, G. (ed.), Athens 2002, p.209.
- Brill, R.H., 2002, Chemical analyses of various glasses excavated in Greece, Hyalos-Vitrum-Glass, G.Kordas (ed.), Athens.
- Brill, R.H., Λίγα λόγια για τη χημική σύσταση και τις τεχνικές της κατασκευής του ιολαμικού γυαλιού, στο Carboni, S., Whitehouse, D., 2002, 25-45.
- Brun, N., Mazerolles, L., Pernot, M., 1991, Microstructure of opaque red glass containing copper, Journal of Materials Science Letters, 10, 23, pp1418-1420.
- Brun, N., Pernot, M., 1992, The opaque red glass of celtic enamels from continental Europe, Archaeometry, 34, 2, pp235-252.
- Buechner, T.S., 1960, The Glass from Tarrha, Hesperia (29)113-137.
- Bass, G., 1984, The Nature of the Serçe Limani Glass, Journal of glass Studies, 26, 64-69.

## C

- Carboni, S., Whitehouse, D., 2002, Η Υαλουργία των Σουλτάνων, Κατάλογος Έκθεσης στο Μουσείο Μπενάκη, Αθήνα.
- Carmona, N., Villegas, M.A., Fernandez Navarro, J. M., 2006, Study of glasses with grisailles from historic stained glass windows of the cathedral of Leon (Spain), Applied Surface Science, vol 252, issue 16, pp 5936-5945.
- Carmona N., Wittstadt K., Römich H., 2009, Consolidation of paint on stained glass windows: Comparative study and new approaches, Journal of Cultural Heritage, Vol 10, Issue 3, July-Sept.p.403-409.
- Cavena, G., Nugari, M., Salvadori, O., 1991, Biology in the Conservation of Works of Art, ICCROM, Rome.
- Chapman, S., Mason, D., 2003. Literature Review: The use of Paraloid ab-72 as a consolidant for Glass, Journal of the American Institute of Conservation, v 42, n2, art.11 pp.381-392.
- Clark, Ethridge, Dilnore, Hench, 1977, Quantitative analysis of corroded glass using infrared frequency shifts, Glass Technology, vol 18, is. 4, pp.121-124.
- Clark, D.E., Pantano, C.G., Hench, L.L.(1979) Corrosion of Glass, Magazines for Industry, Inc., New York.
- Cimok, F. 1995, Antioch Mosaics, A Turizm Yayinlari.
- Conradt, R, 1999, Predictive Modelling of Glass Corrosion, Proceedings of the 5<sup>th</sup> ESG Conference, Prague, B1. Glass Corrosion and Weathering, B2-10.
- Corvaia C., MacLeod I., Harley C., 1996, Conservation of Glass Recovered from Shipwreck Sites, ICOM Triennial Meeting, Edinburg, 819-825.
- Cox, G.A., Cooper, G.I., Stained Glass in York in the mid 16<sup>th</sup> c: analytical evidence for its decay, Glass Technology, v 36, n4, Aug. 1995, p.129-134.
- Cox, G.A., Ford B.A., 1989, The Corrosion of Glass on the Sea Bed, Journal of Material Science, 24, 3146-3153.
- Cox, G.A., Pollard, A.M., 1977, X-ray fluorescence analysis of ancient glass. The importance of sample preparation, Archaeometry, 19, 45-54.
- Cronyn J. M., 1990, The Elements of Archaeological Conservation, Raitledge. Cummings, K., Lanford, W.A., Feldmann, M., 1998, Weathering of glass I moist and polluted air, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 136-138, 858-862.

## D

- Dal Bianco, B., Bertoncetto, R., Milanese, L., Barison, S., 2009, Glass Corrosion across the Alps: A surface study of chemical corrosion of glasses found in marine and ground environments, Archaeometry, vol 47, issue 2, p.351-360.
- Dal Bianco, B., Bertoncetto, R., 2009, Sol-Gel silica coatings for the protection of cultural heritage glass, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with materials and Atoms, vol 266, issue 10, May 2008, p. 2358-2362.
- Dal Bianco, B., Pedron, D., Bertoncetto, R., Applications of Sol-Gel Silica for the Study of Ancient Glass Weathering, [www.eu-artech.org/files/Ext\\_ab/Dal\\_Bianco.pdf](http://www.eu-artech.org/files/Ext_ab/Dal_Bianco.pdf), τελευταία επίσκεψη 15 Σεπτεμβρίου 2010
- Dana's System of Mineralogy
- Day, D.E., 1976, Mixed alkali glasses-Their properties and uses, Journal of non Crystalline Solids, v1 21, is. 3, pp. 343-372.
- Dickmann, K., Hildenhagen, J., Mottner, P., 2000, Laser Cleaning of Historical Glass, Rivista Sperimentale del Vetro, n 6, 45.
- Doremus, R.H., 1975, Interdiffusion of Hydrogen and Alkali Ions in a Glass Surface, J. Non-Cryst.Solids 19, 137.
- Doremus, R.H., 1973, Glass Science, John Wiley and Sons, Inc.
- Douglas, R.W., Isard, J.D., 1949. The action of sulfur dioxide and of water on glass surfaces, Journal Soc Glass Tech 33, pp. 289-335.
- Dran, J.C., Maurette, M., Petit, J.C., 1980, Radioactive waste safe storage materials, Science, 209, 29 Sept, 1518-1520.

## E

- Earl, N., 1999, The investigation of glass deterioration as a result of storage systems for waterlogged archaeological glass, in *The Conservation of Glass and Ceramics* (N.H. Tennent ed.) James & James, 96-113.
- Ehret, G., Crovisier J.L., Eberhart J.P. (1986), J. Non-Cryst.Solids, 86, 72-
- El Shamy, T.M. Douglas, R.W., 1972, Kinetics of the reaction of water with glass, Glass Technology, 13, 77-80.
- El Shamy, T.M., Lewins, J., Douglas, R.W., 1972, Dependence on the pH of the decomposition of glasses by aqueous solutions, Glass Technology, 13 (3) 81-87.
- Erhardt, D., Mecklenburg M., 1994, Relative Humidity Re-examined, in Preprints of IIC Ottawa Congress on Preventive Conservation, 32-38.
- Erret, R.F., Lynn, M., Brill, R.H., 1984, The Use of Silanes in Glass Conservation, Preprints, IIC Paris Congress, Adhesives and Consolidants, N.S. Brommelle (ed.) 185.
- ΕΣΜΑ, 1994, Συντήρηση της Επιφάνειας των Μνημείων της Ακρόπολης, Αθήνα.

## F

- Farmer, 1974, Infrared spectra of minerals
- Florian, M-L.E., 1987, The Underwater environment, in Conservation of Marine Archaeological Objects, (C.Pearson Ed.), Butterworths, 1-20.
- Freiman S.W., 1974, Effect of alcohols on crack propagation in glass, J. Am. Ceram. Soc., 57, 350-353.
- Freestone, I.C., 1987. Composition and microstructure of early opaque red glass, in *Early Vitreous Materials* (eds M. Bimson & I.C. Freestone) 173-91 BM Occasional papers 56, London.
- Friedman I., Long W., 1984, Volcanic Glasses, their origins and alteration processes, Journal of Non Crystalline Solids, v67, Issues 1-3, Sept., p. 127-133.
- Fuchs, Roemisch, Leissner, Tur, 1991

## G

- Giangrande, G., 1987, Identification of Bronze Corrosion Products by Infrared Absorption Spectroscopy, in Recent Advances in the Conservation and Analysis of Artifacts, 135-148.
- Giorgi, R., Baglioni, M., Berti, D., Baglioni, P., 2010, Methodologies for the Conservation of Cultural Heritage: Micellar solutions, Microemulsions, and Hydroxide Nanoparticles, Accounts of Chemical Research, vol. 43, no 6, June, pp 695-704.
- Governado- Mitre, I., Prieto, A. C., Zafiropoulos, V., Spetsidou, Y., Fotakis, C., On - Line Monitoring of Limestone by Laser- Induced Breakdown Spectroscopy and Laser - Induced Fluorescence, Applied Spectroscopy, vol 51, no 8, 1997, 1125-1129
- Greiner-Wronowa, E., Paluszkiewicz, C., Stoch, L., 1999, Applying FTIR Spectroscopy in the study of archaeometric sensor glasses, Journal of Molecular Structure, 511-512
- Gudenrath, W., 2002, Ισλαμικές τεχνικές της κατασκευής και της διακόσμησης των γυάλινων αντικειμένων, στο Carboni, S., Whitehouse, D., 46-67.

## H

- Handbook of Chemistry & Physics 69<sup>th</sup> edition CRC Press
- Heide, K., Hartmann, E., Gert, K., Wiedemann, H.G., 2000, MS- TGA of ancient glasses: an attempt to determine the manufacturing conditions (I), Thermochimica Acta 365, 147-156.
- Hench, L.L., Clark, D.E., 1978, Physical Chemistry of glass Surfaces, J. Non-Cryst.Solids 28, 83-105.
- Hench, Newton, Bernstein, 1979, IRS durability of medieval glasses, comments on conservation procedures, Glass Technology, v 20, n4, Aug., p.144-148.
- Henderson, J. 1985. The raw materials of early glass production, Oxford Journal of Archaeology, vol 4. Iss 3. pp 267-291.
- Heng, V., 1996, Migration de l'eau dans les roches sous micro-ondes en vue du desalement des pierres de tailles, SFIIC, Poitiers, p.77-90.
- Hirsch, E.H., 1980, A New irradiation effect and its implications for the disposal of High-Level radioactive waste, Science, vol.209, 26 Sept., 1520-1522.
- Hodges, H., 1981, Artifacts, An introduction to early materials and technology, London.
- Hogg, S.E.T., Mc Phail, D.S., Oakley, V.L., Rogers P.S., 1999, Modern Instrumental Methods for the study of the deterioration of vessel glass, in The Conservation of Glass and Ceramics (N.H. Tennent ed.) James & James, 42-56.
- Hontzopoulos, E.I, Fotakis, C., Doulgeridis, M., 1993. Excimer Laser in Art Restoration, Proc. SPIE1810, 9<sup>th</sup> Int Symposium on Gas Flow and Chemical Lasers, 748 (May 4); doi: 10.1117/12. 144595.
- Hugues, M.J. 1972. A technical study of opaque red glass in the Iron Age Britain, Proc. Prehist. Soc. 38, pp 98-107.

## I

- Ibrahim, L., Scranton, R., Brill, R., Kenchreai, Eastern Port of Corinth, Panels of Opus Sectile in Glass, E.J. Brill (ed.), vol. II, Leiden, 1976.
- Ιγνατιάδου Δ., 2002, Η Μακεδονική Υαλουργία στον 4<sup>ο</sup> π.Χ.αι., Hyalos-Vitrum-Glass, G.Kordas (ed.), Athens. σ. 63.
- Ιγνατιάδου Δ., Αντωνάρας, Α., 2005, Λεξικό όρων γυαλιού, Αρχαία Ελληνική Τεχνολογία, 2<sup>ο</sup> Διεθνές Συνέδριο, Αθήνα, αδημοσίευτο.



ICOM-CC, 2008. 15<sup>th</sup> Triennial Conference New Delhi Sept. <http://www.icom-cc.org/242/about-icom-cc/what-is-conservation/resolution-on-conservation-terminology> [ημ. προσβ. 10/6/2013]

Iliffe, C.J., Newton R.G. 1975. Using triangular diagrams to understand the behavior of medieval glasses, *Verres et Refractaires, Actes du IX Colloque int. du Corpus Vitrearum Medii Aevi*, 8-12 Sept.

## J

Jägers E., Römisch H., Müller-Weinitsche, C., Conservation: Materials and Methods <http://www.cvma.ac.uk/conserv/conservation.html>, τελευταία επίσκεψη 15 Σεπτεμβρίου 2010.

Jantzen C.M., Plodinec M.J., 1984, Thermodynamic Model of Natural, Medieval and Nuclear waste glass durability, *J. Non-Cryst.Solids*, 67, 207-223.

## K

Kanngießler B., Malzer W., Reiche I., 2003, A new 3D micro X-ray fluorescence analysis set-up—First archaeometric applications, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* 211 259–264.

Kanngießler B., Malzer W., Mantouvalou I., Sokaras D., Karydas A.G., 2012, A deep view in cultural heritage confocal micro x-ray spectroscopy for depth resolved elemental analysis, *Applied Physics A*, vol 106, pp 325-338.

Kavvouras, K. P., Kostarelou Ch., Zisi, A., Petrou, M., Moraitou, G., 2009, Use of Silanol-Terminated Polydimethyl-Siloxane in the Conservation of Waterlogged Archaeological Wood, *Studies in Conservation*, 54, p.65-76.

Klein,S., Stratoudaki, T., Zafiroopoulos, V., Hildenhagen, J., Dickmann,K., Lehmkuhl, T., 1999, Laser induced breakdown spectroscopy for on-line control of laser cleaning sandstone and stained glass, *Appl. Phys. A.*, 69 (4), 441.

Klosowski, J. M.,Smith,C. W., Hamilton, D.L., 2000, Conservation of Organic and Inorganic Materials, US Patent, February 8.

Klosowski, J. M.,Smith,C. W., Hamilton, D.L., 2004, Conservation of Organic and Inorganic Materials, US Patent, December 28.

Klosowski, J. M.,Smith,C. W., Hamilton, D.L., 2005, Conservation of Organic and Inorganic Materials, US Patent, April 19.

Κολώνας, Λ., 2002, Τα γυάλινα αγγεία της Πάτρας, Το Γυαλί από την Αρχαιότητα ως Σήμερα, *Εταιρεία Μεσοηνιακών Αρχαιολογικών Σπουδών*, Αθήνα, 109-134.

Κοντού Ε., Κοτζαμάνη Δ., Λαμπρόπουλος Β., 1995, *Γυαλί, Τεχνολογία, Διάβρωση και Συντήρηση*, Αθήνα.

Kossionides S., M. Kokkoris, A. G. Karydas, T. Paradellis, G. Kordas, G. Moraitou, Analysis of ancient glass using ion beams and related techniques, Proceedings Int. Conference on "*Yalos-Vitrum-Glass*", Rhodes April 1-4 2001, G. Kordas (ed.) Athens 2002.

Kossionides S., M. Kokkoris, A. G. Karydas, T. Paradellis, G. Kordas, G. Moraitou, Analysis of ancient glass using ion beams and related techniques, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 195, 2002, 408-413.

Kossionides S., M. Kokkoris, A. G. Karydas, T. Paradellis, G. Kordas, A. Moraitou, Surface Characterization Of An Ancient Glass Fragment Using Ion Beam Techniques, Proceedings of the First Balkan Conference on Glass Science & Technology, Volos 9-10 October 2000 (G. Kordas, N. S. Vlachos eds.) p.184-189.

Kourkoutidou-Nikolaidou, E., 1984, Vitraux Paleochretiens a Philippes, *Corso di Cultura sull Arte Ravennate e Bizantina*, vol. XXXI, 277-296.

Κριτζάς, Χ., 1971, Το Βυζαντινόν Ναυάγιον Πελαγονήσου- Αλονήσου, *AAA*, τ2, 176-185.

Krumbein W.E., Urzi, C.,Gehramann, 1991, Biocorrosion and biodeterioration of antique and medieval Glass, Geomicrobiology Journal, v9, 139-160.

## L

Lampropoulos V., Kalagri A., Valsamis L., 2002, An attempt to face the problem of iridescence on archaeological glass, 1<sup>st</sup> Int. Conference Hyalos-Vitrum-Glass, Kordas, G. (ed.), Athens.

Lampropoulos, V., Karatasios, I., Papaioannou, E., 2002, Conservation Study of Traditional Glass Panels from Siatista, Macedonia, Greece, Hyalos-Vitrum-Glass, G. Kordas (ed.) Athens, 295.

Lampropoulos V., Leakou, A., Karampotsos, A., 2004, Ploughing :an unusual form of corrosion on archaeological glass,

Liddell, H.G., Scott, R., Μέγα λεξικόν της Ελληνικής Γλώσσης, μετάφραση Ξ. Π. Μόσχου, εκδ. Σιδέρης, Αθήνα

Ling,D., Smith,S., 1996, To desalinate or not to desalinate? That is the question, SFIIC, Poitiers, 65-74.

Lopez, E., Roemich, H., Cornelis, E., Jacobs, P., Tennent, N.H., Special Corrosion Phenomena on Glass Objects, Hyalos- Vitrum- Glass, Kordas 2002 (ed.) 251

Loukopoulou, P., G. Moraitou, 2007, The Kenchreai glass panels. Selection of packing materials, Proc. ICOM CC Interim meeting on Glass and Ceramic Conservation, L.Pilosi ed., Slovenia, 85- 92.

Loukopoulou, P., Karatasios, I., Triandafyllidis, P., 2009. Corrosion morphology of Hellenistic Glass finds in relation to manufacturing techniques, Annales du 18e Congres de l' AIHV, Thessaloniki, 98-103.

## M

Macquet, C., 1994, Contribution a l'Etude des Surfaces Vitreuses Anciennes: Application a l'Amelioration des Techniques de Conservation, Thèse a l'Université de Poitiers, Thomassin,J-H, (Dir.) non publie.

Macquet, C., Thomassin,J-H, 1992, Archaeological glasses as modelling of the behaviour of buried nuclear waste glasses, Appl. Clay Sci.7, 17-31.

Macquet, C., Thomassin, J.H., Woignier, T., 1994, Super critical drying applied on severely corroded buried glasses, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2, pp 885-889.

Mackenzie, 1972, Differential Thermal Analysis, 2, Academic Press.

Μακρή, Κ.,1976, Η Λαϊκή Τέχνη του Πηλίου, Εκδ. Μέλισσα, Αθήνα.

Malow, G., Lutze W, Ewing R.C., (1984) J. Non-Cryst. Solids, 67, 305

Μανιάτης, Γ., Μαλέα, Ακ., 2002, Οι Ψηφιδωτές Εικόνες της Ι.Μ. Ξενοφώντος Αγ. Όρους: Τεχνολογική Εξέταση των Ψηφιδωτών, στο Βυζαντινές Εικόνες, Τέχνη, Τεχνική και Τεχνολογία, Πρακτικά Διεθνούς Συμποσίου, Αθήνα 1998, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης.

Mitsui, S. Aoki, R. 2001. Effect of a siliceous additive on aqueous alteration of waste glass with engineered barrier materials, Journal of Nuclear Materials, vol 298, 1-2, pp. 184-191.

Mass, J.L., 1999, Instrumental methods of analysis applied to the conservation of ancient and historic glass, in *The Conservation of Glass and Ceramics* (N.H. Tennent ed.) James& James, 15-41.

Mellentini Haswell, J., 1973, Mosaic, the manual of, Thames and Hudson, London.

Μήρτσου, Ε, Στρατής, Ι., Εφαρμογές της Φασματομετρίας Ατομικής Απορρόφησης στην Ανάλυση Αρχαίου Γυαλιού, Πρακτικά Γ' Συμποσίου Ελληνικής Αρχαιομετρικής Εταιρείας, 1996, 213-222.

- Μπασιάκος Ι., 2002, Το Φυσικό Γυαλί, στο Ιστορία και Τεχνολογία Αρχαίου Γυαλιού, (Επιμ Κόρδα, Αντωνάρα), Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Θεσσαλίας, Αθήνα, 9-22 .
- Moretti & Filli Co, 2005, Χάντρες από γυαλί από το 1911, Ο Κόσμος του Γυαλιού, τ.65, Ιουνίου- Ιουλίου
- Μωραΐτου, Γ.,1996, «Όργωμα»: Ένα ασυνήθιστο φαινόμενο σε αρχαία γυαλιά, Ενημερωτικό Δελτίο Ε.Τ. του ΙΙΣ (1),14.
- Μωραΐτου, Α., 2002, Τα Υαλοθετήματα των Κεγχρεών- Κατάσταση Διατήρησης και Προοπτικές Συντήρησης, Το Γυαλί από την Αρχαιότητα έως σήμερα , Εταιρεία Μελετών Αρχαίας Μεσοήνης , Αθήνα, 195-199.
- Moraitou G., A. Kontogeorgakos , G. Kordas, Morphological Characterization Of Kenchreai Glass Surfaces, Proceedings of the Conference "The Surface: A Bug in New and Old Glass", Venice 6-11 November 2000, Rivista della Stazione Sperimentale del Vetro no6, 2000, p. 69 - 72.
- Moraitou G., A. Kontogeorgakos, G. Kordas , S. Tsimas, The Red Kenchreai Glasses - Characterization Of Their Alteration, Proceedings Int. Conference on "Yalos-Vitrum-Glass", Rhodes April 1-4 2001, G. Kordas (ed.) Athens 2002, 215-221.
- Μωραΐτου Γ., Ι. Καρατάσιος, Γ. Κόρδας, Η Προληπτική Συντήρηση Των Υαλοθετημάτων Των Κεγχρεων, Πρακτικά Διεθνούς Συνεδρίου "Υαλος-Vitrum-Glass", Ρόδος, 1-4 Απριλίου 2001, Athens 2002, 327-331.
- Μωραΐτου, Γ. 2011, Διάβρωση και προστασία αρχαιολογικών γυαλιών: Η περίπτωση των Υαλοθετημάτων των Κεγχρεών, στο Έγγραφο, Πρακτικά Ημερίδας Συντήρησης, Αρχαιολογικό Μουσείο Θεσσαλονίκης, 6 Νοεμβρίου 2009 (επιμ. Χρ. Γκατζόλης), Θεσσαλονίκη, 97-108.
- Μωραΐτου, Γ.2012, Προληπτική Συντήρηση Υαλοθετημάτων Κεγχρεών και Ανάπτυξη συνθηκών εργασίας στο Μουσείο Ισθμίας, Πρακτικά Ημερίδας της ΔΣΑΝΜ με Θέμα Έργα Συντήρησης Συγχρηματοδοτούμενα από το Γ'ΚΠΣ., 22 Νοεμβρίου 2010, ηλεκτρονική έκδοση σε CD.
- Moraitou G., 2012, Past Conservation Interventions on the Kenchreai Opus Sectile Panels: The Greek Approach, in History of Glass, Proceedings of the 18<sup>th</sup> Congress of AIHV, Thessaloniki, September 21-25 2009, (D. Ignatiadou & A. Antonaras eds.), 254-260.
- Moraitou G., Loukopoulou P., Tiligada D. 2012, A Triple Ark for the Kenchreai Opus Sectile Glass Panels: Preventive Conservation and Access at Isthmia Archaeological Museum, Proceedings of the 18th Congress of AIHV, ibid, 261-265.
- Moropoulou, A. 2000, Reverse engineering to discover traditional technologies: A proper approach for compatible restoration mortars, PACT, J. European Study Group on Physical, Chemical, Biological and Mathematical Techniques applied to Archaeology, 58, pp. 81-107.
- Moropoulou, A., M. Kouli, N.P. Avdelidis, E.T. Delegou, E. Aggelakopoulou, M. Karoglou, P. Karmis, A. Aggelopoulos, S. Griniezakis, E.A. Karagianni, N.K. Uzunoglou, 2000, Investigation for the compatibility of conservation interventions on Hagia Sophia mosaics using NDT techniques, PACT, Journal of European Study Group on Physical, Chemical, Biological and Mathematical Techniques applied to Archaeology, 59, 103-120.
- Moropoulou, A., Avdelidis, N.P., Haralampopoulos, G., 2003. The compatibility of consolidation materials and treatment to the masonry stone as a prerequisite to a reversible conservation intervention, *Scienza e Beni Culturali* XIX, 375-382.

- Moropoulou, A., N.P. Avdelidis, Delegou, E.T., Gill, C., Smith, J., Study of deterioration mechanisms of vitreous tesserae mosaics,  
 Moropoulou, A., Bakolas, A., Karoglou, M., Delegou, E.T., Labropoulos K.C., Katsiotis N.S., 2013, Diagnostics and protection of Hagia Sophia mosaics, Journal of Cultural Heritage, 133-139.

## N

- Nakai, Matsunaga, Adachi, Hidaka, K.I., Application of XAFS in Archaeology, Journal de Physique, Supplement III, Colloque C2, 1997, p.1033-1034.  
 Newton,R., 1966, Some Problems in the Dating of ancient Glass, Glass Technology 7/1,22-25.  
 Newton, R., 1975, The Weathering of Medieval Glass, Journal of Glass Studies, 17, 161-168.  
 Newton R.G., Holloway D.G., Hench, L.L., 1979, A Note on the "Spontaneous fracturing" of ancient glass samples, Annales du 10e Congres de l' AIHV,Londres-Liverpool, 355-367.  
 Newton,R., 1985, The Durability of Glass- A Review,, Glass Technology, 26, no1, 21-38.  
 Newton,R., Davison, S., 1989, Conservation of Glass, Butterworths, London.  
 Sanders, D.M., Hench, L.L.(1973a) Mechanisms of Glass Corrosion, J. Am. Ceram. Soc. 56, 373-377.  
 Nunberg, S., Heywood, A., Wheeler, G., 1996, Relative humidity control as an alternative approach to preserving an Egyptian limestone relief, SFIIC, Poitiers, 127- 135.

## O

- Oliver, A., 1968, Millefiori glass in antiquity, Journal of Glass Studies, 10, 50.  
 Oliver A., 2001, A Glass Opus Sectile Panel from Corinth, HESPERIA 70, 349-363.  
 Oppenheim, A.L. 1970. The cuneiform texts pp 1-104 in A.L. Openheim, R.H. Brill. D. Barag and A. von Saldern (Eds), Glass and glass making in ancient Mesopotamia, NY, Corning.  
 Organ R.M., 1957, The Safe Storage of unstable Glass, Museums Journal, 56,265-272.

## P

- Πανάγος Αθ., 1998, Περλίτης, Ένα Φυσικό Γυαλί του Αιγαίου, Ο Κόσμος του Γυαλιού, 26, 100-104.  
 Pannell J., 1990, Conservation of Glass in Bodrum Museum of Underwater Archaeology, 1<sup>st</sup> Int. Anatolian Glass Symposium, 47-50.  
 Pantano, C.G., Hamilton J.P., 2000, Characterization and structure of leached surface layers on glass, Rivista della Staz. Sper. Del Vetro, 6, 81-86.  
 Παντελής Δ., 1996, Μη Μεταλλικά Υλικά, Δομή-Ιδιότητες- Τεχνολογία-Εφαρμογές, Παπασωτηρίου.  
 Πανταζίδου, Α., Δασενάκης, Μ., Δήμα, Θ., Βερριπούλου, Α., 1999, Διαχείριση και βελτίωση παράκτιων ζωνών, Πρακτικά ΕΜΠ, σ151-160.  
 Παπαποστόλου, Ι., 1978, Αρχαιότητες και Μνημεία Αχαΐας, Αρχαιολογικό Δελτίο, τ.33, Β' Χρονικά, 84  
 Παρλαβάτζα, Τ., 1967, Η τεχνική του βιτράιγ, ΕΟΜΕΧ, Αθήνα.  
 Paterakis,A.,1993, The consolidation and desalination of ceramic impregnated with calcium acetate, ICOM, Preprints Washington, 704-708.  
 Paterakis,A., Nunberg, S., 1996, The stabilization of archaeological pottery in an excavation study collection through relative humidity control and through desalination, SFIIC, Poitiers, 137-144.

- Paul A., Youssefi, A., 1978, Influence of complexing agents and nature of the buffer solution, on chemical durability of glass, Part 2, Effect of EDTA, ethyl alcohol and sugar in the leach solution, Glass Technology, 19, 166-170.
- Paul, A., 1990, Chemistry of Glasses, 2<sup>nd</sup> Edition, Chapman and Hall.
- Press. Zachariassen, W.H., 1932, J. Am. Chem. Soc., 54, 3841.
- Perez-Y-Jorba, M., Tilloca, G., Michel, D., Dallas, J.-P., 1975, Quelques aspects du phenomene de corrosion des vitraux anciens des eglises francaises, Verre et Refractaire, 29, 53-63.
- Perez-Y-Jorba, M., Dallas, J.-P., Collongues, R., Baheszre, C., Martin, J.C., 1978, Etude d' alteration des vitraux anciens par microscopie electronique a balayage et microsonde, Silicates Industrielles 43, 89-99.
- Perez-Y-Jorba, M., Dallas, J.-P., Bauer, C., Baheszre, C., Martin, J.C., 1980, Deterioration of stained glass by atmospheric corrosion and microorganisms, J. Material Sci. 15, 1640-1647.
- Perret, D., Crovisier, J.-L., Stille, P., Shields, G., Mader, U., Advocat, Th., Schenk, K., Chardonnens, M., 2003, Thermodynamic stability of waste glasses compared to leaching behaviour, Applied Geochemistry
- Petit M., 1991, Propositions pour une Conservation- Restauration de Dalles de Verre de Rene Lalique, Les Arts du Verre, SFIIC, Journees d'Etudes, Nice 17-19 Septembre, 197-209.
- Petricioli, S., 1973, The Gnalic wreck: The glass, Journal of Glass Studies, 15, 85-92.
- Philippe, J., 1975, Sur les plaquettes Byzantines a decor Crucifere dore, Journal of Glass Studies, 17, 97-100.
- Plenderleith, H.G., Werner, A.E.A., 1971, The Conservation of Antiquities and Works of Art, Treatment, Repair and Restoration, 2<sup>nd</sup> ed., London.
- Plodinec M.J., Wicks G.G. 1994. Application of hydration thermodynamics to in-situ test results, in A. Barkatt & R.A. Van Konynenbourg (eds), Scientific basis for Nuclear Waste Management XVII, Mat.Res. Soc. Symp. Proc. Vol 333, pp145-157.
- Price C., Brimblecombe, 1994, Preventing Salt Damage in Porous Materials, in Preprints of IIC Ottawa Congress on Preventive Conservation, 90-93.
- Pulak, C., 1998, The Ulu Burun Shipwreck: an overview, Int. Journal of Nautical Archaeology, 27, 188-224.

## R

- Roemich H., Pilz, Fuchs, 1993
- Roemich H., Lopez E., 2002, Research on Corrosion Phenomena of Archaeological Glass, 1<sup>st</sup> Int. Conference Hyalos-Vitrum-Glass, Kordas, G. (ed.), Athens, 241-247.
- Roemich, H., Lopez, E., Mees, F., Jacobs, P., Cornelis, E., Van Dyck, D., Domenech Carbo, T., 2005 Microfocus X-ray Computed Tomography for Archaeological glasses, in Cultural Heritage Conservation, Van Grieken & Janssens (eds), London
- Rooksby, H., 1952, Identification by x-ray diffraction of crystalline inclusions in glass, Analyst, 77, 759-765.
- Rooksby, H., 1959, An investigation of ancient opal glasses with special reference to the Portland vase, Trans J Society Glass Tecnology, 4, 285-8
- Rooksby, H., 1962, Opacifiers in opal glasses through the ages, Gen. Elec. Co. Sci. J. 29, 20-6.
- Rooksby, H., 1964, A yellow cubic lead tin oxide opacifyer in ancient glasses, Phys. Chem. Glasses, 5, 20-5

## S

- Sanders, D.M., Hench, L.L.(1973b) Environmental effects of glass corrosion kinetics, Ceram. Bull. 52, 662-665.
- Sanders, D.M., Hench, L.L.(1973c) Surface roughness and glass corrosion, American Ceram. Society Bull. 52, 666-669.
- Schlenker, B.R., 1974, Introduction to Material Science, John Wiley & Sons.
- Scholze, H. 1990. Glass. Nature, Structure and Properties, Springer-Verlag N.Y.
- Schreiner, M.R., Prohaska, I., Rendl, J., Weigel, Ch., 1999, Leaching studies of potash-lime-silica glass with medieval glass composition, in The Conservation of Glass and Ceramics (N.H. Tennent ed.) James & James, 72-83.
- Schreiner, M.R., Mader, M., Neelmeijer, C., 2000, Non destructive characterization of degraded glass objects and enamels, Ion Beam Study of Art and Archaeological Objects, G. Demortier, A. Adriaens (eds.) EC Cost G1 Action, 45-49.
- Spitzer-Aronson, M. 1975. Etude de vitraux rouges medievaux a l' aide de microscope optique, microscope a balayage avec image par electrons retrodiffuses et microsonde electrique a rayons X, Verres et Refractaires 29, pp145-153.
- Σκουλικίδης, Θ. Ν., 1984, Φυσικοχημεία Ι2, οι καταστάσεις της ύλης, Αθήνα.
- Σκουλικίδης, Θ. Ν., Βασιλείου Π., 1994, Διάβρωση και Προστασία Υλικών, Εκδ. Συμεών, Αθήνα.
- Σκουλικίδης, Θ. Ν., 2000, Διάβρωση και Συντήρηση των Δομικών υλικών των Μνημείων, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο.
- Smets, B.M., Lommen, T.P.A., 1983, The role of molecular water in the leaching of glass, Phys. Chem. Of Glasses, 24, 35.
- Smith, C.W., 2003, Archaeological Conservation using Polymers. Practical Applications for Organic Artifact Stabilization, Texas A& M University Press.
- Stern, E.M., 2002, Glass for the Gods, Hyalos-Vitrum-Glass, G. Kordas (ed.) Athens, 353-365.
- Suza, A.D., Pantano, C.G., 1996, Surface Layer Formation due to leaching and heat treatment of Alkali Silicate glass, Phys. Chem. Of Glasses, 37, 3, 79-83.

## T

- Θεουλάκης, Π., 1993, Μελέτη των αιτιών και μηχανισμών διάβρωσης του ψαμίτη της μεσαιωνικής πόλης της Ρόδου, αδημοσίευτη διδ. Διατριβή, Ε.Μ.Π., Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Τομέας Επιστήμης Υλικών, Αθήνα.
- Targowski, P., Rouba, B., Wojtkowski, M., Kowalczyk, A., The Application of Optical Coherence Tomography to Non- Destructive Examination of Museum Objects, Studies in Conservation 49, 2004, 107-114.
- Theoulakis, P., Moropoulou, A., 1999. Salt crystal growth as weathering mechanism of porous stone on historic masonry, Journal of Porous Materials, 6, 345-358.
- Thomassin, J.-H., Crovisier, J.-L., Touray, J.-C., Juteau, T., Boutonnat, F., 1985, L'apport de la geochemie experimentale a la comprehension des interactions eau de mer-verre basaltique entre 3 et 90°C: donees de l' analyse ESCA, de la microscopie et de la micro diffraction electroniques, Bull. Soc. Geol. Fr. 2, 217-222.
- Thomson, G., 1986. The museum environment, Butterworth.
- Tichane, R.M., Carrier, G.B., 1961, The Microstructure of a Soda-Lime Glass Surface, J. Am. Ceram. Soc., 44(12) 606-610.
- Tichane, R.M., 1966, Initial Stages of the Weathering Process on a Soda - Lime Glass Surface, Glass Technology, 7(1) 26-29.
- Tomozawa, M., Capella, S, 1983, Microstructure in hydrated silicate glasses, J. Am. Ceram. Soc., 66, C24-C25.

- Τράπαλης Χ., Κόρδας, Γ., 2000, Βασικές αρχές της διεργασίας λύματος-πηκτής, Τεχνικό Σεμινάριο Τεχνολογίες Σύγχρονου Γυαλιού, Βόλος 11-12 Οκτ., Παν. Θεσσαλίας.
- Trapalis,C.,Mania,M., Kordas,G., 2001, Properties of reversible Ormosil Coatings, 1<sup>st</sup> Int. Conference Hyalos-Vitrum-Glass, Kordas, G. (ed.), Athens,
- Τριανταφυλλίδης Π., 2000, Ροδιακή Υαλουργία I, Αθήνα.
- Τσιραμπιδής, Α., 1986, Γεωλογία, Εκδόσεις Γιαχούδη- Γιαπούλη, Θεσσαλονίκη.
- Turner, N., Watkinson, 1993,D., Examination of archaeological enamel using FTIR microscopy, Glass Technology, v 34, n2, Apr., p. 69-70.

## V

- Vandiver, P., 1983. Glass technology at the mid-second millennium B.C. Hurrian site of Nuzi, Journal of Glass Studies 25, p.p. 239-47.
- Vassilakos, CH., Maggos, TH., Bartzis, J., Papagiannakopoulos, P., 1999, A Simple Method for Simultaneous analysis of Reduced Sulfur Compounds in Ambient Air, 10<sup>th</sup> Int. Symposium of MESAEP, Alliante, Spain, October.
- Vassilakos, CH., Maggos, TH., Bartzis, J., Papagiannakopoulos, P., 1999, Siskos, P.A., Kalabokas, P., 1999, Determination of Sulfur Air Pollutants in a Volcanic Area by Gas-Chromatography, 6<sup>th</sup> Conference on Environmental Science & Technology, Samos
- Verganelakis, V., Nicolaou, P.D., Trapalis, C., Kordas, G., 2000, Journal of Non-Cryst. Solids, 265.
- Verganelakis, V., Nicolaou, P.D., Kordas, G., 2000, Glass Technology, (1), 41.
- Verita, M., Arena, M.S., Carruba, A.M., Santopadre, P., 2008, Roman Glass: Art and Technology in a 4th c AD opus sectile in Ostia (Rome), Journal of Cultural Heritage, 9, 16-20.
- Verita, M., Arena, M.S., Carruba, A.M., Santopadre, P., 2008, Materiali vitrei nel opus sectile di Porta Marina (Ostia Antica), Bollettino ICR, Nuova Serie, n 16-17, 78-94.
- Volf ,M.B. 1984. Chemical approach to glass,
- Volf ,M.B. 1985, Methods of Calculation of Glass Properties,

## W

- Walters, H.V., Adams, P.B., 1975, Effects of Humidity on the weathering of Glass, Journal of Non-Crystalline Solids, 19, 183-199.
- Weinberg, G.D., 1992, Glass Vessels in Ancient Greece, Ministry of Culture, Archaeologikon Deltion no 47, Athens.
- Weyl, W.A., 1951. Coloured glasses, Society of Glass Technology Sheffield UK.
- Wheeler, G., 2005, Alkoxysilanes and the Conservation of Stone, The Getty Conservation Institute.
- Wiederhorn, S. M., 1967, J. Am. Ceram. Soc., 50, 336-341.

## X

- Xiao Ming Chen, Bryan Ellis, Feihong Wang, Angela B. Seddon, 1995, Journal of Non-Crystalline Solids, 185.
- ΧΑΡΤΗΣ ΤΗΣ ΒΕΝΕΤΙΑΣ,1975, Αρχιτεκτονικά Θέματα, 9.

## Υ

- ΥΑ (ΥΠΠΟ/ΓΝΟΣ/11371), ΦΕΚ: Β' 382/24.3.2000. Κώδικας Δεοντολογίας Επαγγέλματος Συντηρητή Αρχαιοτήτων και Έργων Τέχνης.

## **Z**

Zarzycki, J., 1982, *Glasses and the vitreous state*, Cambridge University

Zarkadas, Ch., Karydas A.G., 2004, A portable semi-micro X-ray fluorescence spectrometer for archaeometrical studies, *Spectrochimica Acta* Part B59, 1611-1618.



**ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΕΣ ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ ΚΑΙ ΔΗΜΟΣΙΟΠΟΙΗΣΕΙΣ ΣΤΟ ΠΛΑΙΣΙΟ ΤΗΣ ΠΑΡΟΥΣΑΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ:**

1. Α. Μωραΐτου, Τα Υαλοθετήματα των Κεγχρεών- Κατάσταση Διατήρησης και Προοπτικές Συντήρησης, Το Γυαλί από την Αρχαιότητα έως σήμερα, Β' Συνέδριο Μαργαριτών Ρεθύμνης Κρήτης, Μαργαρίτες Μυλοποτάμου, 26-28 Σεπτεμβρίου **1997**, Αθήνα 2002, 195-199.
2. Δημοσίευση "Η ΚΑΘΗΜΕΡΙΝΗ" 27/2/2000 Γ. Συκκά, Σωτηρία για ανακάλυψη θησαυρού.
3. Δημοσίευση "ΤΑ ΝΕΑ" 29/3/2000 Π. Κατημερτζή, Η ατελείωτη περιπέτεια πολύτιμων βιτρό 1.650 ετών.
4. G. Moraitou , A. Kontogeorgakos , G. Kordas, Morphological Characterization of Kenchreai Glass Surfaces, Proceedings of the Conference "The Surface: A Bug in New and Old Glass", Venice 6-11 November **2000**, *Rivista della Stazione Sperimentale del Vetro* no6, 2000, pp. 69 - 72.
5. S. Kossionides, M. Kokkoris, A. G. Karydas, T. Paradellis, G. Kordas, A. Moraitou, Surface Characterization of an Ancient Glass Fragment Using Ion Beam Techniques, *Proceedings of the First Balkan Conference on Glass Science & Technology*, Volos 9-10 October **2000** (G. Kordas, N. S. Vlachos eds.) pp.184-189.
6. G. Moraitou, A. Kontogeorgakos, G. Kordas , S. Tsimas, The Red Kenchreai Glasses -Characterization of their Alteration, *Proceedings of the 1<sup>st</sup> Int. Conference on "YALOS-VITRUM-GLASS"*, Rhodes April 1-4 **2001**, G. Kordas (ed.), Athens 2002, pp.215- 221.
7. Γ. Μωραΐτου, Ι. Καρατάσιος, Γ. Κόρδας, Η Προληπτική Συντήρηση των Υαλοθετημάτων των Κεγχρεών, *Proceedings of the 1<sup>st</sup> Int. Conference on "YALOS-VITRUM-GLASS"*, Rhodes April 1-4 **2001**, G. Kordas (ed.), Athens 2002, 327- 331.
8. S. Kossionides, M. Kokkoris, A. G. Karydas, T. Paradellis, G. Kordas, G. Moraitou, Analysis of ancient glass using ion beams and related techniques, *Proceedings of the 1<sup>st</sup> Int. Conference on "YALOS-VITRUM-GLASS"*, Rhodes April 1-4 **2001**, G. Kordas (ed.), Athens 2002, 233- 240.
9. S. Kossionides, M. Kokkoris, A. G. Karydas, T. Paradellis, G. Kordas, G. Moraitou, Analysis of ancient glass using ion beams and related techniques, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **195**, **2002**, pp. 408-413.

10. P. Loukopoulou, G. Moraitou, 2007, The Kenchreai glass panels. Selection of packing materials, Proc. ICOM CC Interim meeting on Glass and Ceramic Conservation, L.Pilosi ed., Slovenia, pp.85- 92.
11. Γ. Μωραΐτου, 2011, Διάβρωση και προστασία αρχαιολογικών γυαλιών: Η περίπτωση των Υαλοθετημάτων των Κεγχρεών, στο Ύαλος, Πρακτικά Ημερίδας Συντήρησης, Αρχαιολογικό Μουσείο Θεσσαλονίκης, 6 Νοεμβρίου 2009 (επιμ. Χρ. Γκατζόλης), Θεσσαλονίκη, 97-108.
12. Γ. Μωραΐτου, 2012, Προληπτική Συντήρηση Υαλοθετημάτων Κεγχρεών και Ανάπτυξη συνθηκών εργασίας στο Μουσείο Ισθμίας, Πρακτικά Ημερίδας της ΔΣΑΝΜ με Θέμα Έργα Συντήρησης Συγχρηματοδοτούμενα από το Γ'ΚΠΣ., 22 Νοεμβρίου 2010, ηλεκτρονική έκδοση σε CD.
13. Moraitou G., 2012, Past Conservation Interventions on the Kenchreai Opus Sectile Panels: The Greek Approach, in History of Glass, Proceedings of the 18<sup>th</sup> Congress of AIHV, Thessaloniki, September 21-25 2009, (D. Ignatiadou & A. Antonaras eds.), pp. 254-260.
14. Moraitou G., Loukopoulou P., Tiligada D. 2012, A Triple Ark for the Kenchreai Opus Sectile Glass Panels: Preventive Conservation and Access at Isthmia Archaeological Museum, Proceedings of the 18th Congress of AIHV, *ibid*, pp. 261-265.

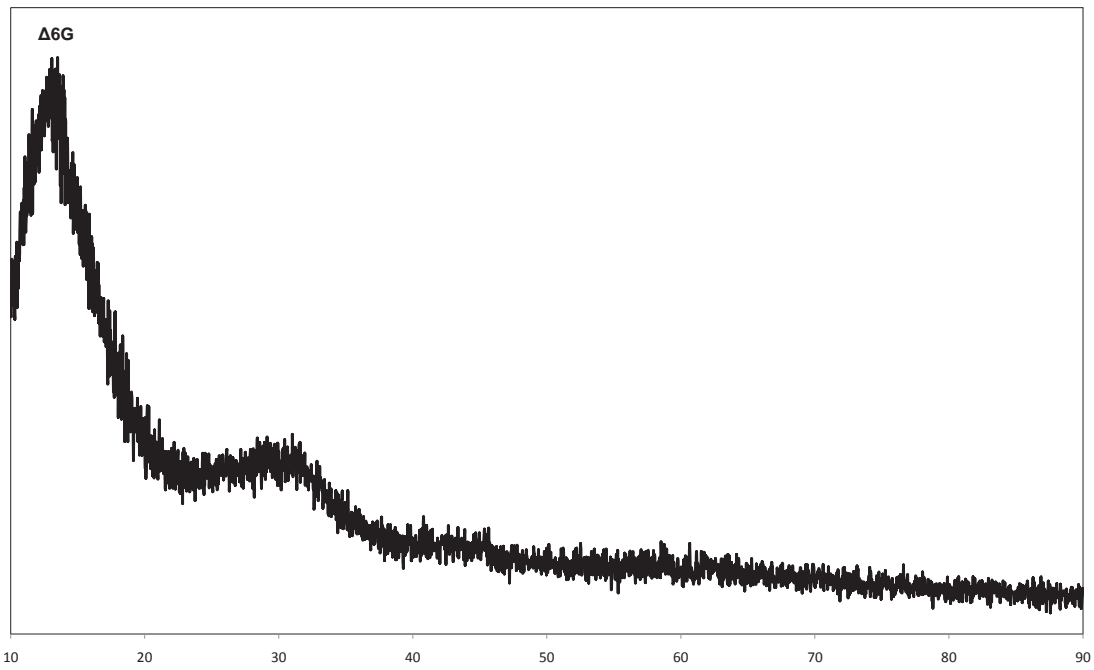
## **ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ**



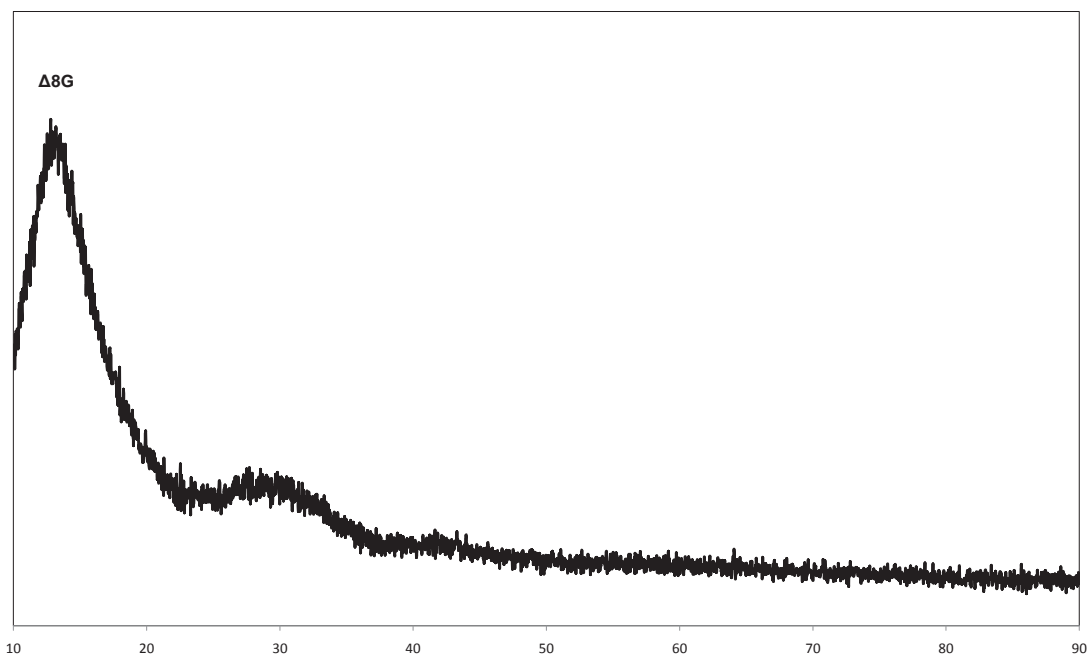
ΠΙΝ. Ι-1. ΜΕΣΟΣ ΟΡΟΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΑΝΑΛΥΣΗΣ BRILL [IBRAHIM et al. 1976 σ. 231-233]

	RED κόκκινο	YELLOW κίτρινο	GREEN πράσινο	WHITE λευκό	FLESH ροδόχρωμο	BLUE κυανό	COLORLESS άχρωμο	PURPLE ιώδες
Αρ. δεργμάτων	9	8	5	5	3	1	1	2
SiO <sub>2</sub>	~63,00	~60,43	~64,00	~69,00	~68,00	~68,00	~71,00	~66,00
Na <sub>2</sub> O	13,61	17,04	18,42	16,90	15,90	17,40	18,60	17,90
CaO	8,11	5,78	6,49	6,07	6,03	6,16	5,65	6,86
K <sub>2</sub> O	2,36	0,45	0,44	0,73	0,59	0,61	0,28	0,48
MgO	3,33	0,90	1,03	1,00	0,75	0,66	0,78	3,51
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,62	1,74	2,06	2,30	1,67	1,93	1,71	2,11
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,62	0,81	1,37	0,93	0,96	1,32	0,56	1,19
TiO <sub>2</sub>	0,21	0,24	0,19	0,22	0,18	0,15	0,12	0,075
Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	0,24	0,03	1,16	0,23	1,80	-	0,155
MnO	0,46	0,78	0,53	0,30	0,67	0,21	0,76	1,40
CuO	2,62	0,05	1,33	0,02	0,05	0,35	0,002	0,00X
SnO <sub>2</sub>	0,58	1,73	1,10	0,004	2,70	0,01	0,005	0,0025
Ag <sub>2</sub> O	0,006	0,005	0,009	0,001	0,130	0,010	0,001	<0,005
PbO	1,09	8,84	2,54	0,06	1,40	0,25	0,03	0,04
BaO	0,09	0,09	0,10	0,042	0,06	0,05	0,03	0,05
SrO	0,28	0,24	0,30	0,26	0,17	0,30	0,30	0,15
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,08	0,08	0,10	0,096	0,10	0,10	0,05	0,04
CoO	-	-	-	-	-	0,15	-	-
Au	-	-	-	-	0,003	-	-	-

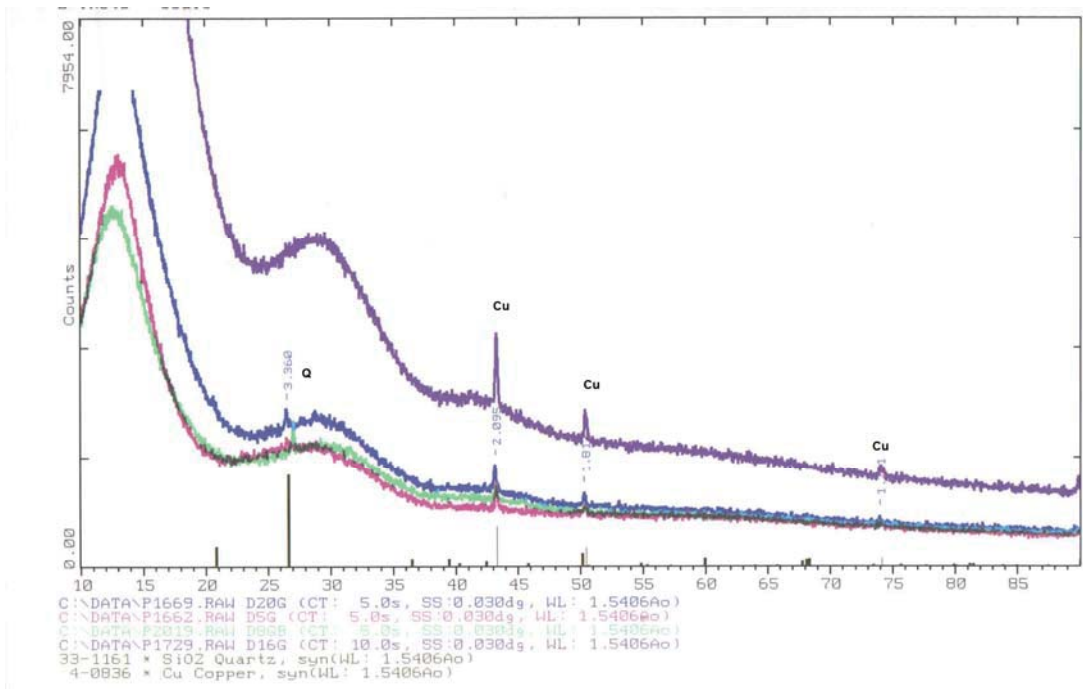




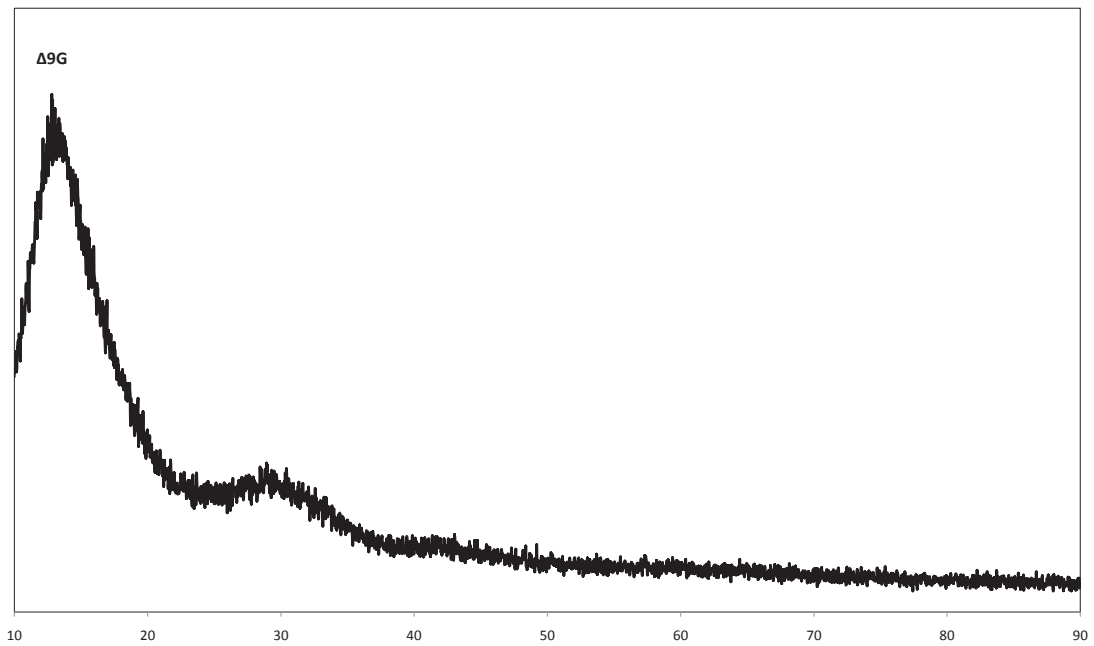
Σχ. Π 1. Ακτινοδιάγραμμα XRD ιώδους γυαλιού Δ6G



Σχ. Π 2. Ακτινοδιάγραμμα XRD κόκκινου γυαλιού Δ8G

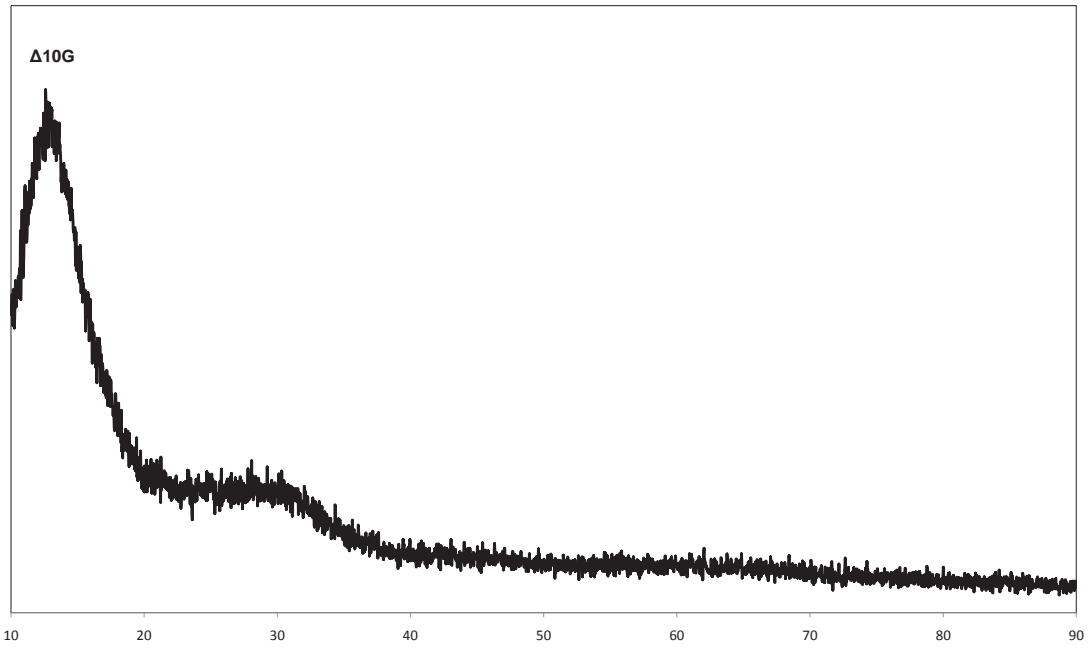


Σχ. Π 3. Ακτινοδιαγράμματα XRD κόκκινων γυαλιών (Δ20G: Μπλε, Δ5G: Κόκκινο, Δ8G(β): Πράσινο, Δ16G: Μωβ)

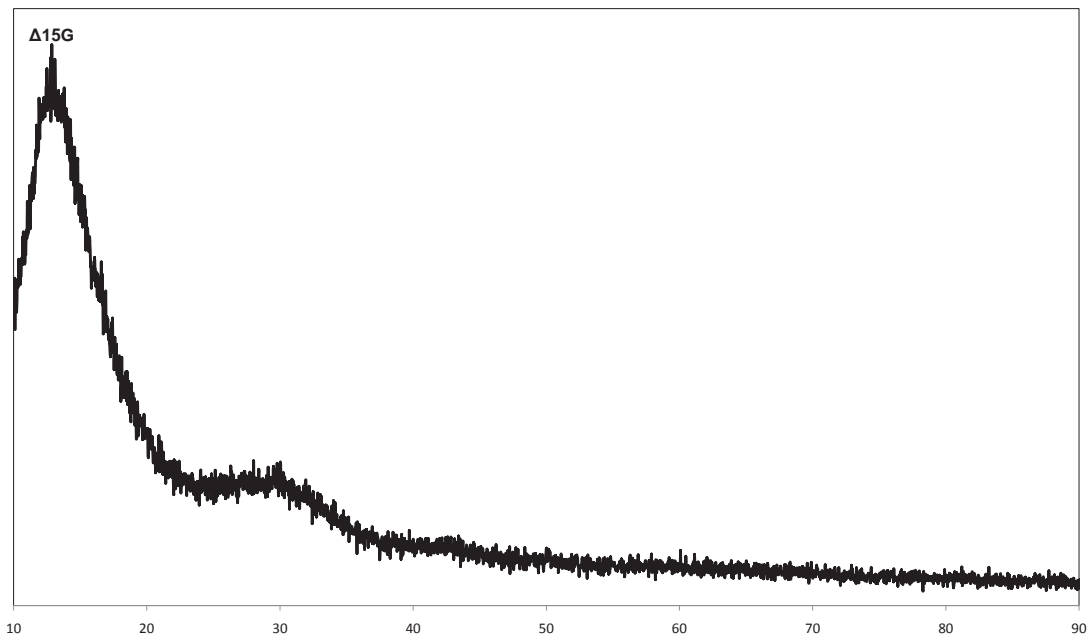


Σχ. Π 4. Ακτινοδιάγραμμα XRD πράσινου γυαλιού Δ9G

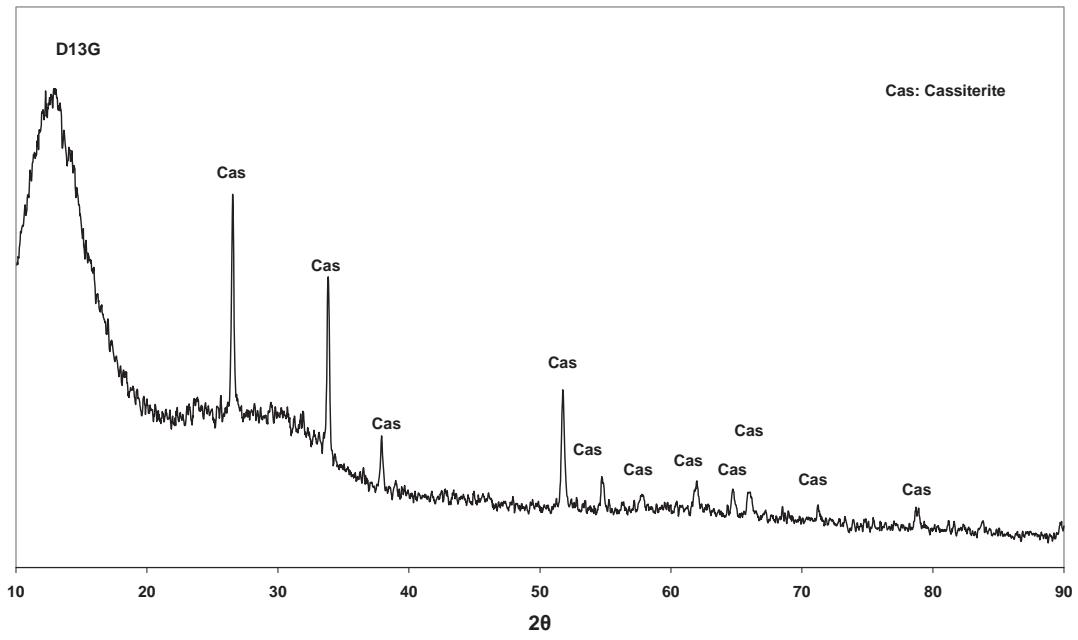




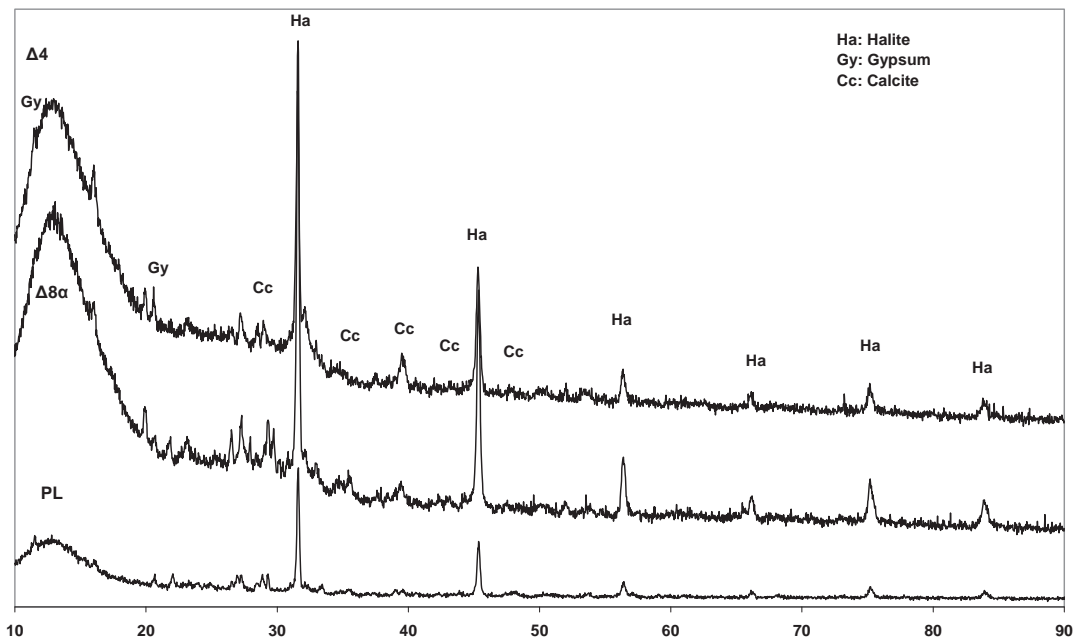
Σχ. Π 5. Ακτινοδιάγραμμα XRD κυανού γυαλιού Δ10G



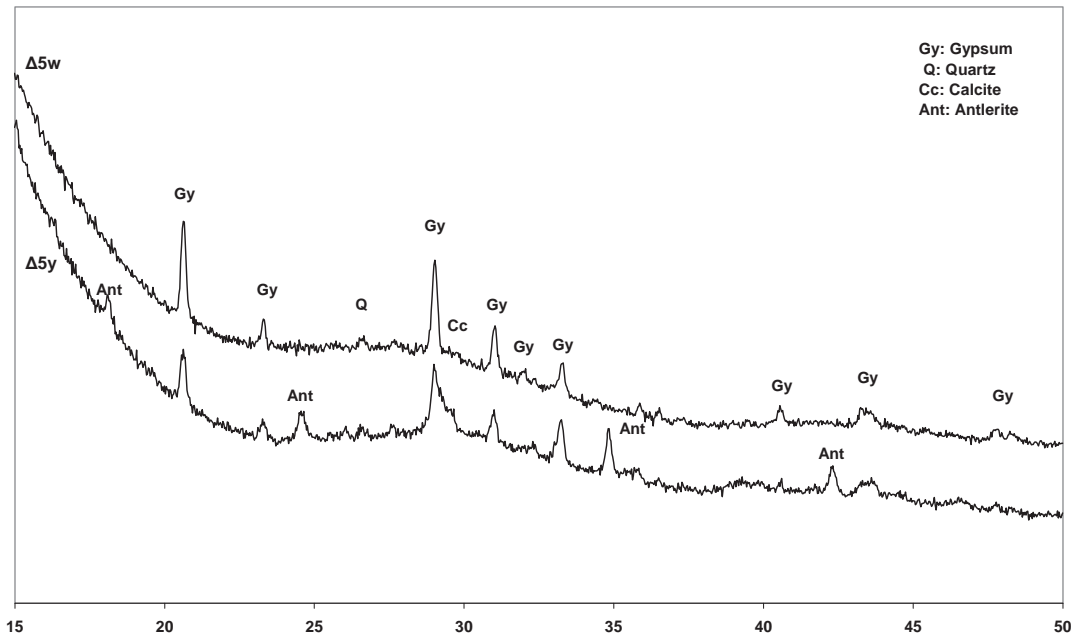
Σχ. Π 6. Ακτινοδιάγραμμα XRD λευκού γυαλιού Δ15G



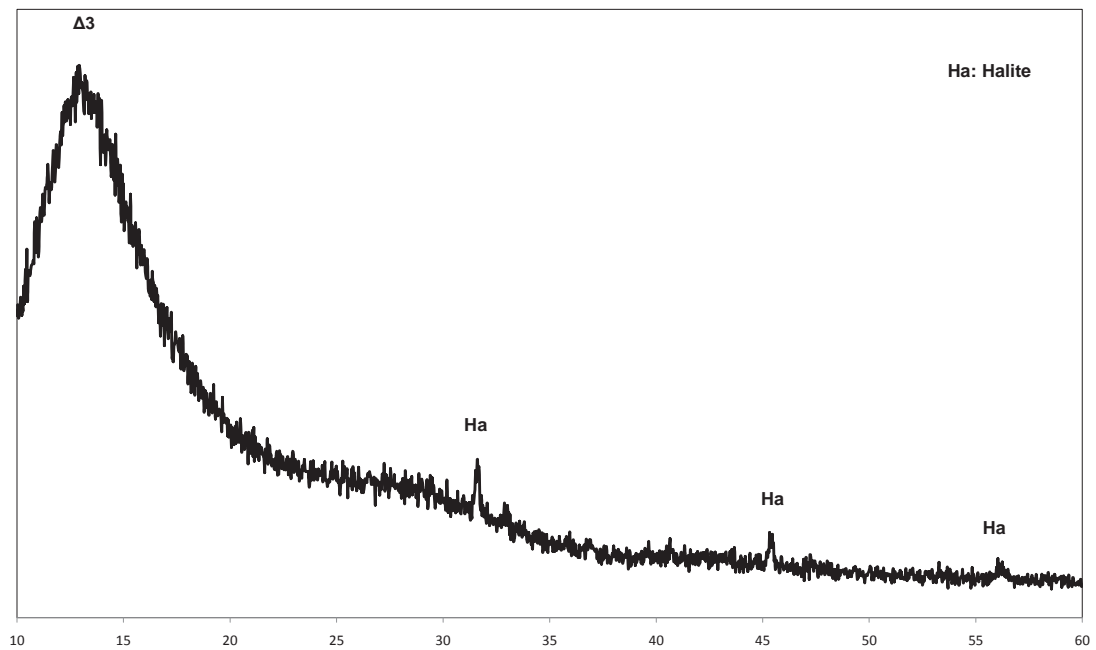
Σχ. Π 7. Ακτινοδιάγραμμα XRD ροδόχρωμου γυαλιού Δ13G



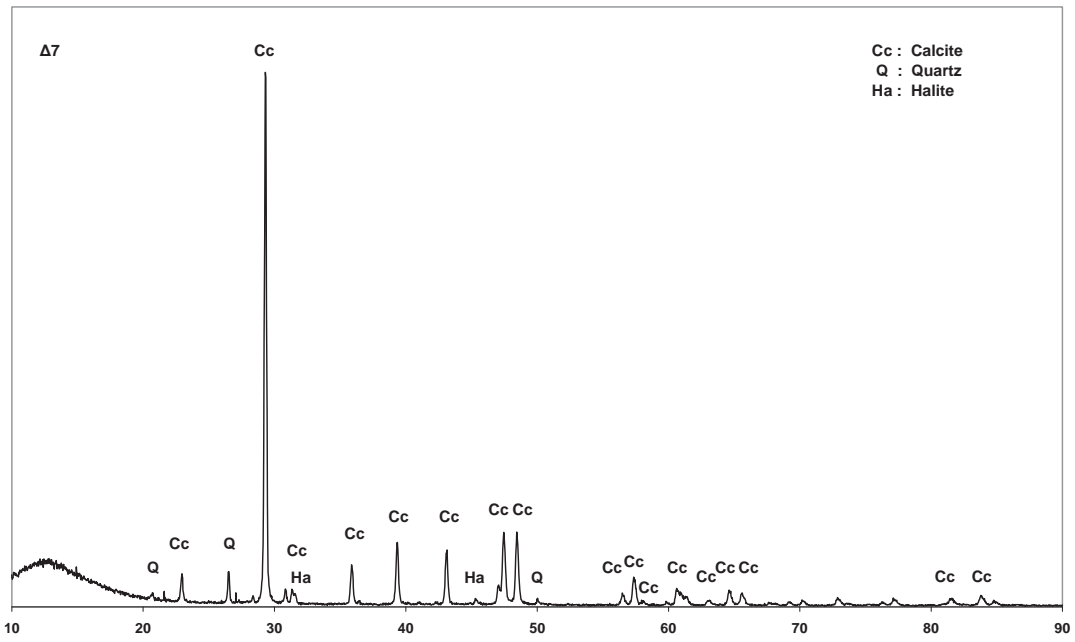
Σχ. Π 8. Ακτινοδιαγράμματα XRD πηκτών από κόκκινα γυαλιά Δ4, Δ8α, PL



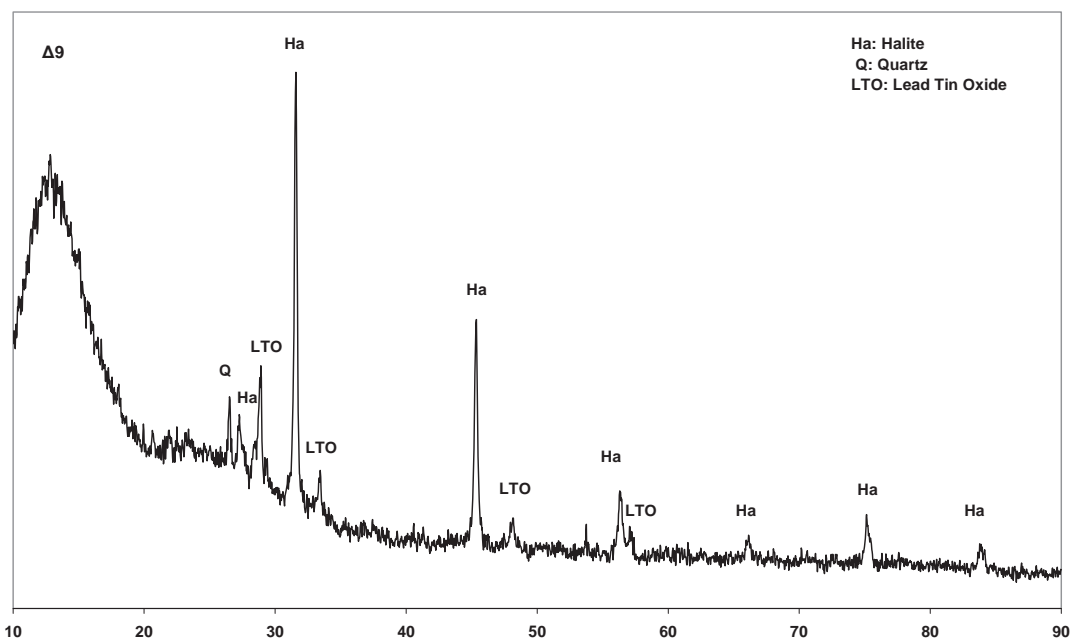
Σχ. Π 9. Ακτινοδιαγράμματα XRD πηκτών κόκκινων γυαλιών (Δ5w: λευκό στρώμα, Δ5y: κίτρινο στρώμα)



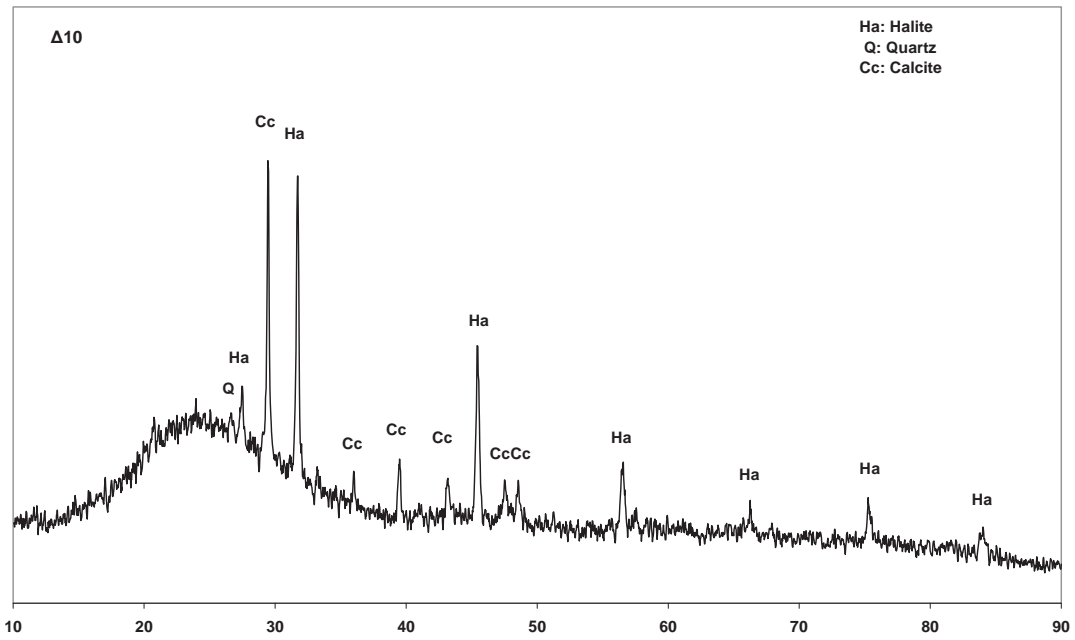
Σχ. Π 10. Ακτινοδιάγραμμα XRD αλλοιωμένης ράβδου Δ3.



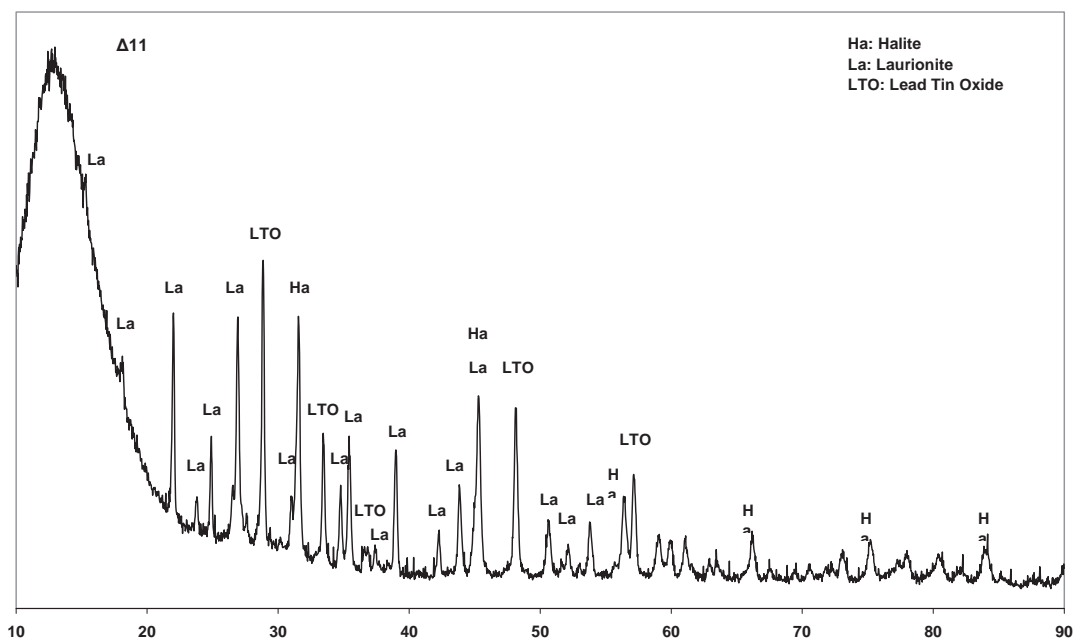
Σχ. ΙΙ 11. Ακτινοδιάγραμμα XRD κονιάς Δ7



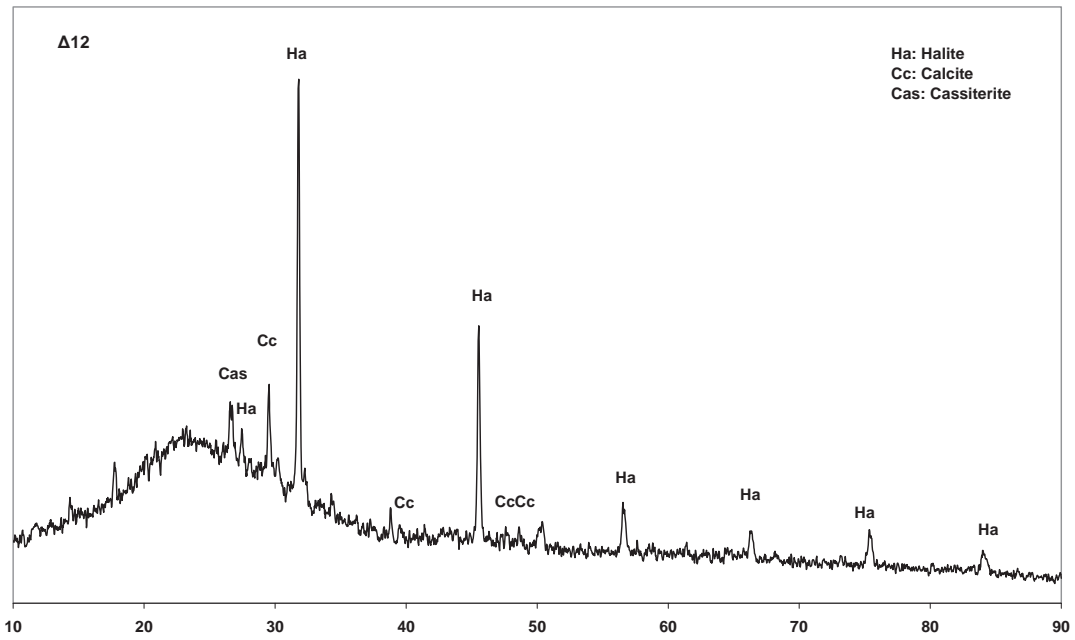
Σχ. ΙΙ 12. Ακτινοδιάγραμμα XRD πηκτής πράσινου γυαλιού Δ9



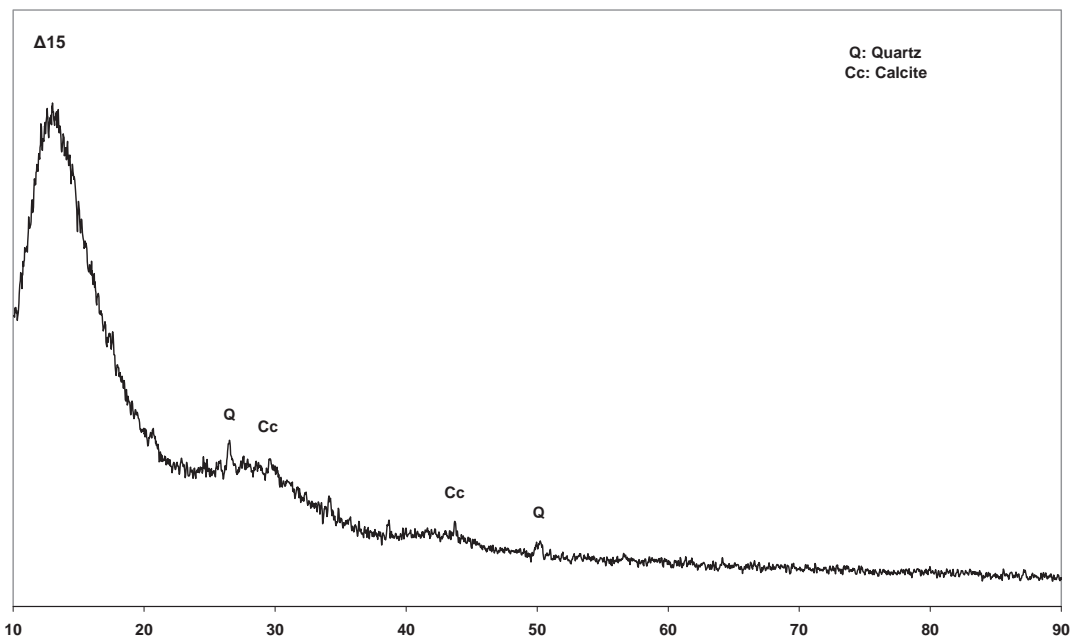
Σχ. II 13. Ακτινοδιάγραμμα XRD ηφκτής γαλάζιου γυαλιού Δ10



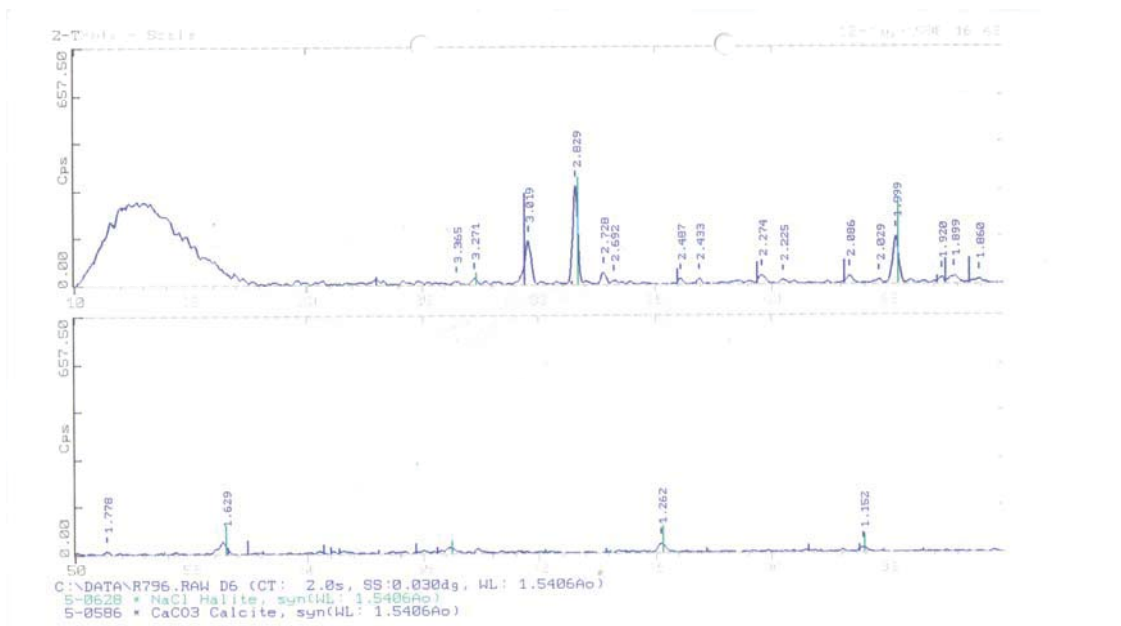
Σχ. II 14. Ακτινοδιάγραμμα XRD ηφκτής κίτρινου γυαλιού Δ11



Σχ. ΙΙ 15. Ακτινοδιάγραμμα XRD πηκτής ροδόχρωμου γυαλιού Δ12



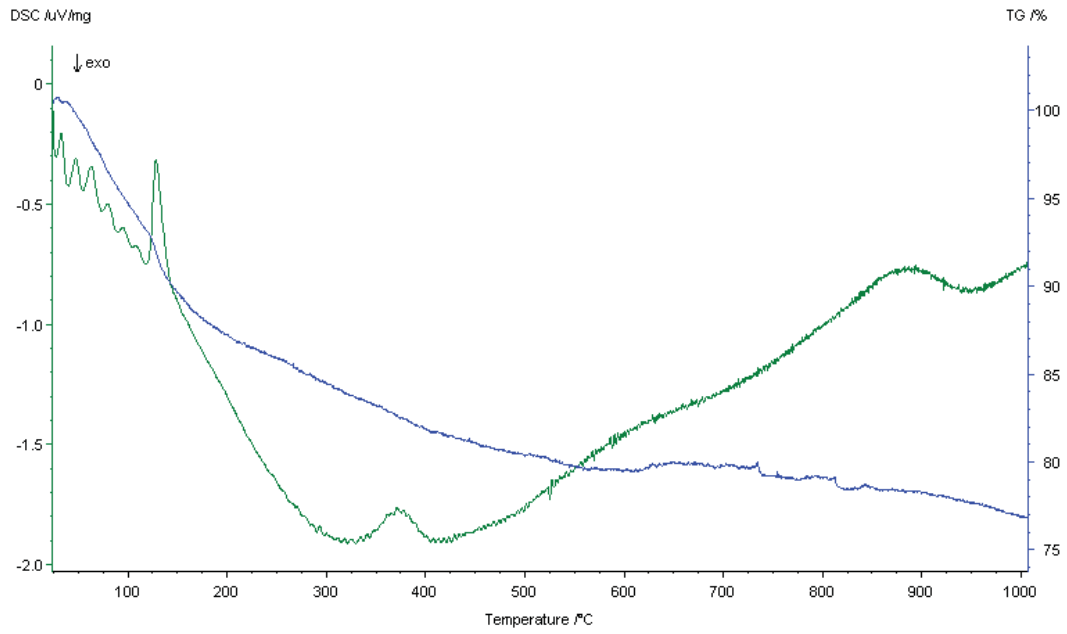
Σχ. ΙΙ 16. Ακτινοδιάγραμμα XRD πηκτής λευκού γυαλιού Δ15



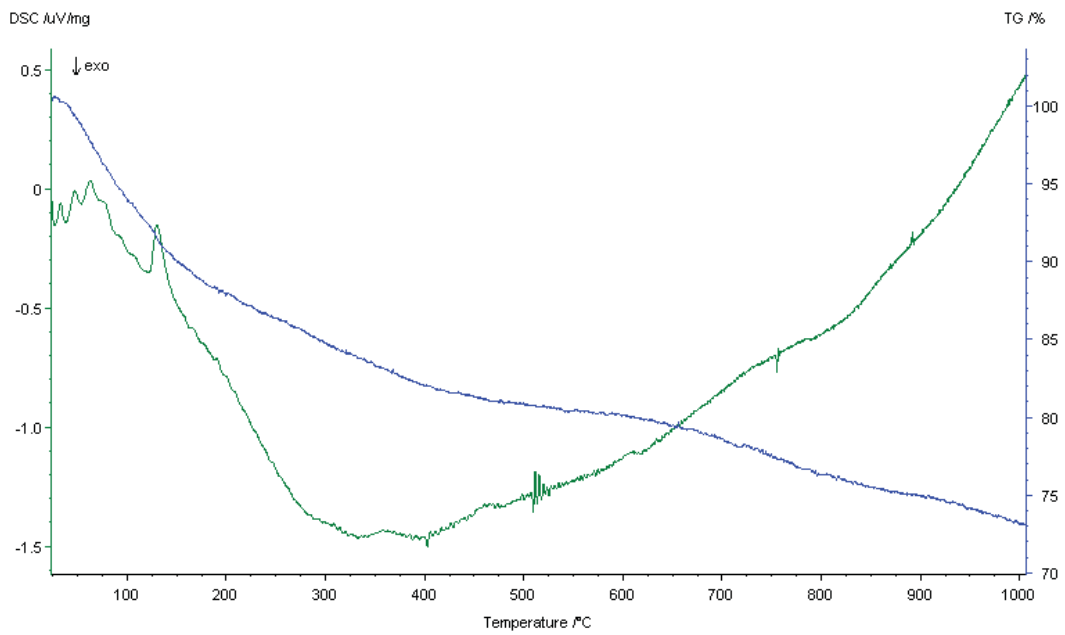
Σχ. Π 17. Ακτινοδιάγραμμα XRD ηφκής ιώδους γαλιού Δ6



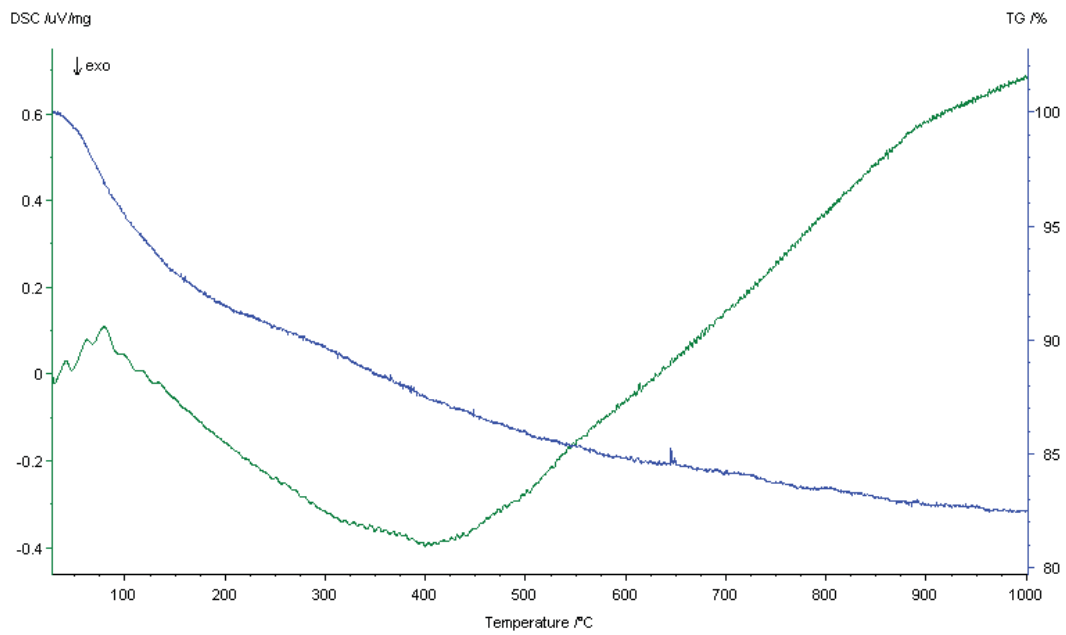




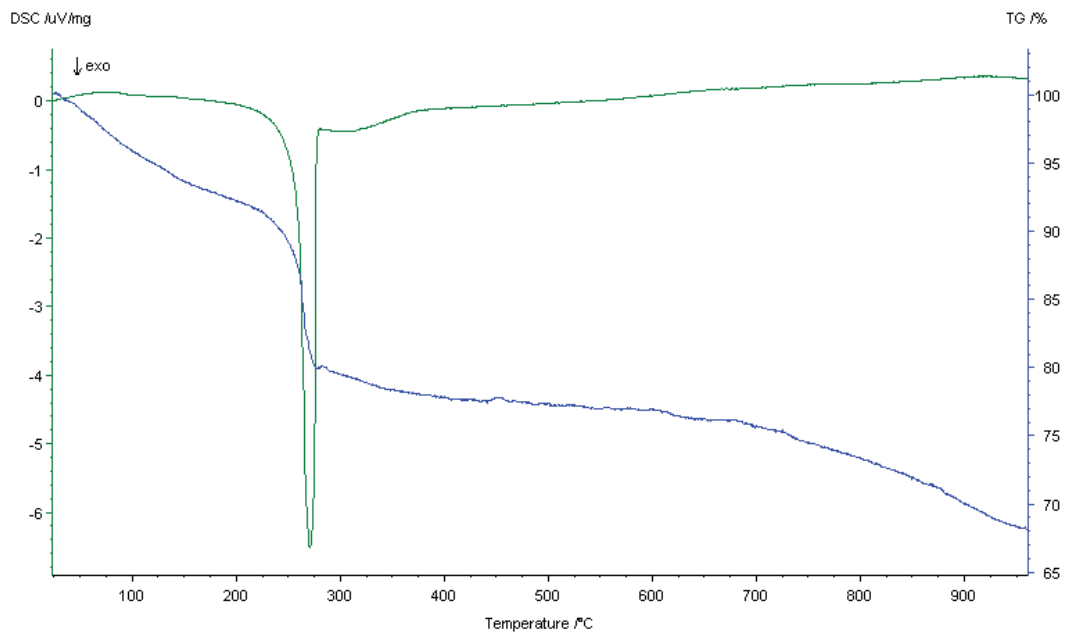
Σχ.ΙΙΙ1. Θερμοδιάγραμμα λευκού χρώματος πηκτής Δ5w κόκκινου γυαλιού



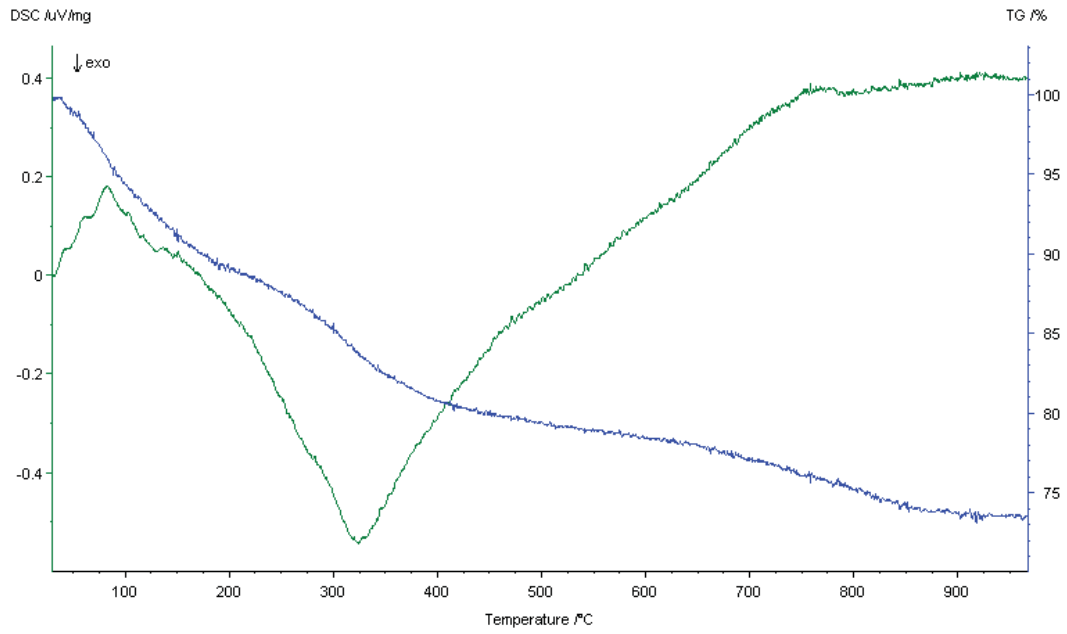
Σχ.ΙΙΙ2. Θερμοδιάγραμμα λευκού χρώματος πηκτής Δ5y κόκκινου γυαλιού



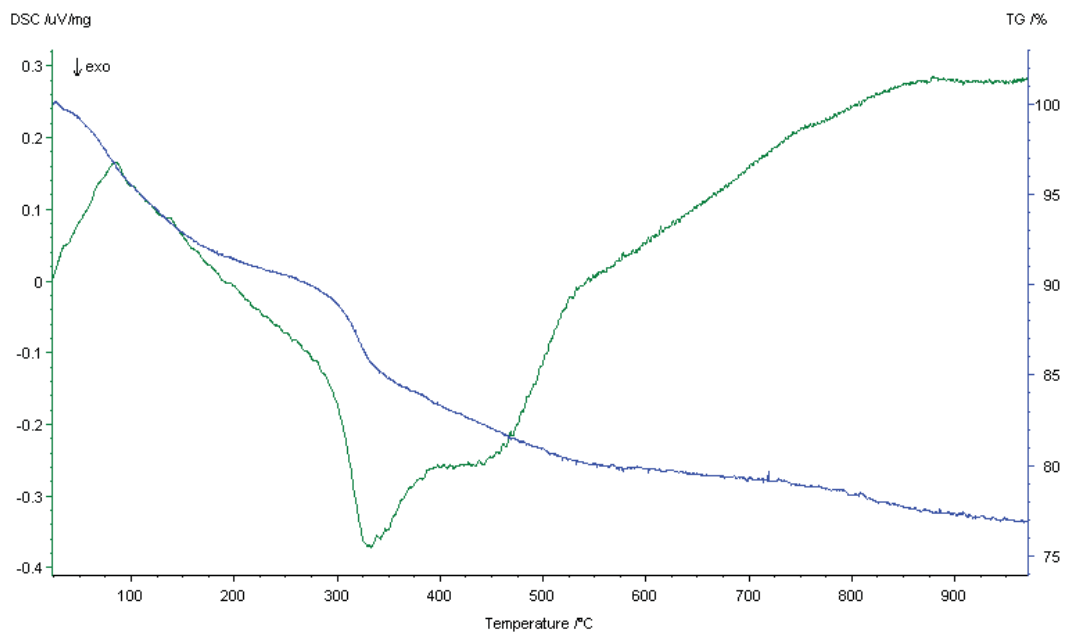
Σχ.ΠΙ3. Θερμοδιάγραμμα πηκτής Δ6 ιώδους γυαλιού



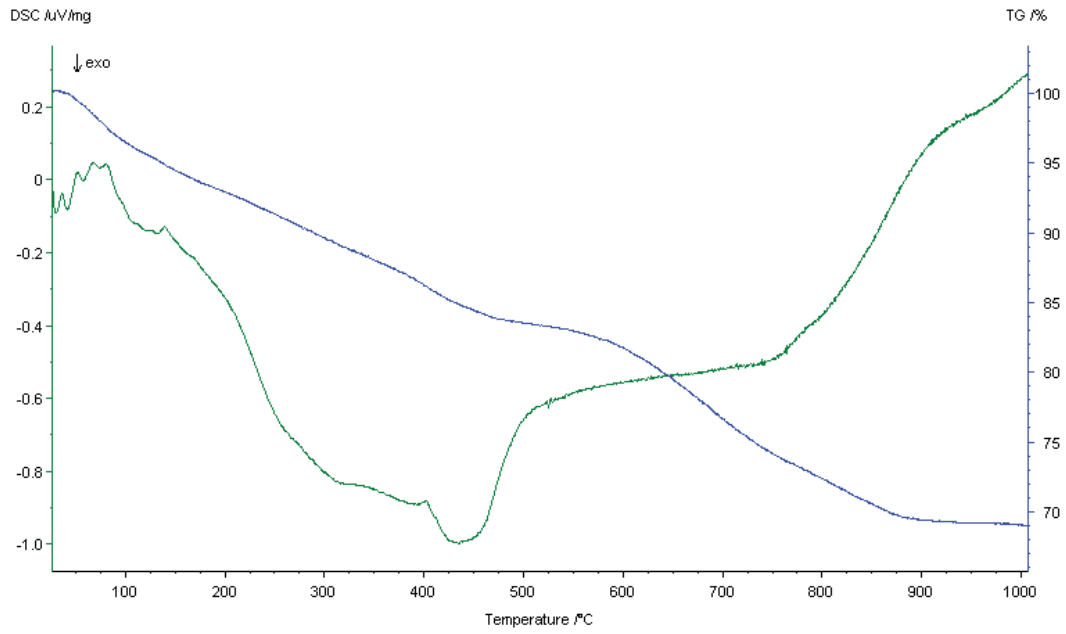
Σχ.ΠΙ4. Θερμοδιάγραμμα πηκτής κόκκινου γυαλιού Δ8



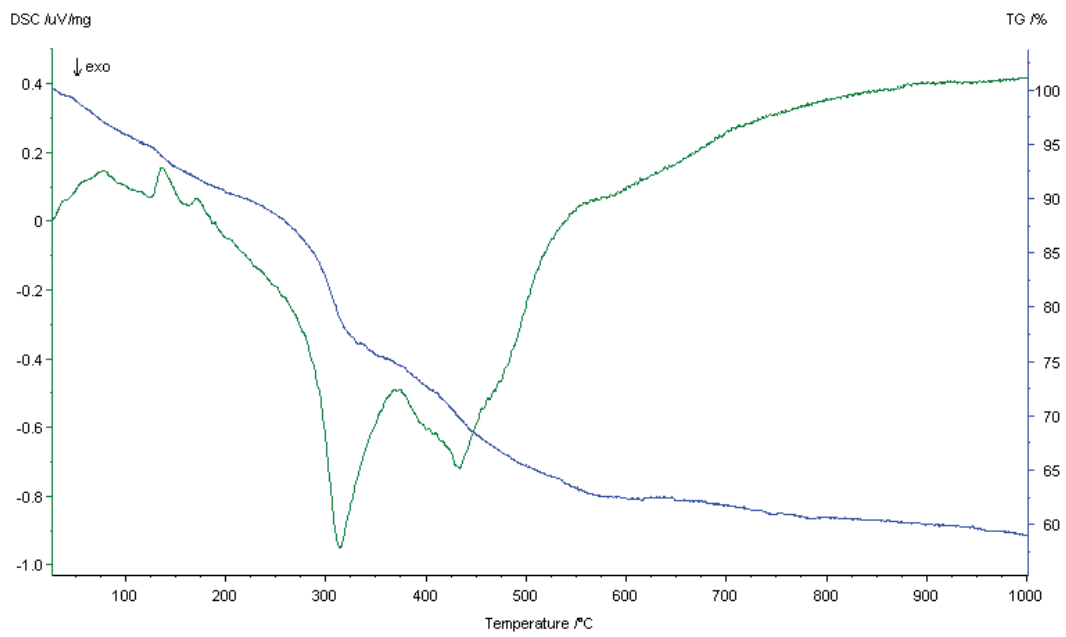
Σχ. III5. Θερμογιάγραμμα πηκτής πράσινου γαλιού Δ9



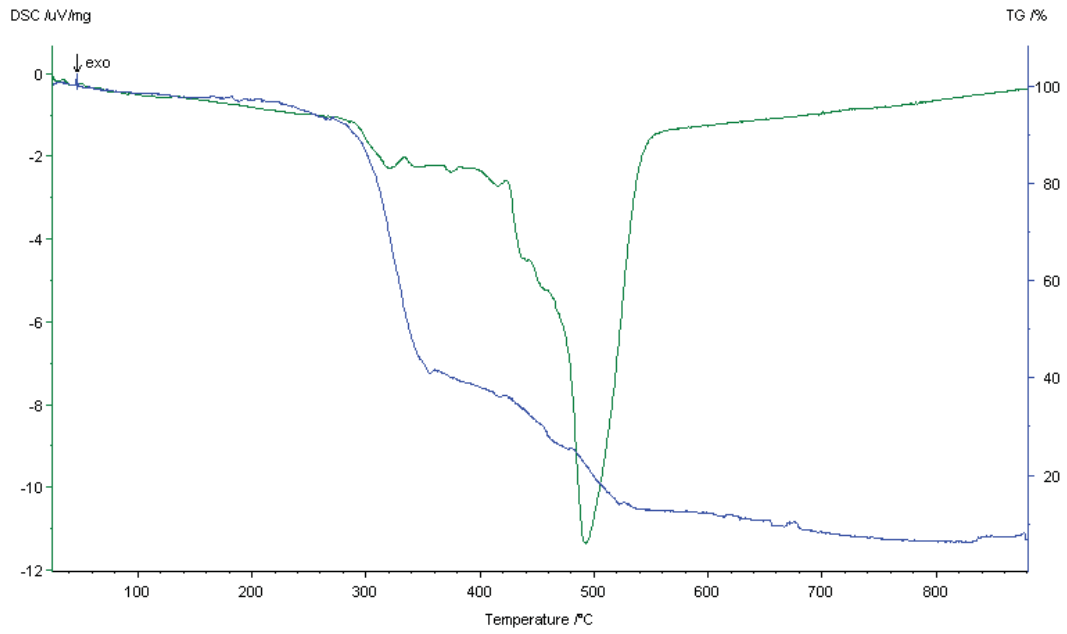
Σχ. III6. Θερμοδιάγραμμα πηκτής γαλάζιου γαλιού Δ10



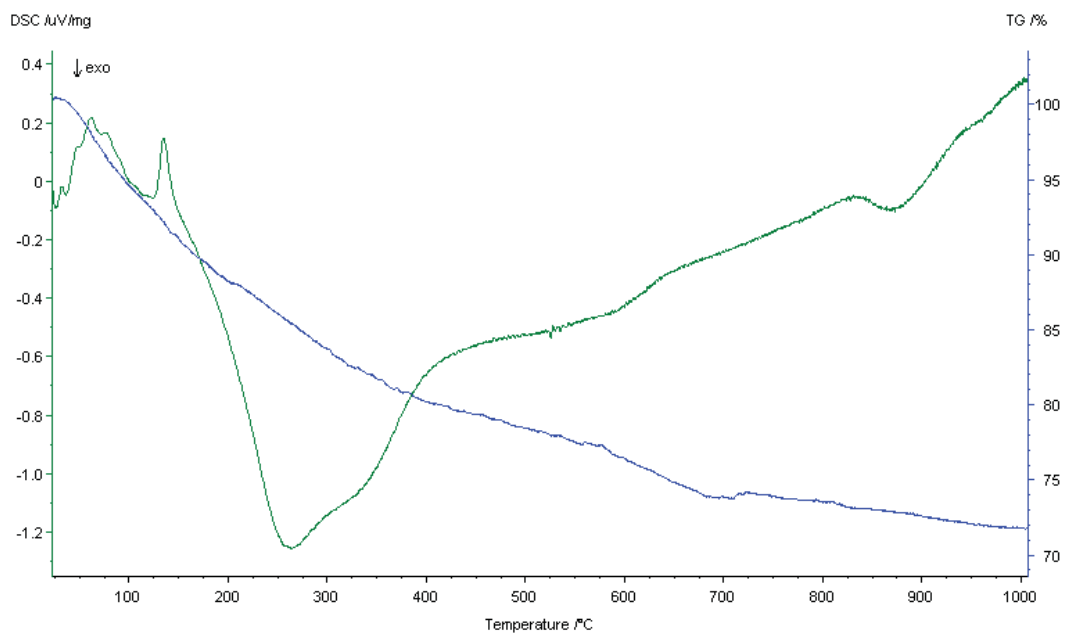
Σχ.ΙΙΙ7. Θερμοδιάγραμμα πηκτής κίτρινου γαλιού Δ11



Σχ. ΙΙΙ8. Θερμοδιάγραμμα πηκτής ροδόχρωμου γαλιού Δ12



Σχ.ΠΙ9. Θερμοδιάγραμμα πολυμερούς PVAc Δ14



Σχ. ΠΙ10. Θερμοδιάγραμμα πηκτής κόκκινου γαλαλιού Δ20



# ΕΝΟΡΤΑΝΕΣ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΕΞΕΤΑΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΑΡΧΑΙΩΝ ΓΥΑΛΙΩΝ

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η εξέταση και ανάλυση των έργων τέχνης αποσκοπεί στη διερεύνηση ερωτημάτων που αφορούν στα ακόλουθα πεδία:

- Διάγνωση
- Αποτίμηση κατάσταση διατήρησης
- Προσδιορισμός τεχνολογία κατασκευής
- Προγενέστερες Επεμβάσεις
- Φυσικοχημικές μεταβολές
- Προέλευση αντικειμένων ή πρώτων υλών
- Έλεγχος συμβατότητας
- Αποτίμηση επιτελεστικότητας επεμβάσεων συντήρησης

Τα τελευταία δέκα χρόνια και με τη συμβολή της Ευρωπαϊκής Πολιτικής στον τομέα της Διατήρησης της Πολιτιστικής Κληρονομιάς, οι τεχνικές έχουν εξελιχθεί με γνώμονα τη μικροσκοπική, μη καταστροφική, περιβαλλοντική προσέγγιση. Επιπρόσθετα υπάρχει η τάση ανάπτυξης φορητών συσκευών ανάλυσης.

Στο παρόν παράρτημα παρατίθενται οι τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη και οι παράμετροι λειτουργίας των οργάνων.

## ΟΙ ΤΕΧΝΙΚΕΣ

### 1. ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΔΕΣΜΗΣ ΦΩΤΟΝΙΩΝ

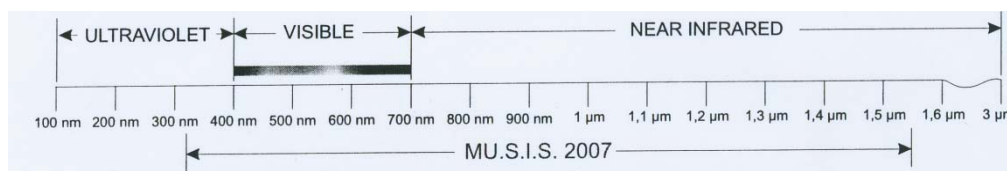
**1.1.** Το **μικροστερεοσκόπιο** αποτελεί μια πρώτη προσέγγιση στο προς μελέτη αντικείμενο. Έχει το καλύτερο βάθος πεδίου από τα άλλα μικροσκόπια. Το αντικείμενο εξετάζεται ολόκληρο ή ελεύθερες επιφάνειες δειγμάτων ή ακόμα και στυλινές τομές.

Στην παρούσα μελέτη παρατηρήθηκαν οι επιφάνειες των γυαλιών και οι εγκάρσιες επιφάνειες θραύσης τους καθώς και στυλινές εγκάρσιες τομές με ανακλώμενο φωτισμό σε μεγέθυνση 5-100 X . Χρησιμοποιήθηκε οπτικό μικροστερεοσκόπιο LEICA WILD M10. Σκοπός της μεθόδου ήταν η πρώτη οπτική εξέταση της μικροδομής των γυαλιών και της μορφολογίας διάβρωσης.

**1.2.** Το **μεταλλογραφικό** μικροσκόπιο επιτρέπει την εύκολη διάκριση μεταλλικών εγκλεισμάτων σε στυλινές τομές. Στην παρούσα μελέτη παρασκευάστηκαν στυλινές τομές των γυαλιών. Δείγματα διαστάσεων  $\approx 4 \text{ mm}^3$  εγκιβωτίστηκαν σε εποξική ρητίνη EPOFIX της STRUERS, και λειάνθηκαν με πάστα αδάμαντος έως 3 $\mu\text{m}$ . Οι στυλινές τομές εξετάστηκαν με μεταλλογραφικό μικροσκόπιο.

**1.3.** Με το *πετρογραφικό* μικροσκόπιο και τις δυνατότητές του καθίσταται δυνατή η μελέτη λεπτών τομών. Μια μόνο λεπτή τομή από κόκκινο γυαλί εξετάστηκε με διερχόμενο φωτισμό στο **πετρογραφικό μικροσκόπιο**. Χρησιμοποιήθηκε μικροσκόπιο LEICA DMRXP. Έγινε ελαιοκαταβύθιση με έλαιο δείκτη διάθλασης 1.710. Η τομή είχε πάχος 30  $\mu\text{m}$ . Το δείγμα εξετάστηκε με πολωμένο και μη φως.

#### 1.4. Πολυφασματική απεικόνιση



Η απεικόνιση των έργων τέχνης στο φάσμα του ορατού φωτός (φωτογραφία) αποτελεί το πλέον διαδεδομένο μέσον τεκμηρίωσης. Η απεικόνιση στα εκατέρωθεν πεδία του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος έχει ευρέως εφαρμοστεί στις εικόνες και τους πίνακες ζωγραφικής.

#### 1.5. Φασματοσκοπία Επαγόμενης από Λείζερ Κατάλυσης (**Laser Induced Breakdown Spectroscopy**), (**LIBS**).

Πρόκειται για μία διαγνωστική τεχνική με εφαρμογή στον έλεγχο του καθαρισμού των έργων τέχνης, που αναπτύχθηκε στο Εργαστήριο Μικροηλεκτρονικής δομής και Laser του Ινστιτούτου Τεχνολογίας και Έρευνας του Πανεπιστημίου Κρήτης (Διευθυντής, καθ. Κ. Φωτάκης, υπεύθυνος, Δρ. Β. Ζαφειρόπουλος, χειριστές, Θ. Στρατουδάκη, Α. Μελεσανάκη).

Όταν ακτινοβολία από ένα παλμικό λείζερ, του οποίου η ενέργεια ανά παλμό είναι μεγαλύτερη από περίπου 0.2J, εστιαστεί πάνω σε στερεό στόχο δημιουργείται ένας χαρακτηριστικός τύπος πλάσματος που προσφέρει πληροφορία για τη στοιχειακή σύσταση του δείγματος. Η τεχνική συνδυάζεται με τις επεμβάσεις επιλεκτικής απομάκρυνσης ανεπιθύμητων επιστρώσεων σε έργα τέχνης. Η τεχνική δεν απαιτεί προετοιμασία του δείγματος και η ανάλυση μπορεί να εφαρμοστεί γρήγορα και επιτόπου παρέχοντας τη δυνατότητα on line παρακολούθησης και ελέγχου του καθαρισμού των επιφανειών [GOBERNADO- MITRE 1997].

#### 1.6 Φασματοσκοπία RAMAN

Η φασματοσκοπία Raman είναι φασματοσκοπία εκπομπής και το φασματόμετρο που χρησιμοποιείται είναι παρόμοιο με αυτό της ορατής περιοχής του φωτός. Η βασική διαφορά βρίσκεται στην πηγή της ακτινοβολίας. Οι πηγές ακτινών λείζερ δίνουν μια στενή, υψηλής ακρίβειας μονοχρωματική ακτίνα φωτός, που μπορεί να συγκεντρωθεί σε ένα μικρό δείγμα (~1ml) και που περιέχει σχετικά μεγάλη ενέργεια, μέσα σε πολύ μικρή



περιοχή συχνοτήτων. Με τη φασματοσκοπία Raman εξετάζονται οι αλληλεπιδράσεις των δονήσεων δεσμών με το λέιζερ και παρέχονται χρήσιμες πληροφορίες για το ενδο-περιβάλλον σύνθετων συστημάτων.

Στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκαν δύο φασματόμετρα Raman: ένα Raman microscope του οίκου RENISHAW στο εργαστήριο Sol-Gel του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος και ενός φορητού φασματόμετρου του οίκου RIGAKU το μοντέλο Xanthus™ -2. Και τα δύο όργανα χρησιμοποιήθηκαν στις φασματικές περιοχές 532, 785 και 1064 nm.

## **2. ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΔΕΣΜΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ**

### **2.1. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης / Μικροανάλυση ακτίνων Χ (SEM/EDS).**

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης με μικροαναλυτή είναι ένα πολύ χρήσιμο εργαλείο γιατί δίνει τη δυνατότητα απεικόνισης της μικροδομής των γυαλιών και της διάβρωσης, ενώ ταυτόχρονα παρέχει δυνατότητα γρήγορης και εντοπισμένης στοιχειακής ανάλυσης. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης θεωρούνται ημιοσοτικά όταν δεν έχουν προηγουμένως χρησιμοποιηθεί δείγματα αναφοράς. Η τεχνική έχει τη δυνατότητα να δώσει στοιχειακή χαρτογράφηση του δείγματος. Ελάχιστο όριο ανιχνευτικής ικανότητας της τεχνικής είναι 1-2 % κ.β. Η προσπίπτουσα δέσμη ηλεκτρονίων εισχωρεί 0.02-1.0 μm κάτω από την επιφάνεια. Υπάρχει το μειονέκτημα της εξάχνωσης των ιόντων αλκαλίου [HENDERSON 1988]. Για τη μετρίαση του φαινομένου συνιστάται αύξηση της διαμέτρου της προσπίπτουσας δέσμης σε 80μm, μείωση του χρόνου μέτρησης σε 10 sec στην κορυφή Na ka, ac. volt 20kV, 40 nA current. Επίσης e beam rastering και cold stage freezing του δείγματος. Το δείγμα μπορεί να είναι έως 3 mm μικρό και πρέπει να καταστεί αγωγίμο με επικάλυψη με χρυσό ή άνθρακα. Η επικάλυψη μπορεί να αλλοιώσει την τοπογραφία του δείγματος. Πρόσθετο μειονέκτημα της τεχνικής, στην εφαρμογή του σε γυαλιά, είναι το υψηλό κενό που απαιτείται, το οποίο προκαλεί ξήρανση και μικρορηγμάτωση στα ενυδατωμένα γυαλιά [HOGG et al. 1999].

Στην παρούσα μελέτη παρατηρήθηκαν οι στιλπνές εγκάρσιες τομές των γυαλιών, που προηγουμένως είχαν εξετασθεί με το οπτικό μικροσπεροσκόπιο σε μεγέθυνση 25-700X. Τα δείγματα επιστρώθηκαν με άνθρακα για να καταστούν αγωγίμο. Έγινε ποιοτικός και ημιοσοτικός χαρακτηρισμός των γυαλιών και των προϊόντων αλλοίωσης. Χρησιμοποιήθηκε μικροσκόπιο Philips 515 με δέσμη ηλεκτρονίων τάση 25Kv, ένταση 10nA. Χρησιμοποιήθηκε η τεχνική οπισθοσκέδασης ηλεκτρονίων (BS). Δεν έγινε βαθμονόμηση του οργάνου με πρότυπα δείγματα γυαλιών γιατί τα ποσοτικά αποτελέσματα είναι ενδεικτικά.

### **2.2. Περιβαλλοντική ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης / Μικροανάλυση ακτίνων Χ (ESEM/EDS).**

Το περιβαλλοντικό μικροσκόπιο επιτρέπει τη γρήγορη παρατήρηση και στοιχειακή ανάλυση επειδή δεν είναι απαραίτητη η χρονοβόρος διαδικασία επίστρωσης των δειγμάτων και δημιουργίας κενού στον θάλαμο. Στον δειγματοφορέα μπορούν να εισαχθούν ολόκληρα αντικείμενα εφόσον το μέγεθός τους το επιτρέπει. Μειονέκτημα του οργάνου είναι η ανάγκη αλλαγής του ανιχνευτή ηλεκτρονίων (GSED) για τη λήψη υψηλής ποιότητας εικόνας και την ανάλυση EDS.

Σε ορισμένα δείγματα, επειδή το SEM του Δημόκριτου είχε βλάβη χρησιμοποιήθηκε Περιβαλλοντική ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης / Μικροανάλυση ακτίνων Χ (ESEM/ EDX).

### **2.3. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης / Μικροανάλυση ακτίνων Χ (TEM/EDS)**

Η ΗΜΔ θεωρείται εξαιρετικά χρήσιμη για τον προσδιορισμό φάσεων και ενώσεων μεγέθους νανοσωματιδίου. Η εξέταση με TEM έγινε μόνο σε ένα δείγμα ροδόχρωμου γυαλιού. Λεπτές τομές του γυαλιού λειάνθηκαν με συσκευή Ar με ιόντα που επιταχύνθηκαν στα 4-6 kV. Η λήψη των εικόνων έγινε στα 200kV. Χρησιμοποιήθηκαν δέσμες ηλεκτρονίων με εγκάρσια διάμετρο 1-10 nm προκειμένου να συνδυαστεί η απεικόνιση με περίθλαση ηλεκτρονίων και στοιχειακή χημική ανάλυση.

## **3. ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ**

**3.1. Περιθλασιμετρία ακτίνων Χ (XRD):** Χρησιμοποιείται για τον ποιοτικό προσδιορισμό κρυσταλλικών φάσεων στα γυαλιά ( χρωστικές, μέσα αδιαφανοποίησης, υπολείμματα πρώτων υλών, προϊόντα αφύαλωσης, προϊόντα διάβρωσης [ ROOKSBY ]).

Στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκε περιθλασίμετρο ακτίνων Χ, Siemens D 500. Οι παράμετροι λειτουργίας ήταν: ακτινοβολία λυχνίας CuKα, τάση 40kV, ένταση 35 mA, με μονοχρωμάτορα περιθλώμενης δέσμης από πυρολυτικό γραφίτη και ταχύτητα σάρωσης 0.03°/1-10 sec. Προκειμένου να χρησιμοποιηθεί όσο το δυνατόν μικρότερο δείγμα και να καταστεί η μέθοδος λιγότερο καταστροφική, κατασκευάστηκαν ειδικοί δειγματοφορείς από plexiglass, οι οποίοι προσαρμόστηκαν στους φορείς του οργάνου. Τα διαγράμματα περίθλασης ερμηνεύτηκαν με τη βοήθεια του λογισμικού Eva 1.

### **3.2. Φθορισμός ακτίνων Χ (XRF).**

Η τεχνική φθορισμού ακτίνων Χ είναι μία γρήγορη και αποτελεσματική μέθοδος για ποιοτική και ημιποσοτική στοιχειακή ανάλυση. Απαιτείται βαθμονόμηση σε δείγματα αναφοράς (standards). Ακρίβεια 1%. Όριο ανίχνευσης 0.1%. Οι ακτίνες Χ εισχωρούν μέχρι 10μm κάτω από την επιφάνεια. Πρόκειται για μια μη καταστροφική τεχνική ευρέως διαδεδομένη στο χώρο της επιστήμης των αρχαίων υλικών. Επί πλέον επειδή τελευταία έχει αναπτυχθεί σε φορητή συσκευή [ZARKADAS, KARYDAS 2004], η μέθοδος μπορεί να εφαρμοστεί επί τόπου σε μουσεία και αρχαιολογικούς

χώρους χωρίς την απαίτηση καταστροφικής δειγματοληψίας ή μεταφοράς αρχαιοτήτων. Μία ακόμα πιο σύγχρονη τάση εξέλιξης της τεχνικής είναι η Micro XRF και η ανίχνευση στοιχείων  $Z \leq 14$  [KANNGIEBER 2003].

Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε κατασκευάστηκε στο Εργαστήριο Ανάλυσης Υλικών του Ινστιτούτου Πυρηνικής Φυσικής του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος. Οι παράμετροι λειτουργίας ήταν:

Ισχύς: 40 kV  
Ένταση: 100 mA  
Χρόνος: 900 sec

### **3.3. Απεικόνιση με ακτίνες Χ (X-ray imaging),**

Η ακτινογράφιση των αρχαιοτήτων και έργων τέχνης αποτελεί ευρέως διαδεδομένη μέθοδο απεικόνισης της δομής τους δεδομένου ότι τα στοιχεία ανάλογα με τον ατομικό τους αριθμό διαφοροποιούνται από τα υπόλοιπα και εμφανίζονται σε διαβαθμίσεις του γκρι. Ο μόλυβδος εμφανίζεται λευκός στην ακτινογραφία. Η τεχνική παρουσιάζει το μειονέκτημα ότι ενδέχεται να προκαλέσει χρωματική αλλοίωση σε ορισμένα γυαλιά και συγκεκριμένα αυτά που περιέχουν μόλυβδο [NEWTON, DAVISON 1989].

## **4. ΟΠΤΙΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ**

### **4.1. Φασματομετρία Ατομικής Εκπομπής Επαγωγικώς Συζευγμένου Πλάσματος (ICP).**

Η φασματομετρία ατομικής εκπομπής επαγωγικώς συζευγμένου πλάσματος είναι μια αναλυτική τεχνική με εξαιρετικές δυνατότητες. Το πλάσμα επαγωγικής σύζευξης αργού μπορεί θεωρητικά να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό όλων των στοιχείων εκτός του αργού. Οι ευθείες βαθμονόμησης που συσχετίζουν τον ρυθμό εισαγωγής του δείγματος με την ανταπόκριση του οργάνου είναι γραμμικές για συγκεντρώσεις που τυπικά αποκλίνουν τάξεις μεγέθους από τις συγκεντρώσεις των προτύπων που χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή της βαθμονόμησης. Τα όρια ανίχνευσης είναι αρκετά χαμηλά και για τα περισσότερα στοιχεία ευρίσκονται στην κλίμακα 1-100μgr/l για τη συμβατική μέθοδο εισαγωγής του δείγματος. Είναι δυνατή η χρήση πολλών μηκών κύματος με διαφορετική ευαισθησία για τον προσδιορισμό του κάθε στοιχείου. Έτσι η φασματομετρία πλάσματος επαγωγικής σύζευξης είναι κατάλληλη για όλες τις συγκεντρώσεις τόσο για ιχνοστοιχεία όσο και κύρια συστατικά. Ο συνδυασμός του πλάσματος ατομικής εκπομπής με κατάλληλο φασματοφωτόμετρο επιτυγχάνει τον ταυτόχρονο προσδιορισμό αρκετών στοιχείων. Η μέθοδος της ανάλυσης με πλάσμα επαγωγικής σύζευξης είναι καταστροφική και απαιτεί διαλυτοποίηση του δείγματος. Η προϋπόθεση αυτή θέτει περιορισμούς στον αριθμό των στοιχείων που μπορούν να προσδιορισθούν ταυτόχρονα. Τα φαινόμενα αλληλεπιδράσεων πρέπει να ελεγχθούν και να ληφθούν υπόψη. Κατά τη φασματομετρία ατομικής εκπομπής επαγωγικώς συζευγμένου πλάσματος, το πλάσμα αργού

χρησιμοποιείται ως πηγή διέγερσης. Η ισχύς μεταφέρεται στο αέριο του πλάσματος με επαγωγική θέρμανση. Το αέριο περνάει διαρκώς μέσα από τον πυρσό του πλάσματος, ο οποίος ευρίσκεται εντός επαγωγικού πηνίου δύο ή τριών σπειρών από το οποίο διέρχεται υψηλής συχνότητας εναλλασσόμενο ρεύμα. Το ηλεκτρικά επαγόμενο ιονισμένο αέριο δρα ως δευτερογενές πηνίο μετασχηματιστή και αυτό θερμαίνει το αέριο σε υψηλές θερμοκρασίες στην περιοχή των 10000 K.

Η γεωμετρία του πυρσού εξασφαλίζει ότι η κεντρική ροή του αργού που περιέχει το δείγμα εισάγεται στην επίπεδη βάση του πλάσματος μέσω μιας σήραγγας κάθετης σε αυτή. Το υλικό που προορίζεται για διέγερση περνά μέσα από την κεντρική σήραγγα και φτάνει μια θερμοκρασία περίπου 7500 K. Στη θερμοκρασία αυτή η ατομοποίηση είναι συνολική και τα άτομα βρίσκονται σε υψηλά επίπεδα διέγερσης και ιονισμού. Το φάσμα που εκπέμπεται, παρατηρείται ακριβώς πάνω από τη φλόγα του πλάσματος και οι ατομικές εκπομπές μετρούνται έναντι ενός χαμηλού υποβάθρου. Το δείγμα μεταφέρεται στο πλάσμα μέσω της κεντρικής ροής του αερίου υπό την μορφή υδατικού διαλύματος που έχει μετατραπεί εν μέρει σε πολύ μικρές σταγόνες με την βοήθεια ενός εκνεφωτή. Έτσι αυτό που εισάγεται στο πλάσμα είναι ένα αεροζόλ του δείγματος φερόμενο από αέριο αργό.

Η προετοιμασία των δειγμάτων για ανάλυση με πλάσμα επαγωγικής σύζευξης περιλαμβάνει :

- α) Τη διαλυτοποίηση των δειγμάτων
- β) Την σταθεροποίηση του διαλύματος που περιέχει το δείγμα αν οι συγκεντρώσεις των στοιχείων που πρόκειται να προσδιορισθούν είναι μικρές
- γ) Την τροποποίηση του διαλύματος (αραιώση) ώστε οι συγκεντρώσεις των στοιχείων να ευρίσκονται μέσα στην κλίμακα λειτουργίας του οργάνου.

Απαραίτητη προϋπόθεση για εισαγωγή του διαλύματος στο πλάσμα επαγωγικής σύζευξης είναι η πλήρης διαλυτοποίηση του στερεού. Τα στερεά δείγματα διαλυτοποιούνται συνήθως με οξέα πριν την εισαγωγή τους στο πλάσμα. Όταν τα στερεά διαλυτοποιούνται δύσκολα τότε χρησιμοποιείται σύντηξη. Κατά την σύντηξη το δείγμα αντιδρά με μια ένωση όπως το μεταβορικό λίθιο και μετά διαλυτοποιείται σε κατάλληλο μίγμα οξέων [ΜΗΡΤΣΟΥ 1966].

Στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκε το όργανο PERKIN ELMER -ΟΤΙΜΑ 3000. Η διαλυτοποίηση έγινε σε κατάλληλο μίγμα οξέων. Χρησιμοποιήθηκε αυτόκλειστο από teflon στο οποίο προστέθηκε το προς διαλυτοποίηση δείγμα και η ποσότητα των οξέων. Το αυτόκλειστο θερμάνθηκε σε ήπιες συνθήκες με λάμπα υπερόθρου (IR) έως την πλήρη διαλυτοποίηση του δείγματος. Το διάλυμα αραιώθηκε με την προσθήκη υπερκάθαρου νερού έως τον όγκο των 100ml. Η ανάλυση ολοκληρώθηκε μετά την επιλογή των κατάλληλων μήκων κύματος για τα οποία δεν καταγράφηκε αλληλεπίδραση. Θα πρέπει εδώ να αναφερθεί ότι επειδή η μέθοδος είναι καταστροφική έγινε μόνο μία σειρά αναλύσεων σε όλα τα γυαλιά και τα προϊόντα τους. Τα αποτελέσματα δεν θεωρούνται πλήρως αξιόπιστα επειδή δεν αναζητήθηκαν τα στοιχεία Ag, Au,

S, Br, επειδή τα δείγματα Δ12 και Δ13 δεν διαλυτοποιήθηκαν με σύντηξη και επειδή μια ανάλυση δεν είναι στατιστικά αξιοποιήσιμη.

#### **4.2. Φασματομετρία Ατομικής Απορόφησης (AAS)**

Ο μεγαλύτερος περιορισμός της τεχνικής είναι ότι οι μετρήσεις για όλα τα στοιχεία γίνονται εν σειρά και όχι ταυτόχρονα. Η πηγή φωτός πρέπει να αλλάζει για κάθε στοιχείο. Ενδεικνύται για μελέτη ομάδων στοιχείων που είναι εκ των προτέρων γνωστά και όχι για τον προσδιορισμό αγνώστων συστάσεων. Είναι και αυτή μια καταστροφική μέθοδος.

### **5. ΥΠΕΡΥΘΡΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ**

#### **5.1. Φασματοσκοπία υπερύθρου (FTIR).**

Η φασματοσκοπία υπερύθρου δίνει πληροφορίες για δομικές αλλαγές στην επιφάνεια του γυαλιού. Υπάρχουν δύο ειδών πληροφορίες σχετικά με το πυριτικό γυαλί στην περιοχή του φάσματος μεταξύ 1400 και 800  $\text{cm}^{-1}$ . Η τεχνική έχει ευρύτατα χρησιμοποιηθεί σε μελέτες διάβρωσης γυαλιών σε υδάτινο περιβάλλον [EL SHAMY et al. 92, SANDERS et al.73, HENCH 75, SCHREINER et al. 99]. Για τη λήψη ενός φάσματος υπερύθρου απαιτείται ελάχιστος χρόνος, ενώ χρησιμοποιείται ελάχιστη ποσότητα ουσίας. Τελευταία με την εξέλιξη της μικροσκοπίας FTIR, είναι δυνατός ο μη καταστροφικός σημειακός χαρακτηρισμός της ύλης.

Στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκε φασματογράφος Magna 550 Nicolet με διαχωριστή ακτίνας κρύσταλλο KBr. Τα φάσματα ελήφθησαν από δισκία βρωμιούχου καλίου που παρασκευάστηκαν με συμπίεση μίγματος καλά κονιοποιημένου KBr και ουσίας προς ανάλυση. Χρησιμοποιήθηκε περίπου 1  $\mu\text{g}$  άγνωστης ουσίας με 3  $\mu\text{g}$  KBr. Το φάσμα ελήφθη ως διαπερατότητας και μετατράπηκε στη συνέχεια σε φάσμα απορρόφησης με το λογισμικό του οργάνου. Χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό OMNIC 1.2. Ο αριθμός των σαρώσεων για κάθε δείγμα ήταν 32 φορές.

### **6. ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ**

#### **6.1. Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC).**

Η Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης είναι μια τεχνική θερμικής ανάλυσης, η οποία μετράει την εισερχόμενη και εξερχόμενη θερμοροή ενός υλικού σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία και το χρόνο. Οι μετρήσεις παρέχουν ποιοτικές και ποσοτικές πληροφορίες για φυσικές και χημικές μεταβολές που περιλαμβάνουν ενδόθερμες ή εξώθερμες διαδικασίες ή μεταβολές σε θερμοχωρητικότητα. Με τη τεχνική προσδιορίζουμε τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης  $T_g$ , θερμοκρασία τήξης  $T_m$  και τον βαθμό κρυσταλλικότητας ενός γυαλιού. Η τεχνική δίνει πληροφορίες για τη θερμική ιστορία του γυαλιού. Έχει χρησιμοποιηθεί στη μελέτη μεσαιωνικών γυαλιών προκειμένου να ερμηνευτούν διαφορές ως προς την αντοχή τους στην καιρική αλλοίωση [KUHNE 1960]. Μπορούμε επίσης να ταυτίσουμε προσμίξεις

δεδομένου ότι γνωρίζουμε σε ποιά θερμοκρασία μεταβάλλονται και έτσι η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης λειτουργεί συμπληρωματικά για να επιβεβαιώσουμε ουσίες που έχουν ανιχνευτεί με άλλες τεχνικές.

## 6.2. Διαφορική θερμική ανάλυση- Θερμοβαρυσμετρική Ανάλυση (DTA/TGA)

Η μελέτη με την τεχνική της διαφορικής θερμικής ανάλυσης συνίσταται στην καταγραφή της διαφοράς της θερμοκρασίας μεταξύ του δείγματος και ενός θερμοστοιχείου αναφοράς, σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας του περιβάλλοντος η οποία αυξάνεται με έναν σταθερό ρυθμό. Εάν σε κάποια θερμοκρασία λαμβάνει χώρα ένα εξώθερμο φαινόμενο, τότε η θερμοκρασία του δείγματος θα είναι εκείνη τη στιγμή μεγαλύτερη από αυτή του θερμοστοιχείου, γεγονός θα καταγραφεί σαν μια κορυφή στο διάγραμμα DTA. Με τον τρόπο αυτό μπορούν να ανιχνευθούν τα διάφορα εξώθερμα φαινόμενα, όπως είναι για παράδειγμα η καύση και η κρυστάλλωση.

Στην μελέτη με θερμική βαρυσμετρία, καταγράφεται το βάρος του δείγματος σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας του. Κάτω από ορισμένες συνθήκες, η μέθοδος αυτή μπορεί να δώσει ποσοτικά αποτελέσματα σχετικά με το ποσοστιαίο χάσιμο βάρους και τις ενώσεις στις οποίες οφείλεται αυτή η απώλεια. Στην παρούσα εργασία, η μέθοδος αυτή χρησιμοποιήθηκε σαν ένα επιπλέον δεδομένο για τον διαχωρισμό μεταξύ των εξώθερμων φαινομένων τα οποία ανιχνεύτηκαν από την μελέτη με DTA.

Στην παρούσα μελέτη τα δείγματα λειοτριβήθηκαν. Η ποσότητα του υλικού που χρησιμοποιήθηκε ήταν 23 - 37 mg. Τα δείγματα πυρώθηκαν μέχρι τους 1000° C με ρυθμό 10° C/min στον αέρα με συσκευή NETSCH.

## 7. ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ

### 7.1. Φασματοσκοπία Ηλεκτρονικού Παραμαγνητικού Συντονισμού (EPR)

Η φασματοσκοπία ηλεκτρονικού παραμαγνητικού συντονισμού (EPR: Electron Paramagnetic Resonance) είναι κατάλληλη για τη μελέτη υλικών που παρουσιάζουν παραμαγνητικές ιδιότητες, έχουν δηλαδή ασύζευκτα ηλεκτρόνια στην θεμελιώδη ηλεκτρονική κατάσταση. Η αρχή της στηρίζεται στο γεγονός ότι το ηλεκτρόνιο παρουσιάζει μαγνητική ροπή λόγω της ιδιοστροφορμής του,  $S$  (σπιν), ίση με  $\mu = -g\beta S$ , όπου  $\beta = 4.6688 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}/\text{gauss}$  η μαγνητόνη του Bohr και  $g$  ο παράγοντας Lande. Στην περίπτωση του ελεύθερου ηλεκτρονίου ( $g=2.0023$  και  $S=1/2$ ), και υπό την επίδραση ενός σταθερού μαγνητικού πεδίου  $H$ , οι δύο δυνατοί προσανατολισμοί του  $S$  ως προς το  $H$  έχουν διαφορετική ενέργεια. Με την πρόσπτωση κατάλληλης ακτινοβολίας μικροκυμάτων, μπορούμε να επιτύχουμε μετάβαση από την κατάσταση χαμηλής ενέργειας ( $m_s=-1/2$ ) στην κατάσταση υψηλής ενέργειας ( $m_s=1/2$ ). Η κατάσταση αυτή ονομάζεται συντονισμός και περιγράφεται από την σχέση  $h\nu = g\beta H$ . Στο πείραμα EPR, η συχνότητα  $\nu$  της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας είναι σταθερή και ο συντονισμός επιτυγχάνεται μεταβάλλοντας

την ένταση του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου μέχρις ότου ικανοποιηθεί η προηγούμενη συνθήκη. Για τυπική συχνότητα ακτινοβολίας  $\nu=9.42$  GHz, το πεδίο συντονισμού είναι 3364 Gauss.

Στις περιπτώσεις των μεταβατικών στοιχείων της σειράς του σιδήρου, ο παράγοντας  $g$  παίρνει ελαφρά διαφορετική τιμή από αυτή του ελεύθερου ηλεκτρονίου, λόγω συνεισφοράς της τροχιακής στροφορμής  $L$ . Σε αυτή την σειρά των στοιχείων, η τιμή του  $g$  στην οποία εμφανίζεται ο συντονισμός, εξαρτάται από την δομή του μεταλλικού ιόντος, και έτσι με την φασματοσκοπία EPR μπορούμε να μελετήσουμε αυτό το πρόβλημα.

Η ύπαρξη  $FeO$  δεν μπορεί να μελετηθεί με EPR καθώς η θεμελιώδης κατάσταση του  $Fe^{2+}$  έχει  $S=2$  με αποτέλεσμα το κρυσταλλικό πεδίο να προκαλεί πλήρη άρση του εκφυλισμού (πριν την εφαρμογή μαγνητικού πεδίου), γεγονός που κάνει πειραματικά αδύνατη την επίτευξη της συνθήκης συντονισμού.

Τα δείγματα λειοτριβήθηκαν και εισήχθησαν σε λεπτό κυλινδρικό δειγματοφόρα.

## 8. ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ

### 8.1. Φασματοσκοπία Οπισθοσκέδασης Rutherford (RBS).

Η φασματοσκοπία οπισθοσκέδασης Rutherford χρησιμοποιείται για την εξέταση επιφανειών και παρέχει πληροφορίες για την εις βάθος κατανομή στοιχείων, όπως το H, που δεν ανιχνεύονται με τις κοινές τεχνικές. Ανήκει στην κατηγορία των πυρηνικών τεχνικών και απαιτεί την ύπαρξη επιταχυντή.

### 8.2. Ανάλυση Πυρηνικής Αντίδρασης (NRA)

Πρόκειται για μία ακόμη μη καταστροφική πυρηνική τεχνική που απαιτεί την ύπαρξη επιταχυντή.