

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΑΡΧΑΙΟΥ ΕΛΛΗΝΙΚΟΥ ΓΥΑΛΙΟΥ ΚΑΙ Η ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΗΣ

ΙΩΑΝΝΗΣ ΣΤΡΑΤΗΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΤΜΗΜΑΤΟΣ ΧΗΜΕΙΑΣ, Α.Π.Θ. ΕΡΙΦΥΛΗ ΜΗΡΤΣΟΥ ΧΗΜΙΚΟΣ, ΙΣΤ' Ε.Π.Κ.Α.
ΔΕΣΠΟΙΝΑ ΙΓΝΑΤΙΑΔΟΥ ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΟΣ, ΙΣΤ' Ε.Π.Κ.Α.

Το γυαλί είναι μια σκληρή, εύθραυστη, διαφανής ουσία, προϊόν της σύντηξης ανόργανων υλών που στερεοποιούνται χωρίς να λάβει χώρα κρυστάλλωση. Η "άμορφη" δομή του οδήγησε στην κατάταξη του γυαλιού στα υγρά ως τις μέρες μας, οπότε και εκτιμήθηκαν πραγματικά οι δυνάμεις που συνδέουν τα άτομα των χημικών στοιχείων από τα οποία αποτελείται το γυαλί και βρέθηκαν εξίσου ισχυρές με τις αντίστοιχες των κρυστάλλων.

Οι πρώτες ύλες για την κατασκευή του δίνονται απλόχερα στη φύση : το οξειδίο του πυριτίου από την άμμο, η σόδα από το natron μια ένωση ανθρακικού και όξινου ανθρακικού νατρίου καθώς και ασβέστιο. Η πυριτική άμμος συλλεγόταν από την κοίτη ποταμών. Το natron προερχόταν σύμφωνα με τις πηγές από την περιοχή Wadi el Natrun έξω από το Κάιρο, αλλά ο Πλίνιος αναφέρει και κοιτάσματά του στη Χαλάστρα. Το άφθονο ελληνικό μάρμαρο αποτελούσε την κύρια πηγή ασβεστίου. Το πυρίτιο τήκεται στους 1720° C αλλά με την προσθήκη σόδας και ασβέστου η θερμοκρασία αυτή ελαττώνεται στους 1100° C περίπου. Επειδή όμως και αυτό δεν ήταν απόλυτα εφικτό, οι τεχνίτες πρόσθεταν στο μίγμα υαλόθραυσμα από χρησιμοποιημένα γυάλινα αντικείμενα ή υπολείμματα από προηγούμενη διαδικασία σύντηξης. Έτσι βελτιωνόταν το ιξώδες του μίγματος, ελαττωνόταν η θερμοκρασία τήξης και το γυαλί αποτέλεσε ένα από τα αρχαιότερα ανακυκλώσιμα υλικά. Βασική χρωστική υπήρξε ο σίδηρος που δίνει συνήθως πράσινο χρώμα αλλά και μπλε, κίτρινο ή καστανό υπό ειδικές συνθήκες όπτησης. Επίσης ο χαλκός για μπλε ή πράσινο ή κόκκινο χρώμα και ακόμη μαγγάνιο, κάδμιο, κοβάλτιο και αντιμόνιο για άλλα χρώματα με τη μορφή των οξειδίων τους. Η προετοιμασία των συστατικών συνίστατο κυρίως σε κονιορτοποίηση των πρώτων υλών που στη συνέχεια θερμαινόταν αργά μέσα σε απλά πήλινα χωνευτήρια.

Τα πρώτα *υαλουργεία* ήταν πρωτόγονες εγκαταστάσεις με ένα απλό ρηχό όρυγμα για την ανοιχτή φωτιά στο κέντρο και γύρω ή πάνω της τα χωνευτήρια με το μίγμα. Σε εξελιγμένη μορφή υπήρχε μια μικρή κατασκευή στο κάτω μέρος της οποίας έκαιγε η φωτιά και σ' ένα πάτωμα τοποθετούνταν τα χωνευτήρια. Για την ανόπτηση προβλεπόταν ένα διαμέρισμα όχι κατευθείαν πάνω από τη φωτιά ή ένα δεύτερο πάτωμα του κλιβάνου όπου παρέμεναν τα τελειωμένα προϊόντα ώσπου να φθάσουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Απλά είναι και τα πρώτα προϊόντα των υαλουργείων. Από τα μυκηναϊκά χρόνια σώζονται μακρόστενες ορθογώνιες *χάντρες* με χρώμα μπλε σκούρο και την επάνω πλευρά διακοσμημένη με ανάγλυφες σειρές, ρόδακες, ομφαλούς ή μια τεράστια ποικιλία εικονιστικών θεμάτων, π.χ. φυτών, ζώων ή διαφόρων αντικειμένων. Γίνονταν με χύτευση πάνω σε λίθινες μήτρες, υπάρχει μάλιστα η άποψη πως στις ίδιες μήτρες, από στεατίτη, βασάλτη, γρανίτη ή διορίτη, κατασκευάζονταν χάντρες τόσο από χρυσό όσο και από γυαλί.

Την ίδια εποχή, γύρω στον 13ο π.Χ. αι., αρχίζουν να κατασκευάζονται οι *οφθαλμωτές χάντρες* που γνωρίζουν μεγάλη διάδοση ως τα ρωμαϊκά χρόνια και επιζούν ως τις μέρες μας. Κατασκευάζονταν πιθανότατα με την εξής τεχνική : από το χωνευτήρι έπαιρνε ο τεχνίτης με μια μεταλλική ράβδο μικρή ποσότητα λιωμένου γυαλιού. Ένας δεύτερος τεχνίτης με μια δεύτερη ράβδο τραβούσε αυτή τη μάζα, όσο ήταν ακόμα ζεστή και ρευστή, με αποτέλεσμα την επιμήκυνσή της. Αυτή ήταν η πρώτη φάση της εργασίας και δημιουργούσε τις γυάλινες ράβδους που μπορούσαν να αποθηκευθούν ως τη δεύτερη φάση, κατά την οποία η μια άκρη τους θερμαινόταν και τυλιγόταν γύρω από μια

μετάλλινη ράβδος σε μια πλήρη περιστροφή. Έτσι δημιουργούνταν ομάδες από χάντρες που κυλινδρίζονταν μαζί με τη μετάλλινη ράβδος για να απαλειφθούν οι ενώσεις και αφήνονταν να κρυώσουν, οπότε εύκολα αφαιρούνταν από τη ράβδο. Σε τρίτη φάση δημιουργούνταν οι οφθαλμοί με επίθεση γυαλιού και επανάληψη της θέρμανσης και του κυλινδρίσματος. Στην περίπτωση που οι οφθαλμοί ήταν σύνθετοι, η διαδικασία ήταν πιο πολύπλοκη.

Στα μυκηναϊκά χρόνια γίνεται και το πρώτο μεγάλο βήμα στην ιστορία της υαλοργιάς. Οι τεχνίτες προσπαθούν να κατασκευάσουν τα πρώτα αγγεία και έτσι εφευρίσκονται δύο τεχνικές. Η πρώτη είναι πολύ απλή : Το αγγείο δημιουργείται με *γλυπτική* πάνω σε ένα όγκο χυτού γυαλιού, όπως ακριβώς θα γινόταν και σε ένα κομμάτι μαρμάρου. Η δεύτερη είναι η τεχνική της *κατασκευής με "πυρήνα"* που εξακολουθεί να χρησιμοποιείται για 15 τουλάχιστον αιώνες, ως τον 1ο μ.Χ. αι. Εκατοντάδες αγγεία από όλη την Ελλάδα εντάσσονται στην παραγωγή αυτή που παρουσιάζει τα εξής χαρακτηριστικά : πρόκειται για μικρού μεγέθους και κλειστού σχήματος αγγεία, σχεδόν αποκλειστικά μυροδοχεία. Τα βασικά χρώματά τους είναι το μπλε και το λευκό και διακοσμούνται με ζιγκ-ζαγκ ή παραλλαγές του, ως εξής: κίτρινο, λευκό και τυρκουάζ χρώμα πάνω στο μπλε υπόβαθρο ή ιώδες χρώμα πάνω σε λευκό. Η τεχνική κατασκευής είναι συναρπαστική. Αρχικά, ο τεχνίτης δημιουργούσε στην άκρη μιας μετάλλινης ράβδου έναν πυρήνα από οξειδία σιδήρου, άμμο και ένα οργανικό συνδετικό υλικό. Το τελευταίο ήταν σημαντικό στοιχείο του πυρήνα γιατί με την όπτηση, άρα την καύση της οργανικής ύλης, ο πυρήνας έχανε τη συνοχή του, γινόταν εύθρυπτος και μπορούσε να αφαιρεθεί. Γύρω από τον πυρήνα τυλιγόταν προσεκτικά το λιωμένο γυαλί, ώστε να καλυφθεί αυτός εντελώς. Μία δεύτερη ίνα, στα χρώματα της διακόσμησης, τυλιγόταν προσεκτικά από πάνω. Με ένα μικρό εργαλείο "χτενίζόταν" η διακόσμηση για να δημιουργηθεί το ζιγκ-ζαγκ ή το μοτίβο του φτερού. Τέλος, με εργαλεία διαμορφωνόταν το χείλος ή η βάση ή, με το χέρι, προσθέτονταν λαβές ή αποφύσεις. Τα αγγεία αυτά έχουν τυπολογία γνωστή και συγκεκριμένη, είναι αρκετά διαδεδομένα και μπορούν να χρονολογηθούν με ασφάλεια. Συναντώνται σε όλο το ανατολικό τμήμα της μεσογειακής λεκάνης, έχουν όμως σε κάθε τόπο και εποχή τα δικά τους χαρακτηριστικά. Έτσι τα αγγεία που βρίσκονται στον ελληνικό χώρο έχουν ελληνικά σχήματα, αντιγράφουν τύπους αγγείων γνωστούς σε πηλό, μέταλλο ή αλάβαστρο και διαφέρουν ουσιαστικά από τα σύγχρονά τους που βρίσκονται π.χ. στην Αίγυπτο ή τη Μέση Ανατολή. Δημιουργήθηκε παλαιότερα η θεωρία ότι ήταν αντικείμενα εισαγωγής από την ανατολή και επικράτησε έτσι για αυτά η συμβατική ονομασία *γυάλινα αγγεία "φοινικικού τύπου"*. Σήμερα πιστεύουμε πως κατασκευάζονταν στον ελληνικό χώρο με πιθανή εισαγωγή μόνο της πρώτης ύλης.

Η παραπάνω τεχνική δεν επιζεί σήμερα. Αυτό που κυριαρχεί ως τις μέρες μας είναι το *διανγές γυαλί*. Στην αρχαιότητα γνώριζαν την *τεχνική του αποχρωματισμού* και μπορούσαν με την προσθήκη ενώσεων του αντιμονίου ή του μαγγανίου να εξουδετερώσουν την πρασινωπή απόχρωση του γυαλιού, η οποία προερχόταν από μικρή περιεκτικότητα σιδήρου στην άμμο της πρώτης ύλης.

Οι πρώτες προσπάθειες άρχισαν να αποδίδουν στην Ελλάδα τον 5ο αι. και αφορούσαν μικρά *διακοσμητικά στοιχεία* που χρησιμοποιούνταν ένθετα σε μάρμαρο ή ξύλο, όπως συμβαίνει με τα γυάλινα ευρήματα από το εργαστήριο του Φειδία στην Ολυμπία. Άλλωστε και οι μαρμαρίνες κλίνες των μακεδονικών τάφων ή τα κιβώτια που περιείχαν τα οστά ή τα αντικείμενα των νεκρών διακοσμούνταν με τέτοια ένθετα στοιχεία, που προφανώς χυτεύονταν σε ανοιχτή μήτρα. Παράλληλα κατασκευάζονται διαφανείς χάντρες ή σφραγιδολίθοι στη θέση ημιπολύτιμων λίθων.

Η τεχνική βρέθηκε στο απόγειό της με την *κατασκευή άχρωμων διανγών αγγείων* στη Μακεδονία του 4ου αι. Τα αγγεία αυτά, που με την ανάπτυξη της ανασκαφικής δραστηριότητας έρχονται συνεχώς στο φως τα τελευταία χρόνια, αποτελούν μια σημαντικότερη παραγωγή που εντοπίζεται στην Κεντρική Μακεδονία. Πιθανότατα πρόκειται για μια τέχνη μακεδονική που το υψηλό της επίπεδο την έκανε γνωστή και έξω από τον ελληνικό χώρο. Η παραγωγή αυτή δεν συναντάται στη νότια Ελλάδα, με μοναδική εξαίρεση τη Ρόδο. Η τεχνική κατασκευής των αγγείων αυτών είναι κάπως πολύπλοκη και οπωσδήποτε χρονοβόρα. Είναι παραλλαγή της *τεχνικής του χαμένου κεριού*

που χρησιμοποιήθηκε στη μεταλλοτεχνία και τη χρυσοχοία: αρχικά κατασκευάζονταν μια πήλινη βάση και πάνω της ένα πρόπλασμα με κερί. Αυτό αντιστοιχούσε στο βασικό τμήμα του αγγείου και δεν έφερε διακόσμηση. Καλυπτόταν με ένα δεύτερο τμήμα της πήλινης μήτρας και έμπαινε στον κλίβανο. Εκεί έλιωνε το κερί που απομακρυνόταν από διόδους διαφυγής, δημιουργώντας εσωτερικά ένα κενό. Αυτό γεμιζόταν με κομματάκια από άχρωμο, διαφανές γυαλί το οποίο ήταν ήδη κατασκευασμένο ως πρώτη ύλη. Η μήτρα έμπαινε ξανά στον κλίβανο ώστε να λιώσει και να ενοποιηθεί το υλικό. Κατόπιν καταστρεφόταν η μήτρα και το ακόσμητο αγγείο διακοσμούσαν με τη βοήθεια τροχού, με ραβδώσεις και φύλλα σε συνδυασμούς μοναδικούς για κάθε περίπτωση.



Υαλουργείο του 15ου αι. Σε πρώτο επίπεδο ένας υαλουργός δημιουργεί ένα αγγείο φρωσώνιας μέσα στην κνήμη, ενώ ένας δεύτερος παίρνει μίγμα από ένα χωνευτήρι. Ένας μαθητευόμενος δεξιά φροντίζει τη φωτιά. Αριστερά τα έτοιμα προϊόντα μεταφέρονται από τον κλίβανο απόψησης σε ένα μεγάλο δοχείο μεταφοράς, ενώ ο ιδιοκτήτης κάνει έλεγχο ποιότητας. Σε δεύτερο επίπεδο απεικονίζεται η λήψη και μεταφορά των πρώτων υλών: της άμμου σε δοχεία, της σόδας σε σάκους και των κανισίων σε καλάθια. Από την εικονογράφηση χειρογράφου του 1420: Sir John Mandeville, *Travels*, British Library. Η πιο πάνω περιγραφή βασίζεται σε σχολιασμό του G.H. Kenyon, 1967.

Με τον ερχομό των Ρωμαίων επικρατεί ύφεση. Τα χειροποίητα αγγεία λιγοστεύουν, τα χυτά σχεδόν εξαφανίζονται, αλλά οι τεχνίτες φαίνεται πως δεν σταματούν να πειραματίζονται γιατί ξαφνικά γίνεται η επανάσταση. Εφευρίσκεται η *τεχνική του φυσητού γυαλιού* : ο τεχνίτης χρησιμοποιώντας την υαλουργική κάνη, ένα σιδερένιο σωλήνα, έπαιρνε λίγο λιωμένο γυαλί από ένα χωνευτήρι. Φυσώντας σιγά δημιουργούσε μια φουσαλίδα που τη μεγάλωνε όσο χρειαζόταν και με εργαλεία, κυρίως λαβίδες, σχημάτιζε το λαιμό, τα χείλη και τη βάση του αγγείου.

Με την τελειοποίηση της τεχνικής του φυσητού ανατρέπονται τα δεδομένα στην αγορά του γυαλιού. Από προϊόν πολυτελείας γίνεται καθημερινό αντικείμενο που στολίζει τα τραπέζια πλούσιων και φτωχών. Αντί για πολλές ώρες για κάθε αγγείο, ο τεχνίτης αφιερώνει πια μόνο λίγα λεπτά και η αγορά πλημμυρίζει από πληθώρα προϊόντων σε διάφορα σχήματα και προστιές τιμές. Είναι πια δυνατές νέες χρήσεις, όπως π.χ. στην ιατρική και τις θετικές επιστήμες, καθώς κατασκευάζονται σταγονόμετρα και οι πρώτοι δοκιμαστικοί σωλήνες. Εμφανίζονται δεκάδες νέα σχήματα, μερικά από αυτά σε μεγάλο μέγεθος, όπως αμφορείς ή οινοχόες με επίπεδα τοιχώματα που δημιουργούνται με φύσημα μέσα σε τετράπλευρη ή πολυγωνική ξύλινη μήτρα.

Δεν απομένει πια παρά ένα σημαντικό βήμα στην ιστορία της υαλουργίας : η κατασκευή, κατά τη ρωμαϊκή εποχή, των πρώτων *υαλοπινάκων*, αρχικά με χύτευση πάνω σε λεία επιφάνεια και αργότερα με την τεχνική του φυσητού, θέτει τις βάσεις για την γενικευμένη σήμερα χρήση του γυαλιού στην αρχιτεκτονική.

Η εξέταση των γυάλινων αντικειμένων έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον διότι μπορεί να δώσει πολύτιμα στοιχεία σχετικά με το επίπεδο της υαλουργικής τεχνολογίας διαφορετικών χώρων και εποχών. Η χημική ανάλυση ειδικότερα του αρχαίου γυαλιού μπορεί να δώσει πληροφορίες σχετικά α) με τον τύπο του, αν είναι γυαλί σόδας-ασβέστου-πυριτίου, γυαλί με κάλιο, γυαλί μολύβδου κ.ά., β) την αλκαλική πρώτη ύλη που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή του, αν ήταν π.χ. πατρω ή τέφρα φυτών και γ) τις χρωστικές, αποχρωματιστικές και αδιαφανοποιητικές ύλες που χρησιμοποιήθηκαν σε συνάρτηση με τις συνθήκες όπτησης. Πολλές φορές μάλιστα η χημική σύσταση χαρακτηρίζει αντικειμενικά τον τόπο αλλά και το χρόνο κατασκευής του γυαλιού, παρέχοντας ενδείξεις για την πιθανή προέλευσή του καθώς και για την προέλευση των πρώτων υλών. Έτσι μια παράλληλη σύνθεση των επιστημονικών, τυπολογικών και ιστορικών δεδομένων μπορεί να οδηγήσει σε αξιόλογα αρχαιολογικά συμπεράσματα.

Οι τρεις έγχρωμες ψηφίδες ενός Ρωμαϊκού μωσαϊκού που αναλύθηκαν από τον Klaroth το 1798, με σκοπό τον προσδιορισμό των χρωστικών, ήταν τα πρώτα γυαλιά που αναλύθηκαν ποτέ (Caley, 1962). Από τότε το ενδιαφέρον των ερευνητών για άντληση πληροφοριών μέσα από τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης παραμένει αμείωτο.

Οι τεχνικές που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην ανάλυση γυαλιού είναι πολλές, π.χ. XRF, INAA, SEM, AAS, ICPS, PIXE κ.ά. Η φασματομετρία ατομικής απορρόφησης (AAS) όμως συνδυάζει δυνατότητα προσδιορισμού μεγάλου αριθμού στοιχείων, σχετικά μικρή ποσότητα απαιτούμενου δείγματος, μεγάλη ευαισθησία, ακρίβεια μετρήσεων και ικανοποιητικό ρυθμό αναλύσεων. Η μέθοδος αυτή καθιστά δυνατό τον ποσοτικό προσδιορισμό των κύριων και δευτερευόντων στοιχείων που περιέχονται στο αρχαίο γυαλί καθώς και των ιχνοστοιχείων, προϋποθέτει όμως διαλυτοποίηση του δείγματος, η οποία αποτελεί και το σημαντικότερο πρόβλημα στην ανάλυση του γυαλιού. Επίσης πρέπει να προσεχθεί ιδιαίτερα και το αντιπροσωπευτικό του δείγματος, γιατί τις περισσότερες φορές τα δείγματα έχουν διαβρωθεί επιφανειακά και η προσεκτική απομάκρυνση της αλλοιωμένης επιφάνειας αποτελεί την πρώτη φροντίδα για την εξασφάλιση αξιόπιστων αποτελεσμάτων.

Η ερευνητική μας ομάδα, μετά από πειράματα, κατέληξε σε δύο εξίσου αξιόπιστες τεχνικές διαλυτοποίησης, για ανάλυση γυαλιού με φασματομετρία ατομικής απορρόφησης : α) τη διαλυτοποίηση με σύντηξη του δείγματος με μεταβολικό λίθιο και νιτρικό οξύ και β) τη διαλυτοποίηση με μίγμα υδροφθορικού και υδροχλωρικού οξέος. Η μεν πρώτη προτείνεται για εργαστήρια μουσείων, ενώ η δεύτερη για αναλυτικά εργαστήρια (Μήρτσου και Στράτης, 1996).

Παρατίθεται στη συνέχεια ένα σύντομο παράδειγμα της εκτίμησης των αποτελεσμάτων της χημικής ανάλυσης αρχαίων γυαλιών. Πρόκειται για μια σειρά 17 δειγμάτων από γυάλινα ευρήματα της Δήλου, που χρονολογούνται στο τέλος του 2ου - μέσα του 1ου αι. π.Χ (Μήτρου κ.ά., υπό δημοσίευση).

Με βάση τις συγκεντρώσεις του Na₂O και CaO 14-19% και 7-9% αντίστοιχα (Πίνακας 1), τα δείγματα της Δήλου στην πλειοψηφία τους ανήκουν στην κατηγορία των γυαλιών σόδας-ασβέστου-πυριτίου, εκτός από δύο δείγματα που περιέχουν 14-19% PbO

α/α	χρώμα	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	MnO	CuO	PbO	CoO	Sb ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	BaO
01	μπλε	69,24	16,62	0,70	8,36	0,52	1,48	0,096	-	0,038	0,14	0,28	0,067	-
02	μπλε	70,05	14,41	0,80	9,04	0,69	1,10	1,15	0,25	0,040	0,075	0,16	2,24	-
03	μπλε	56,59	12,67	0,55	4,27	0,42	1,14	0,23	0,23	18,61	0,090	3,66	1,54	-
04	μπλε	60,67	12,23	0,62	5,09	0,47	1,00	0,47	0,245	14,15	0,051	3,21	1,79	-
05	αιγυπτ. μπλε	70,85	1,16	0,11	9,10	0,25	1,36	0,008	11,98	4,42	-	-	0,76	-
06	πρασινογάλανο	59,74	0,76	2,66	17,00	2,92	3,91	6,74	0,006	-	-	0,12	6,33	0,210
06a	πρασινογάλανο	58,71	0,75	2,70	17,08	3,01	3,77	7,11	0,027	-	-	0,09	6,75	-
07	πρασινογάλανο	57,75	0,75	2,50	16,66	2,93	3,76	7,62	0,059	-	-	0,09	7,47	0,411
08	πράσινο	72,27	14,29	0,57	9,04	0,56	0,41	0,14	0,014	-	-	0,15	2,56	-
09	πράσινο	70,93	16,09	0,53	8,17	0,73	0,42	0,04	0,056	-	-	0,09	2,94	-
10	πράσινο	72,35	13,90	0,79	8,64	0,56	0,39	0,56	0,012	-	-	0,26	2,46	0,080
11	πράσινο	73,26	14,51	0,81	7,10	0,52	0,34	0,69	0,038	-	-	0,24	2,42	0,067
12	άχρωμο	71,41	15,04	0,81	7,51	0,57	0,45	0,91	0,037	-	-	0,38	2,88	-
13	άχρωμο	69,53	17,28	0,78	7,46	0,63	0,39	1,40	0,011	-	-	0,32	2,12	0,078
14	άχρωμο	73,43	14,66	0,79	6,86	0,54	0,40	0,74	0,087	-	-	0,25	2,18	0,066
15	άχρωμο	72,85	14,30	1,16	7,04	0,56	0,45	0,89	0,012	-	-	0,32	2,35	0,067
16	μελί	69,87	17,51	0,81	8,18	0,57	0,45	0,11	0,052	-	-	0,14	2,34	-
17	βιολέ	68,03	18,60	0,74	6,61	0,65	0,37	2,59	0,016	-	-	0,14	2,18	0,077

Πίνακας 1. Χημική σύσταση (%)

και είναι του τύπου μολύβδου-σόδας-ασβέστου-πυριτίου.

Οι συγκεντρώσεις του K₂O και MgO που προσδιορίστηκαν σε όλα τα δείγματα κάτω του 1%, συνηγορούν υπέρ της άποψης ότι ως αλκαλική πρώτη ύλη χρησιμοποιήθηκε το πατρον της Αιγύπτου.

Όσον αφορά στην παρουσία χρωστικών ουσιών στα γυαλιά της Δήλου στα δείγματα με α/α 8-16 τα υπεύθυνα στοιχεία για το χρώμα είναι ο σίδηρος και το μαγγάνιο. Ο σίδηρος περιέχεται σε όλα τα δείγματα σε σταθερό ποσοστό περίπου 0,4% (σε Fe₂O₃) και έχει εισαχθεί στο τήγμα ως φυσική πρόσμιξη της άμμου. Το στοιχείο αυτό βρίσκεται στο γυαλί υπό τη μορφή δισθενών και τρισθενών ιόντων. Το δισθενές ιόν απορροφά το φως στην κόκκινη περιοχή του φάσματος και τείνει να χρωματίσει το γυαλί μπλε, ενώ το τρισθενές απορροφά ασθενώς το φως στην ιώδη περιοχή και τείνει να χρωματίσει το γυαλί κίτρινο. Το τελικό χρώμα καθορίζεται από το σχετικό ποσοστό των δύο ιόντων και εξαρτάται από τις συνθήκες κάτω από τις οποίες έγινε το γυαλί (χρόνος, θερμοκρασία), κυρίως δε από την ατμόσφαιρα του φούρνου. Η συνηθισμένη ατμόσφαιρα του φούρνου ήταν ελαφρώς αναγωγική (μη-οξειδωτική) λόγω του καπνού και των αερίων από την ατελή καύση των ξύλων ή άλλου καυσίμου, εκτός και αν λαμβάνονταν από τους αρχαίους υαλοουργούς μέτρα για καλή ροή οξυγόνου. Η συνδυασμένη δράση των δύο ιόντων σε τέτοια ατμόσφαιρα, που δεν επέτρεπε αύξηση του ποσοστού του τρισθενούς σιδήρου, έδινε γυαλιά χρώματος από γαλαζοπράσινο (δείγματα με α/α 8, 10) μέχρι πράσινο και κίτρινο - πράσινο (δείγματα με α/α 9, 11).

Για τις κίτρινες αποχρώσεις του γυαλιού είναι συνήθως υπεύθυνος ο τρισθενής σίδηρος (οξειδωτική ατμόσφαιρα), ωστόσο γυαλί με βαθύ κίτρινο χρώμα (amber) όπως αυτό π.χ. με α/α 16 σχηματίζεται σε ισχυρά αναγωγική ατμόσφαιρα φούρνου και παρουσία ενώσεων του θείου, το οποίο ανάγεται προς θειούχο ιόν και σχηματίζει με τον τρισθενή σίδηρο τη χρωμοφόρο ομάδα Fe³⁺S²⁻.

Στα δείγματα άχρωμου γυαλιού (δείγματα με α/α 12-15) οι χρωστικές ιδιότητες του σιδήρου εξουδετερώνονται από την παρουσία μαγγανίου σε ποσοστό 0,74-1,40 %, περιεκτικότητα αρκετά υψηλή για να θεωρηθεί τυχαία και υποδηλώνει μάλλον εσκεμμένη προσθήκη μαγγανιούχου υλικού στο τήγμα ως αποχρωματιστή. Το μαγγάνιο σε υψηλή βαθμίδα οξειδωσης είναι ισχυρό οξειδωτικό μέσο και η αποχρωματιστική του

δράση βασίζεται σε μια απλή οξειδοαναγωγική αντίδραση με το δισθενή σίδηρο.

Πρέπει να σημειωθεί ότι αυξημένη περιεκτικότητα σε μαγγάνιο δεν εξασφαλίζει απαραίτητα αποχρωματισμό του γυαλιού, αλλά απαιτείται και σχετικός έλεγχος των συνθηκών ατμόσφαιρας του φούρνου, είναι δε δυνατόν σχεδόν ίδια ποσότητα μαγγανίου κάτω από αναγωγικές συνθήκες να παραμείνει ανενεργός, όπως συμβαίνει στα δείγματα με α/α 10 και 11.

Το violet δείγμα (α/α 17) της Δήλου οφείλει το χρώμα του στην παρουσία μαγγανίου σε ποσοστό 2,59% σε MnO. Το μαγγάνιο σε βαθμίδα οξείδωσης 3+ δρα στο γυαλί ως χρωστική, αρκεί οι συνθήκες τήξεως να εξασφαλίζουν τη διατήρησή του υπό τη μορφή τρισθενούς ιόντος.

Τα μπλε γυαλιά (δείγματα με α/α 1-4) οφείλουν το χρώμα τους στην παρουσία κοβαλτίου σε ποσοστό 0,038%-0,090%, ικανό όμως να υπερισχύσει ως προς τη χρωστική ικανότητα των άλλων ιόντων μέσα στο γυαλί. Τέλος παρατηρούμε ότι η περιεκτικότητα των μπλε δειγμάτων σε σίδηρο (1,00-1,48%) είναι αρκετά υψηλότερη (περίπου 3-πλάσια) από αυτήν των άλλων γυαλιών της Δήλου. Η προσπάθεια να συνδεθεί ο σίδηρος με τον χαλκό δεν οδήγησε σε κάποιο αποτέλεσμα, ενώ αντίθετα φαίνεται να υπάρχει συσχετισμός του σιδήρου με το αργίλιο. Δεδομένου ότι και τα δύο αυτά στοιχεία υπεισέρχονται στο τήγμα κυρίως ως φυσικές προσμίξεις της άμμου, είναι πολύ πιθανόν ότι για την παρασκευή των μπλε γυαλιών χρησιμοποιήθηκε ως συστατικό του μίγματος η ίδια άμμος, η οποία περιείχε σίδηρο και αργίλιο σε αναλογία περίπου 0,6. Η χρησιμοποίηση διαφορετικής πρώτης ύλης ως πηγής πυριτίου στα μπλε γυαλιά απ' ό,τι στα άλλα δείγματα, πιθανότατα υποδεικνύει διαφορετικό εργαστήριο κατασκευής.

Η ερευνητική μας ομάδα συνεχίζει να ασχολείται με τη διερεύνηση της αρχαίας τεχνολογίας του γυαλιού μέσα από τη χημική ανάλυση και εργάζεται σε δύο πεδία, το πρώτο αφορά στη διασφάλιση αξιοπιστών αναλυτικών τεχνικών και το δεύτερο στην ανάλυση όσο το δυνατόν περισσότερων αρχαιολογικών δειγμάτων (Stratis et al, 1986), (Κεοίσογλου κ.ά., 1985).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Besborodov, M.A., *Chemie und Technologie der antiken und mittelalterlichen Glaser*, 1975.
Caley, E.R., *Analysis of ancient glasses*, The Corning Museum of Glass, New York 1962.
Davidson Weinberg, G., *Glass vessels in ancient Greece*, 1992.
Forbes, R.J., *Studies in ancient technology*, 1957.
Grose, D.F., *Early ancient glass*, Toledo Museum of Art, 1989.
Harden, D.B., «Glass and glazes», 311-346, in C. Singer, E.J. Holmyard, A.R. Hall and T. I. Williams (Eds), *A history of technology*, Volume II, *The mediterranean civilizations and the middle ages c. 700 B.C. to c. A.D. 1500*, 1956.
Κεοίσογλου, Μ. - Μήρτσου, Ε. - Στράτης, Ι., «Αναλύσεις Βυζαντινών γυαλιών από τους Φιλίππους», *Πέμπτο Συμπόσιο Βυζαντινής και Μεταβυζαντινής Αρχαιολογίας και Τέχνης*, Θεσσαλονίκη, 1985, Βιβλίο περιλήψεων, 30-31.
Μήρτσου, Ε. - Στράτης, Ι., «Εφαρμογές της φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης στην ανάλυση αρχαίου γυαλιού», *Πρακτικά του Β' Συμποσίου Ελληνικής Αρχαιομετρικής Εταιρείας*, 1996, 213-222.
Μήρτσου, Ε. - Κεοίσογλου, Μ. - Nenna, M.D., «Μελέτη ελληνιστικών γυαλιών από τη Δήλο», *Πρακτικά του Γ' Συμποσίου Ελληνικής Αρχαιομετρικής Εταιρείας*, 1996, υπό δημοσίευση.
Newton, R. - Davidson, S., *Conservation of glass*, 1989.
Stratis, J.A. - Mirtsou, E.A. - Kessissoglou, M.D., «Chemical composition of some Byzantine glass fragments from Philippi», *First South European Conference in Archaeometry*, 1984, *PACT* 15, 1986, 59-62.

SUMMARY

TECHNOLOGY OF ANCIENT GLASS

I. STRATIS, E. MIRTSOU, D. IGNATIADOU

Glass is a very often find in archaeological excavations all over Greece. From the mycenaean period onwards glass beads and vases have been produced by winding molten glass around a core or rod. During the classical period appeared the first transparent glass inlays which led to the production of cast glass vessels that flourished in ancient Macedonia and Rhodes. With the invention of glass blowing during the roman period, Greece became one of the glassmaking centres of the ancient world.

Beside the archaeological study, i.e. the stylistic and historical aspect, the chemical analysis of ancient glass can provide useful information about the glass type, the raw materials used and their sources, the colouring, decolourising and opalising agents, e.t.c.

Among the techniques applied to the analysis of ancient glass the Atomic Absorption Spectrometry (AAS) provides quantitative values for the major and minor constituents of glass and has been proved very useful in the study of ancient glass technology. For the dissolution of the samples prior to analysis, two equally reliable procedures have been proposed by the authors.

As an example, the evaluation of the analytical results for a group of hellenistic glasses from Delos island-Greece, is briefly cited.