

## ΜΕΛΕΤΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΕΦΥΑΛΩΜΕΝΗΣ ΚΕΡΑΜΙΚΗΣ ΣΕ ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΑ ΑΠΟ ΑΝΑΣΚΑΦΗ ΤΗΣ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ

Σοφιανοπούλου Α.<sup>1</sup>, Λαμπρόπουλος Β.<sup>2</sup>, και Καντηράνης Ν.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> *Συντηρήτρια Αρχαιοτήτων και Έργων Τέχνης, Υψηλάντου 6, 542 48 Θεσσαλονίκη, alecasof@otenet.gr*

<sup>2</sup> *Τμήμα Συντήρησης Αρχαιοτήτων και Έργων Τέχνης, ΤΕΙ Αθηνών, 122 10 Αθήνα, blabro@teiath.gr*

<sup>3</sup> *Σχολή Θετικών Επιστημών, Α.Π.Θ. 541 24 Θεσσαλονίκη, kantira@geo.auth.gr*

*Στη μνήμη της αρχαιολόγου Έλλης Πελεκανίδου*

### ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Δείγματα επτά οστράκων από αγγεία εφυαλωμένης κεραμικής της υστεροβυζαντινής και μεταβυζαντινής περιόδου που βρέθηκαν κατά τη διάρκεια σωστικής ανασκαφής της 9<sup>ης</sup> Εφορείας Βυζαντινών Αρχαιοτήτων σε οικόπεδο στο κέντρο της Θεσσαλονίκης, μελετήθηκαν με τις μεθόδους PXRD και SEM-EDS με στόχο τη διερεύνηση των συνθηκών ψησίματός τους. Κάθε όστρακο χωρίζεται σε τρία στρώματα: το κεραμικό, το επίχρισμα και το εφυάλωμα. Το κεραμικό αποτελείται κυρίως από χαλαζία, αστρίους και μοσχοβίτη, ενώ το επίχρισμα από χαλαζία, αστρίους, Pb-ούχο φάση και μοσχοβίτη. Το εφυάλωμα αποτελείται κυρίως από τη φάση του Pb που αναγνωρίστηκε στο επίχρισμα, χαλαζία και αστρίους. Επίσης, σε όλα τα στρώματα αναγνωρίστηκε άμορφη φάση με ποσοστά που αυξάνονται από το κεραμικό προς το εφυάλωμα. Η μικροανάλυση επιβεβαίωσε σε καλό βαθμό τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής μελέτης και έδειξε, ιδιαίτερα στο εφυάλωμα, την παρουσία πολύ υψηλών ποσοστών PbO. Η παρουσία της Pb-ούχου φάσης στις εφυαλώσεις αποτελεί ενδεικτικό στοιχείο για τη θερμοκρασία του δεύτερου ψησίματος των εφυαλωμένων κεραμικών και πιστεύουμε ότι κυμαινόταν μεταξύ 650 και 750 °C. Σχετικά με τη συντήρηση των υπό μελέτη εφυαλωμένων κεραμικών συνιστάται η αποφυγή χημικών υλικών που συμπλοκοποιούν και διαλύουν το μόλυβδο (π.χ. EDTA, αιθυλική αλκοόλη). Στην αντίθετη περίπτωση μπορεί να προκληθεί εξασθένηση και καταστροφή του δικτύου του υαλώματος και κατά συνέπεια αλλοίωση του εξωτερικού στρώματος του αγγείου.

### 1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η μελέτη των βυζαντινών κεραμικών, στα οποία συναντώνται οι ρίζες τις νεοελληνικής παραδοσιακής κεραμικής, μας παρέχει σημαντικές πληροφορίες για το εμπόριο και την τεχνολογία, τις καθημερινές δραστηριότητες και την αισθητική της κοινωνίας του Βυζαντίου, ενώ συμβάλλει θετικά στη χρονολόγηση κτισμάτων και ανασκαφικών στρωμάτων.

Η βυζαντινή κεραμική συνεχίζει την ελληνορωμαϊκή παράδοση μέχρι τον 7<sup>ο</sup> αι. Εφαρμόζονται γενικά οι ίδιες τεχνικές ενώ προστίθενται νέα μορφολογικά και διακοσμητικά στοιχεία, όπως χριστιανικά σύμβολα. Από τα τέλη του 7<sup>ου</sup> αι. συντελείται μια μεγάλη αλλαγή, όταν οι βυζαντινοί κεραμείς επηρεασμένοι από την ισλαμική κεραμική, αρχίζουν να εφαρμόζουν και να αναπτύσσουν την τεχνική της εφυάλωσης. Από το Βυζάντιο αυτό το είδος κεραμικής διαδίδεται στην Ευρώπη, ιδιαίτερα μετά τις πρώτες Σταυροφορίες. Η μεγαλύτερη ώθηση στη βυζαντινή εφυαλωμένη κεραμική δίνεται κατά την εποχή των Μακεδόνων (867-1081), που χαρακτηρίζεται ως μια περίοδος ευμάρειας και ειρήνης για τη Βυζαντινή Αυτοκρατορία. Η ανάπτυξη και διάδοσή της συνεχίζεται και στα χρόνια των Κομνηνών (1081-1185). Ακολουθεί η περίοδος της Φραγκοκρατίας κατά την οποία συντελούνται μορφολογικές αλλαγές των αγγείων, πιθανώς εξαιτίας αλλαγής των διατροφικών συνηθειών. Κατά τα χρόνια των Παλαιολόγων (1261-1453) τα τοπικά εργαστήρια παρουσιάζουν έντονη δραστηριότητα στην παραγωγή εφυαλωμένης κεραμικής. Στα μεταβυζαντινά χρόνια, παρά την πολιτική και πολιτιστική διαφοροποίηση, τα εργαστήρια κεραμικής που βρίσκονται στον ελληνικό χώρο έχο-

ντας κοινές ρίζες στο Βυζάντιο, ακολουθούν αρχικά πιστά τις παραδοσιακές τεχνικές και την ίδια θεματολογία. Όμως, από το 16<sup>ο</sup> αι. νέα διακοσμητικά χαρακτηριστικά κάνουν την εμφάνισή τους στην ελληνική κεραμική, εξαιτίας της εισαγωγής κεραμικών από ξένα εργαστήρια της Ανατολής και Δύσης. Από το 17<sup>ο</sup> αι. παρατηρείται μια σταδιακή ανακοπή της βυζαντινής παράδοσης. Διαφοροποιούνται τόσο τα σχήματα όσο και οι τεχνικές κατασκευής και διακόσμησης. Κάθε περιοχή αναπτύσσει τα δικά της χαρακτηριστικά και τα εργαστήριά της τη δική τους παράδοση (Ευγενίδου, 1982; Ταμείο Αρχαιολογικών Πόρων και Απαλλοτριώσεων, 1999).

Σκοπός της εργασίας είναι η μελέτη της τεχνολογίας υστεροβυζαντινών (Σχ. 1α,β) και μεταβυζαντινών (Σχ. 1γ) εφωαλωμένων κεραμικών αγγείων που βρέθηκαν κατά τη διάρκεια σωματικής ανασκαφής της 9<sup>ης</sup> Εφορείας Βυζαντινών Αρχαιοτήτων σε οικόπεδο στο κέντρο της Θεσσαλονίκης, με στόχο τη διερεύνηση των συνθηκών ψησίματός τους.



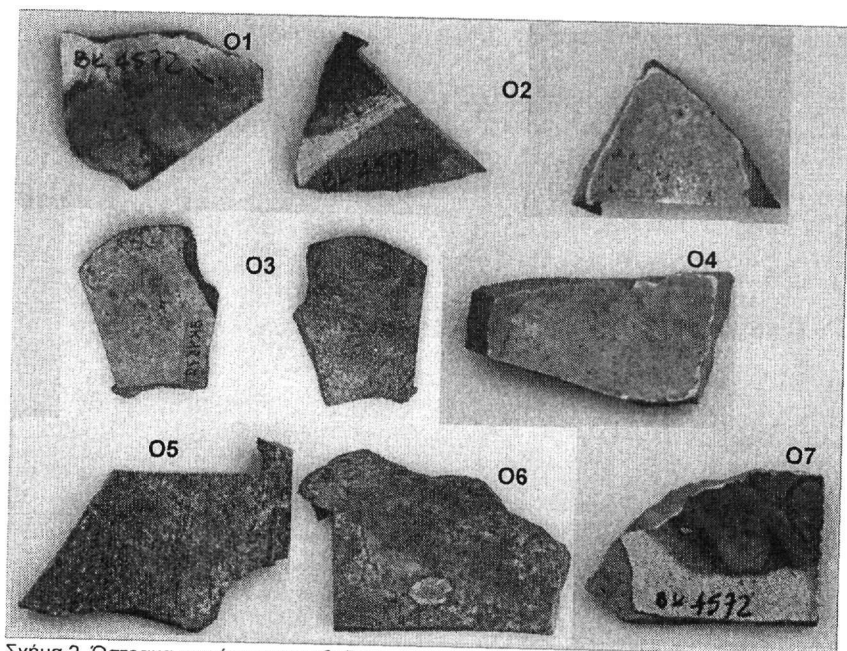
Σχήμα 1α. Απλά εγχάρακτα με μαρμαρώδη διακόσμηση (13<sup>ος</sup>-14<sup>ος</sup> αι.)

Σχήμα 1β. Υστεροβυζαντινά εγχάρακτα με μαρμαρώδη διακόσμηση (14<sup>ος</sup>-15<sup>ος</sup> αι.)

Σχήμα 1γ. Μεταβυζαντινά εγχάρακτα (15<sup>ος</sup>-16<sup>ος</sup> αι.)

## 2 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΕΥΝΑΣ

Για τη μελέτη χρησιμοποιήθηκαν δείγματα από επτά όστρακα αγγείων (O1-O7) υστεροβυζαντινής και μεταβυζαντινής εφωαλωμένης κεραμικής (Σχ. 2) με κωδικό ανασκαφής ΒΚ 4572. Η δειγματοληψία έγινε κατόπιν ειδικής άδειας της Διεύθυνσης Συντήρησης Αρχαιοτήτων του Υπουργείου Πολιτισμού.



Σχήμα 2. Όστρακα αγγείων υστεροβυζαντινής και μεταβυζαντινής εφωαλωμένης κεραμικής.

Με νυστέρι πήραμε την ελάχιστη δυνατή ποσότητα για τις απαιτούμενες αναλύσεις. Ένα μέρος των δειγμάτων κονιοποιήθηκε για τη μελέτη της ορυκτολογικής τους σύστασης με τη μέθοδο περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ κόνεως (PXRD), ενώ το υπόλοιπο χρησιμοποιήθηκε ως έχει για τη μορφολογική και στοιχειακή τους ανάλυση με τη μέθοδο της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM-EDS).

Για την ορυκτολογική μελέτη με τη μέθοδο PXRD χρησιμοποιήθηκε ακτινοβολία Cu με φίλτρο Ni για την παραγωγή μονοχρωματικής ακτινοβολίας  $CuK_{\alpha}$  σε περιθλασίμετρο τύπου Philips PW1710 του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του Α.Π.Θ., με συνθήκες λειτουργίας 35 kV και 25 mA, ταχύτητα γωνιομέτρου  $1,2^{\circ}/\text{min}$ , ταχύτητα καταγραφικού  $1\text{cm}/\text{min}$  και περιοχή σάρωσης  $3-53^{\circ} 2\theta$ . Ο ημιποσοτικός προσδιορισμός των ορυκτών φάσεων που εντοπίστηκαν στα εξεταζόμενα δείγματα έγινε με τη χρήση της έντασης (counts) συγκεκριμένων ανακλάσεων για κάθε ορυκτό (ασβεστίτης  $3,03 \text{ \AA}$ , χαλαζίας  $3,34 \text{ \AA}$ , μοσχοβίτης  $9,97 \text{ \AA}$ , χλωρίτης  $14,2 \text{ \AA}$ , άστριοι-πλαγιόκλαστα  $3,18 \text{ \AA}$  / καλιούχοι άστριοι  $3,22 \text{ \AA}$ , αιματίτης  $2,70 \text{ \AA}$  και μολυβδόχος φάση  $3,47 \text{ \AA}$ ), της πυκνότητας και του συντελεστή απορρόφησης μάζας για ακτινοβολία  $CuK_{\alpha}$  των ορυκτών που προσδιορίστηκαν. Η παρουσία άμορφων φάσεων σε ένα δείγμα γίνεται φανερή με τη μορφολογική εξέταση του περιθλασιογράμματός του. Με τη χρήση ακτινοβολίας Cu ( $CuK_{\alpha}$ ) το άμορφο υλικό εμφανίζεται με τη μορφή πλατύκυρτης ανάκλασης σε γωνίες  $2\theta$  μεταξύ  $10-50^{\circ}$  περίπου ανάλογα με τη χημική του σύσταση (Guinier, 1963), πιο συχνά όμως εμφανίζεται μεταξύ  $10-18^{\circ}$  (Kantiranis et al., 1999). Στα δείγματα που εξετάζονται το άμορφο υλικό υπολογίστηκε με σύγκριση του εμβαδού που σχηματίζει η πλατύκυρτη ανάκλασή του με το αντίστοιχο εμβαδόν που προσδιορίστηκε σε πρότυπα μίγματα συγκεκριμένης αναλογίας σε άμορφο και κρυσταλλικές φάσεις (Καντηράνης κ.α., 2004).

Για τη μελέτη των δειγμάτων με SEM-EDS χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης τύπου Jeol JSM-840 του εργαστηρίου ηλεκτρονικής μικροσκοπίας του Α.Π.Θ., εφοδιασμένο με σύστημα ανάλυσης της διασποράς ενέργειας (EDS) LINK 10000 AN. Οι συνθήκες λειτουργίας του οργάνου ήταν 15 kV, ένταση ηλεκτρονικής δέσμης  $<3 \text{ nA}$  και διαμέτρου  $1 \mu\text{m}$ , ενώ ο χρόνος μέτρησης ήταν 60 sec. Διορθώσεις έγιναν με χρήση του προγράμματος ZAF-4/FLS που παρέχεται από τη LINK.

### 3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Τα αποτελέσματα της ημιποσοτικής ορυκτολογικής σύστασης των δειγμάτων των εξεταζόμενων οστράκων δίνονται στους πίνακες 1-3. Ο όρος «κεραμικό» χρησιμοποιείται για την περιγραφή του ψημένου πηλού πάνω στον οποίο αναπτύσσεται το επίχρισμα και το εφυάλωμα.

Πίνακας 1. Ημιποσοτική ορυκτολογική σύσταση (% κ.β.) κεραμικών.

Οστρακο	Q	F	M	C	H	Ch	A	Σύνολο	Am
O1	70	12	3	13	-	-	-	98	2
O2	63	11	10	12	-	2	-	98	2
O3	55	22	4	4	9	4	-	98	2
O4	67	20	10	-	-	-	-	97	3
O5	78	9	11	-	-	-	-	98	2
O6	59	16	11	9	-	-	2	97	3
O7	59	22	15	-	-	-	-	96	4

Q: χαλαζίας, F: άστριοι, M: μοσχοβίτης, C: ασβεστίτης, H: αιματίτης, Ch: χλωρίτης, A: αμφίβολοι Am: άμορφο.

Πίνακας 2. Ημιποσοτική ορυκτολογική σύσταση (% κ.β.) των επιχρισμάτων.

Οστρακο	Q	F	M	Pb	Σύνολο	Am
O1	74	11	4	4	93	7
O4	66	16	2	13	97	3
O6	74	16	3	3	96	4
O7	75	10	4	5	94	6

Q: χαλαζίας, F: άστριοι, M: μοσχοβίτης, Pb: Pb-ούχος φάση ( $Pb_{12}Al_2Si_{20}O_{55}$ ), Am: άμορφο.

Στα κεραμικά προσδιορίστηκαν χαλαζίας (59-78 % κ.β.), άστριοι (9-22 % κ.β.) και μοσχοβίτης (3-15 % κ.β.), ενώ σε μικρότερα ποσοστά και σε ορισμένα δείγματα προσδιορίστηκαν ασβεστίτης (4-13 % κ.β.), αιματίτης (9 % κ.β.), χλωρίτης (2-4 % κ.β.) και αμφίβολος (2 % κ.β.). Η παρουσία υ-

ψηλών ποσοστών ασβεστίτη σε ορισμένα δείγματα οστράκων θεωρείται ότι οφείλονται σε επικαθίσεις στην επιφάνεια του οστράκου από το περιβάλλον ταφής του αγγείου. Την ημιποσοτική ορυκτολογική σύσταση των κεραμικών συμπληρώνει η παρουσία άμορφου φάσης σε ποσοστά που κυμαίνονται από 2-4 % κ.β. και σχηματίζεται κατά τη διάρκεια του ψησίματος των κεραμικών.

Τα επιχρίσματα κατέστη δυνατόν να διαχωριστούν και να αναλυθούν σε 4 από τα 7 δείγματα οστράκων (O1, O4, O6 και O7). Όπως και στα κεραμικά επικρατεί ο χαλαζίας (66-75 % κ.β.) και οι άστριοι (10-16 % κ.β.), ενώ εντοπίστηκε και προσδιορίστηκε Pb-ούχος φάση σε ποσοστά που κυμάνθηκαν από 3-13 % κ.β. Σε μικρότερα ποσοστά (2-4 % κ.β.) προσδιορίστηκε μοσχοβίτης. Την ημιποσοτική ορυκτολογική σύσταση συμπληρώνει το άμορφο υλικό που σε ποσοστά 3-7 % κ.β. περιέχεται στα δείγματα των επιχρισμάτων και είναι σχεδόν διπλάσιο σε σύγκριση με τα δείγματα των κεραμικών. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το επίχρισμα βρίσκεται στα εξωτερικότερα στρώματα ενός αγγείου και μαζί με το εφυάλωμα δέχεται την επίδραση των ρευστοποιητών (PbO), αλλά και της υψηλής θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια του ψησίματος που οδηγούν στο λιώσιμο της επιφάνειας του αγγείου.

Πίνακας 3. Ημιποσοστική ορυκτολογική σύσταση (% κ.β.) των εφυαλωμάτων.

Όστρακο	Q	F	M	Pb	Σύνολο	Am
O1	46	25	-	10	81	19
O2	56	12	3	12	83	17
O3	61	15	-	10	86	14
O4	45	16	-	16	77	23
O5	54	19	3	9	85	15
O6	67	8	5	5	85	15
O7	60	13	3	7	83	17

Q: χαλαζίας, F: άστριοι, M: μοσχοβίτης, Pb: Pb-ούχος φάση ( $Pb_{12}Al_2Si_{20}O_{55}$ ), Am: άμορφο.

Στα εφυαλώματα προσδιορίστηκαν χαλαζίας (46-67 % κ.β.), άστριοι (8-25 % κ.β.) και η ίδια μολυβδούχος φάση που αναγνωρίστηκε στα επιχρίσματα (5-16 % κ.β.), ενώ σε σημαντικό ποσοστό υπολογίστηκε άμορφη φάση (15-23 % κ.β.). Σε μικρότερες ποσότητες και σε ορισμένα δείγματα προσδιορίστηκαν μικρά ποσοστά μοσχοβίτη (3-5 % κ.β.).

Η ορυκτολογική φάση του μολύβδου που προσδιορίστηκε στα επιχρίσματα και τα εφυαλώματα ταυτοποιήθηκε με την κάρτα 03-0384 της βάσης δεδομένων της JCPDS (1997), έχει χημικό τύπο  $Pb_{12}Al_2Si_{20}O_{55}$  και αναλογία οξειδίων  $12PbO \cdot Al_2O_3 \cdot 20SiO_2$ .

Τα αποτελέσματα της μελέτης των εξεταζόμενων οστράκων με τη μέθοδο της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας δίνονται στους πίνακες 4-6. Πολλά από τα παρακάτω αποτελέσματα είναι σε πολύ καλή συμφωνία με τα δεδομένα της ημιποσοτικής ορυκτολογικής σύστασης, ενώ αρκετά από αυτά είναι σε απόκλιση. Πρέπει όμως, πάντα να έχουμε υπόψη μας ότι στα εφυαλώματα είναι ιδιαίτερα σημαντικός ο ρόλος της άμορφου φάσης (είναι πολύ πλούσια σε PbO), αλλά και το γεγονός ότι η μικροανάλυση εστιάζεται, ανάλογα με το εμβαδόν της ηλεκτρονικής δέσμης, σε μια μικρή περιοχή του δείγματος και δεν είναι αντιπροσωπευτική για ολόκληρο το δείγμα. Αντίθετα η ορυκτολογική σύσταση έγινε σε αντιπροσωπευτικό δείγμα κάθε οστράκου και ανταποκρίνεται με μεγαλύτερη ακρίβεια στη σύσταση του κάθε στρώματος των εξεταζόμενων δειγμάτων.

Πίνακας 4. Μικροανάλυσεις (% κ.β.) κεραμικών.

Όστρακο	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3T</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PbO	CuO	Σύνολο
O1	41,5	-	27,8	1,8	-	27,2	1,2	0,4	-	-	-	99,9
O2	75,9	-	20,4	0,6	0,2	0,2	0,8	0,7	1,0	-	-	99,8
O3	59,1	-	18,1	6,7	1,6	2,0	1,8	5,1	-	5,4	-	99,8
O4	35,1	-	21,7	25,5	6,8	1,2	1,7	2,4	-	5,5	-	99,9
O5	65,2	-	18,2	6,8	3,1	1,8	1,8	2,9	-	-	-	99,8
O6	35,4	-	24,3	23,5	11,3	1,0	1,2	1,5	-	1,7	-	99,9
O7	67,4	-	15,8	0,7	-	0,5	3,4	12,0	-	-	-	99,8

Στα κεραμικά (Πιν. 4) και τα επιχρίσματα (Πιν. 5) μετρήθηκαν υψηλά ποσοστά SiO<sub>2</sub> που κυμαίνονταν μεταξύ 31,4-75,9 % κ.β., Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> που κυμαίνονταν μεταξύ 12,7-29,6 % κ.β. και Fe<sub>2</sub>O<sub>3T</sub> που κυμαίνονταν μεταξύ 0,6-25,5 % κ.β., ενώ σε μικρότερα ποσοστά μετρήθηκαν MgO, CaO, Na<sub>2</sub>O,

K<sub>2</sub>O και το P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Επίσης προσδιορίστηκε PbO σε ποσοστά 2,0-7,4 % κ.β. Ιδιαίτερη εντύπωση προκαλεί το δείγμα του επιχρίσματος O6 που χαρακτηρίζεται από ιδιαίτερα χαμηλή περιεκτικότητα σε SiO<sub>2</sub> (31,4 %) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (12,7 %) και πολύ υψηλή περιεκτικότητα σε TiO<sub>2</sub> (24,4 %) και Fe<sub>2</sub>O<sub>3T</sub> (20,5 %) γεγονός που υποδηλώνει ότι στην προκειμένη μικροανάλυση υπάρχει προφανής επηρεασμός από κάποιο κόκκο σιδηροτιτανούχου ορυκτού που είναι ενσωματωμένος στο επίχρισμα.

Πίνακας 5. Μικροανάλυσεις (% κ.β.) επιχρισμάτων.

Όστρακο	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3T</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PbO	CuO	Σύνολο
O2	50,5	0,4	23,3	2,7	1,6	0,9	0,6	10,9	1,5	7,4	-	99,8
O3	51,6	-	29,6	1,5	-	-	2,3	12,8	-	2,0	-	99,8
O6	31,4	24,4	12,7	20,5	3,1	1,3	1,2	2,8	-	2,5	-	99,9

Στις εφυαλώσεις (Πιν. 6) παρατηρούμε ένα ιδιαίτερα υψηλό ποσοστό οξειδίου του μολύβδου που κυμαίνεται μεταξύ 51,0 και 67,2 % κ.β., ενώ ακολουθούν το SiO<sub>2</sub> με ποσοστά μεταξύ 23,4 και 38,3 % κ.β., το Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> με ποσοστά μεταξύ 0,9 και 4,8 % κ.β. και το Fe<sub>2</sub>O<sub>3T</sub> που κυμαίνεται μεταξύ 0,9 και 7,8 % κ.β. Σε μικρότερα ποσοστά προσδιορίστηκαν MgO και CaO, ενώ σε ορισμένα δείγματα Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> και CuO.

Για το χρωματισμό της εφυάλωσης χρησιμοποιούνταν κυρίως οξειδία του σιδήρου, του χαλκού και του μαγγανίου. Σε οξειδωτικό περιβάλλον εντός του καμινιού τα οξειδία του σιδήρου δίνουν από κίτρινο έως καφέ χρώμα, ανάλογα με την περιεκτικότητά τους στη μάζα του εφυαλώματος, ενώ σε αναγωγικό περιβάλλον τα ίδια οξειδία δίνουν πράσινο χρώμα. Όταν η περιεκτικότητά τους είναι μεγαλύτερη από 10 % κ.β. μπορεί να προκύψει ένα βαθύ κόκκινο έως μαύρο χρώμα. Τα οξειδία του χαλκού δίνουν σε οξειδωτικές συνθήκες κυανό ή πράσινο χρώμα ανάλογα και με το είδος των ευτηκτικών οξειδίων που υπάρχουν στο εφυάλωμα. Έτσι, με οξειδία του μολύβδου δίνουν πράσινο χρώμα, ενώ όταν υπάρχουν οξειδία του νατρίου και καλίου δίνουν κυανό έως κυανοπράσινο χρώμα. Σε αναγωγικές συνθήκες τα οξειδία του χαλκού δίνουν κόκκινο χρώμα όταν η περιεκτικότητά τους στο εφυάλωμα κυμαίνεται μεταξύ 2-5 % κ.β., ενώ σε μεγαλύτερες περιεκτικότητες δίνουν μαύρο. Τα οξειδία του μαγγανίου όταν είναι μόνα τους στο εφυάλωμα δίνουν κόκκινα ή μοβ χρώματα, ενώ μαζί με οξειδία του σιδήρου δίνουν μαύρο χρώμα (Σοφianoπούλου, 2001). Τα εξεταζόμενα εφυαλώματα κατά τη μακροσκοπική τους παρατήρηση διαχωρίζονται χρωματικά εμφανώς σε πράσινες (O3 και O7) και καφεκίτρινες αποχρώσεις (O2, O4, O5 και O6). Οι πράσινες εφυαλώσεις αποδίδονται στο CuO που περιέχεται σε ποσοστό 1,3 (O7) και 1,7 % κ.β. (O3), ενώ οι καφεκίτρινες αποχρώσεις οφείλονται στην παρουσία οξειδίων του σιδήρου σε ποσοστό που κυμαίνονταν μεταξύ 0,9 και 7,8 % κ.β. Ιδιαίτερη περίπτωση αποτελεί το δείγμα O1 του εφυαλώματος, για το οποίο το πράσινο χρώμα του, με την απουσία του χαλκού, μπορεί πιθανόν να δικαιολογηθεί από αναγωγικές συνθήκες ψησίματος οι οποίες με την παρουσία του σιδήρου (Fe<sub>2</sub>O<sub>3T</sub> 5,0 % κ.β.) οδηγούν σε πράσινο χρωματισμό του εφυαλώματος.

Πίνακας 6. Μικροανάλυσεις (% κ.β.) εφυαλώσεων.

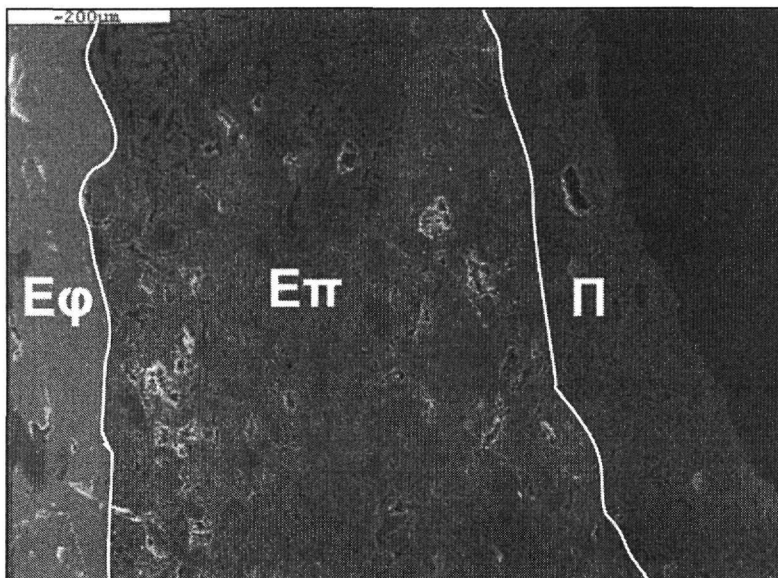
Όστρακο	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3T</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PbO	CuO	Σύνολο
O1	36,1	-	4,5	5,0	0,4	0,7	0,9	1,2	-	51,0	-	99,8
O2	38,3	-	4,4	0,9	0,2	1,3	0,7	1,1	0,5	52,3	-	99,7
O3	32,1	-	2,7	1,4	0,5	1,3	-	-	-	60,2	1,7	99,9
O4	26,1	-	1,3	5,3	0,7	4,8	-	0,4	0,8	60,5	-	99,9
O5	25,0	-	4,8	2,5	1,0	1,4	-	-	-	65,1	-	99,8
O6	25,8	-	0,9	7,8	0,4	5,9	0,6	0,5	-	58,0	-	99,9
O7	23,4	-	3,7	1,3	0,5	1,2	0,6	0,7	-	67,2	1,3	99,9

Στο σχήμα 3 διακρίνονται τα τρία στρώματα των εφυαλωμένων κεραμικών. Από αριστερά προς τα δεξιά: εφυάλωση-επίχρισμα-κεραμικό. Η διάκριση μεταξύ του επιχρίσματος και του κεραμικού (ψημένος πηλός) θέλει ιδιαίτερη προσοχή. Το επίχρισμα αποτελείται από καθαρό αραιωμένο πηλό και μοιάζει μορφολογικά πολύ με το κεραμικό.

Η Pb-ούχος φάση που αναγνωρίστηκε με τη μέθοδο PXRD και επιβεβαιώθηκε η ύπαρξή της από την μελέτη με SEM-EDS δεν συναντάται στη φύση και σύμφωνα με το τριγωνικό διάγραμμα σταθερότητας PbO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> των φάσεων αυτών που μελετήθηκε από τους Chen et al. (2001) σχήμα 4, σχηματίζεται στους 650 °C ενώ καταστρέφεται πάνω από τους 750o °C, δεδομένο που εί-

ναι σε συμφωνία με παλαιότερες μελέτες κατά τις οποίες η εν λόγω μολυβδούχος φάση κρυσταλλώνεται σε θερμοκρασίες περίπου 720 °C (Geller and Bunting, 1943; Mylyanich et al., 1999).

Σύμφωνα με αρχαιολογικά στοιχεία, αλλά και από πληροφορίες σύγχρονων κεραμικών, που διατηρούν τις παραδοσιακές τεχνικές, η κατασκευή των εφυσωμένων κεραμικών περιλαμβάνει τα εξής στάδια: α) το αγγείο κατασκευάζεται στον τροχό και σταθεροποιείται το σχήμα του, β) με περίχυση ή εμπάπτιση αποκτά ένα άσπρο επενδυτικό στρώμα, το επίχρισμα, γ) πάνω στο στρώμα του επιχρίσματος χαράζεται ο διάκοσμος και το αγγείο ψήνεται για πρώτη φορά, δ) ο διάκοσμος εμπλουτίζεται με χρώμα, ε) το αγγείο επενδύεται με την πρώτη ύλη του μετέπειτα υαλώματος και ψήνεται για δεύτερη φορά



Σχήμα 3. Μικροφωτογραφία οστράκου που φαίνονται τα στρώματα του αγγείου. (Eφ: εφυάλωμα, Eπ: επίχρισμα, Π: κεραμικό = ψημένος πηλός)

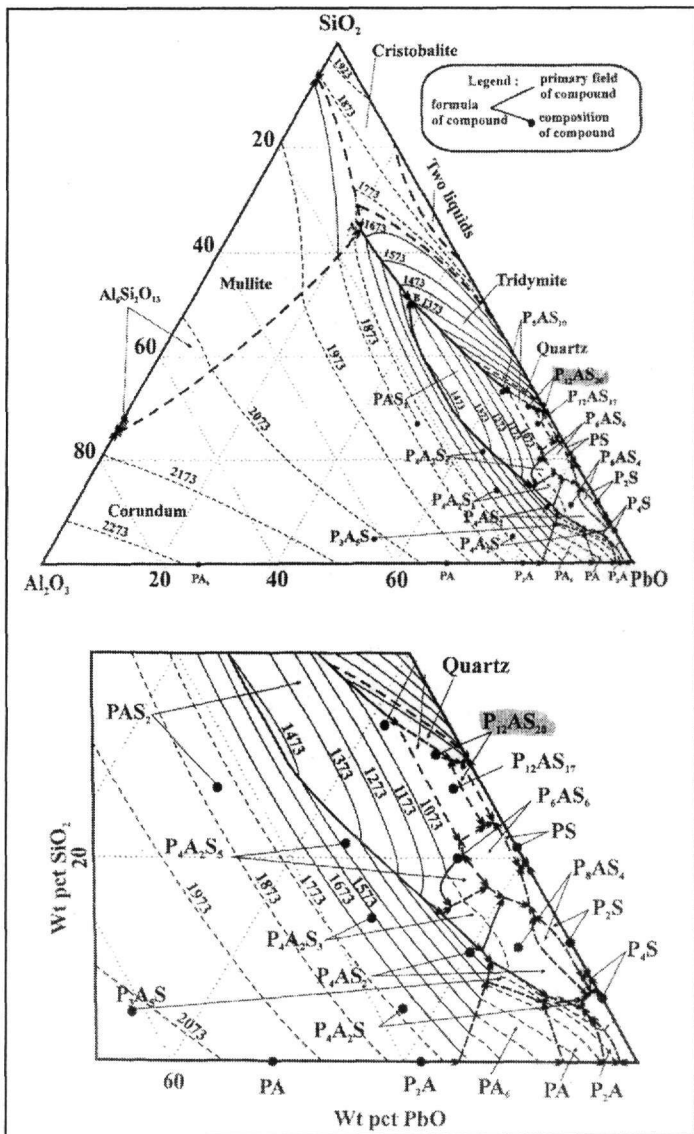
Κατά το πρώτο ψήσιμο των κεραμικών σχηματίζονται μικρορωγμές στο στρώμα του επιχρίσματος, αλλά και στο κεραμικό, οπότε το ρευστό υάλωμα περνάει στο εσωτερικό του επιχρίσματος και αναλόγως με το βάθος των ρωγμών εισέρχεται και στο κεραμικό. Πιθανότατα, έτσι εξηγείται η ύπαρξη μολύβδου στο κεραμικό και το επίχρισμα κατά την ανάλυση με SEM-EDS. Επίσης, θεωρείται ότι εξαιτίας των μικρορωγμών σταθεροποιείται το στρώμα του υαλώματος πάνω στο κεραμικό.

Η Pb-ούχος φάση σχηματίστηκε προφανώς κατά το δεύτερο ψήσιμο των κεραμικών με την εφυσάλωση. Η παρουσία της στις εφυσώσεις αποτελεί ενδεικτικό στοιχείο για τη θερμοκρασία του δεύτερου ψήσιματος των εφυσωμένων κεραμικών, η οποία κυμαινόταν μεταξύ 650 και 750 °C. Μάλιστα το γεγονός ότι ενώ προσδιορίζεται μολύβδος στα κεραμικά δεν προσδιορίζεται αντίστοιχα η ορυκτολογική φάση του μολύβδου σημαίνει ότι το ψήσιμο των εφυσωμένων κεραμικών πιθανόν σταματούσε πριν ξεπεράσει η θερμοκρασία στο στρώμα του κεραμικού τους 650 °C.

Στόχος των κεραμικών ήταν το λαμπερότερο υάλωμα στη χαμηλότερη δυνατή θερμοκρασία, για εντυπωσιακή και γρήγορη παραγωγή με τη μικρότερη κατανάλωση ενέργειας. Η Pb-ούχος φάση που προσδιορίστηκε επιβεβαιώνει ότι πέτυχαν την κατάλληλη σύσταση του μίγματος του υαλώματος και θερμοκρασίας, ώστε να έχουν τα επιθυμητά αποτελέσματα με το σχηματισμό εφυσώματος που περιέχει μια Pb-ούχο φάση που σχηματίζεται στις χαμηλότερες θερμοκρασίες σε σχέση με τις υπόλοιπες φάσεις που συναντώνται στο διάγραμμα σταθερότητας  $PbO-Al_2O_3-SiO_2$ .

Ο μολύβδος στην παρασκευή των εφυσωμένων κεραμικών χρησιμοποιείται για τις ιδιότητές του να δίνει ένα λαμπερό υάλωμα και να ελαττώνει το σημείο τήξεως, ουσιαστικά όμως, αποτελεί όπως και το πυρίτιο, ένα διαμορφωτή (σχηματιστή) του γυάλινου δικτύου. Επομένως, όσον αφορά τη συντήρηση των υπό μελέτη εφυσωμένων κεραμικών συνιστάται η αποφυγή χημικών υλικών

που συμπλοκοποιούν και διαλύουν το μόλυβδο (π.χ. EDTA, αιθυλική αλκοόλη κ.ά.). Στην αντίθετη περίπτωση μπορεί να προκληθεί εξασθένηση και καταστροφή του δικτύου του υαλώματος και κατά συνέπεια αλλοίωση του εξωτερικού στρώματος του αγγείου.



Σχήμα 4. Διάγραμμα σταθερότητας φάσεων  $PbO-Al_2O_3-SiO_2$  (Chen et al., 2001).

#### 4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα αγγεία της υστεροβυζαντινής και μεταβυζαντινής εφυαλωμένης κεραμικής αποτελούνται από τρία στρώματα: το κεραμικό, το επίχρισμα και το εφυάλωμα. Στα όστρακα αγγείων που εξετάστηκαν με τη μέθοδο PXRD το κεραμικό αποτελούνταν κυρίως από χαλαζία, αστρίους και μοσχοβίτη, ενώ το επίχρισμα και το εφυάλωμα από χαλαζία, αστρίους,  $Pb$ -ούχο φάση και άμορφο υλικό. Η παρουσία του άμορφου υλικού είναι το αποτέλεσμα της ρευστοποίησης/λιώσιμο που προκαλεί το  $PbO$  ως ευτηκτικό υλικό.

Τα αποτελέσματα της μελέτης με SEM-EDS είναι σε πολύ καλή συμφωνία με την ημιποσοστική ορυκτολογική σύσταση των εξεταζόμενων δειγμάτων. Ιδιαίτερα σημαντική είναι η παρουσία υψηλών ποσοστών PbO στο επίχρισμα και το εφυάλωμα που επιβεβαιώνει την παρουσία της Pb-ούχου φάσης. Η Pb-ούχος φάση σχηματίστηκε προφανώς κατά το ψήσιμο των κεραμικών για το σχηματισμό της εφυάλωσης. Η παρουσία της φάσης αυτής στις εφυαλωμένες κεραμικών και πιστεύουμε ότι κυμαίνονταν μεταξύ 650 και 750 °C. Μάλιστα το γεγονός ότι ενώ προσδιορίζεται μόλυβδος στα κεραμικά δεν προσδιορίζεται αντίστοιχα η ορυκτολογική φάση του μολύβδου σημαίνει ότι το ψήσιμο των εφυαλωμένων κεραμικών σταματούσε πριν ξεπεράσει η θερμοκρασία στο στρώμα του κεραμικού τους 650 °C.

Όσον αφορά τη συντήρηση των υπό μελέτη εφυαλωμένων κεραμικών συνιστάται η αποφυγή χημικών υλικών που συμπλοκοποιούν και διαλύουν το μόλυβδο (π.χ. EDTA, αιθυλική αλκοόλη). Στην αντίθετη περίπτωση μπορεί να προκληθεί εξασθένηση και καταστροφή του δικτύου του υαλώματος και κατά συνέπεια αλλοίωση του εξωτερικού στρώματος του αγγείου.

## ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- Chen, S., Zhao, B., Hayes, P.C., and Jak, E., 2001. Experimental study of the phase equilibria in the PbO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system, *Metallurgical and Materials Transactions B* 32B, 997-1005.
- Deer, A.W., Howie, R.A., and Zussman, J., 1996. *An introduction to the rock-forming minerals* (2<sup>nd</sup> ed.). Essex, Longman, 696 p.
- Ευγενίδου, Δ., 1982. Τα κεραμικά αντικείμενα καθημερινής χρήσης, *Αρχαιολογία* 3, 61-64.
- Geller, R., and Bunting, E., 1943. The system PbO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *J. Nat. Bur. Stand.* 31, 255-270.
- Guinier, A., 1963. *X-Ray diffraction in crystals, imperfect crystals and amorphous bodies*, San Francisco, Freeman H.W. and Company, 378 p.
- JCPDS-ICDD, 1997. *PDF-2, Data Base (Sets 1-47)*, CD-ROM, Ver. 1.30.
- Kantiranis, N., Tsiramides, A., Filippidis, A., and Christaras, B., 1999. Technological characteristics of the calcined limestone from Agios Panteleimonas, Macedonia, Greece. *Materials & Structures* 32, 546-551.
- Kantiranis, N., Tsiramides, A., Filippidis, A., and Christaras, B., 1999. Technological characteristics of the calcined limestone from Agios Panteleimonas, Macedonia, Greece. *Materials & Structures* 32, 546-551.
- Καντηράνης Ν., Στεργίου Α., Φιλιππίδης Α., και Δρακούλης Α., 2004. Υπολογισμός του ποσοστού του άμορφου υλικού με τη χρήση περιθλασιογράμματος ακτίνων-X. 10<sup>ο</sup> Διεθνές Συνέδριο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, Θεσσαλονίκη 14-17 Απριλίου, Πρακτ., (υπό εκτύπωση).
- Mylyanych, O.A., Sheredko, A.M., and Melnyk K.S., 1999. Study of glass structures and crystalline phases in the PbO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system, *Journal of Analytical Atomic Spectroscopy* 14, 513-521.
- Σοφianoπούλου, Α., 2001. Μελέτη τεχνολογίας διάβρωσης και συντήρησης Βυζαντινών εφυαλωμένων κεραμικών. Πτυχιακή Εργασία, Τμήμα Συντήρησης Αρχαιοτήτων και Έργων Τέχνης, Σχολή Γραφικών Τεχνών και Καλλιτεχνικών Σπουδών, ΤΕΙ Αθήνας, 260 σ.
- Ταμείο Αρχαιολογικών Πόρων και Απαλλοτριώσεων, 1999. *Βυζαντινά Εφυαλωμένα Κεραμικά. Η τέχνη των εγχαράκτων*, Αθήνα 272 σ.



## ABSTRACT

### **STUDY OF TECHNOLOGY OF GLAZED POTTERY FROM AN EXCAVATION IN THESSALONIKI, GREECE**

Sofianopoulou A.<sup>1</sup>, Labropoulos B.<sup>2</sup>, and Kantiranis N.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> *Conservator of Antiquities and Works of Art, Ipsilantou 6, 54248 Thessaloniki, alecasof@otenet.gr*

<sup>2</sup> *Department of Conservation of Antiquities and Works of Art, TEI Athens, 12210 Athens, blabro@teiath.gr*

<sup>3</sup> *Faculty of Sciences, Aristotle University of Thessaloniki, 54124 Thessaloniki, kantira@geo.auth.gr*

Samples of seven shells from vessels of glazed pottery of Palaeologan and post Byzantine period that were found during saving excavation of the 9th Ephoreia of Byzantine Antiquities in the centre of Thessaloniki, were studied with the methods of PXRD and SEM-EDS in order to investigate their firing conditions. Each shell is separated in three layers: the biscuit, the slip and the glaze. Biscuit constituted mainly of quartz, feldspars and muscovite, while the slip from quartz, feldspars, Pb-rich phase and muscovite. The glaze is constituted mainly by the Pb-rich phase that was recognized in the slip, quartz and feldspars. Amorphous phase was determined in all samples with increased percentages from biscuit to glaze. The EDS study confirms most of the results of PXRD study and shows, particularly in the glaze, the presence of very high percentages of PbO. The presence of Pb-rich phase in glaze constitutes an evidence for the temperature of second firing of glazed pottery and we believe that this temperature varied between 650 and 750 °C. Relatively to the maintenance of the studied glazed ceramics is recommended the reject of chemicals that solvating and dissolving the lead (e.g. EDTA, ethyl alcohol). The use of these chemicals can be cause weakening and destruction of enamelling and accordingly alteration of exterior layer of vessel.