

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ:
ΧΗΜΕΙΑ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ



Μεταπτυχιακή φοιτήτρια:
Παναγοπούλου Μαντώ

Επιβλέπων Καθηγητής:
Μπέλτσιος Κωνσταντίνος

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ:
ΧΗΜΕΙΑ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ
ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ (Msc):

ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΩΝ
ΤΕΧΝΙΚΩΝ, ΟΠΤΙΚΗΣ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ
ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΜΕΛΕΤΗ
ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΟΣΤΡΑΚΩΝ ΙΖΝΙΚ ΑΠΟ ΤΗΝ
ΝΙΚΑΙΑ ΤΗΣ Μ.ΑΣΙΑΣ.

Μεταπτυχιακή φοιτήτρια:

Παναγοπούλου Μαντώ

Επιβλέπων καθηγητής:

Μπέλτσιος Κωνσταντίνος

Ιωάννινα, 2013

*Η τέχνη δεν είναι αυτό που βλέπεις,
αλλά αυτό που κάνεις τους άλλους να δουν.*

Edgar Pegas, 1834-1917,
Γάλλος Ζωγράφος-Γλύπτης.

<u>ΠΕΡΙΛΗΨΗ</u>	1
------------------------	---

<u>ΕΙΣΑΓΩΓΗ</u>	4
------------------------	---

ΜΕΡΟΣ Α΄

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΙΣΤΟΡΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΕΣ ΟΜΑΔΕΣ ΤΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΤΗΣ ΝΙΚΑΙΑΣ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ	10
1.1 ΧΡΟΝΟΛΟΓΙΚΗ ΕΞΕΛΙΞΗ ΤΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΤΗΣ ΝΙΚΑΙΑΣ	11
1.2 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΕΣ ΟΜΑΔΕΣ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΤΗΣ ΝΙΚΑΙΑΣ	21
1.3 ΤΑ ΕΙΔΗ ΚΑΙ ΤΑ ΣΧΗΜΑΤΑ ΤΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΤΗΣ ΝΙΚΑΙΑΣ	31

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΤΗΣ ΝΙΚΑΙΑΣ

2.1 ΥΛΙΚΑ ΓΙΑ ΤΟ ΚΕΡΑΜΙΚΟ ΣΩΜΑ ΤΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΤΗΣ ΝΙΚΑΙΑΣ	39
2.2 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΟΜΗΣ ΤΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΤΗΣ ΝΙΚΑΙΑΣ	40
2.3 ΔΟΚΙΜΑΣΙΑ ΑΝΤΟΧΗΣ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΕΨΗΣΗ ΤΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΤΗΣ ΝΙΚΑΙΑΣ	43

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗΣ ΤΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ

3.1 ΧΗΜΙΚΟΣ ΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΑΡΓΙΛΩΝ	45
3.2 ΥΑΛΩΜΑΤΑ ΤΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ	46
3.3 ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΤΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΣΤΑ ΥΑΛΩΜΑΤΑ	49
3.4 ΑΔΙΑΦΑΝΟΠΟΙΗΣΗ ΥΑΛΩΜΑΤΩΝ	54
3.5 ΤΡΟΠΟΙ ΔΙΑΚΟΣΜΗΣΗΣ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΩΝ	56

ΜΕΡΟΣ Β΄

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΗ ΕΞΕΤΑΣΗ, ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

4.1 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΗ ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΗ	79
4.2 ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑΣ	84
4.3 ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ	84

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

5.1 ΚΑΤΑΓΡΑΦΗ ΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ ΚΑΙ ΦΩΤΟΓΡΑΦΗΣΗ ΑΥΤΟΥ ΣΤΗ ΟΡΑΤΗ ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΟΥ ΦΑΣΜΑΤΟΣ 86

5.2 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ ΑΚΤΙΝΩΝ -X	90
5.2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	90
5.2.2 ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ	90
5.2.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ	93
5.2.4 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	94
5.2.5 ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ ΑΚΤΙΝΩΝ -X	95
5.2.6 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ ΑΚΤΙΝΩΝ -X	101

5.3 ΟΠΤΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ 103

5.3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	103
5.3.2 ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ	103
5.3.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ	105
5.3.4 ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ-ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΜΙΚΡΟΤΟΜΩΝ	106
5.3.5 ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΟΠΤΙΚΗΣ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑΣ	107
5.3.6 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ ΟΠΤΙΚΗΣ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑΣ	126

5.4 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ 127

5.4.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	127
5.4.2 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ ΣΑΡΩΣΗΣ & EDAX - ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΤΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ	127
5.4.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ	130
5.4.4 ΕΠΙΛΟΓΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ – ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΜΙΚΡΟΤΟΜΩΝ	130
5.4.5 ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑΣ	132
5.4.6 ΒΑΣΙΚΑ ΕΥΡΗΜΑΤΑ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑΣ & EDAX	142

5.5 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ RAMAN	145
5.5.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	145
5.5.2 ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ	145
5.5.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ	149
5.5.4 ΕΠΙΛΟΓΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ – ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΜΙΚΡΟΤΟΜΩΝ	150
5.5.5 ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ RAMAN	151
5.5.6 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ RAMAN	159
5.6 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗΣ ΑΚΤΙΝΩΝ –X	160
5.6.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	160
5.6.2 ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ	160
5.6.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ	162
5.6.4 ΕΠΙΛΟΓΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ – ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΜΙΚΡΟΤΟΜΩΝ	163
5.6.5 ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑΣ ΑΚΤΙΝΩΝ -X	164
5.6.6 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑΣ ΑΚΤΙΝΩΝ –X	169

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ- ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ & ΒΑΣΙΚΑ ΣΗΜΕΙΑ

170

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

177

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα εργασία αναφέρεται στην μελέτη της τεχνικής κατασκευής και διακόσμησης 20 κεραμικών οστράκων Ιζνίκ από τη Νίκαια της Μ. Ασίας που ανήκουν στη συλλογή του Μουσείου Μπενάκη και χρονολογούνται από τον 15^ο αι. μέχρι τις αρχές του 18^ο αι.μ.Χ.

Τα κεραμικά Ιζνίκ τα οποία έφτασαν στο απόγειο τους από τον 15^ο μέχρι τις αρχές του 18^{ου} αι. έχουν σαν ιδιαίτερο χαρακτηριστικό την χρήση μιας πλούσιας σε μόλυβδο υαλώδης δομής. Ξεχωριστό σε αυτή την συλλογή είναι ότι το οξειδίο του κασσιτέρου το οποίο παρότι περιέχεται σε σημαντικό ποσοστό και συνιστά τυπικό αδιαφανοποιητή υάλων εδώ επιτρέπει την διατήρηση ικανής διαύγειας υαλώματος με αποτέλεσμα να εμφανίζεται η διακόσμηση *υπό* το υάλωμα. Ιδιαίτερα επισημαίνεται ότι στο απόγειο της κεραμικής Ιζνίκ παρατηρείται πλούσιο χρωματολόγιο (: κυανό, τρκουάζ, πράσινο, μαύρο, ιώδες και κόκκινο καθώς και σε μικρή έκταση γκρι).

Τα νεότερα κεραμικά ιστορικής αξίας δεν είναι πάντοτε επαρκώς μελετημένα και αυτό ισχύει και στην περίπτωση της, ιδιαίτερης αισθητικής, κεραμικής Ιζνίκ. Η παρούσα μελέτη εστιάζεται στην δομική και χημική ανάλυση της στρωματογραφίας διαθεσίμων θραυσμάτων χαρακτηριστικών δειγμάτων της υπόψιν κεραμικής μέσω μίας ποικιλίας μη καταστροφικών μεθόδων (SEM, EDAX, XRF, Raman, Περίθλαση ακτίνων -X, οπτική μικροσκοπία).

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν έδειξαν ότι η στρωματογραφία αποτελείται από τρία διακριτά στρώματα την δομή (κύρια κεραμική μάζα), το επίχρισμα και το υάλωμα.

Η δομή των Ιζνίκ είναι ένας συνδυασμός από πυριτία, κόνη υάλου νατρίου (Na)-ασβεστίου (Ca), υαλώδους κόνεως μολύβδου και πηλό. Η υφή των κεραμικών της Νίκαιας είναι συμπαγής και καλοσχηματισμένη με εύπλαστη δομή λόγω του πλούσιου σε μόλυβδο δικτύου το οποίο δύναται να αντιστέκεται στις εντάσεις της διαστολής και συστολής κατά την έψηση και ψύξη του υλικού.

Τα υαλώματα Ιζνίκ εμπεριέχουν μόλυβδο (Pb), αλκάλια (Na₂O) και οξειδίο του κασσιτέρου. Τα κεραμικά Ιζνίκ περιέχουν μικρά ποσοστά K, Ca, Al, Mg και Fe. Επίσης, λόγω της μικρής ποσότητας FeO είναι εντελώς άχρωμα.

Το είδος και η συγκέντρωση των στοιχείων (και η φάση, όπου ενσωματώνονται αδιάλυτα έγχρωμα σωματίδια) καθορίζει το χρώμα του υαλώματος. Το οξειδίο του Cu παράγει ένα τρκουάζ μπλέ χρώμα σε συνδυασμό με την χαμηλή περιεκτικότητα σε MgO, CaO, Al₂O₃. Το σμαραγδί πράσινο βασίζεται σε χαμηλότερο κλάσμα CuO και αυξημένο κλάσμα οξειδίου Fe. Ένα χρώμα (ακριβέστερα : φάσμα χρωμάτων) με ιδιαίτερο ενδιαφέρον, που χρησιμοποιούσαν κατά την διάρκεια όλης της περιόδου είναι το κοβαλτιούχου βάσεως κυανό. Η χαρακτηριστική ερυθρή χρωστική των Iznik έχει ως βάση οξειδία του σιδήρου. Το οξειδίο του Mn ήταν η βάση για την επίτευξη ιωδών αποχρώσεων. Προκειμένου να διατηρήσουν οι χρωστικές τα όρια της διακόσμησης χρησιμοποιούσαν περιγράμματα με ποικίλες ποσότητες Fe, Co, Ni, Cu.

Η χρωστική που εμφανίζεται ως 'μαύρη' οφείλεται στην ύπαρξη υψηλής πυκνότητας κόκκων που αποτελούνται από συνδυασμό οξειδίων Fe, Co, Ni, Cu. Τέλος, το βαθύ πράσινο αποτελείται από οξείδια του Cu και του Fe.

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: Ιζνίκ, Υάλωμα, Επίχρισμα, Δομή, Χρωστικές, Οπτική Μικροσκοπία (OM), Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM), Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων -X (XRF), Φασματοσκοπία Περίθλασης Ακτίνων-X (XRD), Φασματοσκοπία RAMAN.

ABSTRACT

A study of the technological aspects of their production and decoration is reported of 20 Iznik shards from Asia Minor from the collection of the Benaki Museum in Athens dated from the 15th to the beginning of 18th century.

Iznik ceramics reached their zenith between the 15th until the beginning of 18th century and are characterized by their widespread utilization of lead frit within their clay body. It is remarkable in this collection that the glaze, containing a good amount of tin oxide which often results in some opacity, actually retains its transparency and the decoration appears under the protective glaze. In the actual zenith of the Iznik wares, at least seven colours were used including blue, turquoise, green, black, purple, red and sometimes grey.

Many ceramic items of more recent historical significance have not been adequately studied and this is true for these particularly beautifully decorated Iznik ceramics. The present study tries to fill this gap and has focused in particular on the atomic-level structural and chemical analysis of the various layers of available shards using a range of non-destructive methods, including scanning electron microscopy (SEM), electron dispersive X-ray analysis (EDX), X-ray fluorescence (XRF), Raman spectroscopy, X-ray diffraction (XRD) and optical microscopy.

The stromatography of the Iznik wares confirm the presence of three layers: the glaze, the slip and the body. The body of the shards is a combination of silica, Na-K and Ca frit and clay. The body is dense with well formed, plastic microstructure, probably helped by the presence of the extensive network of lead frit which adds elasticity and absorbs distortion and shrinkage stresses in the calcareous-alkali ceramic body.

The glazes of the Iznik ceramics studied were found to contain PbO, Na₂O and SnO and can be considered rather pure as they show only trace amounts of K, Ca, Al, Mg and Fe. Also, they are colourless, mainly due to the low percentage of FeO.

The type and concentration of the constituent elements (as well as the phases wherein insoluble colour particles are often found embedded) determines the colour of the intermediate layer coloured glaze. The oxide of Cu produces the turquoise colour in combination with small amounts of MgO, CaO and Al₂O₃. The emerald green colour is the result of a low content of CuO and some Fe oxides. A very interesting colour

which was widely used in the shards studied was cobalt blue which is the result of the presence of Co_2O_3 . The characteristic red hue found in these Iznik shards was made by a combination of various Fe oxides. The MnO_2 produces the purple colour. The black outlines used for containing the various coloured areas were made using various mixtures of oxides of Fe, Co, Ni and Cu in various proportions. The black lines were made with a high density of black grains. Finally, the dark green pigment consists of the oxides of Fe and Cu.

Keywords: Iznik, glaze, slip, body, pigments, XRF, XRD, SEM, Raman, microscopy, microstructure.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στην παρούσα πτυχιακή εργασία μελετούνται οι τεχνικές κατασκευής και διακόσμησης 20 κεραμικών οστράκων Ιζνίκ που ανήκουν στην συλλογή του Μουσείου Ισλαμικής Τέχνης του Μουσείου Μπενάκη. Τα όστρακα αυτά τοποθετούνται χρονολογικά στην Νεότερη Εποχή από τον 15^ο αι. μέχρι τον 17^ο αι. μ.Χ. και προέρχονται από την Νίκαια της Μ. Ασίας.

Σκοπός της εργασίας αυτής είναι να εξαχθούν τεκμηριωμένα συμπεράσματα για τις τεχνικές κατασκευής και διακόσμησης των οστράκων της Νεότερης Εποχής. Η πραγματοποίηση της έρευνας αυτής ήταν ζωτικής σημασίας καθώς τα νεότερα κεραμικά δεν είναι ιδιαίτερα μελετημένα αν και υφίστανται, κυρίως διάσπαρτα, αρκετά βιβλιογραφικά δεδομένα

Επίσης, μεγάλη σπουδαιότητα έχει το γεγονός ότι μέχρι σήμερα όσες επιστημονικές προσεγγίσεις έχουν γίνει στα κεραμικά Ιζνίκ εστιάζονται κυρίως στην φασματοσκοπία RAMAN και σε μερικές περιπτώσεις γίνεται χρήση Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης. Στην παρούσα εργασία γίνεται μια προσπάθεια προσέγγισης των κεραμικών Ιζνίκ με έναν συνδυασμό αρκετών Οπτικών και Φασματοσκοπικών Μεθόδων με σκοπό την πληρέστερη μελέτη και την πολύπλευρη προσέγγιση των κεραμικών αυτών.

Οι μέθοδοι που επελέγησαν στην παρούσα εργασία είναι Οπτική Μικροσκοπία (ΟΜ), Ηλεκτρονική Μικροσκοπία (SEM) + EDX, Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων -X (XRF), Φασματοσκοπία Περιθλάσης Ακτίνων -X (XRD) και Φασματοσκοπία RAMAN. Οι μέθοδοι αυτή επελέγησαν επειδή είναι συμπληρωματικές, κατάλληλες για την μελέτη υλικών όπως τα κεραμικά και στην παρούσα φάση ικανές για να δώσουν ένα ολοκληρωμένο αποτέλεσμα όσον αφορά τα συστατικά, την στρωματογραφία και ορισμένες τεχνικές λεπτομέρειες κατασκευής.

Η πρώτη προσέγγιση έγινε με την χρήση της Φασματοσκοπία Φθορισμού -X για την ποιοτική ανάλυση και μια προκαταρκτική ημιποσοτική προσέγγιση της σύστασης των τριών στρωμάτων αλλά και των χρωστικών της συλλογής αυτής.

Η Οπτική Μικροσκοπία προσέφερε ποιοτική εκτίμηση των χρωστικών, άμεση αίσθηση της στρωματογραφίας και ποικιλία άλλων λεπτομερειών που λειτούργησαν ως οδηγοί για τον ορθότερο σχεδιασμό εφαρμογής άλλων, ποσοτικών και ημιποσοτικών, μεθόδων χαρακτηρισμού.

Με την αξιοποίηση της EDX επιλογής της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης επετεύχθη η ποσοτική στοιχειακή ανάλυση των τριών στρωμάτων των κεραμικών καθώς και των ενσωματωμένων χρωστικών .

Τέλος, έγινε μελέτη ταύτισης των χημικών ενώσεων καθώς και μελέτη των κρυσταλλικών και άμορφων φάσεων που αποτελούν τα στρώματα των κεραμικών αυτών. Με την χρήση της Περιθλασιμετρίας Ακτίνων -X εντοπίστηκαν οι κύριες

κρυσταλλικές φάσεις ενώ και με την Φασματοσκοπία Raman μελετήθηκαν οι χημικές ενώσεις του υαλώματος λόγω αμόρφου χαρακτήρος του υλικού αυτού. Η Περίθλαση των Ακτίνων-X παρέχει τη δυνατότητα επακριβούς μέτρησης της αποστάσεως μεταξύ των επιπέδων στο κρυσταλλικό πλέγμα καθώς και τον προσδιορισμό της πλεγματοτικής δομής σύνθετων κρυστάλλων αυξημένης δομικής περιπλοκότητας. Η φασματοσκοπία RAMAN ανήκει στις δονητικές τεχνικές που εντοπίζουν διαφοροποιήσεις στη συχνότητα δόνησης των δεσμών και επιτρέπει, μεταξύ άλλων, την αναγνώριση/ταυτοποίηση των χημικών ενώσεων των χρωστικών.

Επιμέρους στόχος της εργασίας αυτής είναι η επιστημονική τεκμηρίωση των τεχνικών κατασκευής και διακόσμησης των οστράκων της Νεότερης Εποχής καθώς και η διερεύνηση της αποτελεσματικότητας των φυσικοχημικών μεθόδων διάγνωσης των κεραμικών αντικειμένων και η συγκριτική μελέτη των αποτελεσμάτων των μεθόδων αυτών.

Η εργασία αυτή αποτελείται από δύο μέρη, το Α΄ Μέρος αποτελεί το θεωρητικό μέρος της εργασίας ενώ το Β΄ αποτελεί το πειραματικό.

Το Α΄ Μέρος περιλαμβάνει τα ακόλουθα 3 κεφάλαια:

Το Κεφάλαιο 1 όπου πραγματοποιείται μια εκτενής αναφορά στα ιστορικά στοιχεία και στην χρονολογική εξέλιξη των κεραμικών της Νίκαιας και παρουσιάζονται αναλυτικά οι χαρακτηριστικές ομάδες τα είδη και τα σχήματα αυτών.

Το Κεφάλαιο 2 όπου γίνεται η ανάλυση της δομής και παρουσιάζονται οι τρόποι διακόσμησης, κατασκευής και έψησης των κεραμικών αντικειμένων της Νίκαιας.

Το Κεφάλαιο 3 όπου παρουσιάζεται η ανάλυση των υαλωμάτων, οι πρώτες ύλες για την εισαγωγή οξειδίων στα υαλώματα, η αδιαφανοποίηση υαλωμάτων και οι τρόποι διακόσμησης κεραμικών αντικειμένων.

Το Β΄ Μέρος περιλαμβάνει τα ακόλουθα 3 κεφάλαια:

Το Κεφάλαιο 4 όπου γίνεται βιβλιογραφική τεχνολογική επισκόπηση, παρουσίαση της μεθοδολογίας και αναφέρεται ο σκοπός της πειραματικής διαδικασίας.

Το Κεφάλαιο 5 όπου παρουσιάζεται όλη η πειραματική διαδικασία: καταγραφή του υλικού και φωτογράφιση αυτού στην ορατή περιοχή του φάσματος, περιγραφή αρχής λειτουργίας και εφαρμογής Φασματοσκοπίας Φθορισμού Ακτίνων -X- προετοιμασία μικροσκοπικών τομών, περιγραφή της αρχής λειτουργίας και εφαρμογή της Οπτικής Μικροσκοπίας – μελέτη της στρωματογραφικής δομής και περιγραφή της αρχής λειτουργίας και εφαρμογή Ηλεκτρονικής Μικροανάλυσης- περιγραφή της αρχής λειτουργίας και εφαρμογή της Φασματοσκοπίας Περίθλασης Ακτίνων -X και Φασματοσκοπίας RAMAN.

Το Κεφάλαιο 6 όπου πραγματοποιείται η συγκριτική επεξεργασία αποτελεσμάτων οπτικών και αναλυτικών. Στο τέλος του κεφαλαίου παρουσιάζεται η συζήτηση των αποτελεσμάτων και τα συμπεράσματα.

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία ειδίκευσης εκπονήθηκε στο πλαίσιο του Μεταπτυχιακού Προγράμματος Ειδίκευσης 'Χημεία και Τεχνολογία Υλικών' του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Το ερευνητικό έργο της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας υλοποιήθηκε στο Εργαστήριο Αρχαιομετρίας του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. "Δημόκριτος" υπό την άμεση επίβλεψη του Δρος Μπασιάκου Ιωάννη, Ερευνητή Α' του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. "Δημόκριτος". Την γενικότερη ευθύνη για την εργασία είχε ο Δρ. Μπέλτσιος Κωνσταντίνος, Καθηγητής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Δρα. Μπέλτσιο για την ανάθεση και επίβλεψη της έρευνας αυτής και για την εμπιστοσύνη που έδειξε στο πρόσωπό μου.

Θα ήθελα να εκφράζω τις θερμές μου ευχαριστίες στον Δρα Μπασιάκο για την καθοδήγηση και επίβλεψη της μεταπτυχιακής μου εργασίας. Η καθοδήγηση του Δρος Μπασιάκου ήταν καθοριστικής σημασίας για την διεκπεραίωση της παρούσας μελέτης και για το λόγο αυτό αισθάνομαι βαθύτατη υποχρέωση.

Ευχαριστώ θερμά τον κ. Μαστροθεόδωρο Γιώργο, Υποψήφιο Διδάκτορα του τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, για την άμεση καθοδήγησή του και την βοήθειά του στην διεξαγωγή της πειραματικής διαδικασίας καθώς επίσης που μέσα από τη συνεργασία του με δίδαξε παράλληλα και την αξία της διεπιστημονικής συνεργασίας στην εξέλιξη της έρευνας.

Θα ήθελα επίσης να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες στον Δρα Βεκίνη Γιώργο, Ερευνητή Α' του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος, για την βοήθειά του στην επεξεργασία των βιβλιογραφικών δεδομένων και την ηθική υποστήριξη του κατά την διάρκεια διεξαγωγής της παρούσας εργασίας.

Ευχαριστώ πολύ τον Δρα. Καρακασιδή Μιχάλη, Καθηγητή του Τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, για την άδεια λήψης των φασμάτων RAMAN στο Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων και τον Δρα Βασιλόπουλο Κωνσταντίνο, μεταδιδακτορικό ερευνητή στο εργαστήριο κεραμικών και σύνθετων υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, για την λήψη των φασμάτων RAMAN. Ευχαριστώ θερμά τον Δρα Κατσαρό Θωμά, Συντηρητή Έργων Τέχνης και Υπεύθυνο του Εργαστηρίου Πολύτιμων Λίθων του Βυζαντινού και Χριστιανικού Μουσείου Αθηνών, για την βοήθειά του στην επεξεργασία των φασμάτων RAMAN.

Η διατριβή αυτή θα ήταν ανέφικτη δίχως την άδεια πρόσβασης και δειγματοληψίας την οποία ευγενώς παρείχε ο κ. Πασχάλης Βασίλης, Προϊστάμενος Συντήρησης του Μουσείου Μπενάκη. Ευχαριστώ ακόμη την κ. Μωραΐτου Μίνα, επιμελήτρια της Ισλαμικής συλλογής του Μουσείου Μπενάκη, για το υλικό και την καθοδήγηση που μου παρείχε στην συλλογή και επεξεργασία βιβλιογραφικών δεδομένων για την σύνταξη του θεωρητικού μέρους της εργασίας.

Τέλος οι πιο θερμές ευχαριστίες εκφράζονται προς την οικογένειά μου και το στενό φιλικό μου περιβάλλον για την ηθική κυρίως και ψυχολογική υποστήριξη σε όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

ΜΕΡΟΣ Α΄ - ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1:

ΙΣΤΟΡΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΕΣ ΟΜΑΔΕΣ ΤΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΤΗΣ ΝΙΚΑΙΑΣ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το Ιζνίκ, η αρχαία ελληνική Νίκαια της Μ.Ασίας, είναι μια γραφική πόλη στην ανατολική ακτή της λίμνης Ιζνίκ στην τοποθεσία Μαρμαρά. Μεταξύ του 15^{ου} και του 17^{ου} αι. μ.Χ η πόλη ήταν ένα εξέχον κέντρο κεραμικής παραγωγής όπου παρήγαγαν πλακίδια τα οποία προορίζονταν για αρχιτεκτονική διακόσμηση σε όλη την έκταση της Οθωμανικής αυτοκρατορίας καθώς επίσης και κεραμικά αντικείμενα σε μεγάλη ποικιλία σχημάτων που εξυπηρετούσαν διακοσμητικούς και χρηστικούς σκοπούς.

Τα κεραμικά που παράγονταν στην Νίκαια διακρίνονταν σε αυτά από ερυθρό και εκείνα από λευκό πηλό. Τον 14^ο αι. και τον 15^ο αι. παρήγαγαν κεραμικά με ερυθρό πηλό για καθημερινή χρήση τα οποία διαιρούνται σε τρεις κατηγορίες: εγχάρακτα, με επίχρισμα και κεραμικά από την Μίλητο.

Τα εγχάρακτα δημιουργούνται χαράζοντας γραμμές στον ερυθρό πηλό. Το υάλωμα των κεραμικών αυτών είχε ποικιλία χρωμάτων και κάποιες φορές εισχωρούσε στην υπόλοιπη δομή του κεραμικού. Η τεχνική των εγχαρακτών χρησιμοποιείτο σε προηγούμενες περιόδους από Ανατολίτες κεραμοουργούς κατά την διάρκεια της Βυζαντινής περιόδου.

Τα κεραμικά της δεύτερης κατηγορίας χαρακτηρίζονται από επίχρισμα (λευκός αραιωμένος πηλός) πάνω σε ερυθρό πηλό. Τα σχέδια ζωγραφίζονται πάνω στο επίχρισμα και στο τέλος το κεραμικό καλύπτεται από διαφανές κίτρινο ή πράσινο υάλωμα. Το μονόχρωμο υάλωμα προσδίδει μια ζωνρή εμφάνιση στα κεραμικά αντικείμενα όπου η διακόσμησή τους περιλάμβανε το λεγόμενο στοιχείο ρούμι, αραβουργήματα με ελικοειδείς κλάδους και μοντέρνα άνθη. (Bilgi, 2009).

Τα κεραμικά της Μιλήτου έφθασαν στην ακμή τους τον 15^ο αι. Όταν ολοκληρώθηκαν οι ανασκαφές στην Νίκαια διαπιστώθηκε ότι τα 'κεραμικά της Μιλήτου' στην πραγματικότητα παρήγοντο την Νίκαια. Αυτή η συλλογή χαρακτηρίζεται από άσπρη και κυανή διακόσμηση και τα πιο συνηθισμένα σχήματα είναι βαθιές κούπες και πιάτα. Μόνο η εσωτερική πλευρά καλύπτεται με λευκό επίχρισμα ενώ η εξωτερική και η βάση παραμένουν ακάλυπτες. Η διακόσμηση

υλοποιείται με ελεύθερο χέρι. Η διακόσμηση περιλαμβάνει δοκιμές με ακτινικές γραμμές και μοτίβα ανθέων συναφή αυτών της μεταλλοτεχνίας. Αν και τα κεραμικά αυτά γενικά καλύπτονται με διαφανές άχρωμο υάλωμα, βρέθηκαν παραδείγματα όπου το υάλωμα φέρει τρκουάζ απόχρωση το οποίο μας γυρίζει στην περίοδο των Σελτζούκων κατά την οποία εχρησιμοποιείτο μαύρη απόχρωση κάτω από τρκουάζ υάλωμα. (James, 1991).

Εφόσον η κινεζική πορσελάνη εισχώρησε ολοκληρωτικά στα Οθωμανικά παλάτια, οι Οθωμανοί κεραμοουργοί πέτυχαν σύντομα την χρήση του σκληρού λευκού πηλού με άσπρη και κυανή διακόσμηση στην χρήση των πλακιδίων όπου χρησιμοποιούνταν για αρχιτεκτονικούς σκοπούς. Η ριζική αλλαγή που επήλθε από την χρήση του ερυθρού πηλού στην χρήση του λευκού δεν φάνηκε να ήταν ιδιαίτερος δύσκολη.

Η βασικότερη διαφορά ανάμεσα στα κεραμικά με λευκό πηλό και σε αυτά με ερυθρό ήταν η χρήση μιας πάστας ενός υαλώδους πηλού που εμπεριείχε υψηλή ποσότητα πυριτίας προκειμένου να επιτευχθεί η λευκότητα και η σκληρότητα της δομής ώστε να ταυτίζονται με τις κινεζικές πορσελάνες. Αυτά τα αντικείμενα καλύπτονταν από ένα λεπτό στρώμα λευκού επιχρίσματος πάνω στον λευκό πηλό και έπειτα διακοσμούνταν. Καθώς οι πραγματικές αποχρώσεις εμφανίζονται μετά το ψήσιμο, ο καλλιτέχνης θα έπρεπε να φανταστεί την αποτύπωση του χρώματος στην σχεδιασμένη διακόσμηση. Έπειτα, απλωνόταν ένα διαφανές υάλωμα είτε βυθίζοντας τα βάζο μέσα σε αυτό είτε χύνοντάς το από πάνω και ήταν έτοιμο για ψήσιμο. Τα κεραμικά με λευκό πηλό διαφέρουν από αυτά με ερυθρό όχι μόνο στο χρώμα και στην σκληρότητα της δομής αλλά και στην θερμοκρασία όπτησης. (Bilgi, 2009).

Μια μεγάλη ποικιλία σχημάτων σε διαφορετικά μεγέθη παρήχθησαν χρησιμοποιώντας είτε καλούπια είτε τροχό. Αυτά τα σχήματα περιλαμβάνουν επίπεδες και βαθιές πιατέλες ή πιάτα, κούπες, κούπες με καπάκι, δοχεία, κύπελλα, κανάτες, βάζα, λάμπες, κηροπήγια, κρεμαστά στολίδια σε σχήμα μπάλας, μελανοδοχεία και άλλα καλλιτεχνήματα για καθημερινή χρήση. Τα σχήματα τα δανείστηκαν από καλλιτεχνήματα διαφόρων υλικών που ήταν ευρέως διαδεδομένα εκείνη την περίοδο. Σύγχρονες μικρογραφίες και έγγραφα από το παλάτι καταγράφουν την μεγάλη ποικιλία σχημάτων και συγκεκριμένων μεγεθών των κεραμικών που παράγονταν αυτή την περίοδο. Υπάρχουν και κάποια παραδείγματα από ασυνήθιστα σχήματα που παράγονταν σε μικρές ποσότητες όπως ο προσκυνητής φλασκί. Κάποια άλλα σχήματα όπως λάμπες, κρεμαστά στολίδια και υψίποδες κούπες κατασκευάστηκαν μετά από παραγγελία ιδιωτών. Αξιοσημείωτες είναι οι λάμπες οι οποίες κατασκευάστηκαν ειδικά για λατρευτικούς και αναθηματικούς λόγους όπως για τζαμιά και τάφους. Τα υψίποδα δοχεία ή οι βαθιές υψίποδες κούπες αποτελούν μοναδικά Οθωμανικά σχήματα. Τα παραδείγματα που σώζονται είναι ελάχιστα και ανήκουν στον 16^ο και τον 17^ο αι. (Lane, 1957).

Αν και είχε αρχικά εκτιμηθεί ότι τα κεραμικά ψήνονταν σε θερμοκρασία περίπου 900 °C, λεπτομερέστερες αναλύσεις έδειξαν ότι η θερμοκρασία όπτησης ήταν 1260 °C, θερμοκρασία που είναι κοντά στην θερμοκρασία όπτησης των πορσελάνων και

αρκετά δύσκολο να επιτευχθεί. Οι ανασκαφές έδειξαν την χρήση δύο ειδών κλιβάνων, ορθογώνιων και κυκλικών. Και στις δύο περιπτώσεις η φλογοθάλαμος τοποθετείται σε ένα βαθύ κοίλωμα.

Οι τεχνίτες της Νίκαιας εισήγαγαν καινοτομίες στην διακόσμηση, όπως προηγουμένως και στην κοινή, ερυθρού σώματος, κεραμική. Αυτή την περίοδο τα Οθωμανικά παλάτια έδειχναν ιδιαίτερη προτίμηση για τις κυανές και λευκές Κινεζικές πορσελάνες Yuan και Ming, οι οποίες αποθηκεύονταν στο θησαυροφυλάκιο και προοριζόνταν για χρήση σε διάφορα μέρη του παλατιού. Αν και ο θαυμασμός του παλατιού για τις Κινεζικές πορσελάνες φαίνεται να απετέλεσε το έναυσμα για την ανάπτυξη των κυανών και λευκών κεραμικών στην Νίκαια και, επιπλέον, παρατηρούνται διαχρονικώς σχετικά δάνεια διακοσμητικών μοτίβων, τα κεραμικά του Iznik δεν συνιστούν συστηματικώς [οπτικές] προσεγγίσεις / απομιμήσεις των κινεζικών πορσελάνων αλλά διατηρούν αρκετά στοιχεία 'προσωπικότητας' (Lane, 1957).

Μια πυρκαγιά που προκλήθηκε στην Κωνσταντινούπολη κατέστρεψε τα περισσότερα κτίσματα και αυτή ήταν η βασική αιτία, εκτός από την ευθραυστότητα, που επιβίωσε μόνον μικρός αριθμός κεραμικών αντικειμένων καθημερινής χρήσης. Από την άλλη μεριά οι κεραμικές λάμπες τις οποίες κρεμούσαν στα πέτρινα κτήρια όπως τζαμιά και τάφους διασώθηκαν σε μεγάλες ποσότητες. Οι κινεζικές πορσελάνες οι οποίες χρησιμοποιούνταν στα παλάτια θεωρούνταν πλέον σημαντικές από τα κεραμικά της Νίκαιας, φυλάσσονταν προσεκτικά σε ειδικά σημεία όπου δεν κινδύνευαν από τις φωτιές και επεβίωσαν έως σήμερα σε υψηλότερο βαθμό (Bilgi, 2009).

1.1 ΧΡΟΝΟΛΟΓΙΚΗ ΕΞΕΛΙΞΗ ΤΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΤΗΣ ΝΙΚΑΙΑΣ

Η εξέλιξη των κεραμικών με λευκό πηλό από την Νίκαια μπορεί να εξεταστεί σε πέντε φάσεις:

Πρώτη Φάση (1480-1520) μ.Χ.:

Αυτή η περίοδος καλύπτει την τελευταία φάση της βασιλείας του Fatih Sultan Mehmed (1451-81), του Bayezid II (1481-1512) και του Selim I (1512-20) μέχρι την αρχή της βασιλείας του Sultan Süleyman του Μεγαλοπρεπούς (1520-1566), εποχή κατά την οποία το παλάτι στηρίζει την καινοτομία στην τέχνη και την αρχιτεκτονική. Η μεγάλη αλλαγή στην τέχνη ήρθε με τον Sultan Mehmed II, οπότε η Οθωμανική τέχνη κατέκτησε ένα νέο επίπεδο καινοτομίας και σημαντικές αλλαγές επήλθαν στην διακόσμηση βιβλίων, υφασμάτων και κεραμικών. Προς το τέλος της βασιλείας του Sultan Mehmed II αναδύθηκε η αναγκαιότητα της αναζήτησης πολυτελών αντικειμένων τα οποία διακοσμούνταν με ύψιστη δεξιοτεχνία. Η πρώτη ύλη των κεραμικών αυτής της περιόδου ήταν υψηλής ποιότητας και, κατά κάποιους μελετητές, προσέγγισε αυτές των κινεζικών πορσελάνων του 14^{ου} και του 15^{ου} αι. (Carswell, 1985).

Τα διακοσμητικά σχέδια αναπτύχθηκαν στα εργαστήρια του παλατιού Τοπ Καπί και τα πρωτότυπα στάλθηκαν στα εργαστήρια κεραμικής στην Νίκαια. Τα πινάκια και οι λάμπες είναι τα πρώτα αντικείμενα στα οποία εφαρμόστηκε αυτή η διακόσμηση. Στην αρχή αυτής της περιόδου αυτά τα κεραμικά διακοσμούνταν με επαναλήψιμα αραβουργήματα σε κυανό και λευκό, με στοιχεία ρούμι και ανθέμια. Αυτή η διακόσμηση αποδόθηκε με ένα λαμπερό τόνο κοβαλιούχου κυανού και με λεπτομερή διακοσμητική απόδοση. Κάποιες φορές η διακόσμηση αποτελείται από άνθη λωτού και παιωνίες σε ελικοειδή κλαδιά τοποθετημένα πάνω σε κοβαλιούχο κυανό υπόστρωμα. Αυτό το είδος διακόσμησης είναι γνωστό ως rumi-hatayî (ισλαμικής- κινεζικής έμνευσης) και δημιουργήθηκε ταυτόχρονα με ένα νέο είδος διακόσμησης των βιβλίων που αναπτύχθηκε από έναν καλλιτέχνη του παλατιού γνωστό με το όνομα Baba Nakkaş. Η διακόσμηση με αυτό το στυλ χαρακτηρίζεται ως μία μοναδική διακοσμητική απόδοση και ένα υψηλό επίπεδο δεξιοτεχνίας. Σχέδια όπως καμπυλωτά φύλλα, άνθη hatayî (άνθη κινεζικής προελεύσεως) και στοιχεία ρούμι, τα οποία συνδυάζονται με σχηματοποιημένα κινεζικά νέφη και κινεζική διακόσμηση ανθέων προκειμένου να δημιουργηθεί το ύφος Baba Nakkaş, το οποίο υπερίσχυσε μέχρι το 1520 μ.Χ. Σε αυτά τα διακοσμητικά μπορούν να παρατηρηθούν ίχνη από την τέχνη των Timurid του 15^{ου} αι. (Carswell, 1998).

Αναφορικά με τα σχήματα, αν και κάποια από αυτά επηρεάστηκαν από τις Κινεζικές πορσελάνες, περισσότερο επηρέασαν τα σχήματα των Οθωμανικών μεταλλικών αντικειμένων, τα οποία είχαν ύψιστη αξία στο παλάτι. Αυτή η επιρροή δεν

περιορίστηκε μόνο στα σχήματα αλλά επεκτάθηκε και στην διακόσμηση. Τα πλακίδια στον τάφο του Şehzade Mahmud που κατασκευάστηκε στην Προύσα (Μπούρσα) το 1506/7μ.Χ. μας παρέχουν έναν βασικό οδηγό για την χρονολόγηση του στυλ Baba Nakkaş. Το κυανό σε αυτά τα πλακίδια είναι ανοικτότερο στον τόνο συγκριτικά με το κυανό που χρησιμοποιούνταν κατά την βασιλεία του Mehmed II και η διακόσμηση ήταν λευκή σε κυανό υπόστρωμα. Από την άλλη μεριά τα κεραμικά αγγεία με στυλ Baba Nakkaş η χαρακτηριστική πυκνή διακόσμηση με άνθη hatayi και μοτίβα ρούμι ζωγραφίζονταν με κοβαλιούχο βαθύ κυανό, καλύπτοντας σχεδόν ολοκληρωτικά το λευκό υπόστρωμα. Την στιγμή αυτή το βαθύ κοβαλιούχο κυανό εμφανίζεται ως μια απαλή κυανή σκιά όπου κόμβοι και λωρίδες από νέφη εμφανίζονταν ανάμεσα από αυτά τα σχέδια. (Pope, 1972).

Προς το 1510 μ.Χ. τα σχέδια έγιναν πιο απλά και μεγαλύτερα. Ο Julian Raby, 1989, χρησιμοποίησε τον όρο “Master of the Knots” (Αρχων/Κύριος των Κόμβων) για το στυλ που χαρακτηρίζει αυτά τα κεραμικά. Καμπυλωτές λωρίδες από νέφη, μια ποικιλία από συμπλέγματα σχεδίων και κόμβων είναι τα πιο αξιοσημείωτα χαρακτηριστικά αυτού του στυλ, και χρησιμοποιούνταν με πολλούς τρόπους για να δημιουργήσουν μια μεγάλη ποικιλία στις συνθέσεις. (Εικόνα 1)



Εικόνα 1: Πιάτο με διακοσμητικό στυλ ‘tugrakes spiral style’, πρώτο μισό του 16^{ου} αι.. μΧ. Μουσείο Sadberk Hanım.

Δεύτερη Φάση (1520-1540) μ.Χ.:

Οι καινοτομίες αυτής της περιόδου δεν περιορίστηκαν μόνο στην επιρροή των κινεζικών πορσελάνων και των πειραματισμών του παλατιού. Οι κεραμουργοί

απομακρύνθηκαν από το στυλ του Baba Nakkas rumi-hatayi διαφυλάσσοντας την λευκή διακόσμηση σε κοβαλιούχο κυανό υπόβαθρο σε ένα περισσότερο και άνετο στυλ διακόσμησης, το οποίο αποδίδεται σε κυανό και σε ένα νέο χρώμα το τρκουάζ σε λευκό υπόβαθρο.

Ο 16^{ος} αι. μ.Χ. ήταν μια περίοδος όπου η Οθωμανική αυτοκρατορία έφθασε στο απόγειο της δύναμής της, οπότε παραδοσιακά καλλιτεχνικά κέντρα όπως το Κάιρο και το Ταμπρίζ έγιναν μέρος της αυτοκρατορίας. Το κλασικό Οθωμανικό στυλ άρχισε να αναπτύσσεται στο πρώτο μισό του 16^{ου} αι. όταν ο Şah Kulu έγινε αρχηγός των καλλιτεχνών του παλατιού. Δημιουργήθηκε το στυλ 'saz' (εμπνευσμένο από το φανταστικό θυσανωτό φύλλο) το οποίο αυτή την περίοδο εμπειρείχε άνθη hatayi, παιώνιες, άνθη λωτών και μεγάλα οδοντωτά λογχοειδή φύλλα, μαζί με πουλιά και μυθικές φιγούρες διασκορπισμένα ανάμεσα σε αυτά τα σχέδια. (Wenzel, 1989).

Οι καλλιτέχνες άρχισαν να απομακρύνονται από τα συνηθισμένα διακοσμητικά σχέδια, αναπτύσσοντας ένα νέο στυλ στην αναζήτησή τους για πιο απλά σχέδια. Εν τω μεταξύ, μία άλλη ομάδα κεραμικών δημιουργούσε ταυτόχρονα σχηματικά μοτίβα όπως τσαμπιά από σταφύλια και σπείρες από παιώνιες, τα οποία συνιστούν διακοσμητικές επιρροές από τις Κινεζικές πορσελάνες. (Carswell, 1998).

Προς το τέλος της δεκαετίας του 1520 μ.Χ. δημιουργήθηκαν κομψά εκλεπτυσμένα ελικοειδή διακοσμητικά σχέδια με μικροσκοπικά φύλλα και άνθη σε κυανές και άσπρες αποτυπώσεις. Επειδή τα όστρακα των κεραμικών που διακοσμήθηκαν με αυτό το στυλ ανακαλύφθηκαν σε ανασκαφές στο Sirkeci και στο Aksaray στις αρχές του 20^{ου} αι., η ομάδα αυτή λανθασμένα ονομάστηκε 'Golden Horn Ware' ('τύπος Κεράτιου κόλπου') βάσει της εσφαλμένης εντύπωσης ότι είχαν παραχθεί σε αυτό το μέρος της Κωνσταντινούπολης. Στην πραγματικότητα όμως δεν είχαν καμία σύνδεση με την συλλογή αυτή. Ο Raby, 1989, έχει επανονομάσει αυτό το στυλ 'tuğrakes spiral', αναφέρεται το διακοσμητικό στοιχείο που εμπνέεται από την διακόσμηση των τουράδων του σουλτάνου, καθώς μεγάλες ποσότητες οστράκων αποκαλύφθηκαν κατά την διάρκεια ανασκαφών στην Νίκαια, αποδεικνύοντας χωρίς αμφιβολία πως αυτή η συλλογή κεραμικών που χρονολογείται στο πρώτο μισό του 16^{ου} αι. μ.Χ. δεν παράχθηκε στην Κωνσταντινούπολη αλλά στην Νίκαια. Ο Julian Raby, 1989, βασίζεται στο γεγονός ότι παρόμοια διακόσμηση χρησιμοποιούνταν για να διακοσμήσει το φόντο του Sultan Süleyman's tuğra (αυτοκρατορικό μονόγραμμα), και δίνοντας έμφαση στην σημασία που είχε αυτό για το παλάτι που αναφέρεται ως 'tuğrakes', ο καλλιτέχνης ειδικευόταν στον σχεδιασμό αυτών των μονογράμμων. Η διακόσμηση αυτή αποτελείται από ελικοειδείς βλαστούς σε ομόκεντρους κύκλους, με μικροσκοπικά άνθη και φύλλα σε συμμετρικά μεσοδιαστήματα, τα οποία ζωγραφίζονται σε λευκό φόντο. Αυτοί οι ελικοειδείς κύκλοι συνωστίζονται μαζί για να καλύψουν ολόκληρη την επιφάνεια. Παρατηρούνται μετάλλια, πλούσια διακόσμηση με διάχωρα και ανθέμια γεμίζοντας με μοτίβα ρούμι, χωρίς να υπερθέτουν τα διακοσμητικά αυτά πάνω από τους ελικοειδείς βλαστούς. (Εικόνα 2). Αν και αυτό το στυλ ήταν πολύ διαφορετικό από το Baba Nakkas στυλ, και τα δύο μοιράζονταν την έμφαση στους ελικοειδείς βλαστούς στην δομή της σύνθεσής τους,

αποδεικνύοντας πόσο δύσκολο είναι να ξεφύγεις από την παράδοση. Μολονότι τα ανασκαφικά ευρήματα αποκαλύπτουν ότι η Νίκαια ήταν το μέρος όπου κατασκευάζονταν κατ' εξοχήν τα κεραμικά με αυτό το στυλ, η ύπαρξη μιας κανάτας με ίδιο στυλ διακόσμησης η οποία κατασκευάστηκε στην Κιουτάχεια και δωρίστηκε σε ένα μοναστήρι, αποδεικνύει ότι τα κεραμικά με 'tuğrakes spiral' στυλ δεν παράγονταν αποκλειστικά στην Νίκαια. (Bilgi, 2009).



Εικόνα 2: Πιάτο με διακοσμητικό στυλ 'potters' style', πρώτο μισό του 16^{ου} αι. μ.Χ. Μουσείο Sadberk Hanim.

Το 'tuğrakes spiral' στυλ έφθασε στο αποκορύφωμά του από το 1520 μέχρι το 1550 μ.Χ. διακοσμώντας πιατέλες, πιάτο με μεγάλο χείλος, δοχεία με υψίποδο, μπουκάλια, κανάτες και κυλινδρικές κούπες. Η επιρροή από τα μεταλλικά αντικείμενα στα κεραμικά σχήματα είναι αναμφισβήτητη.

Οι κεραμουργοί αυτής της περιόδου υποχωρούν στην πίεση που τους επιβάλλει το παλάτι διερευνώντας νέες καινοτομίες προκειμένου να δημιουργήσουν ένα δικό τους νέο πρωτότυπο στυλ. Οι πολύπλοκες συνθέσεις απαιτούν μια επιμελή εκτέλεση οδηγώντας στην αναζήτηση πιο απλών σχεδίων που αποτελούνται από ένα χρωματιστό σχέδιο που εμπεριέχει κυανό και τirkουάζ και πιο νατουραλιστικά άνθη που βαθμιαία αναπτύσσονται. Αυτά τα σχέδια άρχισαν να αναπτύσσονται γρήγορα με στόχο ο νατουραλιστικός φυτικός διάκοσμος να συνιστά 'υπογραφή του 2^{ου} μισού του 16^{ου} αι. μ.Χ. Ο Julian Raby, 1989, είχε χαρακτηρίσει αυτό το στυλ ύφος των κεραμουργών' ('potter's style') δίδοντας έμφαση στο ανεξάρτητο πνεύμα που χαρακτηρίζει αυτό το είδος διακόσμησης. Καθώς αυξάνονται τα χαρακτηριστικά στο κέντρο των πιάτων, περιμετρικά φτιάχνεται ένας κατακόρυφος άξονας, που συχνά αποτελείται από μια ρεαλιστική απεικόνιση ανθέων όπως μικρές τουλίπες,

γαρύφαλλα και υάκινθοι. Επίσης αυτά παρατάσσονται σε συμμετρικές συνθέσεις σε βάζα & κανάτες που τοποθετούνται σε μικρά τραπέζια. Γύρω από τα χείλος των πιάτων δημιουργείται μια ζώνη ανθέων και διακοσμητικών πλαισίων όπου αναπτύσσεται ακτινικά και αποτελεί ένα διαδεδομένο χαρακτηριστικό των κεραμικών της Νίκαιας. (Bilgi, 2009).

Τα διακοσμημένα στο 'ύφος των κεραμουργών' ('potter's style') πινάκια είναι μικρότερα σε μέγεθος και απαιτούν μικρότερη επιδεξιότητα και λιγότερο χρόνο από ότι τα εντυπωσιακά πινάκια που κατασκευάζονταν στο στυλ Baba Nakkas. Το αποτέλεσμα ήταν το κόστος παραγωγής να μειωθεί, δίνοντας την δυνατότητα στους κεραμουργούς να πωλούν τα κεραμικά σε χαμηλότερες τιμές. Σήμερα πληθώρα τέτοιων αντικειμένων εντοπίζεται σε πολλά μουσεία και συλλογές ως αποτέλεσμα της ευρείας εμπορικής διαδόσεώς τους. Αυτό προέκυψε από την προτίμηση των παλατιών για κινεζικές πορσελάνες και ώθησε τους κεραμουργούς να αναζητήσουν εναλλακτικό πελατολόγιο. Αυτό το στυλ δεν εφαρμοζόταν μόνο στα πινάκια αλλά και στα λαγήνια, τις κανάτες και τις κούπες. Αν και αυτό το στυλ διήρκησε μια μικρή χρονική περίοδο, είναι αξιοσημείωτο καθώς σηματοδοτεί μία νέα αρχή, λόγω ανεξαρτήσεως από τις καλλιτεχνικές προτιμήσεις του παλατιού.

Καθώς τα κεραμικά διακοσμούσαν με διάφορα στυλ όπου αναπτύσσονταν από τους καλλιτέχνες του παλατιού και από τους κεραμουργούς των Ιζνίκ, υπήρχε και μια ομάδα κεραμουργών οι οποίοι μιμούσαν την διακόσμηση των Κινεζικών πορσελάνων προκειμένου να ικανοποιήσουν την προτίμηση του παλατιού για Κινεζικές πορσελάνες. Πρώτη θέση σε αυτά τα κεραμικά έχουν τα πινάκια που διακοσμούσαν με τσαμπιά σταφυλιών με το αποτέλεσμα να συνιστά σχεδόν ακριβή αντιγραφή αντιστοιχών Κινεζικών κεραμικών Μινγκ. Αυτά τα πινάκια έχουν φυλλοειδές χείλος ή και κάποιες φορές επίπεδο χείλος έχοντας και εκτιμώνται ιδιαίτερος καθόλη την διάρκεια του 16^{ου} αι. Στην Νίκαια εντοπίζονται δύο ακόμη ομάδες πινάκων που εμπνέονται από Κινεζικά διακοσμητικά σχέδια. Η μια ομάδα είχε ως χαρακτηριστικά μπουκέτα που αποτελούνταν από ένα μεγάλο σχηματοποιημένο άνθος και μπουμπούκια γεμίζοντας τα κέντρο του πινακίου και τα χαρακτηριστικά της άλλης ομάδας ήταν φυτικά ελικοειδή διακοσμητικά σχήματα. (Bilgi, 2009).

Τρίτη Φάση (1540-1560) μ.Χ.

Κατά το τέλος του 1530 μ.Χ. το πορφυρό και το ελαιώδες πράσινο προστέθηκαν στην παλέτα του κυανού και του τρκουάζ και χρησιμοποιήθηκαν να διακοσμήσουν την ομάδα των κεραμικών που λανθασμένα ονομάστηκε 'Damascus ware' (τύπος Δαμασκού). (Εικόνα 3). Ο λόγος για αυτή την εσφαλμένη ονομασία ήταν η ομοιότητα των χρωμάτων και του στυλ ανάμεσα στα πλακίδια της Νίκαιας και στα πλακίδια που χρησιμοποιούνταν για να διακοσμήσουν κάποια κτήρια στην Δαμασκό. Κατά την διάρκεια της κατάκτησης της Συρίας το 1516 μ.Χ. η Οθωμανική τέχνη των πλακιδίων ήταν στο ύψιστο σημείο και αυτό πιθανών οφείλεται στην ομοιότητα που προέρχεται από την επιρροή των πλακιδίων και των κεραμικών της Νίκαιας στους

Σύριους κεραμοουργούς. Αυτό είναι ένα σπουδαίο παράδειγμα του τρόπου με τον οποίο το Οθωμανικό στυλ επεκτάθηκε σε όλες τις περιοχές που βρίσκονταν κάτω από την Οθωμανική κυριαρχία από τα Βαλκάνια μέχρι την Νότια Αφρική και την Μέση Ανατολή. Τοπικές παραγωγές πλακιδίων όπου βρέθηκαν σε κτήρια στην Δαμασκό είναι τεχνολογικά υποδεέστερες από τα πλακίδια της Νίκαιας και η διακόσμησή τους είναι μιμητική. Όστρακα που προέρχονται από κλιβάνους σε ανασκαφές στην Νίκαια αποδεικνύουν ότι τα κεραμικά που διακοσμήθηκαν με αυτό το στυλ παράχθηκαν εκεί. Με τον άψογο λευκό πηλό, το θαυμάσιο διαυγές υάλωμα, με τα απαλά αλλά επιδέξια εφαρμοσμένα νέα χρώματα, τα σχέδια και οι συνθέσεις αυτών, αυτά τα χαρακτηριστικά κεραμικά που παράγονταν πάνω από μια σύντομη περίοδο είναι αξιοσημείωτα παραδείγματα των τεχνολογικών επιτευγμάτων του 16^{ου} αι. μ.Χ. (Lane, 1957).



Εικόνα 3: Μπουκάλι, μέσα 16^{ου} αι. μ.Χ. Μουσείο Sadberk Hanim.

Ένα από τα καλύτερα παραδείγματα αυτής της ομάδας είναι μια λάμπα που χρονολογείται το 1549 μ.Χ., την οποία ο Σουλτάνος Süleyman ο Μεγαλοπρεπής αφιέρωσε στον Τρούλο του Βράχου στην Ιερουσαλήμ και σήμερα βρίσκεται στο Βρετανικό Μουσείο στο Λονδίνο. Είναι διακοσμημένη με μοτίβα ρούμι, λωρίδες νεφών και ανθέων και αφιερώθηκε με το όνομα του καλλιτέχνη, Muslí, ο οποίος ήταν ένας από τους πιο γνωστούς καλλιτέχνες της εποχής του, ενώ σημειώνεται και η ημερομηνία και ο τόπος κατασκευής.

Πινάκια, μεγάλα δοχεία βασισμένα σε υψίποδο πόδι, κρεμαστά διακοσμητικά, βάζα, μπουκάλια, κανάτια και άλλα σχήματα παρήχθησαν αυτή την περίοδο. Μεγάλα περιμετρικά μοτίβα, που κάποιες φορές μοιάζουν με ροδιές και κάποιες με αγκινάρες,

είναι ανάμεσα στα χαρακτηριστικά μοτίβα, τα οποία περιλαμβάνουν ρόδα, υάκινθους, τουλίπες, γαρύφαλλα, κλάδους με άνθη προυνού, σε διακοσμητικό ύφος 'saz' που επεκτείνεται σε ολόκληρη την επιφάνεια. Συχνά κανάτια, βάζα και παρόμοια σχέδια χαρακτηρίζονται από συνθέσεις ανθέων και σε κάποιες περιπτώσεις επιγραφές στο κύριο στοιχείο της διακόσμησης. Επιπλέον, τα μοτίβα ρούμι και τα άνθη hatayî τα οποία είχαν αρχίσει να χρησιμοποιούνται από την αρχή του αιώνα συνεχίζουν να αξιοποιούνται. Ταυτόχρονα οι συμμετρικές και ασύμμετρες διακοσμήσεις απλώνονται σε ολόκληρη την επιφάνεια των πινακίων, συμπεριλαμβάνοντας και τα χείλη, δημιουργώντας ελεύθερες συνθέσεις. Στην κάτω πλευρά εμφανίζεται πυκνή φυτική διακόσμηση με εναλλακτικά απλούστερα απλούστερα μοτίβα. Αν και το τρκουάζ, το ελαιώδες πράσινο, το πορφυρό και άλλα επιπρόσθετα χρώματα τα οποία εμπλουτίζουν το πρωτότυπο κυανό και λευκό είναι θαμπά και απαλά, παρ' όλα αυτά τα προϊόντα είναι συνολικώς αρκετά υψηλής ποιότητας (Εικόνα 4). Αυτή η σχετικά σύντομη περίοδος αντικαταστάθηκε από μια νέα καινοτομία στα κεραμικά και στα πλακίδια τα οποία διακοσμούνται με ζωνρά, στιλπνά χρώματα. (Bilgi, 2009).



Εικόνα 4: Πιάτο με κύριο διακοσμητικό σχέδιο τα γαρύφαλλα, δεύτερο μισό του 16^{ου} αι. μΧ. Μουσείο Sadberk Hanim.

Τέταρτη Φάση (1560-1600) μ.Χ.

Αυτή η περίοδος κεραμικής παραγωγής από την Νίκαια καλύπτει το μεγαλύτερο μέρος του δεύτερου μισού του 16^{ου} αι. μ.Χ. και είναι η πιο σημαντική και μακράς διάρκειας περίοδος από όλες. Είναι η χρονική στιγμή που η Οθωμανική αυτοκρατορία έφθασε στο ύψιστο πολιτικό, οικονομικό και πολιτιστικό σημείο και κατασκευάστηκαν σε μεγάλο εύρος μνημειώδη δημόσια κτήρια. Μία λεπτομερής περιγραφή για την κατασκευή μιας τεράστιας ποσότητας πλακιδίων Ιζνίκ που δόθηκε

ενταλμένα στον αρχηγό των αρχιτεκτόνων Siman από το παλάτι είχε σαν αποτέλεσμα της δημιουργίας μόδας για αυτά τα πλακίδια. Η τεχνολογική λεπτομερής εξειδίκευση και η υψηλή ποιότητα χαρακτηρίζει τα πλακίδια αυτής της περιόδου. Τυρκουάζ, σμαραγδί πράσινο, μαύρο και κοραλλί ερυθρό προστέθηκαν στα πρωτότυπα κυανά και άσπρα με μαύρα ζωγραφιστά περιγράμματα. Η αυξημένη χρήση του κοραλλί ερυθρού και τα στιλπνό διαυγές υάλωμα είναι κάποια άλλα χαρακτηριστικά αυτής της περιόδου.

Μία ομάδα αυτών των κεραμικών αγοράστηκαν ανάμεσα στο 1865-1878 μ.Χ. από τα νησί της Ρόδου για το μουσείο Cluny στο Παρίσι επιτρέποντας στα κεραμικά της Νίκαιας αυτής της περιόδου να ονομαστούν εσφαλμένα 'Rhodes Wares' (Ροδιακά κεραμικά) και ισχυρίστηκαν ότι ήταν έργα Ιρανών κεραμουργών οι οποίοι ήταν αιχμάλωτοι πολέμου στο νησί κατά τον 14^ο αι. Πάλι οι ανασκαφές κλιβάνων στην Νίκαια έφεραν στο φως ευρήματα που αποδεικνύουν ότι η κατασκευή τους δεν έγινε στην Ρόδο αλλά στην Νίκαια της Μ. Ασίας. (Bilgi, 2009).

Από τα 2^ο μισό του 16^{ου} αι. μ.Χ. τα κεραμικά σχήματα μειώθηκαν σε μέγεθος αλλά αυξήθηκαν σε ποικιλία. Τα σχήματα αυτής της περιόδου συμπεριλαμβάνουν πιάτα, υψίποδες κούπες, κούπες με κάλυμμα, ραντιστήρια, μπουκάλια, κύπελλα, κανάτες, θήκες για πένες μαζί με το δοχείο μελανιού, κρεμαστά στολίδια και λάμπες. Αυτή την περίοδο η κεραμική της Νίκαιας έφθασε στο ύψιστο σημείο καινοτομίας με ένα πλούσιο σε ποικιλία ρεπερτόριο διακοσμητικών σχεδίων, με εύθρυπτο λευκό φόντο, με ένα καθαρό διαυγές υάλωμα και ζωηρά χρώματα να συνδυάζονται σε αρμονικές χρωματικές συνθέσεις. Η επιρροή της καλλιτεχνικής διακόσμησης του παλατιού είναι έντονα παρατηρήσιμη στην διακόσμηση, η οποία κυριαρχείται από ένα νατουραλιστικό ύφος. Προς τα μέσα του 16^{ου} αι. μ.Χ. ο διακοσμητής χειρογράφων Kara Memi επελέγη για την θέση του επικεφαλής του καλλιτεχνικού εργαστηρίου του παλατιού. Οι τουλίπες, τα ρόδα, οι υάκινθοι, οι νάρκισσοι και άλλα άνθη, το κυπαρίσσι και οι ροδιές, και κλάδοι με άνθη προυνού χαρακτηρίζαν τα έργα του Kara Memi και εξελίχθησαν σε βασικά μοτίβα της Οθωμανικής τέχνης. Η αγάπη για την φύση και τα ανεπτυγμένο ενδιαφέρον για την φυτοκομία στο Οθωμανικό παλάτι αλλά και στην Οθωμανική κοινωνία άφησε πίσω αυτό το φαινόμενο. Τα άνθη ήρθαν για να εκπροσωπήσουν την φυσική ομορφιά και απεικονίζονταν με μια βαθμίδα κομψότητας που ήταν επαρκής προκειμένου να διευκολυνθεί η αναγνώρισή τους. Λεπτομέρειες όπως ο αριθμός των πετάλων και η θέση του λουλουδιού πάνω στον βλαστό απεικονίζονταν με ακρίβεια, αποκαλύπτοντας ότι οι καλλιτέχνες βάσιζαν τα σχέδια τους στην παρατήρηση της πραγματικής ζωής. (Bilgi, 2009).

Ρόδα, τουλίπες, γαρύφαλλα και υάκινθοι- τα πιο αγαπητά άνθη κήπου μέχρι αυτή την στιγμή- οδοντωτά λογχοειδή φύλλα, άνθη προυνού, περίτεχνα σύνθετα άνθη hatayı και ροζέτες είναι τα κυριότερα μοτίβα που κάποιες φορές συνδυάζονται με εγχαράξεις. Αυτά τα μοτίβα χρησιμοποιήθηκαν για να σχηματίσουν μια απέραντη ποικιλία συνθέσεων ακτινικά γύρω από ένα κεντρικό θέμα, συμμετρικές και αυθόρμητες συνθέσεις, στις οποίες η αρμονία ανάμεσα στα σχέδια και στα χρώματα ήταν ένας από τους βασικούς κανόνες στους οποίους οι διακοσμητές επέμεναν.

Κάποιες φορές παρατηρούνται ποικιλία σε ένα θέμα, με συγκεκριμένα σχέδια που επανεμφανίζονται με μικρές διαφοροποιήσεις σε διαφορετικές συνθέσεις, ή διαφορετικά σχέδια σε παρόμοιες συνθέσεις. (Εικόνα 5) (Porter, 1995).



Εικόνα 5: Κούπα, δεύτερο μισό του 17^{ου} αι. μ.Χ. Συλλογή του κ. Ömer M. Κοç.

Πέμπτη Φάση (1600-1718)μ.Χ.

Στα πρώτα χρόνια του 17^{ου} αι. μ.Χ. οικονομικές δυσκολίες, μεγάλα χρονικά κενά παραγγελιών πλακιδίων από το παλάτι και η αύξηση εισαγωγών Κινεζικών πορσελάνων οδήγησε στην μείωση της ζήτησης πλακιδίων και κεραμικών αντικειμένων Ιζνίκ, με αποτέλεσμα να υπάρξει μεγάλη μείωση στην ποιότητα των κεραμικών αυτών. Όταν οι κεραμοουργοί δέχονταν παραγγελίες για μεγάλες ποσότητες πλακιδίων ήταν αδύνατο για αυτούς να διατηρήσουν το χρονικό περιθώριο παράδοσης της παραγγελίας. Αυτό οδήγησε σε ένταση τις σχέσεις τους με το παλάτι και έτσι εκδόθηκε διάταγμα που ανέφερε ότι πρώτα θα δίνεται προτεραιότητα στις κρατικές εντολές. Το πιο αξιοσημείωτο διάταγμα είναι αυτό που εκδόθηκε το 1613 μ.Χ. που απαγορεύει στους κεραμοουργούς να δέχονται μη κρατικές παραγγελίες για κεραμικά και προειδοποιεί ότι όποιος αντιτεθεί στο διάταγμα θα του προσαχθούν κυρώσεις. Οι ελεγχόμενες τιμές από την αυλή των πρώτων υλών και των τελικών προϊόντων ήταν ένας άλλος ανασταλτικός παράγοντας αδυνατίζοντας την οικονομική βιωσιμότητα των κεραμοουργών με αποτέλεσμα να στραφούν στην δημιουργία παραγωγής για την εμπορική αγορά. Έτσι τα κεραμικά Ιζνίκ άρχισαν να γίνονται ευρέως γνωστά και οι απαιτήσεις να αυξάνονται. Με αποτέλεσμα οι τιμές λιανικής αγοράς να υποχρεώσουν τους κεραμοουργούς να μειώσουν τα έξοδα παραγωγής με την τυποποίηση των προϊόντων τους και την μείωση της ποιότητάς τους. Έτσι η

χαμηλή ποιότητα των κεραμικών που παράγονται μετά το 1600 μ.Χ. αποδίδεται στην διάθεσή τους στην αγορά. Αν και η διακόσμηση δεν άλλαξε ιδιαίτερα στα σχέδια των συνθέσεων, υπήρξε μια οπισθοχώρηση στην τεχνική και τα χρώματα άρχισαν να χαλούν σε ποιότητα. Η διακόσμηση δεν ήταν τόσο λεπτομερής και γινόταν κυρίως με ελεύθερο χέρι. Η μείωση της ποιότητας φανερώνεται στην δομή, στο υάλωμα καθώς και στην ποιότητα των χρωμάτων. Τα διαυγές υάλωμα κάποιες φορές έπαιρνε ένα κυανό τόνο και εμφανίζει μικρορωγμές, ενώ τα κοραλλί ερυθρό κάτω από το υάλωμα συχνά αποδίδεται ως καφέ και τα χρώματα αρχίζουν σταδιακά να διαρρέουν στο υάλωμα. Προς το τέλος του 17^{ου} αι. μ.Χ. το πράσινο και το μαύρο άρχισαν να γίνονται τα κυρίαρχα χρώματα. (Bilgi, 2009).

Ένα άλλο χαρακτηριστικό στο τέλος της περιόδου των Ιζνίκ είναι ότι τα μοτίβο με βράχια και κύματα άρχισαν να ζωγραφίζονται με μαύρο. Τα πινάκια αυτής της περιόδου με κυματιστά χείλη που αποτελούσε ένα συνηθισμένο χαρακτηριστικό των πινάκων του 16^{ου} αι. μ.Χ. και αυτό ήταν μία αναμφισβήτητη επίπτωση της μείωσης των μέτρων παραγωγής. Τον 17^ο αι. μ.Χ. η μείωση των λειτουργικών εξόδων ήταν η πιο δραστική και βίαια επίπτωση στην ποιότητα των κεραμικών. (Lane, 1957).

Παρ' όλες αυτές τις αρνητικές επιπτώσεις υπήρξε ένα ευνοϊκό αποτέλεσμα που ενέπνεε σεβασμό στην διακόσμηση του 17^{ου} αι. μ.Χ. Καθώς οι παραγγελίες του παλατιού φθίνουν οι κεραμουργοί αρχίζουν να μην ακολουθούν τα καλλιτεχνικά πρότυπα διακόσμησης των καλλιτεχνών του παλατιού. Η απελευθέρωση από αυτήν την ανάγκη οδήγησε την δική τους φαντασία να παίζει τον πρώτο ρόλο και τα κεραμικά που προορίζονταν για το εμπορική αγορά χαρακτηρίζεται από μια νέα ποικιλία διακόσμησης. Οι πολύ πυκνές σχεδόν γεωμετρικές συνθέσεις του 16^{ου} αι. μ.Χ. πλέον είναι πιο απελευθερωμένες και τα μοτίβα ρούμι μετασχηματίστηκαν σε εναλλακτικά μικρά άνθη. Τον 17^ο αι. μ.Χ. η διακόσμηση των κεραμικών Ιζνίκ χαρακτηρίζεται από μεγαλύτερη πίστη στην φύση π.χ. τα γαρύφαλλα γίνονται πιο φουσκωτά, τα τσαμπιά από σταφύλια και τα φύλλα του αμπελιού ζωγραφίζονται πιο νατουραλιστικά και τα κυπαρίσσια απεικονίζονται μαζί με τα κουκουνάρια τους. Ακόμα πιο ρεαλιστικές απεικονίσεις των ανθέων παρατηρούνται στα πλακίδια αυτής της περιόδου. Τα εκλεπτυσμένα κλαδιά με άνθη προυνού, ένα κλασικό μοτίβο του 16^{ου} αι. μ.Χ., του οποίου η προέλευση είναι άγνωστη, ξαναχρησιμοποιείται τον 17^ο αι. μ.Χ. με πιο εύρωστα και νατουραλιστικά κλαδιά τα οποία εμφανίζονται πιο νατουραλιστικά με επικαλυπτόμενα πέταλα. Η ποικιλία των ειδών των ανθέων που απεικονίζονται συνεχώς αυξάνονται. (Bilgi, 2009).

Καθώς η διακόσμηση των πλακιδίων που απεικονίζεται στο Kaaba Mecca ήταν μια καινοτομία του 17^{ου} αι. μ.Χ. και τα κεραμικά αντικείμενα παίζουν έναν ιδιαίτερο ρόλο με την ποικιλία μοτίβων που εμφανίζουν. Απεικονίζονται ανθρώπινες και ζωικές φιγούρες εμφανίζονται μεταξύ των φυτικών διακοσμητικών, πλοία που πλέουν στην ανοιχτή θάλασσα και διάφορα αρχιτεκτονικά σχέδια.

Όταν τα τελευταία κεραμικά εργαστήρια έκλεισαν κατά το τέλος του 17^{ου} αι. μ.Χ., η Κιουτάχεια, η οποία αποτελούσε ήδη ένα κέντρο παραγωγής κεραμικών αντικειμένων

από τον 15^ο αι. μ.Χ., κάνει βήματα να αναπληρώσει το κενό και από τις αρχές του 18^{ου} αι. μ.Χ. απολαμβάνει την υπεροχή που ποτέ δεν ήταν πιθανόν να αποκτήσει κάτω από την σκιά της Νίκαιας. (Bilgi, 2009).

1.2 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΕΣ ΟΜΑΔΕΣ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΤΗΣ ΝΙΚΑΙΑΣ

Τα κεραμικά της Νίκαιας από την Οθωμανική Τουρκία διασώζονται σε μεγάλες ποσότητες και χαρακτηρίζονται από μεγάλη ποικιλία στις τεχνικές και στο είδος της διακόσμησης. Ο Lane διευκρινίζει και εδραιώνει τις βασικές ομάδες κεραμικών: Abraham of Kutahya (κυανό και λευκό), Golden Horn (σπείρες/σπιράλ), Damascus (πολύχρωμα με απαλά χρώματα, συμπεριλαμβάνοντας το σταχτοπράσινο και το πορφυρό) και τα Rhodian (με το λαμπερό πράσινο και το ανάγλυφο ερυθρό). Παρότι η ποσοτική κυριαρχία (ή έστω ο μείζων ρόλος) Νίκαιας στην αγορά προϊόντων υψηλής ποιότητας κατά την διάρκεια του 16^{ου} αι. μ.Χ. φαίνεται τεκμηριωμένη, η αποκλειστικότητα υψηλής ποιότητας κατά την ίδια περίοδο αμφισβητείται καθότι στην Κωνσταντινούπολη υπήρχε ένα μικρό αλλά υψηλής ποιότητας εργαστήριο στις αρχές του 16^{ου} αι. μ.Χ. (Necipoglu, 1990) ενώ ορισμένοι ερευνητές υποστηρίζουν ότι υπήρχε μια παράλληλη σπουδαία παραγωγική δραστηριότητα στην Κιουτάχεια την ίδια περίοδο (Carswell, 1998).

Τα λαμπερά χρώματα και τα διακοσμητικά σχέδια όλο ζωντάνια στην θεματολογία των κεραμικών που αναπτύχθηκαν συνιστούσαν μια εξαιρετική καινοτομία. Για να αξιολογηθούν πλήρως τα σχετικά η κεραμική τέχνη θα πρέπει να συνεξετασθεί με άλλα προϊόντα τέχνης & πολυτελείας της εποχής, ιδίως τα βελούδα, τα εργόχειρα, τα χαλιά, τα έργα βιβλιοδεσίας και τεχνουργήματα από ελεφαντόδοντο και δέρμα, όπως και κοσμήματα. Σε όλες τις προαναφερθείσες περιπτώσεις διακρίνουμε απότερα την ίδια βασική αισθητική, συγκεκριμένως πλούσια χρώματα, πυκνά και ζωντανά σχέδια και έντονες αντιθέσεις μεταξύ υφής, χροιάς και απόχρωσης, ενώ οι διαφορές αντανakλούν περισσότερο αυτές που έχουν σχέση με τις δυνατότητες/ιδιαιτερότητες εκάστου των υλικών και των χρήσεών τους.

Τα κεραμικά της Νίκαιας στάθηκαν αξιοσημείωτα και χαρακτηριστικά μίας περιόδου, αντιδιαστελλόμενα με τα βαθύχρωμα κεραμικά της Μιλήτου τα οποία προηγούνται και τα ευχάριστα αλλά μη περίτεχνα κεραμικά της Κιουτάχειας που ακολουθούν.

ΚΕΡΑΜΙΚΗ ΜΙΛΗΤΟΥ (MILETUS WARE)

Επισκιαζόμενα από τα πολύ δημοφιλή και εξεζητημένα κεραμικά Ιζνίκ, τα κεραμικά της Μιλήτου περιμένουν την λεπτομερή μελέτη που δικαιούνται. Χαλάσματα και ίχνη από τους κλίβανους αποδεικνύουν ότι τα κεραμικά αυτά φτιάχονταν στην Νίκαια, παρόλο που ήταν ευρέως καταμερισμένα και οι ενδείξεις δείχνουν ότι μπορεί να φτιάχονταν και κάπου αλλού.

Φτιάχονταν για μια μεγάλη χρονική περίοδο, πιθανόν από τον 14^ο αι. μ.Χ. μέχρι τις αρχές του 16^{ου} αι. μ.Χ. οπότε αυτά εκτοπίστηκαν από τα κεραμικά Ιζνίκ. Τα διακοσμητικά σχέδιά τους δείχνουν εν μέρει κάποια προσπάθεια πρωτοτυπίας αλλά κυριαρχούν οι επιδράσεις άλλων σχολών και το αποτέλεσμα είναι συχνά ένα μεικτό ύφος.

Τεχνικά είναι απλό, δομή πηλού, με ζωγραφική διακόσμηση πάνω σε μπαντανά το οποίο το έψηναν πριν την εφαρμογή του υαλώματος. Το απλό φαρδύ διακοσμητικό σχέδιο δείχνει μια απόσταση από τις Κινεζικές πορσελάνες οι οποίες ήταν η βασική πηγή έμπνευσης για κάποιους διακοσμητές. (Εικόνα 6) (Watson, 2006).



Εικόνα 6: Δοχείο, διακοσμητικού στυλ 'Miletus Ware' - διακόσμηση με κυανή χρωστική υπό το υάλωμα πάνω σε λευκό επίχρισμα, 15^{ος} αι. μΧ.

ΚΕΡΑΜΙΚΗ ΤΥΠΟΥ ΧΡΥΣΟΥ ΚΕΡΑΤΟΣ ('GOLDEN HORN' STYLE WARE)

Παλιά υπήρχε η εσφαλμένη αντίληψη ότι τα υπόψιν κεραμικά παρσκευάζοντο στο Χρυσό Κέρας στην Κωνσταντινούπολη. Το όνομα αναφέρεται σε μια ομάδα κεραμικών του πρώτου μισού του 16^{ου} αι. μ.Χ. τα οποία διακοσμούνται με χαρακτηριστικά πυκνά σπειροειδή διακοσμητικά σχέδια. Αυτά αντέγραφαν την διακόσμηση των τουράς (μια καλλιτεχνική κρατική τεχνοτροπία μέσω της οποίας αποτυπωνόταν καλλιγραφικώς το όνομα του Σουλτάνου) του Süleyman του Μεγαλοπρεπούς. Το πιο πρόσφατο προτεινόμενο όνομα 'tugrates' αναγνωρίζει την πιθανότητα τα σχέδια να ήσαν πρωτότυπα και προοριζόμενα για χρήση των κεραμοργών των βασιλικών εργαστηρίων της Κωνσταντινουπόλεως (Carswell, 1982), (Raby, 1995).

Τα διακοσμητικά σχέδια χρησιμοποιούνταν τμηματικά ποικίλλοντας σε ποιότητα για μια μεγάλη χρονική περίοδο. Το πιάτο της Εικόνας 7 συνιστά προϊόν 1^{ης} ποιότητας και εμφανίζει ένα πανέμορφο πλήρως ελεγχόμενο και όλο ζωντάνια διακοσμητικό σχέδιο με τα έντονα και καθαρά χρώματα. Το έργο αυτό αντιγράφει μεν Κινεζικές πορσελάνες ως προς το σχήμα και τα χρώματα, αλλά κανένα από τα διακοσμητικά μοτίβα των δύο όψεων δεν προέρχεται από την μακρινή Ανατολή (Watson, 2006).



Εικόνα 7: Πιάτο, διακοσμητικού στυλ 'Golden Horn'- διακόσμηση με κυανό και κατά τόπους τρκουάζ, υαλώδης δομή, 1525-35 μ.Χ.

‘POTTER’S’ STYLE WARE

Οι Kelekian αναφέρουν ότι αυτό το μπουκάλι βρέθηκε στην Προύσα (Μπούρσα). Ο πρωτότυπος ψηλός λαιμός με το ελαφρύ ανοικτό χείλος πιθανότατα έσπασε και χάθηκε. Πιθανώς είχε ξανακατασκευαστεί σε μέταλλο. Ο Raby, 1989, πρότεινε το όνομα ‘Potters’ style’ (‘ύφος κεραμουργών’) για να περιγράψει τα διακοσμητικά σχέδια όπως αυτό, τα οποία δεν έχουν στενή σχέση με το μητροπολιτικό στυλ των βασιλικών εργαστηρίων της Κωνσταντινούπολης. Είναι πιο απλά στην διακοσμητική σύνθεση τους και βασίζονται στην επανάληψη κλαδιών με άνθη σε έγχρωμο υπόβαθρο το οποίο προσθέτει ένα αίσθημα πλουσιότητας. (Εικόνα 8) (Atasoy, 1989).



Εικόνα 8: Μπουκάλι, διακοσμητικού στυλ ‘Damascus’- διακόσμηση με κυανό και τρκουάζ, υαλώδης δομή, 1530-40 μ.Χ.

‘DAMASCUS’ STYLE WARE

Οι Kelekian αναφέρουν ότι αυτό το μπουκάλι βρέθηκε στην Δαμασκό. Η ζωγραφική παλέτα συμπεριλαμβάνει τώρα το μαύρο χρώμα το οποίο βοηθάει στην σχηματοποίηση του σχεδίου. Το φολιδωτό σχέδιο, το οποίο θα γινόταν δημοφιλές αργότερα στον αιώνα, δρώντας σαν εντυπωσιακό υπόβαθρο με μεταβλητά διακοσμητικά διάχωρα τα οποία συμπεριλαμβάνουν μικρές τουλίπες και έντονες σταλαγματιές με φωτεινό πυκνό λευκό χρώμα. (Εικόνα 9,10)

Η μικρή κανάτα πρέπει να κατασκευάστηκε ως δοχείο σερβιρίσματος ή δοχείο πόσεως. Η απλή χρωματική διακόσμηση επεκτείνεται με την χρήση του αραιωμένου μαύρου χρώματος ώστε να δώσει ένα τεφροπράσινο για το φολιδωτό διακοσμητικό σχέδιο. Τα σφαιρικά γαλάζια διακοσμητικά στοιχεία είναι σχηματοποιημένα ρόδια ενώ στο εσωτερικό τους έχουν προστεθεί μικρά μαύρα άνθη και περιφέρειά τους (εξωτερικώς) λευκά φύλλα. (Watson, 2006).

Είναι γνωστό ότι η πηγή έμπνευσης για πολλά σχέδια Ιζνίκ είναι δοχεία που είναι κατασκευασμένα σε άλλα υλικά και η δερματοτεχνία είναι σαφώς μία πηγή έμπνευσεως. Πρωτότυπα έργα από δέρμα σπάνια σώζονται, αλλά αποτελούν μια πολύ συνηθισμένη καλλιτεχνική ενασχόληση τον 16^ο αι. μ.Χ. Εδώ θα πρέπει να επισημανθεί εδώ το μαύρο κόσμημα σχήματος V το οποίο βρίσκεται στην ένωση του λαιμού με το σώμα στο κάτω μέρος της λαβής.

Οι Kelekian αναφέρουν ότι τα πιάτα των Εικόνων 11 & 12 βρέθηκαν στην Δαμασκό. Είναι ξεκάθαρο ότι αυτό το στυλ της Δαμασκού φτιάχτηκε στην Νίκαια. Στο πιάτο της Εικόνας 11 η χρωματική απόδοση στο στυλ αυτό είναι η πιο περίπλοκη από όλα τα κεραμικά και σε συνδυασμό με τα κομψά νατουραλιστικά φυτικά μοτίβα, μας παρέχουν ένα τμήμα της Ισλαμικής τέχνης με ύψιστη καλλιτεχνική αξία. Αυτό το ελκυστικό διακοσμητικό σχέδιο παρουσιάζει μια δημοφιλή εκδοχή της τεχνοτροπίας 'saz leaf', τα οποία αναπαράγονται από τους Οθωμανούς σχεδιαστές του παλατιού και παρατηρείται σε μια μεγάλη ποικιλία διακοσμητικών τεχνών κατά την διάρκεια του 16^{ου} αι. μ.Χ. Στο πιάτο της Εικόνας 12 εντοπίζεται μια αρχική απόδοση των κεραμικών της Νίκαιας τα οποία διακρίνονται από το πλούσιο και μαλακό χρώμα. Το σχέδιο εδώ συνδυάζει νατουραλιστικές τουλίπες και άλλα άνθη. Η Κινεζική έμπνευση παρατηρείται μόνο στο σχήμα του αγγείου και το διακοσμητικό στοιχείο με βράχια και κύματα, εδώ απομονώνεται σε ένα τυπικό μοτίβο Ιζνίκ. (Watson, 2006).

Τα Κινεζικά σχέδια (διακοσμητικά μοτίβα) σπανίως συναντώνται στην Νίκαια εκτός από μεμονωμένα στοιχεία όπως το σχήμα του πιάτου ή κάποια καθορισμένα είδη ελικοειδών ανθεμίων. Το σχέδιο τύπου σταφυλιού είναι ένα από τα λίγα σχέδια όπου ένα Κινεζικό Ming σχέδιο αντιγράφηκε εξολοκλήρου. Τα αρχικά σχέδια στην δεύτερη ή τρίτη δεκαετία του 16^{ου} αι. μ.Χ. πλησιάζουν τα πρωτότυπα, αλλά τα σχέδια συνεχίζουν να χρησιμοποιούνται στην Νίκαια για έναν αιώνα και κατά το πέρασμα των χρόνων άρχισαν να χάνουν επαφή με τα πρωτότυπα. Σε αυτό το κομμάτι παρατηρείται μια τούρκικη απόδοση του Κινεζικού σχεδίου με βράχια και κύματα και τα χρώματα, τα οποία έχουν περίγραμμα σε μαύρο, συμπεριλαμβάνουν το τρκουάζ και το γκριζωπό πράσινο τα οποία προέρχονται από το Damascus στυλ. (Crowe, 1978).



Εικόνα 9: Μπουκάλι, διακοσμητικού στυλ 'Damascus'- διακόσμηση με κυανό, μαύρο και τρκουάζ. Υαλώδης δομή. 1545 μΧ.

Εικόνα 10: Κανάτα, διακοσμητικού στυλ 'Damascus'- διακόσμηση με κυανό, μαύρο και τρκουάζ. Υαλώδης δομή. 1550 μΧ.



Εικόνα 11: Πιάτα, διακοσμητικού στυλ 'Damascus'- διακόσμηση με κυανό, μαύρο, τρκουάζ, πορφυρό και ελαιώδες πράσινο. Υαλώδης δομή. 1550 μΧ.



Εικόνα 12: Πιάτο κρέατος, διακοσμητικού στυλ ‘Damascus’- διακόσμηση με κυανό, μαύρο και πράσινο. Υαλώδης δομή. 1600 μΧ.

‘SAZ-LEAF’ STYLE WARE

Αυτή η εντυπωσιακή κανάτα απεικονίζει μια συνέχεια του στυλ ‘saz-leaf’ στο 2^ο μισό του 16^{ου} αι. μ.Χ. όταν η χρωματική παλέτα των κεραμοεργών της Νίκαιας μετεβλήθη εκ νέου. Η απαλή πυκνή παλέτα του Damascus στυλ επαναλαμβάνεται από ένα πιο λαμπερό συνδυασμό κυανού - πράσινου και ερυθρού με μαύρο περίγραμμα. Αυτή η αλλαγή ίσως εμπνεύστηκε από την νέα έμφαση που έδινε το Οθωμανικό παλάτι στην κατασκευή πλακιδίων με νέα χρώματα σε αντίθεση με την προηγούμενη περίοδο όπου η χρωματική παλέτα δεν δημιουργούσε ιδιαίτερη αίσθηση (Watson, 2006).

Αυτή η κανάτα δείχνει όλο το ταλέντο και τον ενθουσιασμό της ζωγραφικής των πρώτων χρόνων κατασκευής των κεραμικών Ιζνίκ, αλλά η νέα χρωματική παλέτα άρχισε να χρησιμοποιείται λίγο μετά από την κατασκευή του τζαμιού του Σουλτάνου Süleyman το 1557 μ.Χ. όπου εκεί για πρώτη φορά χρησιμοποιήθηκαν τα νέα χρώματα. Η σύνθεση είναι μια ανάμειξη σχεδίων που σχηματίζονται από την επανάληψη ενός μοναδιαίου μοτίβου – του ‘saz-leaf’ με δύο αιωρούμενα ανθέμια.

Το χρώμα αυτής της κανάτας παραπέμπει στο πρωταρχικό στάδιο του Damascus στυλ των κεραμικών της Νίκαιας, το οποίο είναι πλούσιο σε κυανό και τirkouáz, αλλά οι μικρές δόσεις ερυθρού δείχνουν ότι ανήκει στο 1560 μ.Χ. Ανήκει σε μια μικρή ομάδα κεραμικών, που πιθανόν κατασκευάστηκαν από τον ίδιο κεραμοεργό, με μια πανομοιότυπη διακόσμηση από ζώα σε μάχη σε αντίθεση με το πράσινο φόντο. Οι μικρές μαύρες ραβδώσεις προορίζονται για την αναπαράσταση κυπαρισσιών. Η προέλευση αυτού του ύφους (στυλ) δεν είναι γνωστή (Watson, 2006).

Η διακόσμηση φαίνεται να αναπαριστά μια μυθική σκηνή κυνηγιού όπου συμπεριλαμβάνει ένα λιοντάρι που επιτίθεται σε έναν δράκο και τα σκυλιά φορώντας κολάρο κυνηγούν κουνέλια, η ανθρώπινη μορφή δεν εμφανίζεται καθόλου. Το αγγείο αυτό έχει μια μεταλλική φύση και οι σκηνές των ζώων αποπνέουν μία αίσθηση ελευθερίας που προέρχεται από τους Οθωμανούς μεταλλουργούς και αποτέλεσε μια πηγή έμπνευσης που εκμεταλλεύτηκαν οι κεραμοεργοί. (Atasoy, 1989).

Η αλλαγή που προήλθε από Damascus στυλ φαίνεται να απελευθέρωσε τους κεραμοουργούς, επιτρέποντάς τους να πειραματιστούν με μια μεγάλη ποικιλία σχεδίων των οποίων το χρώμα του υποβάθρου αλλάζει και είναι κάτι πολύ εντυπωσιακό. Αυτά φτιάχονταν σε μια μεγάλη ποικιλία σχεδίων και χρωμάτων καθ' όλη την διάρκεια του 2^{ου} μισού του 16^{ου} αι.

Το γκρι που ροδίζει είναι ένα από τα λιγότερο συνηθισμένα χρώματα. Το υπόβαθρο αυτό είναι διακοσμημένο με κυανό και άσπρα άνθη και φύλλα, το χρώμα αυτό χρησιμοποιείται επίσης και σαν επίχρυσμα, με μαύρους βλαστούς και δόσεις με με παχύρευστο ερυθρό. Αυτό το απλό σχέδιο μια θαυμάσια σπειροειδή αίσθηση η οποία προέρχεται από την κίνηση των κυανών φύλλων και των κρίνων στην κοιλάδα των ανθέων. (Εικόνα 13) (Watson, 2006).



Εικόνα 13: Κανάτα, διακοσμητικού στυλ 'Rhodian'- διακόσμηση με κυανό, μαύρο, ερυθρό και πράσινο. Υαλώδης δομή. 1560-70 μΧ.

‘RHODIAN’ STYLE WARE

Η απόδοση του ονόματος των κεραμικών αυτών με την χαρακτηριστική κόκκινη χρωστική από την Νίκαια της Μ. Ασίας στο νησί της Ρόδου οφείλεται στον μεγάλο αριθμό εισαγόμενων πιάτων που προήλθαν από τις ανασκαφές και χρησιμοποιούνταν για διακοσμητικά στα σπίτια. Η χρονολόγηση των κεραμικών Ιζνίκ παρουσιάζει προβλήματα στο 2^ο μισό του 16^{ου} αι. μ.Χ. καθώς τα σχέδια αυτά χρησιμοποιήθηκαν για μια μεγάλη περίοδο και ταυτόχρονα υπήρξε μια μεγάλη ποικιλία ποιότητας. Αυτό το πιάτο θα μπορούσε να είχε φτιαχτεί μια περίοδο μετά το 1565 μ.Χ.. Οι κλάδοι των ανθέων έχουν αποδοθεί με αφηρημένη τεχνοτροπία. Αυτά τα συμμετρικά σχέδια των κλαδιών των ανθέων προτάθηκαν σαν χαρακτηριστικό μιας ομάδας πιάτων που κατασκευάστηκαν κατά την βασιλεία του Μουράτ III. (Atasoy, 1989).

Αυτή η έντονη διακόσμηση αποδίδεται στο περίγραμμα με γρήγορες, αυθόρμητες κινήσεις του πινέλου όπου είναι ένα σημάδι μιας μεγάλης παραγωγής από ταλαντούχους κεραμοουργούς. Το χρώμα πρέπει να έχει τοποθετηθεί από λιγότερους ταλαντούχους κεραμοουργούς. Τα άνθη αν και ξεπετάγονται από ένα συνηθισμένο μπουκέτο ανθέων, απεικονίζονται με μια χαριτωμένη φυσικότητα. Αυτό το στυλ παραλληλίζεται και μπορεί να πηγάζει από ένα διακοσμητικό ύφος γνωστό από Οθωμανικά βιβλία του παλατιού και ίσως συνδεδεμένο με τον καλλιτέχνη Kara Memi (Εικόνα 14) (Watson, 2006).

Το σχέδιο των κομμένων βλαστών χρησιμοποιείται ευρύτατα από τους κεραμοουργούς της Νίκαιας και φαίνεται να ανάγεται σε διακοσμήσεις βιβλίων. Το αποτέλεσμα συνιστά λύση ενός προβλήματος καλλιτεχνικής κεραμοουργίας, αυτό της συμβατοποίησής των νατουραλιστικών σχεδίων (ακανονίστου φυσικού περιγράμματος) με την κυκλική περίμετρο των πιάτων. (Watson, 2006).

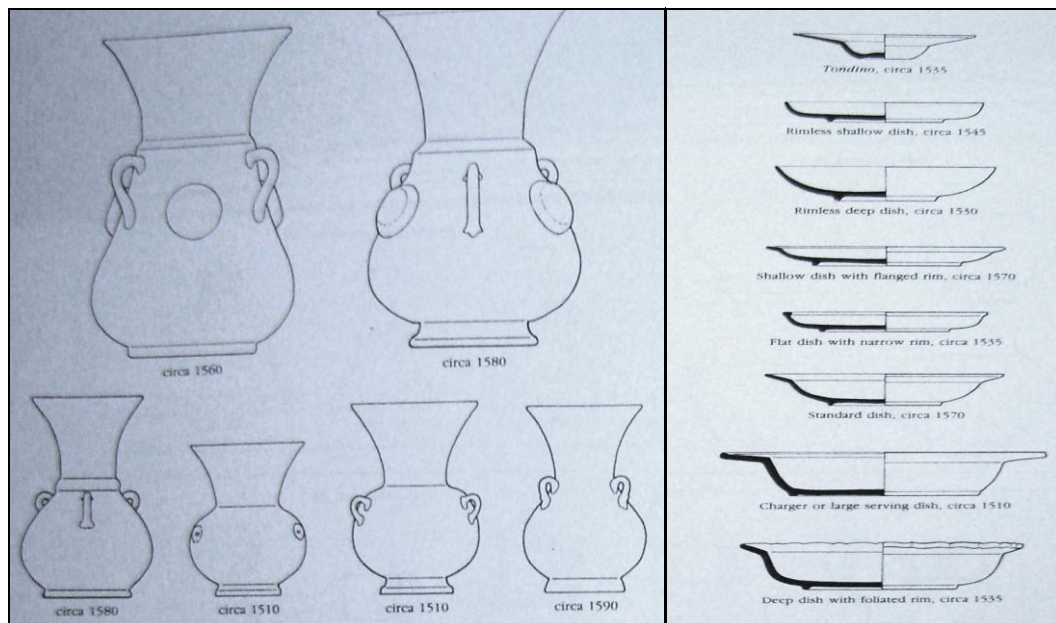




Εικόνα 14: Πιάτα, διακοσμητικού ύφους 'Rhodian', 1570-1600 μ.Χ.

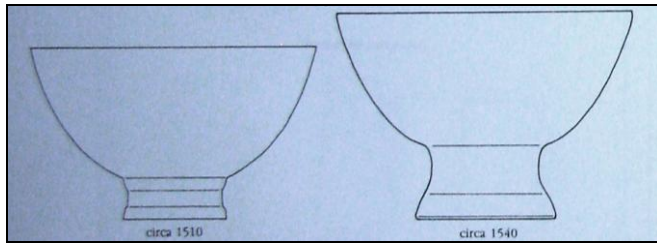
1.3 ΤΑ ΕΙΔΗ ΚΑΙ ΤΑ ΣΧΗΜΑΤΑ ΤΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΤΗΣ ΝΙΚΑΙΑΣ

Η λήψη πληροφοριών για τα κεραμικά της Νίκαιας μέσω αναφορών από Οθωμανικές πηγές είναι ένα σύνθετο θέμα. Όλα τα απαραίτητα έγγραφα συντάχθηκαν από υπαλλήλους και διοικητικούς αντί για κεραμουργούς και εμπειρογνώμονες, με αποτέλεσμα τα ονόματα που δόθηκαν στα κεραμικά σπάνια να προσδίδουν μια περιγραφή αρκετά συναφή ώστε να αναγνωρίζονται άμεσα οι υπάρχοντες τύποι κεραμικών. Επιπρόσθετες συμπληρωματικές πληροφορίες παρέχονται από την μελέτη των Τούρκικων ζωγραφικών μινιατουρών οι οποίες απεικονίζουν κεραμικά αντικείμενα και την χρήση αυτών χωρίς όμως να βοηθούν στην εξακρίβωση της χρονικής περιόδου ή του στυλ τους. Επίσης, οι ζωγραφικές μινιατούρες δεν μπορούν να αποδείξουν την στενή σχέση μεταξύ κεραμουργών και μεταλλουργών καθώς πολλά σχήματα είναι όμοια και στις δύο περιπτώσεις. Βάσει των μεταλλικών αντικειμένων εξάγονται συμπεράσματα που αφορούν τύπους κεραμικών που δεν έχουν διασωθεί αλλά αναφέρονται σε έγγραφα. Μια αξιολόγηση αυτών των πηγών αποκαλύπτει την αφθονία και τον πλούτο των τύπων και των σχημάτων των κεραμικών της Νίκαιας αλλά παραμένει σαφές ότι η σύνδεση των τύπων και των σχημάτων με την χρονική περίοδο δεν είναι πάντα εφικτή. (Εικόνα 15) (Atasoy, 1989).

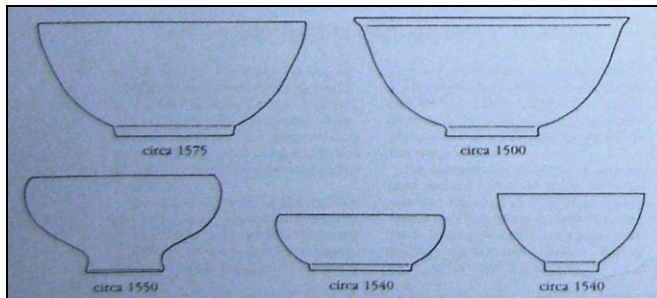


Καντήλες τζαμιών

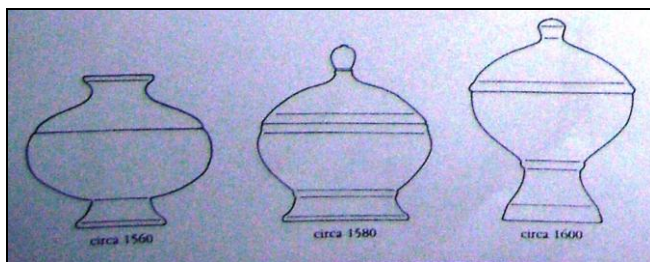
Πιάτα



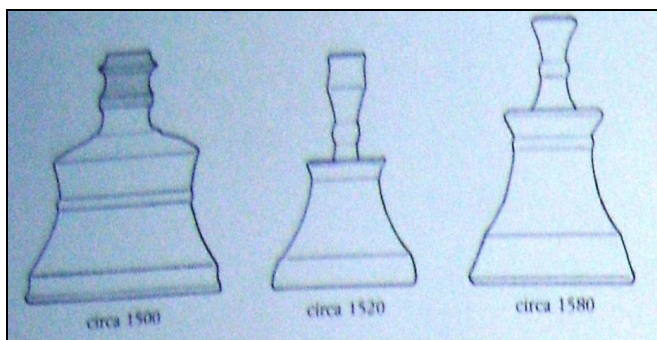
Λεκάνες με υψίποδο



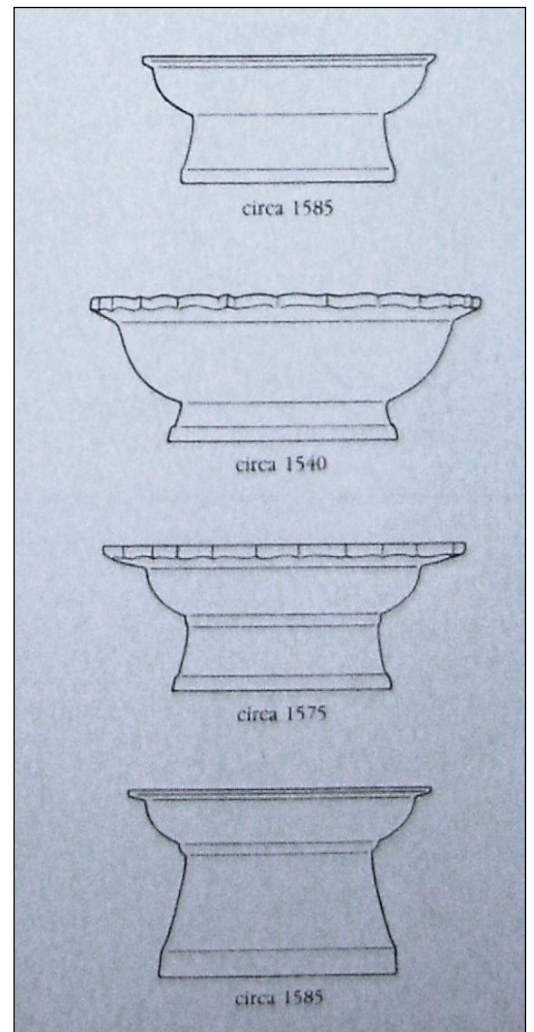
Δοχεία



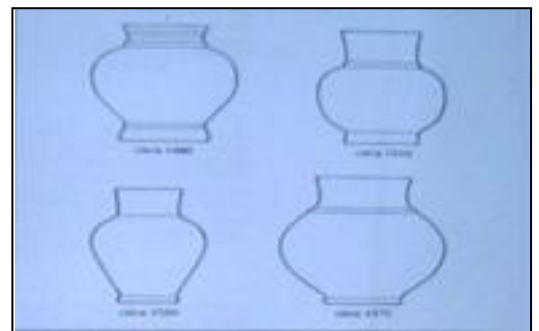
Δοχεία με καπάκι



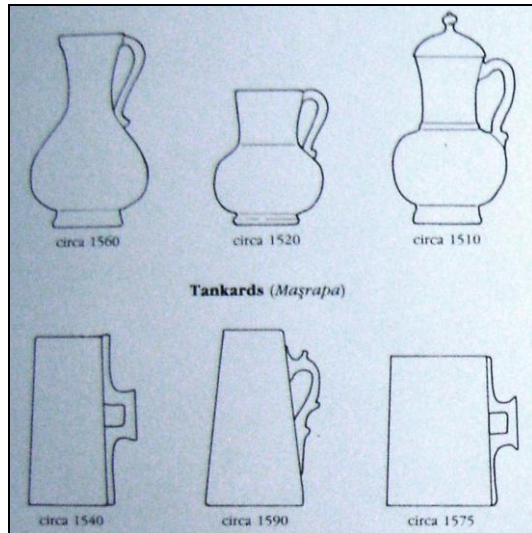
Κηροπήγια



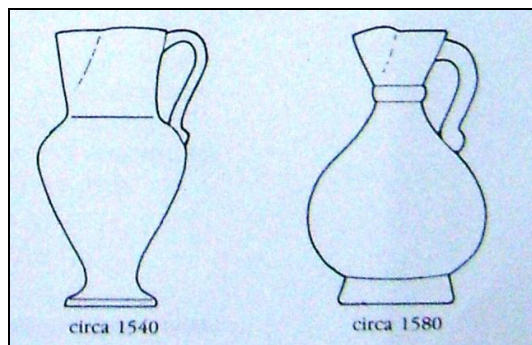
Tazze



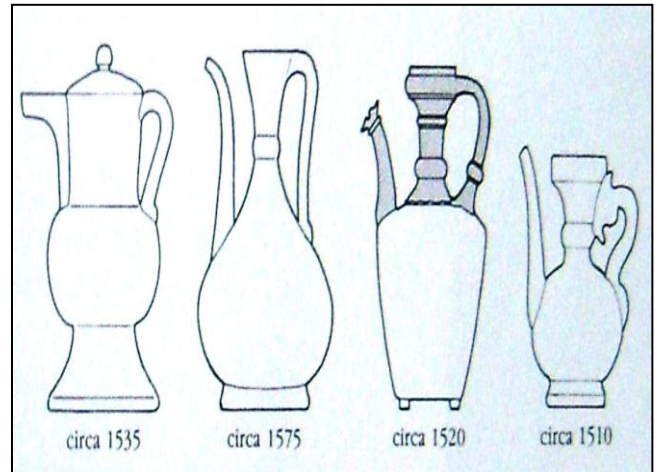
Δοχεία



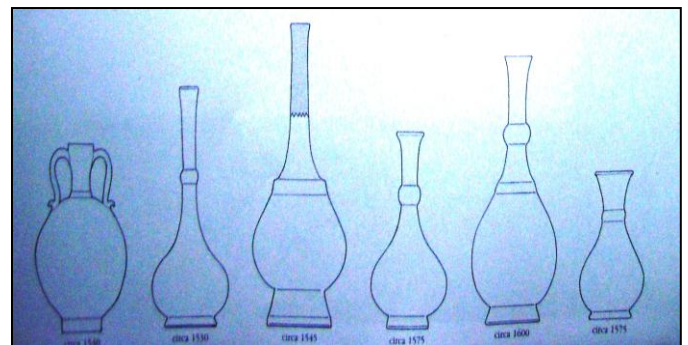
Κανάτια



Καράφες



Λαγήνια



Δοχεία νερού

Εικόνα 15: Τα είδη και τα σχήματα των κεραμικών Ιζνίκ

ΑΠΛΑ ΜΟΝΟΧΡΩΜΑ ΑΓΓΕΙΑ

Η κεραμική Ιζνίκ χαρακτηρίζεται από την διακόσμηση κάτω από το υάλωμα. Σε ανασκαφές στην Κωνσταντινούπολη βρέθηκαν πολλά όστρακα με απλή και μονόχρωμη διακόσμηση σε πράσινο και τρκουάζ όπου αποτελούν μια απόδειξη ότι υπήρχε μια φθινή παραγωγή κεραμικών καθημερινής χρήσης. Επιπλέον, κάποια έγγραφα δίδουν έμφαση στο χρώμα των κουπών, δοχείων και πιάτων που είναι το πράσινο, λευκό, κυανό ή κίτρινο. Αυτά τα χρώματα αναφέρονται στα απλά μονόχρωμα αγγεία αλλά και στα χρώματα του φόντο των αγγείων που καλύπτονται με χρωματιστό επίχρισμα ή στα κυρίαρχο χρώμα του φολιδωτού διακοσμητικού σχεδίου.

ΕΠΙΧΡΥΣΩΜΕΝΑ ΑΓΓΕΙΑ

Πολλές φορές σε έγγραφα του 1600 μ.Χ τα αγγεία αναφέρονται ως επιχρυσωμένα ή μη επιχρυσωμένα. Διασώζεται ένας αξιοσημείωτος αριθμός πινακίων αυτής της περιόδου τα οποία παρουσιάζουν επιχρύσωση με γρήγορες πινελιές ή κουκκίδες οι οποίες απλώνονταν γρήγορα πάνω στην φυτική διακόσμηση χωρίς να ακολουθούν το περίγραμμα αυτής. Υπάρχουν όμως ενδείξεις ότι στην αρχή του πρώτου τετάρτου του 16^{ου} αι. η επιχρύσωση ήταν ενσωματωμένη πολύ προσεκτικά στο διακοσμητικό σχέδιο. (Atasoy, 1989).

ΚΕΡΑΜΙΚΑ ΔΙΑΚΟΣΜΗΜΕΝΑ ΜΕ ΠΟΛΥΤΙΜΟΥΣ ΛΙΘΟΥΣ

Η μέθοδος διακόσμησης κεραμικών αντικειμένων με πολύτιμους λίθους είναι μια μέθοδος που δεν αναφέρεται σε κανένα έγγραφο. Αυτή η τεχνική χρησιμοποιείτο στην Τουρκία για την διακόσμηση Κινεζικών πορσελάνων και η απόδειξη αυτού είναι δύο μπουκάλια, τα οποία βρίσκονται σε μουσεία της Κωνσταντινουπόλεως, όπου και από τα δύο έχουν χαθεί οι πολύτιμοι λίθοι αλλά υπάρχουν οι οπές όπου ήταν τοποθετημένοι και λειτουργούν ως ενδείξεις.

ΑΓΓΕΙΑ ΜΕ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ ΚΑΙ ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΕΠΙΘΕΜΑΤΑ

Σύμφωνα με τις καταγραφές όλα τα αγγεία είτε μεταλλικά είτε κεραμικά τείνουν να επικαλύπτονται. Τα αγγεία έχουν καπάκια από το ίδιο υλικό αλλά δεν είναι ασυνήθιστο να παρατηρηθούν κεραμικά αγγεία με μεταλλικά καπάκια και το αντίστροφο. Για παράδειγμα έχουν βρεθεί Κινεζικές πορσελάνες με καπάκια με επιχρυσωμένο ή επικασσιτερωμένο χαλκό. Ελάχιστα καπάκια αγγείων διασώθηκαν σε ανασκαφές στην Τουρκία. Πολλές φορές μεταλλικά εξαρτήματα χρησιμοποιούνταν σαν σύνδεσμοι στο σπασμένο λαιμό κεραμικών αντικειμένων ή πολλές φορές αποτελούσαν κύρια τμήματα των κεραμικών όπως αγγεία διακοσμημένα με πολύτιμους λίθους τα οποία έχουν μεταλλικούς λαιμούς.

ΚΕΡΑΜΙΚΑ ΠΟΥ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΖΟΝΤΑΙ ΑΠΟ ΤΟ ΜΕΓΕΘΟΣ Ή ΤΗΝ ΠΟΙΟΤΗΤΑ.

Στην περιγραφή των κεραμικών στα έγγραφα δίνεται μεγάλη έμφαση στις διαστάσεις των αγγείων όπου χαρακτηρίζονται ως μεγάλα, μεσαία ή μικρά. Η τιμή των αγγείων ήταν απόλυτα συνυφασμένη με το μέγεθος αυτών. Πολλές φορές χαρακτηρίζονται από τις οκάδες που χωρούσαν ώστε μέσω της χωρητικότητας να προσδιοριστεί το μέγεθος. Δεν είναι πλήρως διασαφηνισμένο αν τα κεραμικά με επιγραφή αναφέρονταν στα μεγάλα ή κανονικά μεγέθη ή προορίζονταν για ανθρώπους υψηλής κοινωνίας λόγω της ιδιαίτερης ποιότητας των αντικειμένων.

ΚΕΡΑΜΙΚΑ ΣΥΝΔΕΔΕΜΕΝΑ ΜΕ ΤΗΝ ΘΡΗΣΚΕΥΤΙΚΗ ΛΑΤΡΕΙΑ

Λάμπες- Καντήλια

Υπάρχουν πολλά κεραμικά αντικείμενα που έχουν διασωθεί αλλά δεν υπάρχει καμία καταγραφή για αυτά. Είναι όμως ολοφάνερη η άμεση σχέση αυτών με την θρησκευτική λατρεία όπως οι λάμπες και τα κρεμαστά στολίδια. Αυτά είχαν κατασκευαστεί για την ανάθεσή τους σε τζαμιά και τάφους και ποτέ δεν χρησιμοποιήθηκαν σε παλάτια ή σε οικίες πολιτών και αυτός είναι ο λόγος που δεν είναι καταγεγραμμένα πουθενά. Η τοποθέτησή τους στα θρησκευτικά κτήρια γινόταν σε ειδικά πυρίμαχες θέσεις από πέτρα και τούβλα και αυτός ήταν ο λόγος που διασώθηκαν κατά τις μεγάλες πυρκαγιές του 16^ο αι. μ.Χ στην Κωνσταντινούπολη. Η πρώτη λάμπα χρονολογείται το 1512 μ.Χ. Οι πρώτες λάμπες που κατασκευάστηκαν είχαν αρκετά μικρό ύψος 22-28 εκ., όμως όταν ξεκίνησε η επιχρύσωση των λευκών λαμπών τότε άρχισαν να έχουν μεγαλύτερο ύψος μέχρι και 49 εκ. και το σχήμα τους στο κάτω μέρος άρχισε να μοιάζει με αχλάδι. Επίσης, κατασκευάζονταν κρεμαστά διακοσμητικά από μακριές αλυσίδες όπου το μήκος τους ξεκινούσε από το ταβάνι και έφθαναν μέχρι το επίπεδο των ματιών και η χρήση τους ήταν πιθανόν συμβολική. Επιπλέον, έχει προταθεί ότι η χρήση των λαμπών και των κρεμαστών στολιδιών συνδέονται με εφευρετικές ηχητικές μηχανές. Στα τζαμιά και στους τάφους τα κρεμούσαν κατά ομάδες κοντά στο σημείο όπου στέκονταν οι προσκυνητές και διάβαζαν και αυτό βοηθούσε στην ηχομόνωση από την αντήχηση των φωνών των αναγνωστών. (Atasoy, 1989).

Κρεμαστά στολίδια

Κάποιες φορές κρεμαστά στολίδια, είτε ωσειδή είτε σφαιρικά στο σχήμα, κρέμονταν άνωθεν των λαμπών από τις ίδιες αλυσίδες ή παραπλεύρως από διαφορετικές αλυσίδες. Αυτά πολλές φορές αναφέρονταν ως μπάλες τζαμιού ή κεραμικά αυγά, ένας χαρακτηρισμός που δεν είναι ανάρμοστος καθώς πολλές φορές χρησιμοποιούσαν αυγά στρουθοκαμήλου στο ίδιο πλαίσιο. Κεραμικά αντικείμενα ή στολίδια έχουν διασωθεί από όλες τις φάσεις παραγωγής της Νίκαιας και αυτά διασώζονται σε μια ποικιλία μεγεθών από μικρά σε μεσαία και μεγάλα. Ενώ τον 16^ο αι. αυτά τα κρεμαστά στολίδια ήταν σχετικά λίγα σε αριθμό υπάρχει μια σχετικά μεγάλη ομάδα κρεμαστών στολιδιών τα οποία προέρχονται από την Κιουτάχεια. Υπάρχουν κάποια μοναδικά κομμάτια με ωσειδές σχήμα τα περισσότερα εκ των οποίων έχουν διακοσμηθεί με φτερωτά χερουβείμ και σεραφείμ όπως επίσης και με σταυρούς και οι ενδείξεις δείχνουν ότι προορίζονταν για την Χριστιανική εκκλησία.

Υψίποδες λεκάνες

Η πιο φιλόδοξη δημιουργία για τους κεραμοουργούς της Νίκαιας είναι τεράστιες λεκάνες με ημισφαιρικό σχήμα που στηρίζονται σε ένα πόδι-υψίποδο. Οι διαστάσεις τους κυμαίνονται από 40-45 εκ. σε διάμετρο και 20-28 εκ. σε ύψος. Επιπλέον, η σύνθεσή τους χαρακτηρίζεται υψηλής ποιότητας και διακοσμούνται περίπλοκα και επιδέξια και είναι ξεκάθαρο ότι ήταν αντικείμενα υψηλού γοήτρου που προορίζονταν για την Οθωμανική υψηλή κοινωνία. Τα διασωθέντα υψίποδα χρονολογούνται από το 1500-1550 μ.Χ. Η λειτουργία τους δεν είναι πλήρως ξεκάθαρη καθώς δεν αναφέρονται στα δοχεία φαγητού που χρησιμοποιούνται στα συμπόσια ούτε

αναφέρονται στα αντικείμενα που χρησιμοποιούνταν στις κουζίνες των Παλατιών. Κάποιες μικρογραφίες δείχνουν ότι στο υψίποδο έβαζαν νερό και συνοδευόμενο από πετσέτα χρησιμοποιούνταν για τελετουργικούς σκοπούς. Τα υψίποδα κατασκευάζονταν και μεταλλικά στο ίδιο μέγεθος και σχήμα, υστερούμενα το πόδι. Οι κεραμικές λεκάνες ήταν σετ με τα κανάτια από το 1496 έως το τέλος του 17 αι. μ.Χ. Πριν από την εμφάνιση των σωληνώσεων νερού και της αποχέτευσης το σετ μεταλλικής λεκάνης και κανατιού ήταν σε κάθε Οθωμανικό σπίτι. Η μόνη εξήγηση που αναφέρεται στα έγγραφα του παλατιού είναι ότι αυτές οι κεραμικές λεκάνες χρησιμοποιούνταν από τους προσκυνητές για την προετοιμασία της ιεροτελεστικής πλύσης σε δημόσια ή σε ιδιωτικά τζαμιά. Όπως οι λάμπες έτσι και οι λεκάνες τοποθετούνταν σε ειδικά πυρίμαχα σημεία για αυτό και σώθηκαν από τις πυρκαγιές στην Κωνσταντινούπολη. (Atasoy, 1989).

ΜΑΓΕΙΡΙΚΑ ΑΓΓΕΙΑ ΚΑΙ ΣΚΕΥΗ ΣΕΡΒΙΡΙΣΜΑΤΟΣ

Πιάτα (Tabak)

Τα πιάτα ήταν το πιο συνηθισμένο είδος αντικειμένων που κατασκεύαζαν οι κεραμουργοί της Νίκαιας σε μεγάλη ποικιλία σχημάτων και μεγεθών. Αν μετρήσουμε τις διαστάσεις των πιάτων από το 1560 μ.Χ και μετά παρατηρείται ότι καθώς αυξάνεται η διάμετρος αυξάνεται αναλογικά και το βάθος. Τα πιάτα ή πινάκια με διάμετρο πάνω από 45,5 εκ. εμφανίζονται από το 1480 μέχρι το 1530 μ.Χ. Αυτά τα πολύ μεγάλα πιάτα με διάμετρο πάνω από 42 εκ. χρησιμοποιούνταν μόνο για μεγάλες ποσότητες φαγητού σε συμπόσια. Άλλες φορές τα πιάτα δεν χαρακτηρίζονται από το μέγεθός τους αλλά από την χρήση τους σαν πιάτα ζάχαρης, πιάτα πηκτής κρέμας ή πιάτα πουτίγκας. Τα αγγεία που περιείχαν φαγητό ή ποτό τοποθετούνταν προσεχτικά στο έδαφος ακουμπισμένα σε ένα πιατάκι.

Πιάτα (Sahan)

Παράλληλα με τα πιάτα με μακρύ πεπλατυσμένο χείλος οι κεραμουργοί της Νίκαιας κατασκεύαζαν πιάτα με επίπεδο πολύ στενό χείλος ή χωρίς καθόλου χείλος. Τα πιάτα με πολύ στενό χείλος είναι δύο ειδών: αυτά με βαθύ χείλος που τείνει προς τα μέσα και καμπυλωτή περιοχή ανάμεσα στο χείλος και στην βάση και εκείνα με ρηχή σχεδόν κατακόρυφη περιοχή ανάμεσα στο χείλος και στην βάση. Τα πιάτα με στενά χείλη είναι αρκετά ρηχά και διαχωρίζονται σε δύο βασικές κατηγορίες: αυτά με στενό, σφαιρικό χείλος και εκείνα με φαρδύ επίπεδο ή προς τα μέσα χείλος. Αυτά τα πιάτα παράγονται συνεχώς από τις αρχές του 16^{ου} αι. ως τις αρχές του 18^{ου} αι. Πολλές φορές τα κεραμικά πιάτα επικαλύπτονται με μεταλλικά επιθέματα ή και τα μεταλλικά με κεραμικά επιθέματα. Ο συνδυασμός κεραμικού και μετάλλου προέκυψε σχετικά εύκολα αφού τα σχήματα των κεραμικών αντικειμένων είναι αντιγραφές μεταλλικών αντικειμένων.

Πιατέλα, Δίσκος, Ταψί

Το ταψί είναι ένα μεγάλο ή μεσαίο σε μέγεθος δίσκος που συνήθως κατασκευάζεται από επιψευδαργυρωμένο χαλκό στο οποίο μεγάλη ποσότητα φαγητού μαγειρεύεται ή σερβίρεται. Το ταψί είναι συνήθως στρογγυλό σε σχήμα αλλά αυτά που χρησιμοποιούνταν για μαγείρεμα είναι βαθύτερα από εκείνα του σερβιρίσματος. Επίσης, το ταψί χρησιμοποιείτο ως επίπεδος δίσκος ή ως δίσκος επί του οποίου ετοποθετούντο άλλα αντικείμενα. (Atasoy, 1989).

Δοχεία

Τα περισσότερα κεραμικά της Νίκαιας παρουσιάζουν μια ομοιότητα όσον αφορά το σχήμα και το μέγεθος. Μια αξιοσημείωτη εξαίρεση αποτελούν τα δοχεία, τα οποία είναι σχετικά λίγα σε αριθμό και χαρακτηρίζονται από μια ποικιλία διαφορετικών μεγεθών και σχημάτων. Ο μικρός τους αριθμός μπορεί να είναι τυχαίος λόγω του ότι διασώθηκαν λίγα παραδείγματα ή διότι αποτελούσαν ειδικές παραγγελίες. Κάποια από αυτά αντλούν το σχήμα τους από Οθωμανικά μεταλλικά πρωτότυπα ενώ άλλα αντιγράφουν Κινεζικές πορσελάνες. Οι μικρογραφίες υποδηλώνουν κάποιες χρήσεις αυτών όπως σε συμπόσια όπου ατομικά δοχεία και κουτάλια τοποθετούνται μπροστά από κάθε καλεσμένο, ενώ υπάρχει στο κέντρο του τραπέζιού ένα μεγάλο δοχείο. Σε κάποια άλλη εορτή παρατηρείται οι υπηρέτριες να σερβίρουν το φαγητό σε πιάτα πάνω στα οποία υπάρχουν δοχεία με ή χωρίς καπάκι. Ένα είδος δοχείων που ήταν ευρέως διαδεδομένο είναι ένα βαθύ δοχείο που προοριζόταν για περιεχόμενα με μείζονα ρευστή φάση. Έτσι, υπήρχε ένα συγκεκριμένο είδος πεπλατυσμένου δοχείου με μεγάλο βάθος που κάποιες φορές αποτελούσε μέρος ενός άλλου συνόλου δοχείων ή πιάτων.

Tazze

Ένα μοναδικό Οθωμανικό κεραμικό σχήμα το οποίο δεν συναντάται ούτε στην Κίνα, Περσία ή Ευρώπη μπορεί να περιγραφεί ως βαθύ πιάτο, ή ρηχό δοχείο πάνω σε ένα ψηλό πόδι. Αν και λίγα από τα tazze διασώζονται σήμερα η δημοτικότητά τους συνάγεται από τις συχνές απεικονίσεις τους στις μικρογραφίες. Το παλαιότερο tazze που διασώζεται είναι σε κυανό και τρκουάζ με λευκό υπόβαθρο και χρονολογείται στο 1530 μ.Χ. Παραδείγματα διασώζονται από όλες τις φάσεις παραγωγής μέχρι και τον 17^ο αι. μ.Χ. Παρατηρείται ποικιλία στα σχήματα αυτών όσον αφορά το ύψος του ποδιού ή το μήκος της περιοχής ανάμεσα από το χείλος και την βάση ενώ τα περισσότερα από αυτά έχουν μακρύ πεπλατυσμένο χείλος, ενώ λίγα από αυτά δεν έχουν καθόλου χείλος.

ΚΛΕΙΣΤΑ ΣΧΗΜΑΤΑ- ΔΟΧΕΙΑ ΥΓΡΩΝ

Αποτελούν ένα μεγάλο αριθμό σχημάτων και μεγεθών, αλλά διακρίνονται σε δύο κατηγορίες: δοχεία πόσεως και δοχεία σερβιρίσματος υγρών. Αν και υπάρχουν αναφορές από τον 15^ο έως τον 18^ο αι. μ.Χ. είναι δύσκολο να αντιστοιχηθούν τα διασωθέντα κεραμικά με αυτές τις ημερομηνίες. Η ποικιλία των δοχείων που προορίζονταν για υγρά περιλαμβάνει κανάτια με στόμιο, ψηλές καράφες με προεξέχον έμβολο ή χείλος, φλασκιά ή παγούρι και τέλος μπουκάλια. Κάποια είχαν ψηλό, λεπτό λαιμό, κάποια είχαν κοντό και πεπλατυσμένο λαιμό κ.α. (Atasoy, 1989).

ΔΟΧΕΙΑ

Δοχεία συχνώς εχρησιμοποιούντο για την αποθήκευση αποξηραμένων φρούτων. Κάποια είχαν καπάκι ή λαβή και κάποια δεν είχαν, κάποια διακοσμούνταν με δράκους κάποια με αραβουργήματα ρούμι ή με μικρό μπουκέτο ανθέων. Υπάρχει και βάζο με δύο λαβές όπου απεικονίζονται ζώα. Τα βάζα ανήκαν στα λίγα αντικείμενα που διατήρησαν το 'Baba Nakkas' ύφος μέχρι το τέλος του 16^{ου} αι. μ.Χ. Επίσης, υπήρχαν βάζα σε διάφορα σχέδια όπως το σχήμα τους να μοιάζει με βαθιά δοχεία με πεπλατυσμένο πόδι και συνήθως είχαν χείλος. Στα έγγραφα κάποιες φορές αναφέρονται ως βάζα γιαουρτιού ή βάζα τουρσιού. Επίσης, το 1600 μ.Χ. συνηθίζονταν να κατασκευάζονται βάζα για την αποθήκευση προϊόντων ή για μεταφορά μπαχαρικών και τουρσιού από την Μακρινή Ανατολή στην Μέση Ανατολή.

ΘΗΚΕΣ ΠΕΝΑΣ ΚΑΙ ΔΟΧΕΙΑ ΜΕΛΑΝΙΩΝ

Οι κεραμικές θήκες πένας σπάνια διασώζονται. Μόνο τρία παραδείγματα έχουν διασωθεί σήμερα στα Βρετανικό μουσείο, στο Victoria & Albert και στο Λούβρο. Για αυτό το λόγο είναι δύσκολο να κατηγοριοποιηθούν τα σχήματα και τα μεγέθη. Όσον αφορά την τιμή τους πιστεύεται ότι ήταν αρκετά οικονομική και προσβάσιμη. (Atasoy, 1989).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2:

ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΤΗΣ ΝΙΚΑΙΑΣ

2.1 ΥΛΙΚΑ ΓΙΑ ΤΟ ΚΕΡΑΜΙΚΟ ΣΩΜΑ ΤΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΤΗΣ ΝΙΚΑΙΑΣ.

ΠΥΡΙΤΙΑ

Ο Abū'l Qāsim's υποστηρίζει ότι ισχύει η κλασική συνταγή 10 μέρη πυριτίας, ένα μέρος υαλώδους κόνεως και ένα μέρος άριστης ποιότητας λευκού πηλού. Κάποιοι μελετητές υποστηρίζουν ότι η πυριτία προερχόταν από χαλαζία ενώ άλλοι από πυριτιόλιθο από εκβολές ποταμών κλπ. Υπήρχαν αρκετά μικρά ποτάμια λίγα χιλιόμετρα μακριά από την Νίκαια. Μια εναλλακτική επιπρόσθετη πηγή πυριτίου ήταν οι αμμουδιές. Την άμμο φαίνεται ότι την χρησιμοποιούσαν κονιοποιημένη. Το ερώτημα και οι βιβλιογραφικές προτάσεις είναι εντελώς ανάλογα αυτών για την περίπτωση του SiO₂ της αρχαίας υαλουργίας .

ΠΗΛΟΣ

Ο Abū'l Qāsim's υποστηρίζει ότι χρησιμοποιούσαν ένα μέρος λευκού πηλού άνευ προσμείξεων. Οι κεραμουργοί της Νίκαιας είχαν μια πηγή πηλού του επιθυμητού τύπου κοντά στην περιοχή.

ΥΑΛΩΔΗΣ ΚΟΝΙΣ

Το τρίτο συστατικό στην συνταγή του Abū'l Qāsim's για τα υαλώδη αντικείμενα ήταν η υαλώδης κόνις. Σχεδόν ίσα μέρη από σκόνη πυριτίας και ασβεστιούχας σόδας που προερχόταν από φυτό αναμιγνύονταν για 6 με 8 ώρες σε έναν ειδικό κλίβανο μέχρι το μείγμα να λειώσει τοποθετημένο μέσα σε ένα καθαρό γυάλινο δοχείο, το οποίο ανακατεύεται μέσα σε έναν λάκκο γεμάτο νερό. Καθώς η υαλώδης κόνις αρχίζει να ψύχεται διαχωρίζεται σε κόκκους. Τα υαλώδη αντικείμενα στην Νίκαια ήταν πολύ διαφορετικά απ' αυτά που έφτιαχναν στην Ανατολή. Στην πρώτη φάση χρησιμοποιούσαν μια μικρή αναλογία πηλού προς την υαλώδη κόνι. Σημαντικό είναι ότι η υαλώδης κόνις της Νίκαιας εμπειρείχε μόλυβδο. Είναι μια αξιοσημείωτη παρατήρηση και αυτό μπορεί να θεωρηθεί διείσδυση από το στρώμα του υαλώματος ή τυχαία ανάμειξη. Διερεύνηση αυτού, δείχνει ότι η ανάμειξη ήταν σκόπιμη. Αυτή η ανάμειξη με αλκάλια είχε ένα τεχνολογικό πλεονέκτημα της μείωσης του σημείου ρευστοποίησης του υαλώματος. Η μείωση στην θερμοκρασία ψήσιματος σημαίνει οικονομία στα καύσιμα ή/και απλούστερες εγκαταστάσεις. Ο μόλυβδος ήταν ένα απαραίτητο συστατικό για τους κεραμουργούς της Νίκαιας, δεν ήταν μόνο ένα χαρακτηριστικό συστατικό των αντικειμένων με υαλώδη πηλό της Νίκαιας αλλά επίσης ήταν ένα σημαντικό μέσο ρευστοποίησης των υαλωμάτων Ιζνίκ. Επίσης, στην περιοχή του Ιράν παρήγαγαν κεραμικά με υαλώδη δομή. Η διαφορά ήταν ότι στο

Ιράν η υαλώδης κόνις περιελάμβανε αλκάλια (κυρίως Na) ενώ στην Νίκαια συναφή ρόλο (αυτό της ελαττώσεως των χαρακτηριστικών θερμοκρασιών) είχε και ο Pb. Επίσης οι κεραμουργοί της Νίκαιας χρησιμοποιούσαν σόδα που προερχόταν από το Afyon Karahisar, γνωστή ως bora. Η Afyon bora αναλύθηκε το 1950 και προέκυψε ότι είναι ένα ανθρακικό άλας K-Na με ίχνη Cl και S. (Atasoy, 1989).

2.2 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΟΜΗΣ ΤΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΤΗΣ ΝΙΚΑΙΑΣ.

Έχοντας τα βασικά συστατικά: πυριτία, σόδα και μόλυβδο οι κεραμουργοί ήταν έτοιμοι να προετοιμάσουν την υαλώδη δομή. Όλα τα συστατικά έπρεπε να είναι υψηλής ποιότητας και να κοσκινίζονται μέσω υφάσματος. Οι κεραμουργοί της Νίκαιας φαίνονται μοναδικοί στην κατασκευή του μολυβδόχου υαλώδους πηλού. Δύο μέθοδοι αναφέρονται για την κατασκευή της δομής. Και στις δύο η σόδα και η πυριτία αναμιγνύονταν συνήθως σε ειδικό κλίβανο, προκειμένου να παραχθεί μια υαλώδης σκόνη. Δεν σώζονται λεπτομερείς πληροφορίες για τον ακριβή τρόπο παρασκευής του υαλώδους πηλού στην Νίκαια. Είναι όμως βέβαιο ότι κατασκευάζονταν ειδικοί κλίβανοι όπου μέσα τοποθετούνταν ένα κεραμικό αντικείμενο και η υαλώδης σκόνη. Οι κεραμουργοί ήταν έτοιμοι να φτιάξουν το σώμα με 80% πυριτία, 10% λευκό πηλό και 10% υαλώδη σκόνη. Τα σχετικά θυμίζουν σε κάποιο βαθμό συνταγές αρχαίας φαγεντιανής. Οι κεραμουργοί για να αποφύγουν την συσσωμάτωση πρόσθεταν ξίδι, ούρα ή σιρόπι σταφυλιών. Έπειτα, ζύμωναν το υλικό και το μορφοποιούσαν. Τέλος, το τοποθετούσαν στον ήλιο για να στεγνώσει. Έπειτα, ήταν στο χέρι του κεραμουργού να δώσει σχήμα και 'φωνή' στο αντικείμενο (Tite, 1989).

ΕΠΙΧΡΙΣΜΑ, ΔΙΑΚΟΣΜΗΣΗ ΚΑΙ ΥΑΛΩΜΑ

Μια μικρή ποσότητα οξειδίου σιδήρου που περιείχαν οι πρώτες ύλες αρκούσε για την πρόσδοση ενός ανοιχτό ερυθρού χρώματος στο κεραμικό σώμα. Για να δημιουργηθεί ένα στιβαρό λευκό φόντο πάνω στο οποίο θα αναπτυχθεί η διακόσμηση, το σώμα καλύπτεται με ένα λεπτό στρώμα επιχρίσματος. Το επίχρισμα είναι παρόμοιο στην σύσταση με σώμα, αλλά τα συστατικά είναι πολύ προσεκτικά επιλεγμένα, ιδίως είναι τέτοια ώστε να διασφαλίζεται η πρακτική απουσία σιδηρούχων προσμείξεων. Προέρχεται από υψηλής ποιότητας πρώτες ύλες. Έτσι, στο αντικείμενο μια εξωτερική απαλή λευκή επιφάνεια, παρέχει μια επιφάνεια με κατάλληλες ιδιότητες για να δεχθεί το υάλωμα. Με ένα επίχρισμα χαλαζία αποφεύγεται η ανάγκη για την χρήση κασσιτερούχου υαλώματος που χρησιμοποιούνταν στα κεραμικά μαγιόλικα (κεραμικά με κασσιτερούχα εφυάλωση) στην Ιταλία. Ο Ali Mohamed προτείνει μια αναλογία συστατικών του επιχρίσματος που χρησιμοποιείτο στην Νίκαια 12,5% λευκό πηλό ενώ ο Julian Hederson (Henderson, 1989) υποστηρίζει ότι χρησιμοποιούσαν 10% λευκό πηλό, 10% υαλώδη κόνη και 80% χαλαζία (Tite, 1989)

ΧΡΩΜΑΤΑ

Ο Abū'l Qāsim's ισχυρίζεται ότι μετά την εφαρμογή του επιχρίσματος τα κεραμικά τοποθετούνταν στον ήλιο για να στεγνώσουν. Όταν στέγνωσαν τελείως ήταν έτοιμα για να διακοσμηθούν. Η ιδιαίτερη αίγλη της κεραμικής της Νίκαιας οφείλεται στην λεπτή εφαρμογή των λαμπρών χρωμάτων. Είναι εντυπωσιακό ότι χρησιμοποιούνται τουλάχιστον 7 χρώματα, τα εξής: κυανό, τirkουάζ, πράσινο, μαύρο, πορφυρό/ιώδες, ερυθρό και σε μικρή έκταση το γκριζό. Η λαμπρότητα αυτών των χρωμάτων φυσικά δεν ήταν ορατή στην φάση προ της εψήσεως και ήταν η πύρωση που μετέτρεπε την επιφάνεια με τις λασπώδεις γκρι αποχρώσεις σε θαυμάσια λαμπερά χρώματα. Ο κεραμοουργός έπρεπε για αυτό τον λόγο να φανταστεί την πολύχρωμη αποτύπωση καθώς ζωγράφιζε. Όλα τα χρώματα προετοιμάζονταν ως μείγμα χρωστικών και υαλώδους κόνεως, που κονιοποιούνταν στον χειρόμυλο. Το πιο σημαντικό χρώμα στην Νίκαια ήταν το κυανό, το οποίο παραγόταν από οξείδιο του Co. Η βασική πηγή Co στον μεσαιωνικό Ισλαμικό κόσμο ήταν κοντά στο Kashan στα βουνά Kohrud. Δεν υπάρχουν ακριβείς ενδείξεις για την πηγή που προερχόταν το Co που χρησιμοποιούσαν στην Νίκαια αλλά ο Julian Hederson, που ασχολείται με τον χημικό χαρακτηρισμό αυτών των υλικών, υποστηρίζει ότι η πηγή άλλαξε γύρω στο 1540 μ.Χ. Η μία πηγή σίγουρα ήταν το Kashan. Τις χρωστικές που προέρχονταν από χαλκό τις οξειδωναν σε ειδικό κλίβανο προκειμένου να παράγουν το πράσινο ή το τirkουάζ. Η ποικιλία εξαρτιόνταν από την σύνθεση του υαλώματος και τις συνθήκες έψησης. Ταυτόχρονα τα οξείδια του Co και του Cu τείνουν να συνδυάζονται μέσα στο υάλωμα.

Προκειμένου να διατηρήσουν οι χρωστικές τα όρια της διακόσμησης χρησιμοποιούσαν περιγράμματα. Μέχρι το τέλος της δεκαετίας του 1530 μ.Χ. χρησιμοποιούσαν Co σε συμπυκνωμένη μορφή για τα περιγράμματα. Είχε βαθύ τόνο και δεν διαχέεται τόσο εύκολα κατά το ψήσιμο. Κατά την διάρκεια της δεκαετίας του 1540 μ.Χ. ένα γκρι-πράσινο υιοθετήθηκε για τα περιγράμματα μέχρι την ανάπτυξη, περί το τέλος της δεκαετίας του 1550 μ.Χ, ενός έντονου μαύρου για το οποίο αξιοποιείται ένας ορυκτός σπινέλιος του χρωμίου. Το μαύρο χρησιμοποιούνταν για μια σύντομη υποπερίοδο του διαστήματος 1540-1560 μ.Χ. από τους κεραμοουργούς της Νίκαιας. Υπάρχει μια ομάδα μαύρων διακοσμημένων αγγείων που περιέχουν κασσίτερο. Τρία από τα αγγεία αυτά εμφανίζουν χαρακτηριστική διακόσμηση από θαυμάσια απόδοση βλαστών τουλίπας, ο δε σχεδιασμός τους και η διακόσμηση τους τοποθετείται στις αρχές της δεκαετίας του 1540 μ.Χ.

Το οξείδιο του μαγγανίου αποτελούσε την βάση για την επίτευξη του ιώδους της Νίκαιας. Το πορφυρό χρησιμοποιήθηκε όχι περισσότερο από 20 χρόνια, προτού αντικατασταθεί από το ερυθρό. Το ερυθρό ήταν το πιο απείθαρχο χρώμα από αυτά που χρησιμοποιούσαν για την διακόσμηση υπό το υάλωμα και το θαυμάσιο κοραλλί χρώμα που επετεύχθη σε κάποια κεραμικά της Νίκαιας δεν απαντάται σε καμιά άλλη κεραμική παράδοση. Ήταν η πρώτη φορά που ερυθρή χρωστική εφαρμοζόταν στην Ισλαμική κεραμική. Τα πρώτα παραδείγματα για το ερυθρό της Νίκαιας χρονολογούνται το 1556 μ.Χ. Τέλος, ένα χρώμα που χρησιμοποιούσαν επιπρόσθετα

σε κάποια αγγεία της Νίκαιας από το 1540 μ.Χ. και επίσης αποτελεί ένα μοναδικό χρώμα για μια σπάνια ομάδα αγγείων που χρονολογούνται από το 1540 μέχρι το 1575 μ.Χ. είναι το γκριζο. (Atasoy, 1989).

ΣΧΕΔΙΑ ΑΝΤΙΓΡΑΦΗΣ

Η χρήση των σχεδίων αντιγραφής από τους κεραμουργούς της Νίκαιας δεν είναι αναμφισβήτητη. Τα σχέδια αντιγραφής χρησιμοποιούνταν για να αναπαράγουν επαναλαμβανόμενα πλακίδια και υπήρχαν τουλάχιστον τρία παραδείγματα όπου τα πλακίδια και τα πιάτα έχουν πανομοιότυπα διακοσμητικά σχέδια. Υπάρχουν αρκετά πιάτα Ιζνίκ τα οποία έχουν μοναδική διακόσμηση όπου σε μερικές περιπτώσεις το σχέδιο αντιστρέφεται. Επίσης, υπάρχουν περιπτώσεις όπου τμήματα της διακόσμησης επαναλαμβάνονται. Για παράδειγμα ένα διακοσμητικό σχέδιο βρίσκεται στο σώμα ενός κηροπηγίου 'Baba Nakkas' στυλ και επίσης στο πόδι μιας τεράστιας λεκάνης. Ακόμα παρατηρείται η επανάληψη ενός τμήματος της διακόσμησης όπως το περίγραμμα των κυμάτων σε αρκετά πιάτα στις αρχές του 17^{ου} αι. μ.Χ. Το γέμισμα των ελικοειδών μοτίβων πρέπει να γινόταν με ελεύθερο χέρι. Επιπλέον, η εφαρμογή των επαναλαμβανόμενων μοτίβων ήταν απαραίτητη για πρακτικούς λόγους. Φαίνεται πως στην Νίκαια τα μικρά αντικείμενα ζωγραφίζονταν με ελεύθερο χέρι ενώ αντικείμενα όπως οι κανάτες ζωγραφίζονταν με απλά επαναλαμβανόμενα μοτίβα κλάδων και άλλων στοιχείων. Η ζωγραφική στην Νίκαια γινόταν με ένα απλό πινέλο. Το ερυθρό ήταν υπερβολικά παχύ για να εφαρμοστεί με πινέλο. Μια μέθοδο την οποία οι κεραμουργοί της Νίκαιας είχαν υιοθετήσει ήταν να εφαρμόζουν τα χρώματα στο επίχρισμα μέσω ενός καλαμιού. Οι κεραμουργοί της Νίκαιας ήταν ικανοί να εφαρμόσουν το παχύρευστο ερυθρό και να καταλήξει μυτερό στο ένα άκρο όπως αποδεικνύεται από μια τυπική τουλίπα Ιζνίκ. (Atasoy, 1989).

ΥΑΛΩΜΑ

Μετά την εφαρμογή των λαμπρών χρωστικών επάνω στο επίχρισμα, τα αγγεία επικαλύπτονταν με ένα διαυγές, άχρωμο υάλωμα. Το υάλωμα Ιζνίκ ήταν ένα μείγμα οξειδίου του μολύβδου-οξειδίων αλκαλίων-οξειδίου του κασσιτέρου όπως αυτό της υαλώδους δομής, αλλά η αναλογία του μολύβδου ήταν περίπου 30% για το υάλωμα συγκρινόμενο με το 50% περίπου για την υαλώδη δομή, η οποία εβασίζετο σε μείγμα οξειδίου του μολύβδου-οξειδίων αλκαλίων-οξειδίου του ασβεστίου. Με άλλα λόγια δυο διαφορετικές υαλώδεις σκόνες χρησιμοποιούνταν για το σώμα και το υάλωμα. Το υάλωμα περιελάμβανε επιπλέον περίπου 4-7% οξειδίου του κασσιτέρου κάτι το παράδοξο αφού ο τυπικός ρόλος του οξειδίου του κασσιτέρου στην υαλουργία είναι αυτός του αδιαφανοποιητή. Στην περίπτωση των υαλωμάτων της Νίκαιας το οξείδιο του κασσιτέρου δεν είχε το σύνθητες υαλουργικό αποτέλεσμα επειδή παρέμενε δεδialυμένο έως εξαιρετικά διεσπαρμένο. (Atasoy, 1989).

Τα υλικά του υαλώματος θα πρέπει να συλλεχθούν προσεκτικά και να τοποθετηθούν σε έναν βρεγμένο χειρόμυλο. Ο πηλός κοσκινιζόταν μέσω ενός κομματιού υφάσματος όπου το χρήσιμο υλικό κατακαθόταν ενώ το περίσσειμα που έμενε στο

ύφασμα το πετούσαν. Το μείγμα του υαλώματος το οποίο ήταν ερυθρό (με πορτοκαλόχρωμη απόχρωση λόγω του οξειδίου του μολύβδου) αποτελούσε έναν περιοριστικό παράγοντα. Οι κεραμοουργοί επικάλυπταν τα κεραμικά με υάλωμα είτε εμβαπτίζοντάς τα είτε περιχύνοντάς τα με αυτό. Η διαδικασία της περίχυσης χρησιμοποιούνταν κυρίως για πλακίδια αλλά δεν είναι ξεκάθαρο αν αποτελούσε μια πρότυπη μέθοδο για τα αγγεία Ιζνίκ. (Tite, 1989).

2.3 ΔΟΚΙΜΑΣΙΑ ΑΝΤΟΧΗΣ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΕΨΗΣΗ ΤΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΤΗΣ ΝΙΚΑΙΑΣ.

Ο κλίβανος στον οποίο τοποθετούνταν τα κεραμικά αγγεία ήταν ο παραδοσιακός κεραμικός κλίβανος που χρησιμοποιούνταν στο Μεσαιωνικό Ισλάμ, ο οποίος αποτελείται από 2 καμάρες η μια πάνω στην άλλη. Η κάτω καμάρα διαχωριζόταν από τον θάλαμο όπτησης (έψησης) από ένα επίπεδο πάτωμα το οποίο αποτελούνταν από ένα κεντρικό σημείο που τοποθετούνταν τα καύσιμα και η σχάρα. Σε όλες τις περιπτώσεις ο θάλαμος καύσης ήταν ένα μικρό θολωτό δωμάτιο, με περίπου 1,5 μέτρο διάσταση βάσης και περίπου ίδιο ύψος. Οι θάλαμοι καύσης που βρέθηκαν στην Νίκαια ήταν δωμάτια με κυκλικούς θολωτούς τρούλους ή ορθογώνιους. Κανένας κλίβανος δεν είχε μεγάλες διαστάσεις ούτε έδειχνε κάποιο βαθμό εξειδίκευσης. Υπάρχουν λίγες ενδείξεις ότι οι κλίβανοι που ανακαλύφθηκαν μακριά από την Νίκαια ήταν κλίβανοι για αντικείμενα με υαλώδη δομή και τα σπαράγματα αυτών αναφέρονται στα κεραμικά της Μιλήτου. Οι κεραμοουργοί της Νίκαιας ακολούθησαν το Ιρανικό σύστημα συσσώρευσης των κεραμικών σε τρίποδα όπτησης τα οποία σε μέγεθος ήταν μήκους 60 εκ. και εισάγονταν μέσω οπών στο εσωτερικό του κλίβανου. (Aslanapa, 1971).

Ο Abū'ī Qāsīm's αναφέρει ότι για κάθε αγγείο φτιαχνόταν ένα πήλινη θήκη με ένα συναρμόζον σκέπασμα (καπάκι). Η θήκη ή το δοχείο προσέφερε διάφορα πλεονεκτήματα, όπως: (α) διασφάλιζε την ομοιόμορφη κατανομή θερμότητας και ενιαία θερμοκρασία στο εσωτερικό του αγγείου, (β) σταθεροποιούσε τις ατμοσφαιρικές συνθήκες μέσα στο δοχείο και προστάτευε το αγγείο από τον σχηματισμό φυσαλλίδων με αφετηρία το συστατικό του μολύβδου, (γ) διαχώριζε το κάθε αγγείο από το διπλανό του, (δ) προστάτευε το αγγείο από την ιπτάμενη τέφρα και το στάξιμο του υαλώματος και (ε) τα όμοια δοχεία μπορούσαν να τοποθετηθούν το ένα πάνω στο άλλο και αυτό μείωνε την ανάγκη για ράφια. Το μειονέκτημα ήταν το κόστος καθώς δεν ήταν μόνο το κόστος κατασκευής των δοχείων αλλά επίσης ότι τα δοχεία περιορίζαν τον χώρο και μείωναν τον αριθμό των αγγείων τα οποία μπορούσαν να τοποθετηθούν στον κλίβανο (ίσως η μείωση επέτρεπε την τοποθέτηση του μισού του μεγίστου δυνατού αριθμού). Οικονομικοί λόγοι θα μπορούσαν να εξηγήσουν το γεγονός ότι βρέθηκαν τόσα λίγα δοχεία σε ανασκαφές στους κλιβάνους του Ισλαμικού κόσμου. Αν και δεν έχουν βρεθεί δοχεία σε κλίβανο της Νίκαιας δεν υπάρχει καμιά αμφιβολία ότι τα αντικείμενα με υαλώδη πηλό ψήνονταν σε δοχεία. Κατ' αρχάς, δεν υπάρχουν σημάδια από το τρίποδο όπτησης. Δεύτερον, πολλά πιάτα

Ϊζνίκ εμφανίζουν μικρές κοιλότητες (διαμέτρου < 1 mm) στο υάλωμα στην κάτω πλευρά μέσα στο χείλος βάσης. Αυτό πιθανότατα οφείλεται στην έλλειψη οξυγόνου κατά την διάρκεια της έψησης και αυτό θα μπορούσε να συμβεί σε περίπτωση που το πιάτο ψηνόταν μέσα σε δοχείο. Για να αποφευχθεί η απώλεια θερμότητας, ο θάλαμος καύσης ήταν συχνά στο έδαφος και έφθανε κάποιος εκεί χρησιμοποιώντας μια επικλινή επιφάνεια ή σκαλιά, αλλά οι υπάρχουσες πληροφορίες δεν αρκούν για να έχουμε πλήρη εικόνα της διατάξεως.

Το ψήσιμο ενός αντικειμένου με υαλώδη δομή σύμφωνα με τον Abū'ī Qāsim's διαρκούσε 12 ώρες και ο κλίβανος χρειαζόταν μια εβδομάδα για να επανέλθει στη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Στην Νίκαια χρησιμοποιούσαν πεύκο για καύσιμο το οποίο προερχόταν από τους λόφους Sari Kisrak. Στο συμφωνητικό παραγγελίας προβλεπόταν το ξύλο να μην έχει ρόζους για να μειωθούν τα επίπεδα καπνού και η πιθανότητα επεισοδίων μη ελεγχόμενης καύσεως. Ένας παραδοσιακός κλίβανος στην Κιουτάχεια χρειαζόταν 1-2 τόνους ξύλων ανά ψήσιμο. Σύμφωνα με τον Kiefer τα κεραμικά και πλακίδια της Νίκαιας ψήνονταν στην χαμηλή θερμοκρασία των 850-900 °C. Οι κεραμοουργοί για να δουν αν το υάλωμα ήταν σωστά ψημένο, έπαιρναν ένα όστρακο που ήταν ζωγραφισμένο και υαλωμένο, πιθανώς προερχόταν από ένα μη ψημένο αγγείο που έσπασε κατά την διάρκεια της κατασκευής και το κρεμούσαν μέσα στον κλίβανο από μια ράβδο. Έπειτα, άφηναν μια μικρή τρύπα σε μια πλευρά του κλιβάνου την οποία έκλειναν με ένα πλακίδιο μέσω της οποίας αγκίστρωναν τα όστρακα δοκιμών. Παρόλη την ύπαρξη δοκιμών η ανυπομονησία για την έλευση της εβδομάδας πριν εκκενωθεί ο κλίβανος ήταν μεγάλη. (Atasoy, 1989).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3:

ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗΣ ΤΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ

3.1 ΧΗΜΙΚΟΣ ΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΑΡΓΙΛΩΝ

Οι φυλλόμορφοι άργιλοι ή (απλώς) άργιλοι ή πηλοί είναι κρυσταλλικά φυλλόμορφα αργιλοπυριτικά ορυκτά με ορισμένη κρυσταλλική δομή και φυσικοχημικές ιδιότητες. Αποτελούν συστατικά πολλών εδαφών και προέρχονται είτε από αποθέσεις ηφαιστειακής τέφρας είτε αποτελούν το δευτερογενές προϊόν της αποσάρθρωσης πετρωμάτων αστριών υπό την επίδραση διαλυμάτων πλούσιων σε μαγνήσιο και ασβέστιο. (Γουρνής, 2010).

Ιστορικά τα πρώτα ίχνη χρήσης των αργίλων σύμφωνα με αρχαιολογικά ευρήματα εμφανίστηκαν πριν από 2500 χρόνια στην Ευρώπη και στην Ασία. Η χρησιμότητά τους αφορούσε στην φαρμακευτική και στον καθαρισμό του ιματισμού. Οι φυλλόμορφοι άργιλοι ήταν γνωστοί στους αρχαίους Αιγυπτίους, ενώ ο Θεόφραστος στο σύγγραμμά του “Περί λίθων” αναφέρει ότι γινόταν εξόρυξη αυτών στη Μήλο και στη Λήμνο. Ο Αριστοτέλης, σε μία δυσνόητη και αμφισβητούμενης αξιοπιστίας αναφορά του, περιγράφει κάποιου τύπου διύλιση (κατά κάποιους κάποια μορφή αντίστροφης ωσμώσεως) εφικτή με πήλινο δοχείο και έχουσα ως [υποτιθέμενο] αποτέλεσμα την αφαλάτωση αλμυρού ύδατος. Επίσης η διαδικασία απομακρύνσεως του λίπους από το ακατέργαστο μαλλί, με εμβάπτιση σε υδατικό αιώρημα αργίλου, ήταν γνωστή από τα βιβλικά χρόνια. Η χρήση των αργίλων εξαπλώθηκε σε ευρεία κλίμακα κατά τον Μεσαίωνα και την Αναγέννηση, ενώ σήμερα χρησιμοποιούνται είτε υπό ακατέργαστη είτε κατεργασμένη μορφή σε πάρα πολλές εφαρμογές. (Γουρνής, 2010).

Για τα «παραδοσιακά» κεραμικά χρησιμοποιούνται ορυκτές πρώτες ύλες όπως οι άργιλοι, οι οποίοι συνίστανται από αργιλοπυριτικές ενώσεις, ή ο τάλκης $3\text{MgO}\cdot 4\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$. Ένας μεγάλος αριθμός προϊόντων της «παραδοσιακής» κεραμικής βιομηχανίας παράγεται από τρεις βασικές πρώτες ύλες: **τον καολίνη, τον άστριο και την πυριτική άμμο**, με μεταβολή των σχετικών τους αναλογιών. Κάθε μία από τις πρώτες ύλες χρησιμοποιείται για διαφορετικούς λόγους – ο συνδυασμός των πλεονεκτημάτων τους και η έψηση στην κατάλληλη θερμοκρασία οδηγεί στην τεράστια ποικιλία προϊόντων.

Ο καολίνης είναι άργιλος με βασικό συστατικό το ορυκτό καολινίτη $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ και χρησιμοποιείται λόγω της ικανότητας του να εμφανίζει πλαστικότητα (με αποτέλεσμα την εύκολη διαμόρφωσή του σε επιθυμητά σχήματα), όταν αναμιχθεί με νερό σε κατάλληλη αναλογία. **Η πυριτική άμμος** SiO_2 χρησιμοποιείται για να προσδώσει πυρίμαχο χαρακτήρα αλλά και σαν «συνδετική φάση» για την πρόσδοση ικανοποιητικών μηχανικών αντοχών στο «ωμό» αντικείμενο. **Οι άστριοι** περιέχουν οξείδια αλκαλίων (καλίου, νατρίου με τυπικές συστάσεις $\text{K}_2\text{O}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ αντίστοιχα) και έχουν την ιδιότητα να σχηματίζουν κατά την επακόλουθη έψηση με τον καολίνη και την πυριτική άμμο υγρές φάσεις χαμηλότερου σημείου τήξεως (ευτηκτικές) που επιταχύνουν την όπτηση. Η χρήση αυτών των υλικών επιτρέπει την επεξεργασία (όπτηση) των παραδοσιακών κεραμικών σε μη απαγορευτικά υψηλές θερμοκρασίες (Grim, 1968).

Μια πολύ σημαντική ιδιότητα της αργίλου είναι η σκλήρυνσή της μετά από θερμική επεξεργασία σε οποιοδήποτε περιβάλλον όπτησης, όπως ανοιχτή φωτιά, καμίνι, σύγχρονο ηλεκτρικό κλίβανο. Ο πλαστικός πηλός αρχίζει να χάνει τη φυσική του υγρασία και να σκληραίνει καθώς στεγνώνει στον ατμοσφαιρικό αέρα. Κατά την όπτηση όμως, και όσο η θερμοκρασία αυξάνει και ξεπερνά τους 600 °C αλλάζει σταδιακά η χημική και ορυκτολογική δομή της αργίλου και ο πηλός σκληραίνει περισσότερο. Οι παράγοντες που επηρεάζουν το τελικό αποτέλεσμα της όπτησης είναι η πρώτη ύλη, η θερμοκρασία, η διάρκεια και η ατμόσφαιρα. (Grim, 1968).

Η δομική μονάδα των φυλλόμορφων αργίλων αποτελείται από φύλλα τετραέδρων πυριτίου, $\text{Si}(\text{O},\text{OH})_4$ και οκταέδρων ενός μετάλλου $\text{M}(\text{O},\text{OH})_6$ με $\text{M} = \text{Al}^{+3}$, Mg^{+2} ή $\text{Fe}^{+2,+3}$. (Grim, 1968).

Υπολογισμοί δείχνουν ότι υπάρχουν περίπου 1×10^{25} g αργίλων στη Γη. Η ποσότητα αυτή ίσως φαίνεται μικρή, αν συγκριθεί με την ολική μάζα του πλανήτη μας 6×10^{27} g, αλλά οι άργιλοι είναι συγκεντρωμένοι στα εξωτερικά $2,5 \times 10^{25}$ g, τα οποία αποτελούν τον φλοιό της γης και για αυτό τον λόγο αποτελούν ένα σημαντικό κλάσμα του μοναδικού τμήματος της γης. (Γουρνής, 2010).

3.2 ΥΑΛΩΜΑΤΑ ΤΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ

Υάλωμα ονομάζεται το υαλώδες λεπτό στρώμα που καλύπτει την επιφάνεια ενός κεραμικού αντικειμένου και αποτελείται από πυριτία και ένα ή περισσότερα συστατικά (όπως: οξείδια του μολύβδου, οξείδια αλκαλίων (Na, K), οξείδια αλκαλικών γαιών (Ca ή/και Mg) και βόρακας, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) που ευνοούν τον σχηματισμό ευτηκτικού ή/και ταπεινώνουν αισθητά την θερμοκρασία υαλώδους μεταπτώσεως (από 1200 °C για την πυριτία σε μία θερμοκρασία της τάξεως των 500-600 °C). Το υάλωμα είναι άμορφο υλικό και εμφανίζεται είτε ως διαφανές είτε ως αδιαφανές. Το οξείδιο κασσιτέρου SnO_2 γενικώς επηρεάζει την διαφάνεια του υαλώματος και το καθιστά αδιαφανές ή ημιδιαφανές. Επίσης, έχει παρατηρηθεί ότι σε αναμειγείς υαλώματος όπου το ποσοστό του πηλού είναι αρκετά υψηλό προκύπτει αδιαφάνεια (Rhodes, 1959). Μέσα στην κάμινο το υάλωμα, υπό την επίδραση υψηλής θερμοκρασίας, ρευστοποιείται επάνω στην κεραμική επιφάνεια και ακολουθεί το σχήμα της.

Ο χρόνος αναπτύξεως των πρώτων συνθετικών [επικαλυπτικών] υαλωμάτων δεν είναι γνωστός με βεβαιότητα αλλά κάποιοι τύποι είναι γνωστοί από την εποχή του χαλκού και προηγούνται της συστηματικής καθαρής υαλουργίας (: που οδηγεί σε αποκλειστικώς-υάλινα τριδιάστατα αντικείμενα) και φαίνεται να έχει την αφετηρία της στον 16^ο αιώνα π.Χ στην Μεσοποταμία ή/και γειτονικές περιοχές.. Το υάλωμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε για καλλιτεχνικούς λόγους συνήθως στην εξωτερική

επιφάνεια του αντικειμένου είτε για χρηστικούς λόγους στην εσωτερική επιφάνεια αυτού καθώς καλύπτει τους πόρους του αντικειμένου και το καθιστά αδιαπέραστο από τα υγρά.

Τα κεραμικά υαλώματα αποτελούνται από υαλώδεις μάζες των οποίων τα συστατικά ποικίλλουν. Τα υαλώματα της κεραμικής στη μορφή τήγματος συμπεριφέρονται, όπως και τα κοινά γυαλιά, ως ένα χαοτικό σύνολο, όχι πλήρως αποσυνδεδεμένων μεταξύ τους. Τα τετράεδρα κατά την ψύξη επανασυνδέονται σε σημαντικό βαθμό χωρίς όμως να μπορούν, λόγω μεγάλου ιξώδους, να έρθουν σε εκείνη τη κανονική και γεωμετρική τάξη που χαρακτηρίζει τα κρυσταλλικά σώματα

Η υαλώδης κατάσταση των υαλωμάτων κεραμικής είναι όπως και στα κοινά γυαλιά ασταθής. Πραγματικά εάν η υαλώδης μάζα αφηθεί για μεγάλο χρονικό διάστημα σε υψηλή θερμοκρασία, χαμηλότερη όμως του σημείου τήξης της, παρατηρούμε ότι γίνεται αδιαφανής (θολή) από τον σχηματισμό πολυάριθμων και μικρών κρυστάλλων. Δηλαδή κάτω από αυτές τις συνθήκες παρατηρούμε διευθετήσεις των τετραέδρων στη χαρακτηριστική κανονική διάταξη των και έτσι το γυαλί απουαλοποιείται. Η ικανότητα της απουαλοποίησης μιας υαλώδους μάζας, το μέγεθος και ο προσανατολισμός των κρυστάλλων οφείλονται κατά μεγάλο μέρος στη χημική σύνθεση της μάζας και στη θερμοκρασία. Πολλά παραδείγματα απουαλοποίησης (ή υαλοποίησης έναντι μη υαλοποίησης λόγω διαφορετικού ρυθμού ψύξεως) παρουσιάζονται στη φύση. Οι βασάλτες και οι τραχίτες είναι πετρώματα μικροκρυσταλλικά που προήλθαν από λάβες οι οποίες στερεοποιήθηκαν με αργή ψύξη. Αντίθετα οι οψιδιανοί είναι πετρώματα που στερεοποιήθηκαν με γρήγορο κρύωμα οπότε κατά βάσιν είναι υαλόμορφοι, αν και ορισμένοι τύποι εμφανίζουν κάποιους κρυσταλλικούς θύλακες. (Πίνακας 1)

Τα κεραμικά γυαλιά ανάλογα με την **σύνθεσή** τους διακρίνονται σε:

- **Μολυβδούχα υαλώματα.**
Σχηματίζονται από όξινα άλατα πυριτικού μολύβδου. Παρουσιάζουν υψηλή λαμπρότητα, είναι πολύ εύηκτα και αντοχής. Συνήθως χρησιμοποιούνται σαν υαλώματα κόκκινων πηλών, χαμηλής θερμοκρασίας.
- **Αλκαλικά υαλώματα.**
Εκτός από πυριτία και αλκαλικά οξειδία περιέχουν υψηλό ποσοστό σε οξείδιο του αργιλίου. Χαρακτηρίζονται από υψηλή σκληρότητα και διαφάνεια. Χρησιμοποιούνται στην πορσελάνη. Σε χαμηλές θερμοκρασίες χρησιμοποιούνται σαν βάσεις (αλκαλικές φρίτες), σε υαλώματα ρακού, λούστρα και κρακελέ διακοσμητικά.
- **Υαλώματα βορίου.**
Αποτελούνται από οξείδιο του βορίου και πυριτικά άλατα τα συνδυασμένα με οξείδια αλκαλίων, αλκαλικών γαιών και μολύβδου. Εφαρμόζονται σε ορισμένες φαγεντιανές (Δανός, 1969).

Ανάλογα με το **σημείο τήξης** των υαλωμάτων ή ανάλογα από τα **υλικά** από τα οποία αποτελούνται, τα υαλώματα διακρίνονται σε δύο κατηγορίες:

- **Υαλώματα Χαμηλής Θερμοκρασίας.**
Ενδεικτικώς, περιέχουν δύο μέρη πυριτικών (πυριτίας) ανά ένα μέρος των υπολοίπων συστατικών. Η θερμοκρασία εψήσεως είναι συχνά της τάξεως των 1.000 °C (ή και κάπως χαμηλότερη σε ορισμένες περιπτώσεις).
- **Υαλώματα Υψηλής Θερμοκρασίας.**
Ενδεικτικώς, περιέχουν τρία μέρη πυριτικών (πυριτίας) ανά ένα μέρος των υπολοίπων συστατικών. Η θερμοκρασία εψήσεως είναι συχνά της τάξεως των 1.200 °C (ή και υψηλότερη σε ορισμένες περιπτώσεις). Τα υαλώματα αυτά χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερη ανθεκτικότητα (θερμοκρασία, διάβρωση κ.α.) και αυξημένη σκληρότητα.

Ανάλογα με τα βασικό **ευτηκτικό συστατικό** τους τα υαλώματα συχνά διακρίνονται σε μολυβδούχα, βορικά, αστριούχα κ.α. (Owe, 1981).

Η θερμοκρασία τήξης υαλώματος σε συνάρτηση με τη συμμετοχή των οξειδίων του	Το ιξώδες του ψημένου υαλώματος σε σχέση με τη συμμετοχή των οξειδίων στη σύνθεσή του
<div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="flex: 1;"> <p style="text-align: center;">↑</p> <p style="text-align: center;">Al₂O₃ SiO₂ MgO Cr₂O₃ SnO₂ ZrO₂ NiO Fe₂O₃ Sb₂O₃ TiO₂ CaO ZnO BaO SrO FeO CoO CuO MnO PbO B₂O₃ Na₂O K₂O Li₂O</p> <p style="text-align: center;">↓</p> </div> <div style="flex: 1; text-align: center;"> <p>Η θερμοκρασία τήξεως ενός υαλώματος αυξάνεται με τη συμμετοχή των παραπλεύρων οξειδίων στη σύνθεσή του</p> <p>Η θερμοκρασία τήξεως ενός υαλώματος ελαττώνεται με την συμμετοχή των παραπλεύρων στοιχείων στη σύνθεσή του</p> </div> </div>	<div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="flex: 1;"> <p style="text-align: center;">↑</p> <p style="text-align: center;">Al₂O₃ ZrO₂ SiO₂ Cr₂O₃ SnO₂ NiO Fe₂O₃ TiO₂ CaO MgO ZnO SrO BaO CoO MnO PbO K₂O Na₂O B₂O₃ Li₂O</p> <p style="text-align: center;">↓</p> </div> <div style="flex: 1; text-align: center;"> <p>Αύξηση της συμμετοχής των παραπλεύρων οξειδίων αυξάνει το ιξώδες</p> <p>Αύξηση της συμμετοχής ελαττώνει το ιξώδες</p> </div> </div>

Πίνακας 1: Η επίδραση των οξειδίων στην 'ευτηκτικότητα' και το ιξώδες των υαλωμάτων. (Matthes, 1985).

3.3 ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΤΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΣΤΑ ΥΑΛΩΜΑΤΑ

ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΠΥΡΙΤΙΟΥ, SiO₂

Η πυριτία, ή οξείδιο του πυριτίου, χρησιμοποιείται με την μορφή αλεσμένης άμμου ή χαλαζία. Όμως συχνά το οξείδιο πυριτίου χρησιμοποιείται όπως είναι ενωμένο-σε ή μηχανικά συνδυασμένο-με Άστριους, Πηγματίτες, Βολαστονίτη, Καολίνη, Πεταλίτες, Τάλκη.

Αντιπροσωπεύει το κύριο συστατικό της σύνθεσης ενός υαλώματος και υαλοποιείται κάτω από την επίδραση των ευτήκτων οξειδίων μέσα σ' ένα ευρύ διάστημα θερμοκρασίας. Σε υαλώματα χαμηλής θερμοκρασίας το οξείδιο πυριτίου είναι περίπου διπλάσιο, σε μοριακή αναλογία, των υπολοίπων οξειδίων ενώ σε υαλώματα υψηλής θερμοκρασίας μπορεί να είναι και δεκαπλάσιο των υπολοίπων οξειδίων.

Η αύξηση σε % SiO₂ έχει τις ακόλουθες συνέπειες:

- αύξηση της θερμοκρασίας εψήσεως
- μείωση του συντελεστή θερμικής διαστολής με άμεση συνέπεια μείωση του κρακελαρίσματος.
- μείωση της ρευστότητας (αύξηση ιξώδους)

αύξηση της σκληρότητας και της αντοχής του ψημένου υαλώματος και το καθιστά πιο ανθεκτικό σε οξέα (Lambery, 1993).

ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΜΟΛΥΒΔΟΥ, PbO

Προσδίδει στο γυαλί ευτηκτότητα και αυξάνει την πυκνότητα και τον δείκτη διάθλασης και προσδίδει μία ιδιαίτερη λαμπρότητα η οποία εντείνεται περαιτέρω παρουσία οξειδίου του καλίου. Τα γυαλιά μολύβδου-καλίου αποτελούν για αυτό το λόγο ειδική κατηγορία διάφανων γυαλιών και, μάλιστα, αναφέρονται καταχρηστικώς ως 'κρύσταλλα' (αν και παραμένουν άμορφα υλικά). Το οξείδιο του μολύβδου προστίθεται στη σύνθεση ενός γυαλιού μέσω των ακόλουθων πρώτων υλών:

- Λιθάργυρος
- Μίνιο (επιτεταρτοξείδιο του μολύβδου)
- Στουπέτσι (λευκό του μολύβδου)
- Γαληνίτης
- Φρίτα μονοπυριτική
- Φρίτα σεσκιο-(=3/2)- πυριτική
- Φρίτα διπυριτική

Τα υαλώματα μολύβδου παρουσιάζουν σχετικώς χαμηλό ιξώδες και μεγάλο χρόνο ωρίμανσης κατά την έψηση. Τα μολυβδούχα γυαλιά κατά κανόνα δεν κρακελάρουν και εύκολα γίνονται ματ, καλυπτικά και χρωματιστά. Το βασικό του ελάττωμα του εψημένου μολυβδούχου γυαλιού είναι ότι είναι πολύ τοξικό και, επίσης, αντιδρά πολύ εύκολα με οξέα (ζύδι, λεμόνι, χυμοί φρούτων).

Οι φρίτες για να είναι ασφαλείς απαιτείται να περιλαμβάνουν (τουλάχιστον) 2 μόρια πυριτίας / μόριο οξειδίου του μολύβδου. Και για να είναι ένα ψημένο γυαλί ανθεκτικό στα οξέα των τροφών απαιτείται να εμφανίζει τουλάχιστον 3 μόρια πυριτίας / μόριο οξειδίου μολύβδου, όπως και (ενδεικτικώς) αρκετή αργιλία και κάποια άλλα οξείδια (όπως CaO, BaO, ZnO) στη βάση του υαλώματος.

Για γυαλιά που ψήνονται σε θερμοκρασία άνω των 1180°C δεν χρησιμοποιείται το οξείδιο μολύβδου ως εύτηκτο, γιατί πάνω από αυτή τη θερμοκρασία αρχίζει να εξαερώνεται και επικάθεται στα πυρότουβλα της καμίνου. Το οξείδιο του μολύβδου ανάγεται εύκολα, δημιουργώντας αντιαισθητικές γκριζες περιοχές ή/και φυσαλλίδες, οπότε είναι προτιμώτερο να χρησιμοποιείται, τουλάχιστον ειδικά για υαλώματα Raku, στη μορφή μίνιου (Pb₃O₄) το οποίο εμφανίζει αυξημένο λόγο O/Pb σε σχέση με το PbO. (Lambercy, 1993).

ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΑΡΓΙΛΙΟΥ, Al₂O₃

Η αργιλία (ή οξείδιο του αργιλίου ή αλουμίνα) είναι παρούσα σε ορισμένους υάλους και υαλώματα πυριτικής βάσεως. Το οξείδιο του αργιλίου έχει την ικανότητα όπως τα επαμφοτερίζοντα οξείδια να συνδυάζεται τόσο με πυριτικό όσο και με τα οξείδια βάσης. Είναι ο κύριος σταθεροποιητής του πλέγματος των υαλωμάτων. Για στυλπνά γυαλιά ο λόγος Al₂O₃ / SiO₂ σε υαλώματα μολύβδου κυμαίνεται από 1/6 έως 1/10 ενώ για ματ γυαλιά ο λόγος κυμαίνεται από 1/3 έως 1/6.

Το Al₂O₃, αυξάνει το ιξώδες, και το διάστημα θερμοκρασίας έψησης των υαλωμάτων, μειώνει την τάση αποϋαλοποίησης (αλλά και εμποδίζει την κρυστάλλωση του υαλώματος κατά το στάδιο της ψύξεως του τήγματος) βελτιώνει τη μηχανική αντοχή και την αντοχή στα οξέα και ελαττώνει τον συντελεστή θερμικής διαστολής. Επί πλέον η αργιλία βελτιώνει την καλυπτικότητα των σμάτων (Singer, 1963).

Το Al₂O₃ επηρεάζει τα χρώματα της υάλου/υαλωμάτων ενώ σε αυξημένα ποσοστά δίδει ματ επιφάνειες. Το Al₂O₃ εισάγεται σε ένα υάλωμα υπό την μορφή πρώτων υλών όπως οι εξής: καολίνης, άστριοι, υδροξείδιο αργιλίου βοημίτης, βωξίτης, γκιμπσίτης (gibbsite, ορυκτό Al(OH)₃), άνυδρη αργιλία.

ΑΛΚΑΛΙΑ: Na₂O, K₂O

ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΝΑΤΡΙΟΥ, Na₂O

Εισέρχεται στη σύνθεση ενός γυαλιού με τις εξής μορφές :

- άστριος νατρίου,(ένυδρο) ανθρακικό νάτριο (και συγγενή ορυκτά: νάτρον, τρόνα κ.α.)
- βόρακας: αλκαλικές φρίτες

Ο άστριος νατρίου, ο πηγματίτης και ο νεφελοσθενίτης χρησιμοποιούνται σε μεγάλα ποσοστά σε γυαλιά υψηλών θερμοκρασιών. Στα αλκαλικά γυαλιά, χαμηλών θερμοκρασιών ο βόρακας και το ανθρακικό νάτριο χρησιμοποιούνται με μορφή φρίτας, διότι είναι διαλυτά στο νερό.

Το οξείδιο του νατρίου προκαλεί σημαντική αύξηση της διαστολής ενός γυαλιού, έχει το μεγαλύτερο συντελεστή θερμικής διαστολής από όλα τα οξείδια. Έτσι όταν χρησιμοποιούνται αλκαλικά γυαλιά παρουσιάζεται κατά κανόνα κρακελάρισμα, ιδιαίτερα στην περίπτωση υποστρωμάτων από ασβεστούχες αργίλους. Τα γυαλιά αυτά έχουν σπογγοειδή υφή και κακή πρόσφυση σε πορώδη κεραμικά. Επίσης έχουν την τάση να κρυσταλλώνονται καθιστώντας άγριες τις επιφάνειες υαλωμάτων (Singer, 1963).

Το οξείδιο του νατρίου αρχίζει την ευτηκτική δράση του στους 800°C.

Υαλώματα με υψηλό ποσοστό Na₂O χαράσσονται εύκολα, είναι ασταθή και κατάστρέφονται στο χρόνο από την υγρασία της ατμόσφαιρας. Δίνουν έντονα χρώματα με οξείδια. Το οξείδιο του χαλκού σε εντόνως αλκαλικό γυαλί το οποίο περιέχει ελάχιστη Al₂O₃ δίνει χρώμα τirkουάζ, το οξείδιο του μαγγανίου-βιολετί. Για υψηλές θερμοκρασίες άνω των 1200°C το Na₂O αρχίζει να γίνεται πτητικό και τα υαλώματα με υψηλό ποσοστό Na₂O εμφανίζουν αστάθεια και δεν επιστρώνονται ικανοποιητικώς. (Lambercy, 1993).

ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΚΑΛΙΟΥ, K₂O

Προσδίδει λαμπρότητα στο γυαλί. Συγκρινόμενο με το οξείδιο του νατρίου έχει χαμηλότερο συντελεστή διαστολής, είναι λιγότερο εύτηκτο (και για το αυτό ποσοστό σχηματίζει γυαλιά με μεγαλύτερο ιξώδες στην ίδια θερμοκρασία) και έχει μεγαλύτερο χρόνο ωρίμανσης.

Εισάγεται στη σύνθεση ενός γυαλιού με τις εξής μορφές: άστριος καλίου, πηγματίτης, αλκαλικές φρίτες, ανθρακικό κάλιο, νιτρικό κάλιο, νεφελίνης.

Οι περισσότερες πηγές του καλίου είναι διαλυτές στο νερό όπως και του νατρίου και για το λόγο αυτό στα γυαλιά χαμηλών θερμοκρασιών εισέρχεται με τη μορφή αλκαλικής φρίτας. Οι φρίτες είναι λιγότερο διαλυτές στο νερό. Το οξείδιο του καλίου εισέρχεται στη σύνθεση μιας φρίτας σαν νιτρικό κάλιο. Τα χρωστικά οξείδια στα

γυαλιά που έχουν σαν κύριο εύτηκτο K_2O δίνουν φωτεινά χρώματα (προϋπόθεση: χαμηλή αργιλία και οξειδωτική ατμόσφαιρα) όπως και στα γυαλιά με κύριο εύτηκτο το Na_2O . Εξαιρέση είναι το οξείδιο μαγγανίου, που σε γυαλί νατρίου δίνει κοκκινωπό πορφυρό χρώμα. (Lamberg, 1993).

ΑΛΚΑΛΙΚΕΣ ΓΑΙΕΣ: CaO , MgO

ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΑΣΒΕΣΤΙΟΥ, CaO

Όπως όλα τα άλλα οξείδια των αλκαλικών γαιών είναι σταθεροποιητής του πλέγματος των υαλωμάτων. Από μόνο του σχηματίζει με το πυρίτιο πυριτικά άλατα, μη υαλοποιημένες ενώσεις που τήκονται σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των $1400\text{ }^\circ\text{C}$.

Ορισμένες πολύ συγκεκριμένες ενώσεις που σχηματίζονται από πυριτικό και ασβέστιο, (ειδικά το μεταπυριτικό ασβέστιο, βολαστονίτης) δεν είναι υαλόμορφες και όταν προστίθενται σε μεγάλο ποσοστό στη σύνθεση υαλωμάτων τότε τα υαλώματα παρουσιάζουν τάση αποϋαλοποίησεως. Αναμεμιγμένο όμως με άλλες πυριτικές ενώσεις σχηματίζει υαλοποιημένες μάζες. Σε κατάλληλες αναλογίες το οξείδιο του ασβεστίου εκτός από χημική σταθερότητα στο γυαλί δίνει προσδίδει μηχανική αντοχή στο γυαλί και πρόσφυση του υαλώματος στο μπισκουί. Μειώνει την τοξικότητα σε μολυβδούχα γυαλιά. (Matthes, 1985).

Το CaO είναι από τα βασικά εύτηκτα σε υαλώματα μεσαίων θερμοκρασιών ($1100\text{-}1200\text{ }^\circ\text{C}$) ενώ αποτελεί τα κύριο ευτηκτικό συστατικό για υαλώματα πορσελάνης και γκρε ($1200\text{-}1320\text{ }^\circ\text{C}$). Για υαλώματα κάτω των $1100\text{ }^\circ\text{C}$ απαιτείται η προσθήκη μολύβδου, αλκαλίων και βορίου. Η παρουσία CaO σε μεγάλη κλάσμα στα υαλώματα όλων των θερμοκρασιών δίνει ματ επιφάνειες. Τα ποσοστά αυτά είναι $10\text{-}15\%$ για τις χαμηλές θερμοκρασίες και $20\text{-}30\%$ για μεσαίες και υψηλές θερμοκρασίες. Το CaO δεν ευνοεί την ανάπτυξη φωτεινών χρωμάτων από οξείδια και στέινς. Αναπτύσσει τα γκριζοπράσινα σέλαντον σε αναγωγική ατμόσφαιρα. Εισάγεται με την μορφή των παρακάτω ενώσεων στη σύνθεση υαλωμάτων ανθρακικό ασβέστιο, άστριος ασβεστίου, δολομίτης, βολαστονίτης, κολεμανίτης, φωσφορικό ασβέστιο. (Matthes, 1985).

ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΜΑΓΝΗΣΙΟΥ, MgO

Η συμπεριφορά του MgO είναι συναφής αυτής του οξειδίου του ασβεστίου. Οδηγεί σε υψηλό ιξώδες και κατά συνέπεια μειώνει το διάστημα ωρίμανσης των υαλωμάτων. Η ευτηκτική του δράση αρχίζει από τους $1170\text{ }^\circ\text{C}$. Μέχρι τους $1200\text{ }^\circ\text{C}$ χρησιμοποιείται για να δίνει καλυπτικότητα και "βουτυρώδεις" ματ επιφάνειες. Σε υαλώματα υψηλής θερμοκρασίας πάνω σε σιδηρούχες μάζες γκρε μαζί με $1\text{-}2\%$ CoO δίνει κυανό με κόκκινες και ρόδινες περιοχές. Γενικά είναι πολύ ισχυρό ευτηκτικό για υψηλές θερμοκρασίες και ευνοεί πολύ τα χρώματα του χαλκού, κοβαλτίου και σιδήρου. Βασικό του πλεονέκτημα είναι ο πολύ μικρός συντελεστής διαστολής του

κατά συνέπεια το MgO βοηθά στη μείωση του κρακελαρίσματος. Εισάγεται σε ένα γυαλί με τις εξής μορφές: Ανθρακικό μαγνήσιο, δολομίτης, τάλκης (Singer, 1963).

ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ, ZnO

Το οξείδιο του ψευδαργύρου δρα ως εύτηκτο συστατικό στα όξινα υαλώματα και όταν υπάρχει υψηλή περιεκτικότητα σε Al_2O_3 . Σε μικρές ποσότητες αυξάνει τη λαμπρότητα των γυαλιών, μαζί με το Al_2O_3 επαυξάνει την καλυπτικότητα και την λαμπρότητα των σμάλτων, θα πρέπει όμως συγχρόνως η περιεκτικότητα σε CaO να είναι χαμηλή και να μην υπάρχει καθόλου οξείδιο βορίου. Μειώνει το συντελεστή θερμικής διαστολής. Το ZnO χρησιμοποιείται επίσης ώστε να εμποδίζει την πτητικότητα του μολύβδου και για αυτό το λόγο αντικαθιστά ένα μέρος του CaO. Πράγματι χωρίς ZnO το CaO δεσμεύει το SiO_2 αφήνοντας το PbO να εξαχνωθεί. Σε μεγάλες περιεκτικότητες το ZnO απουαλοποιεί την υαλώδη μάζα δίνοντας στην επιφάνεια του γυαλιού ένα χαρακτηριστικό ματ. Εάν το γυαλί είναι υπέρκορο ως προς το υπόψιν οξείδιο τότε μπορεί στην επιφάνεια να ξεχωρίζουν κρύσταλλοι που αποτελούνται από πυριτικές ενώσεις ψευδαργύρου. Ο σχηματισμός της ματ επιφάνειας ενοείται εάν το υάλωμα έχει βασικό χαρακτήρα.

Το ZnO απουσία άλλων συλλιπασμάτων αρχίζει να συμβάλλει στην δημιουργία ευτήκτου σε θερμοκρασίες 1160-1300 °C. Κάτω από τους 1160 °C δίνει ματ επιφάνειες. Αυξάνει το ιξώδες του τηκόμενου υαλώματος και έτσι συγκρατεί το απότομο τρέξιμο. Εν συνδυασμό με TiO_2 και ελάχιστη ποσότητα (ή απουσία) Al_2O_3 αναπτύσσει, υπό ειδικές συνθήκες εψήσεως (οξειδωτική ατμόσφαιρα, μεγάλος χρόνος εψήσεως & βραδεία ψύξη), εντυπωσιακούς μεγάλους κρυστάλλους. Ορισμένα χρωστικά οξείδια δίνουν όμορφα χρώματα (Co, Ni, Ca) και άλλα μουντά, άσχημα (πχ Fe).

Το ZnO, προτού χρησιμοποιηθεί είναι καλό να ψήνεται (650-800°C), γιατί λόγω της συστολής του στο ψήσιμο δημιουργεί "τραβήγματα" στο γυαλί. Το ZnO είναι απαραίτητο συστατικό για υαλώματα Bristol (υαλώματα μέσης θερμοκρασίας χωρίς μολύβδο). Υπό συνθήκες πολύ βραδείας εψήσεως (40 ώρες) δίδει πολύ σταθερά υαλώματα (Singer, 1963).

3.4 ΑΔΙΑΦΑΝΟΠΟΙΗΣΗ ΥΑΛΩΜΑΤΩΝ

Τα οξειδία που δίνουν καλυπτικότητα σε οποιοδήποτε γυαλί είναι:

- Οξείδιο κασσίτερου SnO_2
- Οξείδιο ζirkονίου ZrO_2 , χρησιμοποιείται συνήθως με τη μορφή πυριτικού ζirkονίου (ZrSiO_4)
- Οξείδιο τιτανίου TiO_2
- Οξείδιο αντιμονίου Sb_2O_3
- Φωσφορικό ασβέστιο $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
- Ενώσεις φθορίου F
(Singer, 1963).

ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΚΑΣΣΙΤΕΡΟΥ, SnO_2

Δίνει εξαιρετική καλυπτικότητα. Τούτο οφείλεται στο γεγονός ότι αιωρείται στην υαλώδη μάζα με τη μορφή λεπτών σωματιδίων καλά διασκορπισμένων. Η καλυπτική του ικανότητα εξαρτάται από την καθαρότητα του οξειδίου και από τη φύση της υαλώδους μάζας στην οποία προστίθεται. Οι αλκαλοβορικές συνθέσεις υαλωμάτων διαλύουν το οξείδιο κασσίτερου με πιθανό σχηματισμό αλάτων με ιόντα $(\text{SnO}_4)^{-4}$ που μειώνουν την καλυπτικότητα. Σε αυτή την περίπτωση το $(\text{SnO}_4)^{-4}$ συμπεριφέρεται σαν σχηματοποιητής πλέγματος αντικαθιστώντας τα $(\text{SiO}_4)^{-4}$. Αυτή η διάλυση του SnO_2 σε υαλώδη μορφή αυξάνει την θερμοκρασία ψησίματος του σμάλτου και το ιξώδες.

Για να βελτιωθούν οι καλυπτικές ιδιότητες πρέπει να ελαχιστοποιούνται οι πιθανότητες διάλυσης του SnO_2 στην υαλώδη μάζα. Δηλαδή για να επιτευχθεί καλή καλυπτικότητα πρέπει είναι χαμηλά τα ποσοστά αλκαλίων και οξειδίου του βορίου και να είναι αυξημένη η περιεκτικότητα σε Al_2O_3 . Ενσωματώνεται σε ποσοστό έως 7-10% σε διάφορες πυριτικής βάσεως υάλους

Σε θερμοκρασίες άνω των 1150°C διαλύεται πολύ αργά μέσα στην υαλώδη μάζα για το λόγο αυτό σε υαλώματα υψηλής θερμοκρασίας το ποσοστό σε SnO_2 είναι αυξημένο. Παρουσία οξειδίου χρωμίου δίδει ρόδινες αποχρώσεις. Σε μολυβδόχα γυαλιά χαμηλής θερμοκρασίας προσφέρει, συνδυασμένο με τον σίδηρο, ωραίες καστανές αποχρώσεις (Singer, 1963).

ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΖΙΡΚΟΝΙΟΥ, ZrO₂

Εισάγεται σε ένα υάλωμα με τις μορφές :

- Οξείδιο ζιρκονίου ZrO₂
- Πυριτικό ζιρκόνιο ZrSiO₄

Το ZrO₂ και το ZrSiO₄ (: επίσης πηγή *τετρασθενούς* ζιρκονίου) είναι ουσίες που ευνοούν την καλυπτικότητα. Για να επιτευχθεί καλή καλυπτικότητα χρησιμοποιώντας οξείδιο ζιρκονίου ή πυριτικό ζιρκόνιο χρειάζεται μεγαλύτερη ποσότητα σε σχέση με τις ποσότητες των άλλων ενώσεων που προσφέρουν καλυπτικότητα. Συνήθως χρησιμοποιούνται σε ποσοστό 12-25%. Το ZrO₂ είναι περισσότερο διαλυτό στην υαλώδη μάζα σε σχέση με τα άλλα οξείδια που δίνουν καλυπτικότητα, αν και ένα μέρος του (που έχει διαλυθεί μέσα στην υαλώδη μάζα) επανακρυσταλλώνεται κατά την ψύξη. (Matthes, 1985).

Το ZrO₂ αυξάνει την ελάχιστη αναγκαία θερμοκρασία εψήσεως. Για το λόγο αυτό αν θέλουμε να κρατήσουμε σταθερή τη θερμοκρασία εψήσεως πρέπει να μεταβάλουμε τα ποσοστά των υπολοίπων οξειδίων της σύνθεσης. Οι ενώσεις ζιρκονίου (ZrSiO₄) λειτουργούν καλυπτικά για όλους τους τύπους των σμάλτων για θερμοκρασίες 940-1350 °C.

Ένα μέρος του ποσοστού των ενώσεων αυτών διαλύεται και συνδυάζεται με άλλα οξείδια του υαλώματος, δίνοντας έτσι στο υάλωμα ιδιαίτερες ιδιότητες όπως καλύτερη ελαστικότητα και μεγαλύτερη ανθεκτικότητα στο κρακελάρισμα. Επιπλέον ευνοούν τη σταθερότητα των χρωμάτων.

Η καλυπτικότητα που επιφέρουν στα υαλώματα είναι ανεξάρτητη από το αν είναι μολυβδούχα ή όχι, ή αν έχουν βόριο. Η καλυπτικότητα ευνοείται από την παρουσία CaO ή BaO. Το BaO δεν πρέπει να είναι μεγαλύτερο από 0.2 μοριακά μέρη. Στο εμπόριο κυκλοφορούν διάφοροι τύποι ενώσεων ζιρκονίου. Το Opax ZrO₂ (91%) χρησιμοποιείται στις συνθέσεις σε ποσοστό 6%, το Superpax -πυριτικό ζιρκόνιο- σε ποσοστά 10-15%. Συνδυασμός καταλλήλων ενώσεων ζιρκονίου σε κάποιες περιπτώσεις οδηγεί σε βελτιωμένα αποτελέσματα (Singer, 1963).

3.5 ΤΡΟΠΟΙ ΔΙΑΚΟΣΜΗΣΗΣ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΩΝ

Η διακόσμηση των κεραμικών αντικειμένων μπορεί να χωριστεί σε τρεις κατηγορίες:

A) Πλαστική διακόσμηση.

B) Επιφανειακή διακόσμηση υπό το υάλωμα.

Γ) Διακόσμηση με υάλωμα (είτε πλαστική, είτε επιφανειακή). (Δανός, 1969).

Οι αποχρώσεις των χρωστικών επηρεάζονται άμεσα από την θερμοκρασία της καμίνου. Επίσης, η ατμόσφαιρα της καμίνου έχει πολύ μεγάλη σημασία. Οι περισσότερες χρωστικές απαιτούν οξειδωτική ατμόσφαιρα ενώ κάποιες άλλες απαιτούν αναγωγική ατμόσφαιρα.

Οι χρωματισμοί επηρεάζονται ακόμα από τα συστατικά της μάζας, του υαλώματος ή και από τα οξείδια των μετάλλων. Εκτός, από τα βασικά χρώματα με την ανάμειξη των οξειδίων προκύπτουν πολλές αποχρώσεις.

A) ΠΛΑΣΤΙΚΗ ΔΙΑΚΟΣΜΗΣΗ

Όταν είναι ακόμα υγρό το αντικείμενο πιέζονται διάφορα αντικείμενα στην επιφάνειά του με αποτέλεσμα να αποτυπώνονται διάφορα σχήματα πάνω στο αντικείμενο. Μια άλλη μέθοδος είναι τα σχήματα να χαράσσονται στην επιφάνεια του αντικειμένου με αιχμηρό ή αμβλύ εργαλείο, ή να δημιουργούνται σκαλιστές διακοσμητικές παραστάσεις. Η μέθοδος αυτή μπορεί να εφαρμοστεί σε υγρό αλλά και σε ξηρό πηλό.

Επίσης, μπορούν να κατασκευαστούν διακοσμητικά ανάγλυφα σε μήτρα ή ανάγλυφες παραστάσεις από σφαιρίδια ή ταινίες πηλού όπου σχηματίζουν διάφορα σχήματα και να κολληθούν στην επιφάνεια του αγγείου όταν είναι ακόμα υγρή. Τα σχήματα αυτά λειτουργούν ως χαρακτηριστικά του κάθε πολιτισμού με αποτέλεσμα η μελέτη τους να έχει μεγάλη ιστορική αξία. (Δανός, 1969).

B) ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗ ΔΙΑΚΟΣΜΗΣΗ

ΧΡΗΣΗ ΣΤΕΪΝΣ ΚΑΙ ΠΥΡΟΧΡΩΜΑΤΩΝ

Τα στέινς (ή και ossidi ή pigmenti) είναι συνδυασμός χρωστικών οξειδίων που έχουν ψηθεί ή φριταριστεί μαζί και ξανατριφτεί σε σκόνη. Ο κύριος λόγος που γίνεται αυτή η διαδικασία είναι γιατί έτσι τα χρώματα παρουσιάζουν σταθερότητα και λιγότερα ελαττώματα ενώ ορισμένες αποχρώσεις, όπως το έντονο ερυθρό σεληνίου-καδμίου και το ρόδινο ζirkονίου-σιδήρου (υψηλής θερμοκρασίας) δεν μπορούμε να τα επιτύχουμε παρά με τον υπόψιν τρόπο.

Τέτοιες σταθερές ενώσεις είναι τα στέινς σπινελίων με το γενικό μοριακό τύπο $RO \cdot R_2O_3$ όπου RO μπορεί να είναι το MgO , ZnO , NiO , CaO , MnO ή FeO και του R_2O_3 τα Cr_2O_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 (Singer, 1963).

Τα προψημένα οξείδια δημιουργούν λιγότερα ελαττώματα αφού έχουν ήδη χάσει τις ενώσεις που καίγονται ή απωλέσει τα πτητικά/αέρια συστατικά και, ως εκ τούτου, δεν οδηγούν σε φυσαλλίδες ή μικρές επιφανειακές κοιλότητες σε παχύρρευστα υαλώματα.

Τα πυροχρώματα (ή χρώματα υπό το υάλωμα), εκτός από το οξείδιο ή το συνδυασμό των οξειδίων περιέχουν και ευτηκτικό για να δέσει το χρώμα στην επιφάνεια του μπισκουί καθώς και πυρίμαχο υλικό για τον έλεγχο της ευτηκτικότητας - κυρίως χρησιμοποιούνται για διακόσμηση κάτω από διαφανές υάλωμα και για αυτό συχνά προψήνεται το διακοσμημένο μπισκουί στους $650^\circ C$, ώστε να μην δημιουργούνται προβλήματα κατά την εφύαλωση.

Η σύνθεση του υαλώματος έχει σημαντική επίδραση στο χρώμα. Λόγου χάρι υαλώματα με ψευδάργυρο εμποδίζουν την ανάπτυξη ρόδινου χρώματος υπό το υάλωμα και γενικά ο ψευδάργυρος θα πρέπει να αποφεύγεται σε υαλώματα τα οποία επικαλύπτουν χρωστικούς κόκκους ('πιγμέντα'). Τα υαλώματα μολύβδου δίνουν συχνά αποχρώσεις που διαφέρουν αισθητώς από αυτές που δίνουν τα αλκαλικά υαλώματα για τα αυτά πυροχρώματα.

Η θερμοκρασία ψησίματος έχει μεγάλη σημασία, αφού σε υψηλότερες θερμοκρασίες η απόχρωση μπορεί να γίνει μουντή ή να εξαφανιστεί πλήρως. Το κυανό του κοβαλτίου πάντως είναι σταθερό σε όλες τις θερμοκρασίες. Η ατμόσφαιρα εψήσεως είναι εξίσου σημαντική, αφού η αναγωγή μπορεί να τροποποιήσει ισχυρώς ορισμένα χρώματα και να εμποδίσει την ανάπτυξη άλλων. (Singer, 1963).

* ΔΙΑΚΟΣΜΗΣΗ ΜΕ ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ ΥΠΟ ΤΟ ΥΑΛΩΜΑ

Ο χρωματισμός των κεραμικών με αυτή τη μέθοδο πραγματοποιείται αν προστεθούν οξειδία μετάλλων ή άλατα αυτών επιφανειακά στη μάζα τους. Πολύ συχνά τα οξειδία χρησιμοποιούνται κατευθείαν στην κεραμική επιφάνεια και η μέθοδος αυτή ονομάζεται χρωματισμός υπό το υάλωμα. Οι χρωστικές αυτές συνήθως είναι αρκετά έντονες καθώς η διακόσμηση γίνεται με λεπτές γραμμές. Έπειτα πάνω από την διακόσμηση αυτή τοποθετείται στρώμα υαλώματος. Τα οξειδία αυτά κατά την διάρκεια της εγήσεως του υαλώματος δεν διαλύονται πλήρως μέσα σε αυτό αλλά συχνά μέρος αυτών παραμένει σε κρυσταλλική μορφή. (Rhodes, 1959), (Dinsdale, 1986).

Τα οξειδία των περισσότερων μετάλλων μπορούν να χρησιμοποιηθούν είτε διότι αυτά δίνουν από μόνα τους χρωματισμό (π.χ. τα οξειδία του αρσενικού, αντιμονίου, σιδήρου, χαλκού, χρωμίου, κοβαλτίου, νικελίου, μαγγανίου, τιτανίου, ουρανίου, αργύρου, λευκόχρυσου) είτε διότι με την παρουσία τους μεταβάλλουν τον χρωματισμό άλλων οξειδίων (π.χ. τα οξειδία αργιλίου, ασβεστίου, βαρίου, μόλυβδου και κασσίτερου). Συνήθως όμως, προσετίθεντο και άλλες ουσίες που παρουσιάζουν ιδιότητες οι οποίες επιτρέπουν καλύτερη χρήση και απόδοση των χρωστικών μετά το ψήσιμο.

Το χρώμα που θα προσδώσει τελικά το οξείδιο εξαρτάται τόσο από το ίδιο το οξείδιο, όσο τα άλλα συστατικά που είτε αναμιγνύονται είτε βρίσκονται κοντά στο οξείδιο καθώς επίσης και από την διαδικασία της όπτησης (έψησης) δηλαδή από την ατμόσφαιρα της καμίνου (αναγωγική, οξειδωτική) και την θερμοκρασία έψησης. Πολλές φορές το χρώμα του οξειδίου επηρεάζεται και από οργανικά υλικά τα οποία εμπεριέχονται στη μάζα του πηλού. (Rice, 1987).

Τα χρώματα των κεραμικών που είναι εψημένα σε χαμηλή θερμοκρασία περιορίζονται σε λευκό, μαύρο, ερυθρό που πορτοκαλίζει ή συνδυασμούς / 'αναμίξεις' αυτών των χρωμάτων με αποτέλεσμα διάφορες υποκίτρινες αποχρώσεις καστανού ή γκριζου. Αν και κάποια ορυκτά του σιδήρου κιτρινίζουν στην φυσική τους κατάσταση (π.χ. τα ένυδρα οξειδία του σιδήρου, όπως ο γκαιτίτης και ο λιμονίτης) κατά την διαδικασία της έψησης, χάνουν τα υδροξύλια ή/και μόρια ύδατος που περιέχουν και μεταπίπτουν σε άνυδρο τριοξείδιο του σιδήρου (κυρίως αιματίτη), παράγοντας ένα ερυθρό χρώμα. Χρώματα όπως το καθαρό κίτρινο, κυανό και πράσινο είναι δύσκολο να επιτευχθούν σε χαμηλές θερμοκρασίες εγήσεως των κεραμικών.

Σε έναν άψητο πηλό, το είδος και το ποσοστό των ενώσεων του σιδήρου και των οργανικών υλικών που περιέχει συχνά προσδιορίζουν την απόχρωση, αλλά σε γενικές γραμμές δεν μπορεί να υπάρξει μια ακριβής πρόβλεψη για τις αποχρώσεις των χρωστικών που θα προκύψουν μετά την έψηση. Εάν ο πηλός ενσωματώνει μόνον αμελητέες ποσότητες σιδήρου και οργανικών συνήθως είναι λευκός σε άψητη κατάσταση και λευκός ή υποκίτρινος όταν είναι ψημένος.

Τα οργανικά υλικά σε άψητο πηλό δημιουργούν τις εξής αποχρώσεις: γκρι, μαύρη ή βαθεία καστανή. Το ακριβές αποτέλεσμα εξαρτάται και από το ποσοστό του οργανικού. Ο σίδηρος περιεχόμενος την ορυκτολογική μορφή των υδροξειδίων του σε άψητο πηλό οδηγεί σε ερυθρές, κίτρινες ή καστανές αποχρώσεις ενώ εάν χάσει τα υδροξυλίά του προκύπτουν ερυθρωπές αποχρώσεις που αντιστοιχούν στον αιματίτη. Όταν ο σίδηρος είναι σε αναγωγική ατμόσφαιρα και ο πηλός είναι σε ένυδρη κατάσταση είναι δυνατόν να προκύψει γκριζό, μαύρο ή ακόμη και κυανωπό χρώμα (Dinsdale, 1986). Λόγω των ανωτέρω είναι, πχ, πολύ δύσκολο να εκτιμήσει κάποιος με απλό τρόπο κανείς εάν μία βαθεία καστανή ή μαύρη απόχρωση οφείλεται σε σίδηρο ή οργανικά υλικά..

ΟΞΕΙΔΙΑ ΤΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ

Ενώσεις Σιδήρου

- Μονοξείδιο σιδήρου FeO, μαύρο
- Τριοξείδιο (ή 'σεσκιοξείδιο') Σιδήρου Fe₂O₃, ερυθρό προς καστανό
- Επιτεταρτοξείδιο σιδήρου Fe₃O₄ (Fe₂O₃.FeO), μαύρο
- Ένυδρο τριοξείδιο (κοινή σκουριά) Fe₂O₃.H₂O
- Ανθρακικός σίδηρος FeCO₃
- Θεικός σίδηρος FeSO₄.7H₂O, ανοιχτό πράσινο
- Χρωμικός σίδηρος Fe₂O₃.Cr₂O₃, γκριζα σκόνη (τοξική και ευαίσθητη στο φως)

Συνήθως χρησιμοποιείται το Fe₂O₃ (ορυκτό: αιματίτης), σταθερό σε οξειδωτική ατμόσφαιρα μέχρι τους 1200 °C, οπότε μεταβάλλεται σε Fe₃O₄, που δρα ως ήπιο ευτηκτικό με εντονότερη ευτηκτική δράση, πάνω από τους 1300°C. Υπό οξειδωτικές συνθήκες το FeO τρέπεται, τελικώς, σε Fe₂O₃. Υπό αναγωγικές συνθήκες, το Fe₂O₃ μεταβάλλεται σε FeO, με ισχυρή ευτηκτική δράση, πάνω από τους 900°C (σε αυτήν οφείλεται και η υαλοποίηση κόκκινων αργίλων σε πολύ χαμηλότερη θερμοκρασία από ότι στην οξείδωση). Ο σίδηρος, δίνει μεγάλη ποικιλία χρωματισμών (άλλοι είναι έντονοι και άλλοι μουντοί ή/και ασθενείς), που είναι ιδιαίτερα ευαίσθητοι στην ατμόσφαιρα (:οξειδωτική ή αναγωγική) της εψήσεως. (Oqden, 2000).

Αποχρώσεις Σιδήρου

• **Ερυθρή απόχρωση Fe**

Έντονο ερυθρό σε χαμηλή θερμοκρασία και οξείδωση σε υαλώματα με αυξημένη αναλογία αλκαλίων, υψηλό SiO₂ (περίπου 3,5 γραμμομόρια) και χαμηλή αναλογία μολύβδου, αλκαλικών γαιών και αργιλίας (περίπου 0,15).

Το χρώμα με κασσίτερο γίνεται πιο έντονο, ενώ με λίγο τιτάσιο δίνει πορτοκαλοκίτρινες αποχρώσεις.

Χρυσέρυθροι κρύσταλλοι σιδήρου (αβεντουρίνες) σε υαλώματα με υψηλή αναλογία μολύβδου και προσθήκη ιλμενίτη και Fe₂O₃ 11% ή με αλκαλοβοριούχα υαλώματα με 20-30% Fe₂O₃.

Σε υψηλή θερμοκρασία τα αλκαλικά υαλώματα δίνουν ωραία ερυθρά με 10% Fe_2O_3 , αρκεί να εφαρμοστούν σε μικρό πάχος (σε μεγάλο πάχος δίνουν μαύρο). Απουσία αλκαλικών γαιών, μέχρι 0,3 γραμμομόρια Al_2O_3 και 3,5 γραμμομόρια SiO_2 , βοηθούν την ανάπτυξη του χρώματος όπως, πιθανώς, και η παρουσία B_2O_3 . Το χρώμα, είναι καλύτερο σε αναγωγικές συνθήκες, ενώ σε οξειδωτικές συνθήκες, φαίνεται απαραίτητη η παρουσία του φωσφόρου (P_2O_5).

Ερυθρό-βιολέ, σε αλκαλογαιώδη υαλώματα, με 0,45-0,55 Al_2O_3 και αναλογία αργιλίας-πυριτίας 1/6 με 1/9. Για χαμηλότερη αναλογία πυριτίας το υάλωμα θα παραμείνει καστανοκίτρινο ενώ για υψηλότερη θα εμφανιστούν μαύρες μεταλλικές γραμμώσεις αιματίτη.

Οι ερυθρές χρωστικές που προέρχονται από τα οξείδια του σιδήρου είναι γενικώς ασταθείς όταν εκτίθενται σε αναγωγική ή μη πλήρως οξειδωτική ατμόσφαιρα ή εάν ψηθούν σε θερμοκρασία άνω των 1000 °C, ενώ τα προβλήματα εντείνονται όταν ευρίσκονται σε μορφή λεπτής σκόνης (Singer, 1963).

- **Καστανή απόχρωση Fe**

Με προσθήκη 3-8% σιδήρου προκύπτει απόχρωση προς το ερυθροκάστανο ή το καστανό στα περισσότερα υαλώματα. Πλούσιες αποχρώσεις λαμβάνονται παρουσία υψηλού κλάσματος μολύβδου, πιο μουντές παρουσία ψευδαργύρου ή μαγνησίου. Πιο ανοικτές αποχρώσεις λαμβάνονται κατόπιν μείωσης του ποσοστού του σιδήρου και προσθήκης κασιτέρου. Υπό αναγωγικές συνθήκες λαμβάνονται διάφορες καστανές αποχρώσεις στην περίπτωση αλκαλοασβεστούχων υαλωμάτων υψηλής θερμοκρασίας. Η "γούνα του λαγού" και τα "κάκι", είναι υαλώματα αλκαλίων, ασβεστίου και υψηλού ποσοστού οξειδίου του σιδήρου (11-13%), το οποίο σχηματίζει καστανούς κρυστάλλους κατά την ψύξη. (Singer, 1963).

- **Μαύρη απόχρωση Fe**

Μαύρο χρώμα λαμβάνεται συνήθως κατόπιν προσθήκης σιδήρου 8-10%, σε υαλώματα χαμηλής (υαλώματα μολύβδου ή βορίου) ή υψηλής (υαλώματα αλκαλοασβεστούχα) θερμοκρασίας και οξειδωτική ατμόσφαιρα. Δίνει πλούσιο μαύρο σε ανάμιξη με μαγγάνιο ή κοβάλτιο και μικρότερο ποσοστό χρωστικών. Μεγαλύτερο ποσοστό σιδήρου τείνει να δημιουργεί κρυστάλλους στην επιφάνεια του υαλώματος (ή μεταλλικό λούστρο), ιδιαίτερα ευαίσθητους στην ατμόσφαιρα, τη θερμοκρασία και τον ρυθμό εψήσεως.

Ειδικά στοιχεία/περιπτώσεις:

α) "**Tenmoku**". Πρόκειται για μαύρο υάλωμα με ερυθροκάστανη απόχρωση (: σε περιπτώσεις *λεπτών* στρώσεων). Εμπλέκεται Fe_2O_3 6-10%, αναγωγική ατμόσφαιρα και και υψηλή θερμοκρασία, ενώ τα υαλώματα είναι αλκαλιασβεστούχα, πλούσια σε Al_2O_3 και SiO_2 . MgO παρόν σε ποσοστό > 0.1% στρέφει το χρώμα προς το κίτρινο, ενώ αυξημένο ποσοστό πυριτίας στρέφει το χρώμα προς το βαθύ κυανό (: αναλογία $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$: 1/7 - 1/8) με Fe_2O_3 8%. Τα "Tenmoku" οξειδωτικής ατμόσφαιρας είναι

περισσότερο ψυχρά και το ερυθρό στα χείλη των αντικειμένων, λιγότερο ανεπτυγμένο.

β) "**Κηλίδες λαδιού**" (oil spots). Σχηματίζονται σε μαύρα υαλώματα κατόπιν ελαφράς αναγωγής από τους 1200°C και σύντομη επανοξείδωση στο τέλος. Αξιοποιούνται υαλώματα σχετικώς ρευστά στην θερμοκρασία ωρίμανσης (0,35 - 0,45 Al₂O₃ με αρκετό SiO₂, 0,3-0,4 αλκάλια και 10 με 15% Fe₂O₃).

- **Κίτρινη απόχρωση Fe**

Ανοικτό κίτρινο ή μπεζ χρώμα παρατηρείται σε όλα τα υαλώματα χαμηλής θερμοκρασίας, με 1-3% Fe₂O₃. Η απόχρωση είναι πιο καθαρή σε αλκαλικά ή μολυβδοαλκαλικά υαλώματα. Η παρουσία υψηλού κλάσματος ασβεστίου και χαμηλού κλάσματος πυριτίας στρέφει την απόχρωση προς την ασθενή καστανή.

- **Πράσινη απόχρωση Fe**

Μικρή προσθήκη σιδήρου (1-3%), σε υαλώματα αναγωγικών συνθηκών και υψηλής θερμοκρασίας δίνει απαλό γκρι-πράσινο (**Celadon**) ή πράσινο-κυανό. (Lambercy, 1993).

ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ, CuO

Ενώσεις Χαλκού

- Μονοξείδιο χαλκού: CuO, μαύρο
- Υποξείδιο χαλκού: Cu₂O, ερυθρό
- Βασικός ανθρακικός χαλκός: CuCO₃·Cu(OH)₂, πράσινο και 2CuCO₃·Cu(OH)₂, κυανό
- Χλωριούχος χαλκός: CuCl και CuCl₂·2H₂O, πράσινο ή κυανό.
- Θεικός χαλκός: CuSO₄·5H₂O κυανό

Όταν το οξείδιο του χαλκού ενσωματωθεί σε αλκαλικό υάλωμα αργιλίας το χρώμα κυανό-τιρκουάζ. Στην περίπτωση υαλωμάτων μολύβδου προσδίδει έντονο πράσινο χρώμα. Αν η ποσότητα του οξειδίου του χαλκού στο υάλωμα είναι μεγάλη τότε προκύπτει ένα μεταλλικό μαύρο χρώμα.

Το CuO είναι το σταθερότερο & συνηθέστερο από τα οξείδια του χαλκού, ενώ σε υψηλή θερμοκρασία και αναγωγική ατμόσφαιρα (και πρόσθετες ιδιαίτερες/κατάλληλες συνθήκες) ανάγεται προς Cu₂O. Έντονα ευκτητικό, το οξείδιο του χαλκού, σπανίως προστίθεται σε ποσοστό που υπερβαίνει το 5%.

Πάνω από τους 1040 °C εξαerώνεται εν μέρει, και επηρεάζει τα γύρω χρώματα, αν δεν είναι επαρκώς δεσμευμένο από το SiO₂ και ιδιαίτερα πάνω από τους 1260 °C. Είναι επίσης δυνατό να εφαρμόσουμε διαφανές υάλωμα πάνω από το υάλωμα του χαλκού. Το CuO μειώνει τη χημική αντίσταση του εψημένου υαλώματος και επομένως ευνοεί, εμμέσως, την αποδέσμευση του μολύβδου στις τροφές. Ως εκ

τούτου ο συνδυασμός CuO + υαλώματα/ύαλοι μολύβδου πρέπει να αποφεύγεται. (Matthes, 1985).

Απογρώσεις Χαλκού

- **Πράσινη απόχρωση Cu**

Το CuO δίνει πράσινο στα περισσότερα υαλώματα, πιο "λιπαρό" και θερμό στα υαλώματα μολύβδου, πιο ψυχρό στα αμόλυβδα. Στα μολυβδοαλκαλικά κιτρινίζει, ενώ η προσθήκη ψευδαργύρου δίνει ένταση στο χρώμα και η προσθήκη βαρίου στρέφει την απόχρωση προς το κυανό.

- **Κυανοπράσινη (Τιρκουάζ) απόχρωση Cu**

Υαλώματα με υψηλή αναλογία βορίου, που περιέχουν και ασβέστιο, ψευδάργυρο και αλκάλια, δίνουν πρασινωπά τιρκουάζ. Καθαρό κυανό-τιρκουάζ επιτυγχάνεται με προσθήκη 1-2% CuO σε αλκαλικά υαλώματα με χαμηλή αναλογία αργιλίας και έψηση κάτω από τους 1000°C .

Σε υψηλές θερμοκρασίες ανάλογα υαλώματα μπορούν να επιτευχθούν, με υψηλή αναλογία αλκαλίων, χαμηλής περιεκτικότητας Al_2O_3 : 0,3 γραμμομόρια και SiO_2 3,0 γραμμομόρια περίπου. Κάτι τέτοιο μπορεί να γίνει με χρήση νεφελοσυνεπτική και αύξηση του ποσοστού του νατρίου (με προσθήκη αλκαλικής φρίτας ή Na_2CO_3).

Μερικοί, χρησιμοποιούν χαλκό για ανάλογα χρώματα. Για παράδειγμα ανθρακικός χαλκός 1-2%, με ελάχιστο μαύρο στέιν, δίνει απαλό κυανό-πράσινο σε υάλωμα με νεφελοσυνεπτική, λίγο δολομίτη και καολίνη πάνω σε λευκή πορσελάνη.

- **Ερυθρή απόχρωση Cu**

Ο χαλκός δίνει ερυθρό μόνο σε ειδικά υαλώματα και ειδικές συνθήκες αναγωγής που συχνά διαφέρουν από υάλωμα σε υάλωμα, από κάμινο σε κάμινο και από πορεία εψήσεως σε πορεία εψήσεως. Υπεύθυνη για την απόχρωση είναι η κολλοειδής διασπορά μεταλλικού χαλκού (ίσως και Cu_2O) μέσα στο υάλωμα, κατόπιν αρχικής προσθήκης 0,3 -1,5% CuO .

Μικρό ποσοστό Sn (1%) βοηθά τη σταθεροποίηση του χρώματος, ενώ 1,3% Fe_2O_3 δεσμεύει το οξυγόνο κατά την ψύξη και παρεμποδίζει την επανοξειδωση του χαλκού. Πρόκειται για συνήθη αλκαλογαιώδη υαλώματα, με οξείδιο του βορίου (B_2O_3) 0,2 - 0,35 γραμμομόρια. Μπορούν επίσης, να δοκιμαστούν μολυβδοβοριούχα υαλώματα μέσης θερμοκρασίας υπό ελαφρώς αναγωγικές συνθήκες.

Η αναλογία Al_2O_3 και SiO_2 , έχει κρίσιμη σημασία για αυτά τα υαλώματα και πρέπει να είναι 0,3 - 0,45 Al_2O_3 με 3,6 - 4,5 SiO_2 και αναλογία 1/8 - 1/10 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$. Θεωρείται ότι μεγαλύτερη αναλογία πυριτίας οδηγεί κυανά στίγματα, ενώ μεγαλύτερη αναλογία αργιλίας καθιστά βαθύ και μουντό το χρώμα. Η αναγωγική ατμόσφαιρα πρέπει να είναι ήπια στους 800°C έντονη στους $\sim 1000^\circ\text{C}$ και ήπια ως το τέλος - αν η κάμιнос δεν είναι ερμητικώς σφραγισμένη ίσως είναι σκόπιμη η αναγωγική ατμόσφαιρα κατά την ψύξη. Συνήθως όπου το υάλωμα είναι λεπτό (χειλή κλπ), επανοξειδώνεται ευκόλως και τα πολύ μικρά πάχη/περιοχές πρέπει να

αποφεύγονται. Τα ματ υαλώματα δίνουν ρόδινη απόχρωση και μόνο τα διαφανή υαλώματα αναπτύσσουν έντονο ερυθρό χρώμα. (Lambercy, 1993).

ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΚΟΒΑΛΤΙΟΥ, Co_3O_4

Ενώσεις Κοβαλτίου

- Μονοξείδιο κοβαλτίου CoO , πρασινόμαυρη σκόνη, καστανή ανοικτή, ρόδινη ή πράσινη ανοικτή, ανάλογα με τον τρόπο παραγωγής ή γκρίζα.
- Επιτεταρτοξείδιο κοβαλτίου Co_3O_4 ($\text{C}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}$), μαύρο.
- Τριοξείδιο κοβαλτίου Co_2O_3 , γκρίζο - μαύρο / καστανό-μαύρο.
- Ένυδρο βασικό ανθρακικό κοβάλτιο $\text{CoCO}_3 \cdot \text{Co}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- Ανθρακικό κοβάλτιο άνυδρο CoCO_3 ερυθρή σκόνη.
- Πιθανές πηγές του κοβαλτίου της υαλουργίας έχουν θεωρηθεί κατά καιρούς στην βιβλιογραφία και κάποιες στυπτηρίες και άλλα ασυνήθη ορυκτά. (Matthes, 1985).

Συνήθως, χρησιμοποιείται το μαύρο οξείδιο του κοβαλτίου ή το βασικό ανθρακικό κοβάλτιο αλλά γύρω στους 900°C , όλα αποσυντίθενται προς CoO . (F.Singer, S.S.Singer, 1963). Ισχυρότατο χρωστικό: 0,1% αρκεί για να δώσει κυανή απόχρωση σε όλα τα υαλώματα, υπό οξειδωτικές ή αναγωγικές συνθήκες, σε όλες τις θερμοκρασίες. Συνήθης προσθήκη 0,2 - 3% έως 5% (το ανθρακικό έχει ασθενέστερη χρωστικότητα). Δεν είναι πτητικό σε υψηλές θερμοκρασίες.

Αποχρώσεις του Co:

• Κυανές αποχρώσεις Co

Σχεδόν πάντα το οξείδιο του κοβαλτίου δίνει κάποια κυανή απόχρωση ή συγγενεύουσα. Το οξείδιο του κοβαλτίου δεν ανάγεται και το ακριβές χρώμα ποικίλλει με τη σύνθεση του υαλώματος. Προσθήκη: 0,5 - 2%.

- ENTONO ΨΥΧΡΟ ΚΥΑΝΟ : σε υαλώματα με υψηλή αναλογία αλκαλίων
- ΨΥΧΡΟ ΚΥΑΝΟ του ΧΑΛΥΒΟΣ: παρουσία αργιλίας
- ΚΥΑΝΟ - ΙΩΔΕΣ: παρουσία μαγνησίου
- ΚΥΑΝΟ-BΙΟΛΕ: παρουσία φωσφόρου (4 -8% τέφρα οστών)
- ΚΥΑΝΟ - ΟΥΡΑΝΙ: παρουσία ψευδαργύρου
- ΚΥΑΝΟ - ΠΡΑΣΙΝΟ: παρουσία TiO_2
- ΚΥΑΝΟ- ΜΕΛΑΝΗΣ: σε υαλώματα μολύβδου (έως κυανό-μαύρο)

ΚΥΑΝΟ ΜΕ ΠΡΑΣΙΝΩΠΗ ΧΡΟΙΑ: με βάριο ή λίθιο. (Singer, 1963).

• Ρόδινες αποχρώσεις Co

Σε χαμηλές θερμοκρασίες 0,2 γραμμομόρια MgO με λίγο B_2O_3 (υάλωμα αλκαλογαιώδες με βόριο), δίνει πορφυρά, σε υψηλές θερμοκρασίες ρόδινα και σπανιότερα ερυθρά σε εντόνως αλκαλικά υαλώματα - κυρίως υπό αναγωγικές

συνθήκες. Η τυποποίηση/αναπαραγωγή τέτοιων αποχρώσεων παρουσιάζει δυσκολίες. (Matthes, 1985).

- **Ιώδεις και Γκρι αποχρώσεις Co**

Επιτυγχάνονται σε αλκαλικά υαλώματα με λίγη αργιλία κατόπιν προσθήκης 0,1 - 1% οξειδίου του κοβαλτίου.

ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΧΡΩΜΙΟΥ, Cr₂O₃ ΚΑΙ ΧΡΩΜΙΚΑ ΑΛΑΤΑ:

Ενώσεις Χρωμίου

- Τριοξείδιο του χρωμίου Cr₂O₃, πράσινο ή βιολέ
- Χρωμικός μόλυβδος PbO . Cr₂O₃, κίτρινο-πορτοκαλί
- Χρωμικό κάλιο K₂O . Cr₂O₃ κίτρινο

Είναι σκόνη έντονου πράσινου χρώματος . Το οξείδιο του χρωμίου χρησιμοποιείται στον χρωματισμό της μάζας του κεραμικού καθώς και του υαλώματος και παράγει όλες τις αποχρώσεις πράσινου χρώματος. Σε χαμηλές θερμοκρασίες εμφανίζεται ως κίτρινο ή πορτοκαλί ενώ σε υψηλές μαζί με κοβάλτιο δημιουργείται πράσινη-κυανή απόχρωση. Σε συνδυασμό με οξείδιο κασσιτέρου προκύπτουν ροζ, βιολέ και λιλά αποχρώσεις, σε συνδυασμό με οξείδια σιδήρου ευνοούνται καστανές αποχρώσεις και τέλος ο συνδυασμός με ενώσεις φθορίου ευνοεί ένα χαρακτηριστικό ανοικτό πράσινο χρώμα.

Το σταθερότερο οξείδιο είναι το Cr₂O₃, στο οποίο μετατρέπονται όλα τα άλλα οξείδια του χρωμίου (CrO₂, CrO, CrO₃ κλπ) όταν θερμανθούν. Επίσης σε χρήση είναι και ο χρωμικός σίδηρος Cr₂O₃.Fe₂O₃ (γκρι σκόνη) κυρίως για γκριζες αποχρώσεις.

Είναι ισχυρό χρωστικό και παραμένει επαμφοτερίζον και αδιάλυτο μέσα στο υάλωμα, δίνοντας αδιαφάνεια. Μολονότι δύστηκτο (θερμοκρασία τήξης 1990 °C), εξαερώνεται πάνω από τους 1000°C, επηρεάζοντας παρακείμενα υαλώματα, οπότε πχ απαιτείται προσοχή στην περίπτωση των μαύρων που περιέχουν διότι είναι δυνατόν να χρωματίσουν ρόδινα παρακείμενα υαλώματα με κασσίτερο ή ζirkόνιο. Για την αντιμετώπιση του προβλήματος, συχνά τα υαλώματα με χρώμιο καλύπτονται με διαφανές υάλωμα. Συνήθης προσθήκη: 1-3% Cr₂O₃ ή 0,075 -0,15 γραμμομόρια (Singer, 1963).

Αποχρώσεις Χρωμίου

• **Πράσινη απόχρωση Cr**

Δίνει ευρεία ποικιλία πράσινων σε όλες τις θερμοκρασίες σε οξείδωση και αναγωγή, των οποίων οι χρωματισμοί είναι ιδιαίτερα ευαίσθητοι στο χημικό περιβάλλον (καταστρέφονται ή γκριζάρουν με την προσθήκη, στο ίδιο υάλωμα, ψευδαργύρου, βαρίου, μαγνησίου, κασσίτερου ή υψηλής αναλογίας βορίου). Είναι προτιμότερο, για πράσινες αποχρώσεις, το χρώμιο να προστίθεται σε αλκαλογαιώδη ή μολυβδο-αλκαλογαιώδη υαλώματα, με σχετικώς χαμηλό κλάσμα Al_2O_3 . Μπορεί να περιλαμβάνουν μικρή αναλογία αλκαλίων και ασβεστίου ενώ B_2O_3 λιγότερο από 0,2 γραμμομόρια.

Πράσινο "απαλό": υάλωμα πλούσιο σε Al_2O_3

Πράσινο "κιτρινωπό": υάλωμα πλούσιο σε CaO

Κυανό-πράσινο: υάλωμα πλούσιο σε SrO (μονοξειδίο στροντίου) ή ωραίο κυανό-πράσινο σε υαλώματα μαγνησίου (Cr_2O_3 λιγότερο από 1%, CoO λιγότερο από 0,5%).(Singer, 1963).

• **Κίτρινη απόχρωση Cr**

Σε υαλώματα με υψηλή αναλογία μολύβδου και νατρίου και 0,5-1% Cr_2O_3 . Επίσης, κίτρινο ανοιχτό σε αλκαλικά υαλώματα με λίγο BaO (χωρίς B_2O_3 ή ZnO) και το πολύ 0,5 γραμμομόρια SiO_2 και 0,05-0,1 γραμμομόρια Al_2O_3 .

• **Καστανή απόχρωση Cr**

Σε υαλώματα με χρώμιο και ψευδάργυρο. Σε υψηλές θερμοκρασίες, καστανή απόχρωση δίνει το χρώμιο σε υαλώματα με περίπου ίσες αναλογίες K_2O , CaO , MgO .

Ερυθρή απόχρωση Cr

Ερυθρό "βερμιγιόν" λαμβάνεται σε υαλώματα με αυξημένο κλάσμα μολύβδου κατόπιν προσθήκης ως 2% Cr_2O_3 , μέχρι τους $1060^{\circ}C$. Απαιτείται χαμηλή αναλογία Al_2O_3 , SiO_2 και B_2O_3 . Αύξηση Cr_2O_3 και Al_2O_3 , δίδει βαθυκόκκινους κρυστάλλους και προσθήκη SnO_2 πορτοκαλέρυθρες αποχρώσεις. Το οξείδιο νατρίου (Na_2O), πάνω από 0,1 γραμμομόρια, κιτρινίζει το χρώμα. (Matthes, 1985).

Επίσης, υαλώματα μολύβδου με υψηλό πυριτικό ή ζιρκόνιο ή κασσίτερο (3-8%), μπορεί να δώσουν ερυθρό με χρώμιο, μέχρι τους $1100^{\circ}C$.

• **Ρόδινη απόχρωση Cr**

Η ανάμειξη Cr_2O_3 και SnO_2 , δίνει σταθερά ρόδινα για υψηλές θερμοκρασίες, αν και ορισμένες φορές η χρήση του χρωμίου αποφεύγεται γιατί εξαερώνεται και χρωματίζει ρόδινα παρακείμενα υαλώματα.. Η μοριακή αναλογία του Cr_2O_3 προς το SnO_2 για ρόδινο του χρωμίου, θα πρέπει να βρίσκεται μεταξύ 1/16 με 1/25. Η αναλογία, περίπου 1/17 Cr_2O_3 / SnO_2 δίνει βαθύ ερυθρό ενώ 1/25, απαλό ρόδινο χρώμα.

Η προσθήκη αλκαλίων, κιτρινίζει το υάλωμα, μικρή αναλογία B_2O_3 στρέφει τον τόνο, προς το λιλά, ενώ μεγαλύτερη, τον "γκριζάρει". Η παρουσία του ZnO , θα πρέπει να αποφεύγεται γιατί προσδίδει καστανό τόνο, αλλά ούτε το βόριο ούτε το μαγνήσιο φαίνεται να επηρεάζουν το χρώμα. Το ασβέστιο βοηθά την ανάπτυξη του χρώματος και επομένως οι δοκιμές θα πρέπει να αρχίσουν με υαλώματα μολυβδο-αλκαλογαιώδη με ασβέστιο, αλκαλογαιώδη με βόριο και ασβέστιο και αλκαλογαιώδη με ασβέστιο. (Singer, 1963).

ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΑΝΤΙΜΟΝΙΟΥ, Sb_2O_3

Το τριοξείδιο του αντιμονίου, Sb_2O_3 , είναι λευκή δηλητηριώδης σκόνη που κιτρινίζει όταν θερμανθεί, εν μέρει υδατοδιαλυτή. Μάλλον είναι η πιο σταθερή μορφή πάνω από τους 900 °C, έχει επαμφοτερίζοντα χημικό χαρακτήρα ενώ στην υαλουργία λειτουργεί ευτηκτικά (αλλά και ως αποχρωματιστικό κ.α.). Δίνει καλυπτικότητα σε υαλώματα όπου ο μολύβδος απουσιάζει και μέχρι τους 1100°C. Δίνει κίτρινο χρώμα σε λευκούς πηλούς με TiO_2 .

- **Κίτρινη απόχρωση Sb_2O_3**

Το Sb_2O_3 , δίνει αδιαφανή κίτρινα με προσθήκες 3-6% σε υαλώματα μολύβδου ή μολυβδοαλκαλικά (0,1 με 0,2 mol αλκαλίων). Υψηλή αναλογία αλκαλικών γαιών, θα πρέπει να αποφεύγεται. Το βόριο και ο ψευδάργυρος δεν αλλοιώνουν το χρώμα, ενώ ένα μικρό ποσοστό κασσίτερου το σταθεροποιεί.

Επειδή το τριοξείδιο έχει την τάση να δημιουργεί φυσαλλίδες, οι κεραμουργοί προτιμούν στέινς αντιμονιακού μολύβδου $Pb_3(SbO_4)_2$ (κίτρινο της Νάπολης), σε προσθήκες 15% ή και περισσότερο.

- **Πορτοκαλί απόχρωση Sb_2O_3**

Ο συνδυασμός τριοξειδίου του σιδήρου και αντιμονιακού μολύβδου ευνοεί πορτοκαλί αποχρώσεις.

- **Πράσινη ανοιχτή απόχρωση Sb_2O_3**

Προσθήκη τριοξειδίου του χρωμίου σε αντιμονιακό μολύβδο ευνοεί ανοικτή πράσινη απόχρωση.

- **Τεφρή-καστανή απόχρωση Sb_2O_3**

Σε ανάμειξη με κασσίτερο υπό αναγωγικές συνθήκες και χαμηλή θερμοκρασία οδηγεί σε τεφρές-καστανές αποχρώσεις. (Singer, 1963), (Lambercy, 1993).

ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΝΙΚΕΛΙΟΥ, Ni_2O_3

Ενώσεις Νικελίου

- Μονοξείδιο νικελίου NiO , πράσινο προς μαύρο
- Τριοξείδιο νικελίου Ni_2O_3 , πράσινο ή μαύρο
- Ένυδρο βασικό ανθρακικό νικέλιο $NiCO_3 \cdot 2Ni(OH)_2 \cdot 4H_2O$, πράσινο.

- Ένυδρο διοξείδιο νικελίου $\text{NiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, μαύρο κ.α

Το NiO , είναι πιο σταθερό από τα άλλα οξείδια. Είναι εξαιρετικά δύστηκτο ($T_m = 1960^\circ\text{C}$) και σπανίως χρησιμοποιείται ως κύριο χρωστικό συστατικό.

Σύνηθες επίπεδο προσθήκης: 1-4% (0,05-0,15 γραμμομόρια). Δίδει έντονα χρώματα σε χαμηλή και μέση θερμοκρασία, που δεν αντέχουν πάνω από τους 1200°C . Χρησιμοποιείται σε στέινς και πυροχρώματα διαφόρων αποχρώσεων.

Προσθήκη νικελίου καθιστά βαθύτερο το ερυθρό του σιδήρου και ηπιότερο το έντονο κυανό του κοβαλτίου. Δίδει ασταθή και κάπως μουντά υαλώματα, ενώ προσθήκη 2% σε ματ υάλωμα μπορεί να το καταστήσει τραχύ εξαιτίας του δύστηκτου χαρακτήρα του. (Matthes, 1985).

Χρώματα Νικελίου

Γκρι απόχρωση Ni

Προκύπτει γκρί ή γκρι πράσινο σε αναγωγή (από 900°C ως 1280°C) στα περισσότερα υαλώματα με 1,3 ή 5% ανθρακικό νικέλιο, ενώ προκύπτει γκρι-βιολέ σε αλκαλικά υαλώματα (ως 1200°C) χωρίς βόριο και γκρι - βιολέ ως κίτρινο, σε υαλώματα μολύβδου & οξειδωτική ατμόσφαιρα.

Πράσινη απόχρωση Ni

Πρασινωπή απόχρωση, σε υαλώματα μολύβδου με ψευδάργυρο, μετά ή άνευ μαγνησίου ή βαρίου. Το B_2O_3 μέχρι 0,2 γραμμομόρια, ενισχύει στις αποχρώσεις του πρασίνου. Μικρά ή μέτρια ποσοστά μαγνησίου βοηθούν τα πράσινα νικελίου στα περισσότερα υαλώματα. Επίσης δίνει πράσινο σε υαλώματα πλούσια σε TiO_2 .

Κυανή απόχρωση Ni

Το νικέλιο σε υαλώματα ψευδαργύρου δίνει ψυχρό κυανό του χάλυβος ή κυανό - πράσινο. Με βάριο τείνει προε το ρόδινο και τελικώς το βιολέ. Είναι δυνατόν κάποιος να πειραματιστεί με ψευδάργυρο και βάριο, σε υαλώματα αστρίου με λίγο ανθρακικό ασβέστιο, καολίνη και πυριτία.

Ποικιλία χρωμάτων σε κυανό, πορφυρό και κίτρινο, είναι δυνατόν να επιτευχθεί σε υαλώματα κρυστάλλων σε θερμοκρασία γκρε με υψηλή αναλογία ψευδαργύρου και βαρίου (μέχρι 0,6 γραμμομόρια) και χαμηλή περιεκτικότητα σε αλκάλια-αργιλία (0,04) και πυριτικό (0,09). Απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή όσον αφορά την ρύθμιση της θερμοκρασίας: ελάχιστα χαμηλότερη (πχ κατά 10°C) της ιδανικής οδηγεί σε μουντά χρώματα ενώ ελάχιστα υψηλότερη οδηγεί σε υαλώματα που 'τρέχουν'. Κυανό σε χαμηλή θερμοκρασία, με προσθήκη ως 2% NiO και περίπου ίσες αναλογίες ψευδαργύρου, μολύβδου, νατρίου και $0,2\text{Al}_2\text{O}_3$, $2,5\text{SiO}_2$ και $0,2\text{B}_2\text{O}_3$.

• Λεμονοκίτρινη απόχρωση Ni

Δίνει με τιτάνιο και μικρό ποσοστό NiO έντονο χρώμα ενώ με 1-2% σπασμένο κίτρινο - σε υαλώματα κρυστάλλων - κίτρινο (με αστριούχο βασικό υάλωμα και 9% TiO₂ και 2% NiO₂). Επίσης σε υαλώματα μολύβδου χωρίς ZnO, BaO και αρκετό MgO (Singer, 1963).

ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΑΣΒΕΣΤΙΟΥ, CaO

Εκτός από τον σίδηρο και τον άνθρακα, συστατικά όπως το ασβέστιο μπορεί να προσδώσουν κάποια απόχρωση στον ψημένο πηλό, αν περιέχονται σε κατάλληλη συγκέντρωση. Αυτές οι αλλαγές χρώματος προκαλούνται σε μετρίως υψηλές θερμοκρασίες, περίπου 800 °C και άνω. Για παράδειγμα, όταν το CaCO₃ έχει αποσυντεθεί (στους 800-900 °C), το CaO είναι δυνατόν να αντιδράσει με τον πηλό και να δημιουργήσει ασβεστούχα πυριτικά άλατα με απαλό κίτρινο ή λευκό χρώμα. Σε υψηλές θερμοκρασίες, άνω των 1000 °C, το ασβέστιο είναι δυνατόν επίσης να αντιδράσει με τον σίδηρο και να δημιουργήσει ασβεστοσιδηρούχα πυριτικά άλατα. Στην περίπτωση αυτή το οξείδιο του ασβεστίου εξασθενεί /τροποποιεί το χρωστικό αποτέλεσμα λόγω των προσμίξεων του σιδήρου και αντί ερυθρών αποχρώσεων λαμβάνονται κίτρινες (ή ελαιοπράσινες). (Lambercy, 1993).

ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΒΑΝΑΔΙΟΥ, V₂O₃

- Πεντοξείδιο βαναδίου V₂O₅: Πορτοκαλέρυθρο
- Διοξείδιο βαναδίου VO₂: Κυανό
- Τριοξείδιο βαναδίου V₂O₃: Μαύρο με μεταλλική λάμψη.

-

Το πεντοξείδιο του βαναδίου, είναι το πλέον σύνηθες και σταθερό, σε θερμοκρασία δωματίου, οξείδιο του βαναδίου. Όμως ανάγεται εύκολα μεταξύ 400 και 700°C, προς κυανό διοξείδιο VO₂ και ύστερα προς μαύρο τριοξείδιο V₂O₃. Το πεντοξείδιο του βαναδίου είναι αποτελεσματικό ευτηκτικό συστατικό, ενώ επίσης μειώνει την επιφανειακή τάση του υαλώματος και τροποποιεί το χρωστικό αποτέλεσμα άλλων συστατικών. Πρόκειται για δαπανηρό υλικό και για αυτό χρησιμοποιείται κυρίως σε στέινς. Σε υαλώματα ζirkονίου ή κασσίτερου παράγει κίτρινη απόχρωση. Ο συνδυασμός με CuO οδηγεί σε προσδίδει πράσινες ή κυανοπράσινες αποχρώσεις. (Matthes, 1985), (Singer, 1963).

ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΜΑΓΓΑΝΙΟΥ, MnO₂

Σε μικρή ποσότητα το οξείδιο του μαγγανίου οδηγεί μπεζ απόχρωση ενώ σε μεγαλύτερες σε καστανή απόχρωση. Σε αλκαλικά μίγματα απουσία αργιλίας προσδίδει βιολέ απόχρωση. Σε συνδυασμό με οξείδιο του σιδήρου δίδει διάφορες καστανές αποχρώσεις ενώ με οξείδιο σιδήρου και οξείδιο του χρωμίου ευνοείται το μαύρο. (Oqden, 2000).

ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ, ZnO

Το οξείδιο του ψευδαργύρου δεν έχει αυτοδύναμο χρωστικό αποτέλεσμα αλλά έχει τροποποιητικό χρωστικό αποτέλεσμα στην περίπτωση παρουσίας οξειδίων χρωμίου, κοβαλτίου ή σιδήρου (Δανός, 1969), (Oqden, 2000).

ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ, TiO₂

Το τιτάνιο προστίθεται ως TiO₂ ή στην μορφή τιτανικών αλάτων του σιδήρου, παράγει μια απαλή καστανόχρυση απόχρωση ή μια κρεμώδη απόχρωση σε πηλούς απουσία σιδήρου

ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΚΑΣΣΙΤΕΡΟΥ, SnO₂

Το οξείδιο του κασσιτέρου εάν αναμιχθεί με οξείδιο του χρωμίου παράγει ερυθρώπες, βιολέ η ρόδινες αποχρώσεις

ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΑΡΓΙΛΙΟΥ (αργιλία), Al₂O₃

Το οξείδιο αυτό δεν παράγει κάποιες αποχρώσεις αλλά τροποποιεί, συνήθως σε μικρό ως μέτριο βαθμό, τις αποχρώσεις που προκύπτουν από πολλά χρωστικά οξείδια (Oqden, 2000).

ΣΟΥΛΦΙΔΙΑ

Διάφορα σουλφίδια παράγουν χρωστικές οι οποίες δεν είναι σταθερές εάν θερμανθούν αλλά είναι χρήσιμες σαν έτοιμα ψημένα χρώματα για κεραμουργούς (Rice, 1987).

* ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗ ΔΙΑΚΟΣΜΗΣΗ ΜΕ ΜΠΑΝΤΑΝΑ

Ο μπαντανάς είναι ένα διηθημένο διάλυμα πηλού σε νερό. Δηλαδή, πρόκειται για μία λεπτόρρευστη λευκή ή έγχρωμη μάζα που περιέχει διάσπαρτο πηλό. Το μίγμα αυτό χρησιμοποιείται για να διακοσμήσει την επιφάνεια του κεραμικού είτε για να καλύψει όλη την επιφάνειά του όσο είναι ακόμα νωπό, με σκοπό να επέλθει αλλαγή στο χρώμα του πηλού επιφανειακά ή να κλείσουν οι πόροι του αντικειμένου ώστε να επιστρωθεί καλύτερα το υάλωμα. Ένα λεπτό στρώμα μπαντανά είναι συνήθως ημιδιαφανές, ενώ ένα παχύ στρώμα είναι αδιαφανές. (Owe, 1981).

Για τον χρωματισμό του μπαντανά χρησιμοποιούνται:

ΑΠΟΧΡΩΣΗ	ΟΞΕΙΔΙΑ
Κυανό	Κοβαλτίου
Πράσινο	Χρωμίου
Κίτρινο	Ουρανίου
Γκρίζο, Μαύρο ή Καστανό (σε διάφορες αναλογίες)	Σιδήρου + Μαγγανίου

Πίνακας 2: Οξειδία χρωματισμού μπαντανά.

Ο μπαντανάς θα πρέπει πάντα να ελέγχεται για την περιεκτικότητα του σε οξειδία του σιδήρου γιατί στην τυχόν ύπαρξή τους αλλοιώνουν τις αποχρώσεις των οξειδίων.

Επίσης, θα πρέπει να ελέγχεται για τις εξής ιδιότητες:

- 1) Να έχει ίδιο συντελεστή διαστολής με το κεραμικό.
- 2) Να ψήνεται στην ίδια θερμοκρασία.
- 3) Να παρουσιάζει ίδια συστολή με την άψητη μάζα.

Όταν το πήλινο αντικείμενο καλύπτεται με μπαντανά εισέρχεται για πρώτη φορά στην κάμινο. Έπειτα, αν ο καλλιτέχνης επιθυμεί μπορεί να του προσθέσει υάλωμα και δέχεται δεύτερο ψήσιμο.

Συνήθως όταν ο μπαντανάς είναι χρωματισμένος με οξειδία μετάλλων χρησιμοποιείται με διαφανές υάλωμα και το αποτέλεσμα είναι παρόμοιο με αυτό του εγχρώμου υαλώματος (Ralph, 1968).

Η τεχνική διακόσμησης με ανοιχτόχρωμους ή βαθύχρωμους μπαντανάδες είναι πολύ γνωστή στα κεραμικά της Μ. Ασίας και της Ιταλίας όπου πιθανότατα προήλθε από την Εγγύς και Απω Ανατολή (Δανός, 1969).

Γ) ΔΙΑΚΟΣΜΗΣΗ ΜΕ ΥΑΛΩΜΑ

Προσμίξεις υαλώματος με οξειδία

Τα χρώματα των υαλωμάτων σε υψηλές θερμοκρασίες εψήσεως των κεραμικών προκύπτουν από συνδυασμό διαδοχικών χημικών αντιδράσεων συμπεριλαμβάνοντας μια μεγάλη ποικιλία χαρακτηριστικών στοιχείων. Τα στοιχεία που χρωματίζουν το υάλωμα είναι κυρίως μέταλλα μεταπτώσεως όπως το βανάδιο, το χρώμιο, το μαγγάνιο, ο σίδηρος, το κοβάλτιο, το νικέλιο και ο χαλκός. Το χρώμα μπορεί επίσης να μεταβληθεί ουσιαστικά με τις συνθήκες εψήσεως όταν είναι παρόντα στοιχεία πολλαπλού σθένους. όπως ο σίδηρος. Στοιχεία του τελευταίου τύπου είναι επίσης δυνατόν να συμμετάσχουν σε αντιδράσεις οξειδαναγωγής με άλλα στοιχεία του υαλώματος. Τελικά, ορισμένα ιόντα τα οποία παράγουν χαρακτηριστικά χρώματα, όπως ο χαλκός, το χρώμιο και τα μαγγάνιο χαρακτηρίζονται ως ‘χρωμοφόρα’. (Oqden, 2000).

Τα μεταβαλλόμενα στοιχεία μπορούν είτε να σχηματίσουν είτε να τροποποιήσουν την δομή του υαλώματος. Εξαρτώμενα από το ρόλο τους, ο οποίος συσχετίζεται με την σύσταση του υαλώματος και την παρουσία άλλων οξειδίων ως ‘μετατροπείς’ καθώς επίσης από την θερμοκρασία και ατμόσφαιρα ψήσιματος, τα στοιχεία μπορούν να προσδώσουν πολύ διαφορετικά χρώματα μερικά των οποίων παρουσιάζονται στον επόμενο πίνακα:

ΟΞΕΙΔΙΑ	ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ	ΑΝΑΓΩΓΙΚΗ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ
Σίδηρος	Καστανόχρυσο, κίτρινο, καστανό και πράσινο (μαζί με χαλκό).	Γκρι, κυανό, πράσινο, ερυθρό.
Χαλκός	Πράσινο, κυανό-πράσινο (με κοβάλτιο ή αλκάλια).	Ερυθρό ή ερυθρό-πορφυρό.
Κοβάλτιο	Κυανό.	Κυανό.
Μαγγάνιο	Πορφυρό, κυανό που πορφυρίζει, μαύρο.	Καστανό
Ψευδάργυρος	Λευκό.	Μεταβλητό χρώμα.
Νικέλιο	Γκρίζο ή καστανό	Γκρίζο ή γκρίζο-καστανό
Χρώμιο	Πράσινο.	Κίτρινο ή τικουάζ (με κοβάλτιο).

Πίνακας 3: Χρώματα που αναπτύσσονται λόγω προσθήκης οξειδίων στο υάλωμα.

Γενικά, μια μεγάλη ποικιλία χρωμάτων μπορούν να παραχθούν σε χαμηλές έως υψηλές θερμοκρασίες (π.χ. περίπου στους 1125 °C), επειδή σε υψηλότερες θερμοκρασίες πολλά από τα στοιχεία είναι πτητικά κ.α..

Ισχυρές χρωστικές όπως οι κοβαλτιούχες είναι να προστεθούν σε πολύ μικρά ποσοστά (πχ 0.1-0.5 %) σε αντίθεση με άλλες ασθενείς χρωστικές που προστίθενται σε ποσοστό έως 5%-6⁺ %. Τα υαλωμένα κεραμικά μπορούν επίσης να χρωματιστούν υπό το υάλωμα με ειδικά προετοιμασμένες χρωστικές οι οποίες έχουν μικρή ρευστότητα. Οι χρωστικές αυτές, τοποθετούνται στο αντικείμενο πριν το υάλωμα και επειδή δεν ρέουν καθώς το υάλωμα λειώνει, επιτρέπουν την δημιουργία των τελευταίων λεπτομερειών στην διακόσμηση. (Rhodes, 1959).

Οξειδία του Σιδήρου, FeO

Το τρισθενές οξείδιο του σιδήρου Fe₂O₃, το οποίο στην άνυδρη ορυκτολογική μορφή του είναι ο αιματίτης, εξαρτάται από την σύνθεση του υαλώματος και τα χαρακτηριστικά ψησίματος του κεραμικού και μπορεί να παράγει από μπεζ μέχρι καφέ και μαύρο και καμιά φορά πράσινο. Σε μολυβδούχα υαλώματα, ο σίδηρος προσδίδει θερμούς τόνους χρώματος καστανού, κίτρινου-καστανού, ερυθρού-καστανού ενώ σε αλκαλικά υαλώματα ο σίδηρος είναι υπεύθυνος για πιο απαλούς τόνους στην ίδια συχνότητα. Σε μολυβδούχα υαλώματα σε ανάμειξη με οξειδία του κασσιτέρου, ο σίδηρος δημιουργεί ποικιλόχρωμα υπόλευκα χρώματα. Αν περιέχεται σε υψηλό ποσοστό 7% ή και περισσότερο, το χρώμα του υαλώματος θα είναι σκούρο καστανό ή μαύρο αν και καταλλήλως διαχειριζόμενα τήγματα με 1,5 – 2% οξείδιο του σιδήρου είναι επίσης δυνατόν να οδηγήσουν στις ίδιες αποχρώσεις υάλου. Σε αναγωγική ατμόσφαιρα και παρουσία βαρίου η επίδραση του σιδήρου έχει αποτέλεσμα ένα γκριζοπράσινο χρώμα.

Οξειδία του Χαλκού, CuO

Οι χαλκούχες ενώσεις ως χρωστικές υαλώματος είναι συνήθως άλατα χαλκού ή από ανθρακούχα ορυκτά (μαλαχίτης και αζουρίτης) και προστιθέμενες σε ποσοστό 0,5 %-5% οδηγούν στην δημιουργία ποικιλίας επιθυμητών χρωμάτων. Τα υαλώματα με χαλκό μεταξύ των πρώτων που ανεπτύχθησαν κατά την αρχαιότητα. Σε αναγωγική ατμόσφαιρα το χρώμα που παράγει είναι ένα βαθύ ερυθρό ή ερυθρό-καστανό. Ο χαλκός πιθανότατα δημιουργεί την καλύτερη κόκκινη χρωστική σε υψηλές θερμοκρασίες ψησίματος των κεραμικών, αλλά είναι θερμοκρασία η οποία είναι δύσκολο επιτευχθεί και, επίσης, απαιτείται ιδιαίτερα καλός έλεγχος της ατμόσφαιρας. Σε οξειδωτικές συνθήκες, ο χαλκός παράγει κυανό ή πράσινο χρώμα. Σε υαλώματα υψηλής περιεκτικότητας αλκαλίων (Na, K) ο χαλκός παράγει ένα ευδιάκριτο τερκουάζ και παρουσία βαρίου δίνει πλούσιες αποχρώσεις του κυανού ή του πράσινου. Όταν ο χαλκός προστεθεί σε μολυβδούχα υαλώματα παράγει πράσινα χρώματα. Ο χαλκός είναι πτητικός κατά προσέγγιση στους 1225 °C. (Rhodes, 1959).

Οξείδιο του κοβαλτίου, CoO

Το κοβάλτιο χρησιμοποιείται στην υαλουργία της Μεσοποταμίας και Αιγύπτου κατά την ύστερη εποχή του χαλκού, είναι η πιο σταθερή χρωστική και διαφοροποιείται ελάχιστα στην θερμοκρασία και την ατμόσφαιρα του ψησίματος ή με τις προσμίξεις του υαλώματος. Είναι επίσης μια ιδιαίτερα ισχυρή χρωστική, η οποία ακόμη σε ποσοστό λιγότερο του 0,2% παράγει ικανοποιητικά κυανά χρώματα. Το μαγγάνιο μαζί με το κοβάλτιο δίνει μια απόχρωση του ιώδους και σε ανάμειξη με σίδηρο, χρώμιο ή χαλκό παράγουν κυανά – πράσινα χρώματα. (Rice, 1987).

Οξείδιο του Χρωμίου, Cr₂O₄

Το χρώμιο παράγει μια μεγάλη ποικιλία χρωμάτων, μεταξύ άλλων ερυθρό, κίτρινο, ροδόχρωμο, καστανό και πράσινο. Το χρώμα εξαρτάται από την συνολική σύσταση του υαλώματος και την θερμοκρασία εψήσεως. Σε υαλώματα με μικρό ποσοστό μόλυβδου και απουσία ψευδαργύρου παράγεται μια πράσινη απόχρωση ενώ παρουσία ψευδαργύρου προκύπτει καστανή απόχρωση. Σε υαλώματα τα οποία είναι ψημένα σε χαμηλή θερμοκρασία και με χαμηλό ποσοστό αργιλίου και χρωμίου λαμβάνεται ένα πορτοκαλί ή ερυθρό χρώμα ενώ σε υψηλές θερμοκρασίες χρώμα ενώ η προσθήκη ψευδάργυρου καθιστά το υάλωμα ροδόχρωμο ή ερυθροκάστανο. Συνήθως το χρώμιο προσετίθεται σε ποσοστά από 0,5% - 5% και κυρίως για θερμοκρασίες οπτήσεως άνω των 1190 °C.

Οξείδιο του Μαγγανίου, MnO₂ και άλλα οξείδια

Το μαγγάνιο, διαθέσιμο ως διοξείδιο του μαγγανίου (ορυκτό: πυρολουσίτης) συνήθως προστίθεται σε ποσοστά 2%-6%. Είναι μία ασθενής χρωστική, που παράγει ένα δαμασκηνί ή κυανό που πορφυρίζει σε αλκαλικά υαλώματα και ένα πιο απαλό ιώδες σε μολυβδούχα υαλώματα. Παρουσία σιδήρου είναι μαύρο αν και υπο κατάλληλες συνθήκες είναι δυνατόν να λειτουργήσει και ως αποχρωματιστής. Σε θερμοκρασίες άνω των 1200 °C ή υπο αναγωγικές συνθήκες μαγγάνιο δίνει καστανά χρώματα . (Oqden, 2000).

Επιπροσθέτως, μια μεγάλη ποικιλία άλλων οξειδίων χρησιμοποιούνται για τον χρωματισμό των υαλωμάτων. Το τιτάνιο δίνει καστανές αποχρώσεις , το νικέλιο χρησιμοποιείται για πράσινες ή καστανές αποχρώσεις, το βανάδιο και το αντιμόνιο για κίτρινες και το χρυσό για ρόδινες, ερυθρές ή πορφυρές αποχρώσεις. Για αρκετά από αυτά αποφεύγεται η χρήση τους για διάφορους λόγους, όπως αστάθεια ή υψηλό κόστος Rice, 1987).

ΧΡΩΣΤΙΚΗ ΕΝΩΣΗ	ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΨΗΣΙΜΑΤΟΣ	ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ ΚΑΜΙΝΟΥ	ΣΥΝΘΕΣΗ ΥΑΛΩΜΑΤΟΣ	% ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΧΡΩΣΤΙΚΟΥ ΣΥΣΤΑΤΙΚΟΥ	ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ
ΜΠΛΕ					
οξείδιο Κοβαλτίου	Σε όλες τις θερμοκρασίες.	Οξειδωτική ή αναγωγική ή Ουδέτερη	Σε γυαλιά πλούσια σε ZnO	0,05-2% CoO	Σε υαλώματα πλούσια σε MgO και TiO ₂ το χρώμα αποκτά βιολετί ή πρασινωπή απόχρωση αντίστοιχα. Σε υαλώματα Βαρίου το CoO πρέπει να χρησιμοποιείται σε μικρές ποσότητες.
οξείδιο Χαλκού	Σε όλες τις θερμοκρασίες.	Ουδέτερη έως Οξειδωτική	Υαλώματα πλούσια σε Αλκάλια, αλλά χαμηλό ποσοστό Al ₂ O ₃ .	1-4 % CuO	Η παρουσία των οξειδίων PbO, Al ₂ O ₃ , ZnO, TiO ₂ , εμποδίζει την ανάπτυξη του κυανού χρώματος.
οξείδιο Νικελίου	Σε όλες τις θερμοκρασίες	Ουδέτερη έως Οξειδωτική	Σε υαλώματα ματ ψευδαργύρου (ZnO)	1-4 % NiO	Στα κρυσταλλικά υαλώματα, οι κρύσταλλοι ZnO-SiO ₂ , χρωματίζονται κυανοί έως πράσινοι-κυανοί από τα ιόντα του Ni.
Οξείδιο Τιτανίου	Πάνω από τους 1150°C.	Αναγωγική έως Ουδέτερη	Σε όλα τα υαλώματα με ελαφρά αναγωγή	TiO ₂ 4-10 %	Η παρουσία ZnO και SnO ₂ ευνοεί την ανάπτυξη του μπλε χρώματος. Η ανάπτυξη του χρώματος φαίνεται ότι ευνοείται από την ταχεία ψύξη.
ΜΑΥΡΟ					
οξείδιο Μαγγανίου	Σε όλες τις θερμοκρασίες	Οξειδωτική ή αναγωγική	Σε όλα τα γυαλιά	6-30% MnO ₂	Σε μεγάλες ποσότητες MnO ₂ , το γυαλί πρέπει να είναι αραιό.
οξείδιο Σιδήρου	Πάνω από 1190 °C Μέχρι 1100 °C	Αναγωγική Οξειδωτική	Αστριούχα γυαλιά Μολυβδόχα	8-15 % Fe ₂ O ₃ 15-20 % Fe ₂ O ₃	Μεγάλη ποσότητα σε SiO ₂ είναι αναγκαία.
οξείδιο Χαλκού	Σε όλες τις θερμοκρασίες	Οξειδωτική	Σε όλα τα γυαλιά	8-12% CuO	Μαύρο μεταλλικό

ανάμειξη οξειδίων $\text{CoO} + \text{CuO} + \text{MnO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	Σε όλες τις θερμοκρασίες	Οξειδωτική ή αναγωγική	Σε όλα τα γυαλιά	Ανάμειξη έως 15% σε ίσα ποσοστά	
---	--------------------------	------------------------	------------------	------------------------------------	--

Πίνακας 4: Ο χρωματισμός των υαλωμάτων. (Wolf E. Matthes, 1985).

ΧΡΩΣΤΙΚΗ ΕΝΩΣΗ	ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΨΗΣΙΜΑΤΟΣ	ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ ΚΑΜΙΝΟΥ	ΣΥΝΘΕΣΗ ΥΑΛΩΜΑΤΟΣ	% ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΧΡΩΣΤΙΚΟΥ ΣΥΣΤΑΤΙΚΟΥ	ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ
ΠΡΑΣΙΝΟ					
οξείδιο Χαλκού	Σε όλες τις θερμοκρασίες μέχρι κώνο Seger 10	Οξειδωτική	Σε μολυβδόχα γυαλιά και σε πολλά ματ	1-5% CuO	Σε υψηλές θερμοκρασίες το CuO εξατμίζεται, μεγάλη περιεκτικότητα σε CuO δίνει μεταλλικό μαύρο.
οξείδιο Χρωμίου	Σε όλες τις θερμοκρασίες	Οξειδωτική ή και αναγωγική	Σε όλα τα γυαλιά εκτός από γυαλιά ZnO	1-5 % Cr ₂ O ₃	Σε γυαλιά πλούσια σε αλκάλια χρειάζεται Cr ₂ O ₃ πάνω από 2%, σε γυαλιά πλούσια σε μόλυβδο δεν έχουμε πράσινο χρώμα κάτω από 1000°C.
οξείδιο Σιδήρου	Σε όλες τις θερμοκρασίες Σε όλες, αλλά ιδιαίτερα στις υψηλές θερμοκρασίες.	Αναγωγική και γρήγορο κρύωμα Οξειδωτική	 Γυαλιά με CaO-B ₂ O ₃ και πλούσια σε MgO	0,2-2% Fe ₂ O ₃ 1-3% Fe ₂ O ₃	Ταχεία ψύξη για να αποφύγουμε την επανοξείδωση του Fe. Βαθύ ελαιώδες πράσινο
οξείδιο Νικελίου	Σε όλες τις θερμοκρασίες	Οξειδωτική	Γυαλιά με πλούσια περιεκτικότητα σε TiO ₂ και MgO	1-5% NiO	Καλύτερα αποτελέσματα σε ματ γυαλιά.
οξείδιο Κοβαλτίου	Πάνω από 1150 °C	Οξειδωτική	Γυαλιά ματ τιτανίου	2-4 % CoO	B ₂ O ₃ είναι αναγκαίο για την καλύτερη ανάπτυξη του χρώματος
σουλφίδιο Καδμίου & οξείδιο Σιδήρου	Μέχρι 1150 °C	Οξειδωτική	Αλκαλικά γυαλιά	0,5-2% Fe ₂ O ₃	
οξείδιο Κοβαλτίου	Σε όλες τις θερμοκρασίες	Οξειδωτική ή και αναγωγική	Σε όλα τα γυαλιά που περιέχουν ZnO	0,05-2% CoO	Γυαλιά που περιέχουν αρκετό MgO και TiO ₂ δίνουν βιολετί μπλέ. Γυαλιά που περιέχουν αρκετό ZnO και BaO χρειάζονται πολύ λίγο CoO
οξείδιο Χαλκού	Σε όλες τις θερμοκρασίες	Οξειδωτική	Αλκαλικά γυαλιά πτωχά σε Al ₂ O ₃	1-4% CuO	Η παρουσία PbO, Al ₂ O ₃ , TiO ₂ υπονομεύει την κυανή απόχρωση.
οξείδιο Νικελίου	Σε όλες τις θερμοκρασίες	Οξειδωτική	Ματ γυαλιά με ψευδάργυρο	1-4% NiO	
οξείδιο Τιτανίου	Πάνω από τους 1150°C	Αναγωγική		4-10% TiO ₂	ZnO και SnO ₂ συμβάλλουν στην ανάπτυξη της κυανής αποχρώσεως.

Πίνακας 5: Ο χρωματισμός των υαλωμάτων. (Wolf E. Matthes, 1985).

ΧΡΩΣΤΙΚΗ ΕΝΩΣΗ	ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΨΗΣΙΜΑΤΟΣ	ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ ΚΑΜΙΝΟΥ	ΣΥΝΘΕΣΗ ΥΑΛΩΜΑΤΟΣ	% ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΧΡΩΣΤΙΚΟΥ ΣΥΣΤΑΤΙΚΟΥ	ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ
ΚΟΚΚΙΝΟ					
οξείδιο Σιδήρου	Έως 1100°C 1200°C έως 1280°C	Οξειδωτική έως ουδέτερη Αναγωγική ή Οξειδωτική	Αλκαλο-βορικά πτωχά σε Al ₂ O ₃ Μολυβδόχα πτωχά σε B ₂ O ₃ Αλκαλικά - αλκαλογαίωδη με MgO	5-15% Fe ₂ O ₃ 5-10% Fe ₂ O ₃	Ψύξη σε οξειδωτική ατμόσφαιρα, χαμηλή περιεκτικότητα σε Li ₂ O, P ₂ O ₅ στο γυαλί αναπτύσσεται το χρώμα καλύτερα.
οξείδιο Χρωμίου	Έως 1070°C	Οξειδωτική	Πολύ πλούσια σε μόλυβδο και πτωχά σε Al ₂ O ₃ , B ₂ O ₃	1-6 % Cr ₂ O ₃	Ιδιαίτερα σε μολυβδόχα χαμηλής θερμοκρασίας 880°C έως 940°C παρουσία SnO ₂ έχουμε πορτοκαλέρυθρο
οξείδιο Χαλκού	Σε όλες τις θερμοκρασίες	Ισχυρή αναγωγή	Σε όλα σχεδόν τα γυαλιά	0,4-2 % CuO	Το SnO ₂ συμβάλλει θετικά στον χρωματισμό
οξείδιο Νικελίου	Από 1120°C έως 1270°C	Οξειδωτική	Μόνο σε ματ γυαλί που περιέχει βάριο και ψευδάργυρο	2-4% NiO	Αργή ψύξη είναι απαραίτητη
χλωρίδιο Χρυσού	Σε όλες τις θερμοκρασίες	Οξειδωτική έως ελαφρώς αναγωγική		0,3-1% AuCl ₃	Αργή ψύξη
οξείδιο Ουρανίου	Έως 1080°C	Οξειδωτική	Πολύ πλούσια σε μόλυβδο	2-10% UO ₃	Χρησιμοποιείται ελάχιστα (λόγω ραδιενεργού χαρακτήρος)
Κάδμιο και Σελήνιο	Έως 1150°C Έως 1260°C	Ισχυρή οξειδωτική Οξειδωτική	Χωρίς μόλυβδο, πλούσια σε αλκάλια Όλα τα γυαλιά	Χρησιμοποιούνται stains Se-Cd και Stains Cd και Se 4-15 %	

Πίνακας 6: Ο χρωματισμός των υαλωμάτων. (Wolf E. Matthes, 1985).

ΜΕΡΟΣ Β΄ - ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4:

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΗ ΕΞΕΤΑΣΗ, ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στο πειραματικό μέρος παρουσιάζεται η μεθοδολογία που χρησιμοποιήθηκε για την έρευνα αυτή καθώς επίσης η επεξεργασία και συζήτηση των αποτελεσμάτων. Η πειραματική μεθοδολογία βασίζεται σε μη καταστρεπτικές μεθόδους όπως Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων -X (XRF), Φασματοσκοπία RAMAN αλλά και καταστρεπτικές μεθόδους όπως Οπτική και Ηλεκτρονική μικροσκοπία (SEM) και Περιθλασιμετρία Ακτίνων -X (XRD). Οι μέθοδοι αυτοί επελέγησαν γιατί είναι συμπληρωματικές και οι πιο κατάλληλες για την μελέτη των υλικών όπως τα κεραμικά.

Η Φασματοσκοπία Φθορισμού -X είναι μια πρώτη προσέγγιση όσον αφορά την μελέτη της τεχνικής κατασκευής αλλά και διακόσμησης των κεραμικών. Στην συνέχεια η ανάλυση των υλικών γίνεται βάση της Οπτικής μικροσκοπίας, η οποία δίνει πληροφορίες για την εσωτερική αρχιτεκτονική δομή των υλικών και της Ηλεκτρονικής μικροσκοπίας βάσει της οποίας γίνεται χημική ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των υλικών. Έπειτα γίνεται ταύτιση των χρωστικών του υαλώματος με φασματοσκοπία RAMAN και των χημικών ενώσεων της κυρίως δομής με XRD.

Στην παρούσα εργασία η οπτική διαγνωστική μέθοδος συνδυάζεται με την στοιχειακή ανάλυση των υλικών καθώς επίσης και με την ταυτοποίηση των χημικών ενώσεων αυτών προκειμένου να διεξαχθεί μια πλήρης μελέτη των κεραμικών αυτών.

Στην συνέχεια παρουσιάζονται αναλυτικά:

- Κεφάλαιο 4: Παρουσίαση της μεθοδολογίας – Βιβλιογραφική επισκόπηση.
- Κεφάλαιο 5: Πειραματική διαδικασία.
- Κεφάλαιο 6: Συζήτηση των αποτελεσμάτων – Συμπεράσματα.

4.1 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΗ ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΗ

Η τεχνολογική μελέτη των κεραμικών της Νίκαιας έχει δύο αναμενόμενες προσδοκίες: την δομική και χημική έρευνα. Η δομική έρευνα των κεραμικών συμπεριλαμβάνει την προσέγγιση της κρυσταλλικότητας ή της μη κρυσταλλικότητας των συστατικών της δομής και του επιχρίσματος, την διάχυση του υαλώματος και την ομοιόμορφη επέκταση όλων των συστατικών κατά την διάρκεια ολοκλήρωσης της όπτησης. Η χημική ανάλυση της δομής και του υαλώματος παρέχει ελαφρά διαφορετικές πληροφορίες. Οι αναλύσεις μπορούν να αποκαλύψουν την χρήση συγκεκριμένων πρώτων υλών που χρησιμοποιούνταν στην κατασκευή και την διακόσμηση των υαλωμάτων και των κεραμικών. Η κατασκευή του υαλώματος και του κεραμικού σώματος και η ενσωμάτωσή τους σε ένα αγγείο μπορεί να θεωρηθεί το τέλος ενός σύνθετου δικτύου επαφών μεταξύ κεραμίστα, εμπόρου, μεσάζοντα και μεταλλευτή πρώτων υλών όπου ορισμένα ερωτήματα μπορούν να μελετηθούν μέσω της επιστημονικής ανάλυσης.

Η ΔΟΜΗ ΤΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΤΗΣ ΝΙΚΑΙΑΣ

Η επιστημονική μελέτη της δομής των κεραμικών των Οθωμανικών πλακιδίων και αγγείων από τον 15^ο αι. έως τον 17^ο αι. μ.Χ. αποκαλύπτει 4 αλληλοδιαδοχικές φάσεις. Στις αρχές του 15^{ου} αι. μ.Χ. η τεχνολογία των αντικειμένων με υαλώδη δομή φέρει συγγένεια με αυτή του Ιράν. Η δεύτερη φάση η οποία είναι από το 1480 έως το 1510 μ.Χ. μαρτυρεί την αρχή της παραδοσιακής κεραμικής της Νίκαιας, των αντικειμένων με υαλώδη δομή. Φαίνεται μια τεράστια τεχνολογική αλλαγή, η οποία βαθμιαία ανέπτυξε μια πλούσια σε μόλυβδο υαλώδη κόνη για την δομή. Μετά από αυτό, μέχρι την αρχή του 17^{ου} αι. μ.Χ., η τεχνολογία των αντικειμένων με υαλώδη δομή της Νίκαιας ήταν πρωτότυπη, όχι όμως πρωτότυπη στις χρωστικές και τα διακοσμητικά σχέδια. Η 4^η και τελευταία φάση προβάλλει την δύση της πρωτοτυπίας τον 17^ο αι. μ.Χ. (Henderson, 1989).

Το χαρακτηριστικό γνώρισμα των αντικειμένων με υαλώδη δομή της Νίκαιας κατά την διάρκεια του απόγειου της παραγωγής τους ανάμεσα στο 1510 και το 1600 μ.Χ. είναι η χρήση μιας πλούσιας σε μόλυβδο κόνεως. Αυτή η τυπική δομή των κεραμικών της Νίκαιας αποκαλύπτει μια φάση ή ένα συνδεδετικό πλέγμα ενός γυαλιού πλούσιο σε μόλυβδο όπου αναμιγνύεται με πυρίτιο και τήκεται με μια μικρή αναλογία πηλού. Αν και η χημική σύνθεση του πλούσιου σε μόλυβδο γυαλιού στα κεραμικά της Νίκαιας ποικίλει στο ποσοστό πυριτίου, Na, Ca και K, όλα αυτά χαρακτηρίζονται από την παρουσία του οξειδίου του μολύβδου το οποίο διακρίνεται από τις ασβεστιούχες αλκαλικές υαλώδεις κόνεις που εντοπίζονται τον 15^ο αι. μ.Χ. στα Τούρκικα πλακίδια και στα κεραμικά με υαλώδη πηλό από το Ιράν. Σε όλες τις περιπτώσεις η υφή των κεραμικών της Νίκαιας είναι συμπαγή και καλοσχηματισμένη και αυτό θεωρείται αναμενόμενο σε ένα εύπλαστο κεραμικό με δίκτυο πλούσιο σε μόλυβδο το οποίο μπορεί να αντιστέκεται στις εντάσεις της διαστολής και της συρρίκνωση των ασβεστιούχων-αλκαλικών υαλωδών κόνεων της κεραμικής δομής.

Δεν υπάρχει φανερή απόδειξη για ψήσιμο κεραμικών μπισκουί αν και υπάρχουν ενδείξεις γι' αυτό. Ένα χαρακτηριστικό των κλασικών κεραμικών της Νίκαιας του 16^{ου} αι. μ.Χ. είναι ότι οι κρύσταλλοι του πυριτίου στο στρώμα του επιχρίσματος είναι πιο έξοχοι από το συμπαγές κεραμικό σώμα, επιτρέποντας μεγαλύτερες αλληλεπιδράσεις μεταξύ διακόσμησης και υαλώματος.

Ο Kiefer έχει δείξει ότι ο συντελεστής διαστολής μεταξύ 0 ° C και 600 ° C στους μολυβδούχους αλκαλικούς υαλώδεις πηλούς της Νίκαιας του 16^{ου} αι. μ.Χ. είναι γενικά υψηλός συγκριτικά με τους ασβεστούχους αλκαλικούς πηλούς του 15^{ου} αι. των Οθωμανικών πλακιδίων. Επίσης, ο Kiefer παρατηρεί ότι οι παραμένουσες τάσεις του χριστοβαλίτη λόγω της ανομοιογενούς διαστολής του σε σχέση με το υπόλοιπο υλικό είναι ένας από τους παράγοντες που καθορίζουν την ποιότητα της υαλώδης κόνεως. Ο χριστοβαλίτης παρατηρείται σε ασβεστιούχες-αλκαλικές υαλώδεις δομές αλλά απουσιάζει από τα μολυβδούχες-αλκαλικές υαλώδεις δομές. Για να επιτευχθεί η κατάλληλη ένωση του υαλώματος στην δομή και για να αποφευχθεί η ενδεχόμενη μικρορωγμάτωση ή κρακελάρισμα, είναι επιθυμητό οι θλιπτικές τάσεις του υαλώματος και του επιχρίσματος να είναι παραπλήσιες. (Henderson, 1989).

Όμως, αντίθετα με αυτό, το φυσικό ρίσκο να αποκτήσει το υάλωμα διαφορετικές ιδιότητες διαστολής και συστολής από το σώμα και το επίχρισμα μειώνονται επειδή τα αντικείμενα εμπεριέχουν ένα πλούσιο σε μόλυβδο υάλωμα. Αυτό αντισταθμίζει τα προβλήματα που εμφανίζονται από την έλλειψη χριστοβαλίτη. Η εξέταση των υαλωμάτων των κεραμικών της Νίκαιας του 16^{ου} αι. μ.Χ. παρέχει λίγες ενδείξεις για κρακελάρισμα ή θρυμματισμό. Από την έρευνα αυτή προκύπτει ότι η αναλογία μολυβδούχας-αλκαλικής υαλώδης κόνεως του επιχρίσματος που βρίσκεται κάτω από το υάλωμα είναι μικρότερη από την αναλογία της δομής. Η παρουσία μολυβδούχας υαλώδους κόνεως στο επίχρισμα αλλά και στο υάλωμα βοηθάει το υάλωμα να έχει συνάφεια και ο μόλυβδος και ο κασσίτερος στο υάλωμα δίνουν σε αυτό ελαστικότητα η οποία βοηθάει στην εφαρμογή. Εξαρτώμενη από την ύπαρξη μολύβδου, η θερμοκρασία κατά την οποία μια μολυβδούχα-αλκαλική υαλώδης κόνη γίνεται υάλωμα είναι μικρότερη από αυτή που χρειάζονται οι ασβεστούχες-αλκαλικές υαλώδεις κόνεις και αυτό είχε οικονομικές επιρροές. Ο Kiefer βρήκε παρ' όλα αυτά ότι η χρήση μιας μολυβδούχας υαλώδους δομής δεν μειώνει ιδιαίτερα την θερμοκρασία όπτησης, απροσδόκητα, βρήκε την ίδια θερμοκρασία όπτησης με αυτή των ασβεστούχων-αλκαλικών υαλωδών δομών των κεραμικών της Κιουτάχειας.

Από τα μισά του 17^{ου} αι. μ.Χ. παρατηρείται μια παρακμή στην τεχνική. Η δομή κάποιων κεραμικών εμπεριέχει πλούσιο ποσοστό μολύβδου και κασσιτέρου τα οποία όμως δεν σχηματίζουν ένα εσωτερικό δίκτυο με σωστή συνοχή ώστε να σχηματιστεί ένα σωστά αναπτυσσόμενο υαλώδες δίκτυο. Αυτό το χαρακτηριστικό είναι ένα από τα σημαντικά και αποδεικνύει ότι η τεχνολογία των μολυβδούχων υαλωδών δομών δεν είναι απόλυτα κατανοητή καθώς οι πλούσιες σε μόλυβδο πρώτες ύλες, είτε χρησιμοποιούνται κατευθείαν είτε αναμιγνύονται, δεν είναι επαρκής για να παράγουν ένα ολοκληρωτικά ανεπτυγμένο υαλώδες δίκτυο. Το μέγιστο μέγεθος των κόκκων του πυριτίου είχε αυξηθεί από 100 fm ($\times 10^{-15}$ m) στα μέσα του 16^{ου} αι. μ.Χ. περίπου σε 400 fm το 1650 μ.Χ., παράγοντας μια τραχιά κεραμική δομή. Σε κάποια κεραμικά ανιχνεύτηκε στην δομή ασβεστούχος φώσφορος που πιθανώς οφείλεται σε τέφρα οστών. Σε αυτά το ασβέστιο πιθανώς βοηθάει στην ρευστότητα και ο φώσφορος στο σχηματισμό του γυαλιού. Μόνο σε λίγες περιπτώσεις εντοπίστηκε ασβεστούχος φώσφορος στα κεραμικά, αλλά αν αποδειχθεί ότι αυτό το πρόσθετο σκόπιο στο πλούσιο σε μόλυβδο σώμα, αυτό δεν θα αποτελέσει μόνο μια σημαντική τροποποίηση της τεχνολογίας αλλά επίσης τα πρώτα παραδείγματα χρήσης τέφρας οστών στην Τουρκία. Η ύπαρξη ενός διαχωρισμένου πλούσιου σε μόλυβδο, σε ασβεστούχο φώσφορο και σε αργίλιο γυαλιού μαζί με ένα πενιχρά σχηματοποιημένο υάλωμα και τραχιά εγκλείσματα στην δομή παρέχει μια ξεκάθαρη εντύπωση ότι η παραγωγή κεραμικών βρίσκεται σε παρακμή.

Έτσι, η τεχνολογία της δομής των κεραμικών της Νίκαιας αναπτύχθηκε βαθμιαία με την πρώτη χρήση μολύβδου στην υαλώδη δομή στο τέλος του 15^{ου} αι. μ.Χ. και την εμφάνιση μιας πλούσιας σε μόλυβδο υαλώδης δομής το 1510 μ.Χ.. Η τεχνολογία εκείνη την στιγμή αποδεδειγμένα ακόμα αναπτυσσόταν, αλλά από το 1520 μ.Χ. συνεχίστηκε με μικρές αλλαγές και μαζί με την μείωση του αριθμού των βιοτεχνιών από τα μέσα του 17^{ου} αι. μ.Χ., η παρακμή στην ποιότητα της παραγωγής είναι προφανής. (Henderson, 1989).

ΥΑΛΩΜΑΤΑ

Οι κεραμίστες δούλευαν μέσα σε ένα ολοκληρωτικά παραδοσιακό πνεύμα χρησιμοποιώντας λευκό επίχρισμα και χρώματα κάτω από το υάλωμα κοβαλιούχο κυανό, τρκουάζ, γκριζωπό, ελαιώδες πράσινο, σμαραγδί πράσινο, πορφυρό, μαύρο χρώμα και ένα θαυμάσιο Αρμενικό παχύρευστο ερυθρό. Σε συνδυασμό, αυτά τα χρώματα παράγουν κάποια περίπλοκα και όμορφα αποτελέσματα. Αντίθετα με την δομή των κεραμικών αντικειμένων τα οποία υφίστανται μια μεταβολή στην σύνθεση κατά την διάρκεια του τελευταίου τέταρτου του 15^{ου} αι. μ.Χ., η σύνθεση των υαλωμάτων φαίνεται να παρέμεινε σταθερή κατά την διάρκεια του 16^{ου} αι. και στις αρχές του 17^{ου} αι. μ.Χ. Το υάλωμα αποτελείτο από PbO (25-30%), Si (45-55%), Na (8-14%) και SnO₂ (4-7%). Όμως, το υάλωμα άρχισε να παρακαμάζει από τα μέσα του 17^{ου} αι. μ.Χ. καθώς δεν εμπεριείχε κασσίτερο στο μολυβδιούχο υάλωμα, αλλά χαρακτηριζόταν περίπου από 2% πεντοξείδιο του φωσφόρου P₂O₅.

Ένα άλλο χαρακτηριστικό που διακρίνεται στα αγγεία της τελευταίας περιόδου της Νίκαιας είναι η έλλειψη του στρώματος του επιχρίσματος που αυτό παρείχε ένα άσπρο φόντο. Σε αυτή την περίπτωση το λευκό φόντο επιτυγχάνονταν με την χρήση ενός αδιαφανές αιωρήματος από λευκό ασβεστούχο φώσφορο στο υάλωμα. Η χρήση κασσιτέρου στο υάλωμα στην κεραμική της Νίκαιας αρχικά εμφανίστηκε στο τέλος του 15^{ου} αι. μ.Χ. και συνεχίστηκε μέχρι το τέλος του 16^{ου} αι. μ.Χ. Το οξειδίο του κασσιτέρου και κάποιες φορές σε συνδυασμό με το οξειδίο του μολύβδου αιωρούνται στα περισσότερα υαλώματα, αλλά υπήρχαν και αντικείμενα που εμπεριείχαν υψηλό ποσοστό κασσιτέρου το οποίο χρησιμοποιούνταν σε διάλυμα διατηρώντας την θαυμάσια διαφάνεια. Η περιεκτικότητα οξειδίου του κασσιτέρου στο υάλωμα ήταν περίπου 5%. Είναι πιθανόν πως η ελαφρά γαλακτώδης εμφάνιση των υαλωμάτων της Νίκαιας περίπου το 1530 μ.Χ. να οφείλεται στους κρυστάλλους του οξειδίου του κασσιτέρου σε μορφή αιωρήματος. Αν και υπάρχει μια γενική αύξηση του οξειδίου του μολύβδου στα υαλώματα, υπάρχει κάποια διακύμανση και είναι δύσκολο να συσχετιστεί η ημιδιαφάνεια των υαλωμάτων απλά με την περιεκτικότητα του οξειδίου του μολύβδου. Το οξειδίο του κασσιτέρου φαίνεται πως χρησιμοποιήθηκε στα κεραμικά 'Damascus' και 'Rhodian', στα αντικείμενα που έφεραν επίχρισμα και αργότερα στα αντικείμενα με κυανό και άσπρο που επικαλύπτονταν με στρώμα επιχρίσματος. Ο Tite βρήκε αυτά τα τεχνικά χαρακτηριστικά στις αρχές του 16^{ου} αι. στα κεραμικά κυανό-άσπρο. Τα κλασσικά μολυβδούχα υαλώδη αντικείμενα της Νίκαιας χαρακτηρίζονται από μία ολοκληρωτικά σχηματοποιημένη μολυβδούχα αλκαλική υαλώδη δομή και περίπου 5% SnO₂ στο υάλωμα. (Henderson, 1989).

ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ

Τα χρώματα που αναπτύχθηκαν στα υαλώματα από την χρήση χρωστικών υπό του υαλώματος, εξαρτώνται από πολλούς παράγοντες όπως την σύνθεση του υαλώματος και των χρωστικών, την αναγωγική ή οξειδωτική ατμόσφαιρα των κλιβάνων και την θερμοκρασία αυτών. Το χρώμα του υαλώματος που εμπεριέχει χαλκό, για παράδειγμα, ποικίλει ανάμεσα σε τirkουάζ σε ένα μολυβδούχο αλκαλικό πυριτιούχο υάλωμα, πράσινο σε ένα μολυβδούχο πυριτιούχο υάλωμα και κυανό σε ένα αλκαλικό πυριτιούχο υάλωμα. Οι χημικές αναλύσεις των χρωμάτων που χρησιμοποιούσαν στα υαλώματα της Νίκαιας μας παρέχουν την ταυτότητα των κύριων χρωστικών και την πιθανότητα να ανακαλύψουμε αλλαγές στα ορυκτά από τα οποία προέρχονται οι χρωστικές που χρησιμοποιούσαν ανά περίοδο. Ένα χρώμα με ιδιαίτερο ενδιαφέρον, που χρησιμοποιούσαν κατά την διάρκεια όλης της περιόδου είναι το κοβαλτιούχο κυανό.

Το κοβάλτιο απαντάται σαν ορυκτό: μια σειρά κοβαλτιακών ορυκτών είναι σμαλτίτης –σκουτερουδίτης –γλωανθίτης με τον χημικό τύπο $(Co,Ni)As_{2-3}$. Η σειρά αυτή συνοδεύεται από άλλα κοβαλτιούχα και νικελιούχα ορυκτά όπως κοβαλτίτης ($CoAsS$) και νικελίτης ($NiAs$). Αν και αυτός ο συνδυασμός ορυκτών μπορεί δύσκολα να χαρακτηριστεί χημικά, τα κοβαλτιούχα ορυκτά μπορούν να υποδιαιρεθούν σε αυτά που είναι πλούσια σε αρσενικό και σε αυτά που είναι πλούσια σε μαγγάνιο.

Από τις αναλύσεις τα κοβαλτιούχα κυανά υαλώματα χρησιμοποιούνταν με μεγάλη έκταση από το 1430 έως το 1650 μ.Χ. και είναι πιθανό να προσδιοριστεί το σύνολο των στοιχειακών προσμίξεων που συνδυάζονται με το Co. Στο τέλος του 15^{ου} αι. μ.Χ. και στις αρχές του 16^{ου} αι. μ.Χ. τα Οθωμανικά κοβαλτιούχα υαλώματα αποτελούνταν από σίδηρο, νικέλιο και χαλκό. Με απουσία ανίχνευσης αρσενικού, αυτό πιθανόν αποδεικνύει ότι χρησιμοποιούσαν πηγή μαγγανιούχου Co. Παρ' όλα αυτά από το 1530 μέχρι το 1560 μ.Χ. η εμφάνιση του αρσενικού στα κοβαλτιούχα κυανά υαλώματα και η έλλειψη μαγγανίου φαίνεται να υποδεικνύει την εκμετάλλευση μιας διαφορετικής πηγής Co. Το κυανό υάλωμα που χρησιμοποιούνταν στην διακόσμηση στα μέσα του 16^{ου} αι. μ.Χ. στα πλακίδια της Νίκαιας πολλές φορές εμπεριείχε αρσενικό. Μια πηγή αρσενικούχου Co είναι το Black forest στην Γερμανία και υπάρχουν πολλές άλλες στην Ευρώπη. Άλλες πηγές αρσενικούχου Co βρίσκονται στην Περσία και πιθανόν διακοσμούσαν τα αγγεία Kashan. Τα μεταλλεύματα Co που βρέθηκαν στην Κίνα είναι μαγγανιούχα. Μετά το 1560 μ.Χ., το κυανό στις χρωστικές των κεραμικών της Νίκαιας παράγονταν από ένα Co χωρίς αρσενικό παρόμοια με αυτό που χρησιμοποιούσαν ανάμεσα στο 1480 και 1530 μ.Χ.. Αν και υπάρχουν ενδείξεις ότι δύο διαφορετικές συνθέσεις κυανής χρωστικής χρησιμοποιούσαν στα κεραμικά της Νίκαιας ανάμεσα στο 1480 και 1600 μ.Χ. δεν υπάρχει φανερή οπτική διαφορά.

Το πράσινο χρώμα που χρησιμοποιούσαν στα κεραμικά της Νίκαιας πιθανόν παράγονταν από οξείδιο του σιδήρου με παρουσία οξειδίου του χαλκού και καμιά φορά συνδυασμένα με οξείδιο του νικελίου και του μαγγανίου. Η κεραμική της Νίκαιας από τα μέσα έως το τέλος του 16^{ου} αι. συχνά παρουσιάζει ένα απαλό πράσινο σε κοιλίδες, όπου το χρώμα οφείλεται σε σχετικά χαμηλό ποσοστό σιδήρου το οποίο πολλές φορές συνδυάζεται με ίχνη από οξείδια του χαλκού και του νικελίου. Στα μέσα του 16^{ου} αι. έντονες τirkουάζ- πράσινες χρωστικές υπό του υαλώματος παράγονται κυρίως από οξείδια του χαλκού CuO σε μολυβδούχο αλκαλικό

πυριτιούχο υάλωμα, το σμαραγδί πράσινο όμως έχει σχετικά λιγότερο CuO και περισσότερα οξείδια Fe. Αν και συχνά μια συγκεκριμένη ακολουθία στοιχείων επιτυγχάνει συγκεκριμένα χρώματα, η οξειδωτική-αναγωγική ατμόσφαιρα στον κλίβανο συχνά παίζει ένα σημαντικό ρόλο στην τροποποίηση των χρωμάτων του υαλώματος.

Ένα θαυμάσιο και χαρακτηριστικό παχύρευστο ερυθρό χρησιμοποιούσαν στην κατασκευή της κεραμικής της Νίκαιας. Στα αντικείμενα Rhodian του 1580 μ.Χ., ένα μείγμα από οξείδια του Fe και κρυστάλλων πυριτίου βρέθηκαν σε στρώμα χρωστικής, σε επιχρισμένα αντικείμενα του 1560-1570 μ.Χ. η άτονη κόκκινη χρωστική δημιουργούνταν με μια πλούσια σε Fe σύνθεση στο επίχρισμα. Από τα μέσα του 17^{ου} αι. μ.Χ. μια ερυθρή απόχρωση δημιουργήθηκε από την χρήση υψηλής σε Fe χρωστικής, αλλά αν και χρησιμοποιούσαν για να αποτυπώσει το αρχικό παχύρευστο ερυθρό, το τελικό αποτέλεσμα ήταν ένα δεύτερης κατηγορίας καστανό χρώμα από ότι το λαμπερό ερυθρό. Οι χρωστικές φαίνονται να απωθούν την κάλυψη τους από το υάλωμα καθώς παρατηρούνται ιριδισμοί στα υαλώματα.

Σε κάποιο αντικείμενο παρατηρείται υψηλό επίπεδο οξείδιο του φωσφόρου (περίπου 2%) στο υάλωμα, αποτέλεσμα που μπορεί να οφείλεται στην τέφρα των οστών η οποία παράγει αδιαφάνεια και δεν εμφανίζεται κασσίτερος. Μια επιπρόσθετη ατέλεια του υαλώματος, η μικροριγμάτωση, πιθανών οφείλεται στην χρήση της τέφρας των οστών στο υάλωμα. Επίσης, ο ασβεστόχος φώσφορος χρησιμοποιείτο στο σώμα σε μια αρχική προσπάθεια να χρησιμοποιηθεί σαν ρευστοποιητής.

Οι χρωστικές χρησιμοποιούνταν επίσης σαν περιγράμματα στις άκρες των αντικειμένων. Από τα μέσα του 16^{ου} αι. μ.Χ. χρησιμοποιούνταν πολύ σκούρες χρωστικές, οι οποίες εμπεριείχαν ποικίλες ποσότητες Fe, Co, Ni, Cu. Η χρωστική που εμφανίζεται ως 'μαύρη' οφείλεται στην ύπαρξη υψηλής πυκνότητας κόκκων. Ένα πολύ σκούρο πράσινο χρησιμοποιούνταν στα περιγράμματα στα αντικείμενα Rhodian και φαίνεται να αποτελείται από Fe και Cu. Από τα μέσα του 17^{ου} αι. μ.Χ. όμως μια μαύρη χρωστική χρωμίου αρχίζει να χρησιμοποιείται.

Η πιο αξιοσημείωτη αλλαγή στην τεχνολογία των χρωματιστών υπό του υαλώματος εμφανίζεται μετά το 1530 μ.Χ., όταν παράχθηκε μια μεγάλη ποικιλία χρωστικών υπό το υάλωμα, με αποτέλεσμα να δημιουργηθούν έξοχα και υψηλής ποιότητας χρωματιστά προϊόντα. Η χρωματική ποικιλία αυξήθηκε από κυανό και τιρκουάζ σε πορφυρό, ελαιώδες πράσινο, σμαραγδί πράσινο, ένα θαυμάσιο παχύρευστο ερυθρό, μια ποικιλία αποχρώσεων των κυανών και οι πολλοί σκούρες χρωστικές που χρησιμοποιήθηκαν για περιγράμματα. (Henderson, 1989).

4.2 ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑΣ

Για την έρευνα αυτή επιλέχθηκαν δείγματα από 20 όστρακα της συλλογής Ιζνίκ από το Μουσείο Μπενάκη, τα οποία τοποθετούνται χρονολογικά στην Νεότερη Εποχή από τον 15^ο αι. μέχρι τις αρχές του 18^{ου} αι. μ.Χ. Τα ευρήματα αυτά προέρχονται από την Νίκαια της Μ.Ασίας.

4.3 ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ

Σκοπός της πειραματικής διαδικασίας ήταν η μελέτη των υλικών και της τεχνικής κατασκευής των οστράκων αυτών, καθώς επίσης και η ταυτοποίηση των χρωστικών που χρησιμοποιήθηκαν για την διακόσμηση τους. Η πρώτη προσέγγιση ανάλυσης των υλικών έγινε αρχικά με τη βοήθεια μη καταστρεπτικής μεθοδολογίας όπως η Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων -X (XRF) και στην συνέχεια χρησιμοποιήθηκαν Οπτική Μικροσκοπία (ΟΜ), Ηλεκτρονική Μικροσκοπία (SEM), Φασματοσκοπία Raman και Περιθλασιμετρία Ακτίνων -X (XRD).

Η Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων -X εφαρμόστηκε για την ποιοτική ανάλυση και μια πρώτη ημιποσοτική προσέγγιση της σύστασης των χρωστικών της συλλογής αυτής. Η χημική σύνθεση των χρωστικών συνδέεται άμεσα με το ποσοστό εκπομπής φθορισμού ακτίνων -X από τα χρωματικά στρώματα.

Με τη μέθοδο αυτή επιτυγχάνεται μια πρώτη εκτίμηση –χαρακτηρισμός των υλικών των χρωματικών στρωμάτων, διευκολύνεται η σύγκριση και ομαδοποίηση των υλικών και καθοδηγείται η δειγματοληψία που είναι απαραίτητη για τον προσδιορισμό της ακριβούς χημικής σύστασης με τη βοήθεια της οπτικής και της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας που εφαρμόζονται στη συνέχεια.

Η Οπτική και Ηλεκτρονική παρατήρηση πραγματοποιείται με την Παρασκευή μιας κατάλληλης προετοιμασμένης στιλπνής τομής που λαμβάνεται από το αντικείμενο και γίνεται η παρατήρησή του σε διερχόμενο πολωμένο φως με την βοήθεια του οπτικού μικροσκοπίου, το οποίο στηρίζεται σε μια διαδικασία μεγέθυνσης σε δύο στάδια με την βοήθεια μεγεθυντικών φακών και καταγράφονται πληροφορίες που αφορούν την δομή, την στρωματογραφία, την κοκκομετρία καθώς και το χρώμα των δειγμάτων. Η βασική αρχή της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης βασίζεται σε ηλεκτρονική σάρωση στην οποία υποβάλλεται ένα δείγμα, από ηλεκτρονιακή δέσμη. Τα αποτελέσματα της Οπτικής και Ηλεκτρονικής παρατήρησης μπορούν να χρησιμοποιηθούν, να μετατραπούν σε ηλεκτρονικό σήμα και στη συνέχεια σε εικόνα με την βοήθεια κατάλληλων οργάνων.

Οι μέθοδοι αυτές παρέχουν πληροφορίες που σχετίζονται με την δομή, την πυκνότητα ή την στρωματογραφία των υλικών από τα οποία αποτελούνται τα έργα τέχνης και επιτρέπουν την ποιοτική και ποσοτική στοιχειακή χημική ανάλυση ή την ταύτιση των ανόργανων, κυρίως, συστατικών. Θεωρούνται καταστρεπτικές διότι λαμβάνεται μικροδείγμα από το υλικό που προορίζεται για εξέταση.

Τέλος, έγινε μελέτη ταύτισης των χημικών ενώσεων καθώς και μελέτη των κρυσταλλικών και άμορφων φάσεων που αποτελούν τα στρώματα των κεραμικών αυτών. Με την χρήση της Περιθλασιμετρίας Ακτίνων -X μελετήθηκαν οι χημικές

ενώσεις της δομής λόγω της κρυσταλλικότητας του υλικού και με την Φασματοσκοπία Raman μελετήθηκαν οι χημικές ενώσεις του υαλώματος λόγω αμορφίας του υλικού. Η Περίθλαση των Ακτίνων -X θεωρείται ως η πιο σημαντική τεχνική για τη διερεύνηση της κρυσταλλικής δομής στερεών. Παρέχει τη δυνατότητα επακριβούς μέτρησης της αποστάσεως μεταξύ των επιπέδων στο κρυσταλλικό πλέγμα καθώς και τον προσδιορισμό της πλεγματικής δομής σύνθετων κρυστάλλων αυξημένης δομικής περιπλοκότητας. Η φασματοσκοπία RAMAN ανήκει στις δονητικές τεχνικές που εντοπίζουν διαφοροποιήσεις στη συχνότητα δόνησης των δεσμών, κριτήριο βάση του οποίου εντοπίζεται η διαφορετική κρυσταλλική δομή των χημικών στοιχείων μέσω του οποίου γίνεται η αναγνώριση των χημικών ενώσεων των χρωστικών.

Αναλυτικά η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε περιλαμβάνει τα παρακάτω στάδια:

1. Καταγραφή του υλικού και αρχική φωτογράφιση -τεκμηρίωση των δειγμάτων.
2. Εφαρμογή Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων -X (XRF), ποιοτική μελέτη των χημικών στοιχείων των χρωστικών και της δομής.
3. Δειγματοληψία – προετοιμασία μικροτομών (στιλπνών τομών).
4. Οπτική Μικροσκοπία (OM) στο ορατό – μελέτη της στρωματογραφικής δομής.
5. Εφαρμογή Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας, ποιοτική και ποσοτική μελέτη των χημικών στοιχείων όλων των στρωμάτων των δειγμάτων.
6. Εφαρμογή Φασματοσκοπίας Raman, προσδιορισμός χημικών ενώσεων των χρωστικών του υαλώματος.
7. Κονιοποίηση και προετοιμασία δειγμάτων για ορυκτολογική μελέτη.
8. Εφαρμογή Φασματοσκοπίας Περιθλασιμετρίας Ακτίνων -(XRD), προσδιορισμός χημικών ενώσεων της δομής των κεραμικών.
9. Συγκριτική επεξεργασία αποτελεσμάτων οπτικών και αναλυτικών μεθόδων.
10. Συμπεράσματα

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5:

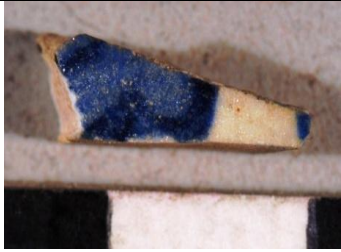
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

5.1 ΚΑΤΑΓΡΑΦΗ ΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ ΚΑΙ ΦΩΤΟΓΡΑΦΗΣΗ ΑΥΤΟΥ ΣΤΗΝ ΟΡΑΤΗ ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΟΥ ΦΑΣΜΑΤΟΣ

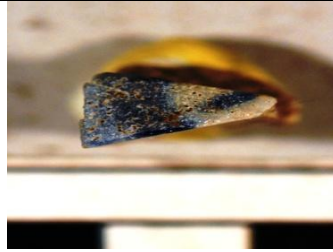
Τα όστρακα πριν την εφαρμογή οποιασδήποτε μεθόδου καταγράφηκαν σύμφωνα με την ομαδοποίηση τους που είχε πραγματοποιηθεί από το Μουσείο Μπενάκη και η ομαδοποίηση αυτή αφορά καθαρά το διακοσμητικό στυλ των οστράκων αυτών καθώς αναφέρονται εκτενέστερα στο Κεφάλαιο 1 (πίνακας 5). Έπειτα φωτογραφήθηκαν στο ορατό φως με ελεγχόμενες συνθήκες περιβάλλοντος και με χρήση κατάλληλης κλίμακας (Εικόνα 16). Η κάμερα που χρησιμοποιήθηκε ήταν AF MICRO NIKON, 60mm 1:2.8D.

GROUP 1: ‘ABRAHAM OF KÛTAHYA’ STYLE
17122_8 δείγμα από βάση αγγείου
20052_10 δείγμα από βάση αγγείου
GROUP 2: ‘GOLDEN HORN’ STYLE
18044_31 δείγμα από δομή αγγείου
17090_32 δείγμα από δομή αγγείου
GROUP 3: ‘BLUE AND TURQOISE’ STYLE
20126_44 δείγμα από πιάτο με επίπεδο χείλος
834_49 δείγμα από βάση αγγείου
GROUP 4: ‘LIEN TZU’ STYLE
20118_51 δείγμα από βάση αγγείου
20262_57 δείγμα από βάση αγγείου
GROUP 5: ‘POLYCHROME’ STYLE
20025_64 δείγμα από χείλος αγγείου
20282_67 δείγμα από δομή αγγείου
GROUP 6: ‘DAMASCUS’ STYLE
17146_T71 δείγμα από βάση πιάτου μεγάλου μεγέθους
19965_T75 δείγμα από δοχείο
18137_77 δείγμα από βάση αγγείου
20226_78 δείγμα από δομή αγγείου
18123_T79 δείγμα από δομή αγγείου
GROUP 7: ‘BLUE AND BLUE GREY’ STYLE
17103_84 δείγμα από πιάτο μεγάλου μεγέθους
18144_85 δείγμα από δοχείο με πεπλατυσμένα χείλη
GROYP 8: ‘MATURE’ STYLE -RED
18066_94 δείγμα από υψίποδο πόδι
20019_97 δείγμα από δομή αγγείου

Πίνακας 5: Καταγραφή και ομαδοποίηση δειγμάτων.



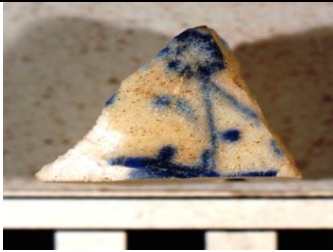
Group1_17122_8



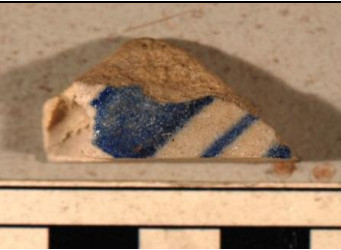
Group1_20052_10



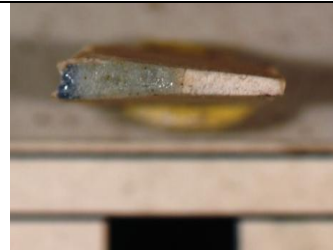
Group2_17099_32



Group2_18044_31



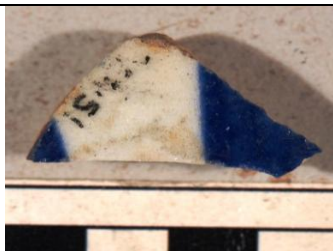
Group3_834_49



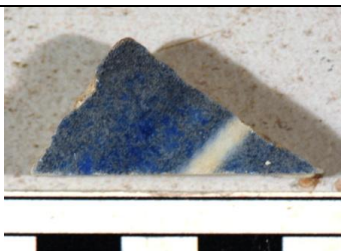
Group3_20126_44



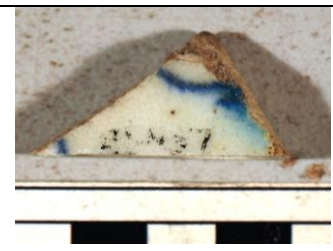
Group4_20118_51front



Group4_20118_51back



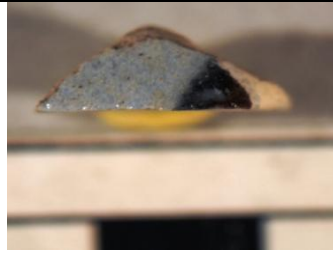
Group4_20262_57front



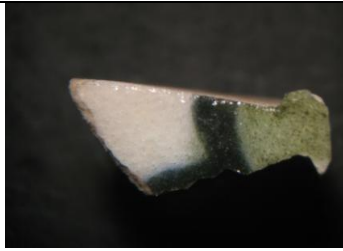
Group4_20262_57back



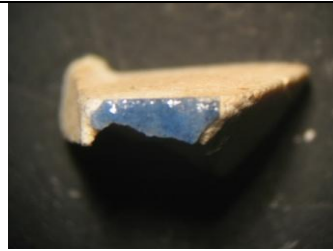
Group5_20025_64



Group5_20282_67



Group6_17146_T71 (front)



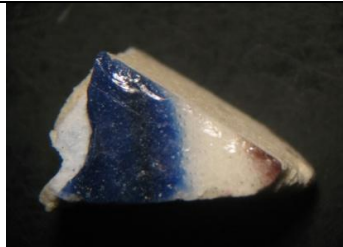
Group6_17146_T71 (back)



Group6_18123_T79 (front)



Group6_18123_T79 (back)



Group6_19965a_T75 (front)



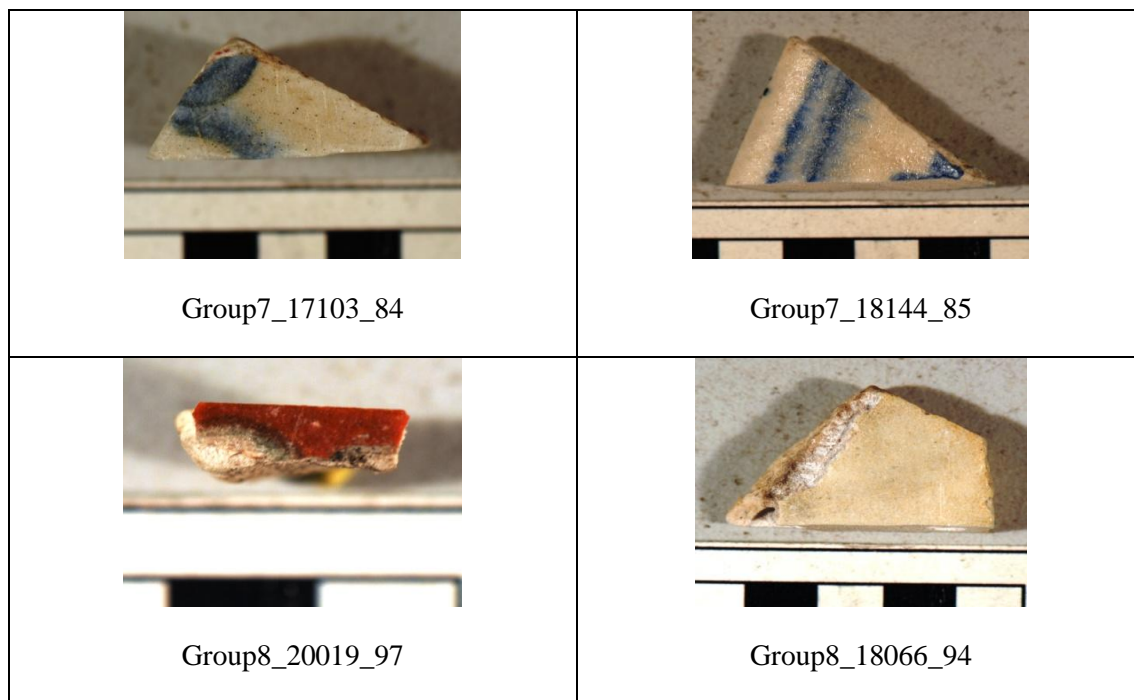
Group6_19965a_T75 (back)



Group6_18137_77



Group6_20226_78



Εικόνα 16: Φωτογράφιση οστράκων στην ορατή περιοχή του φάσματος.

5.2 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ

5.2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

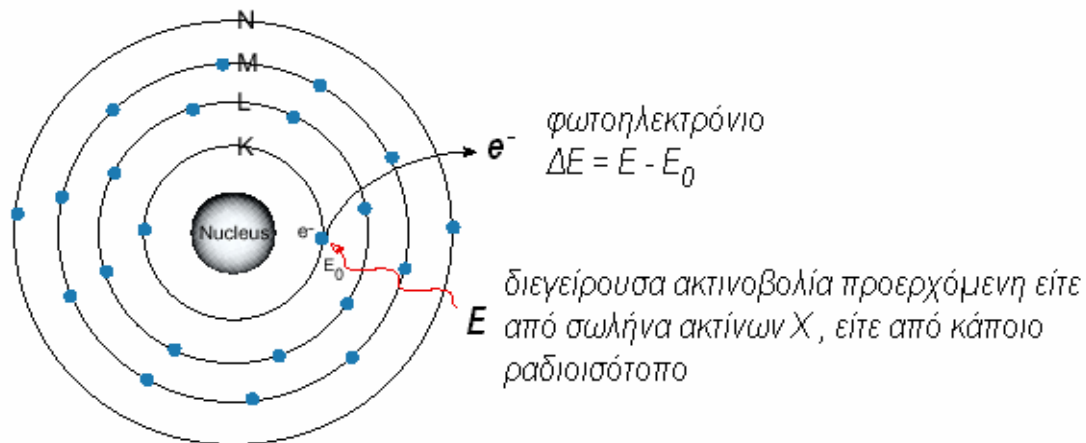
Η φασματοσκοπία Φθορισμού των Ακτίνων -X (X-Ray Fluorescence) είναι μια καθιερωμένη αναλυτική τεχνική που χρησιμοποιείται σήμερα για ένα ευρύ φάσμα διεπιστημονικών εφαρμογών. Τα χαρακτηριστικά που την καθιστούν ιδιαίτερα χρήσιμη είναι ο ταυτόχρονος και γρήγορος προσδιορισμός των περισσοτέρων στοιχείων του περιοδικό πίνακα ($Z=14-92$), αλλά και η μεγάλη ευαισθησία στην ανάλυση με ανιχνευτικά όρια στην περιοχή των $\mu\text{g/g}$ (ppm).

5.2.2 ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ

Κατά την ακτινοβολήση ενός ατόμου με ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία κατάλληλης ενέργειας μπορούμε να εκβάλουμε ένα ηλεκτρόνιο από την ατομική του τροχιά. Η ενέργεια των φωτονίων ($h\nu$) πρέπει να είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια δεσμού του ηλεκτρονίου με τον πυρήνα. Όταν ένα εσωτερικό ηλεκτρόνιο εκβάλλεται από το άτομο, ένα ηλεκτρόνιο από ανώτερη στοιβάδα, υψηλότερης ενέργειας μεταφέρεται στην στοιβάδα του εκβαλλόμενου ηλεκτρονίου και καλύπτει το κενό. Κατά την μετάβαση αυτή είναι πιθανή η εκπομπή ενός φωτονίου από το άτομο. Αυτό το φθορίζον φως καλούμε χαρακτηριστική ακτίνα -X του στοιχείου. Η ενέργεια του εκπεμπόμενου φωτονίου είναι ίση με την διαφορά ενεργειών μεταξύ των δυο στοιβάδων που εμπλέκονται στην μετάβαση. (Σιανούδης et al, 2006).

Οι υπόψιν ενεργειακές διαφορές αφορούν συγκεκριμένες στοιβάδες συγκεκριμένων στοιχείων οπότε οι συχνότητες των εκπεμπομένων φωτονίων προσφέρουν ένα στοιχειακό 'δακτυλικό αποτύπωμα'.

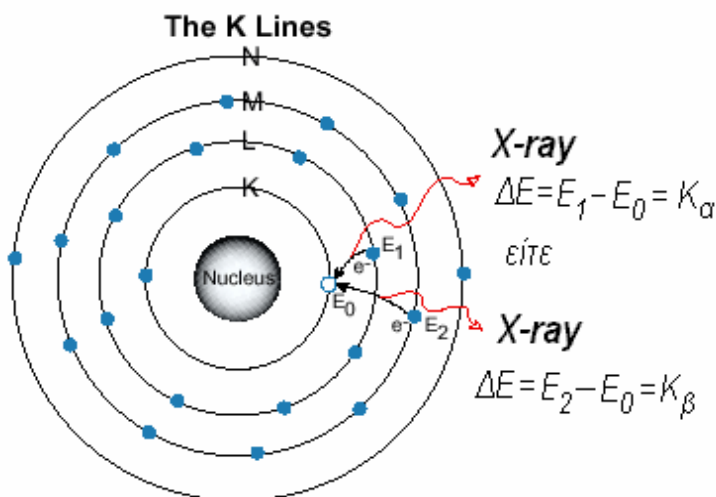
Στην φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων -X υψηλής ενέργειας φωτόνια εκπέμπονται από μια πηγή (X-ray tube) και προσπίπτουν στον στόχο-δείγμα υπό εξέταση. Μια τυπική διάταξη φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων -X περιλαμβάνει μια πηγή πρωτογενούς ακτινοβολίας (ραδιοϊσότοπο ή λυχνία ακτίνων -X) και ένα σύστημα ανίχνευσης της δευτερεύουσας ακτινοβολίας του δείγματος. Τα πρωτογενή φωτόνια από την πηγή ακτίνων -X (X-ray tube) έχουν αρκετή ενέργεια που επαρκεί για την εκβολή ηλεκτρονίων από την εσωτερικές στοιβάδες K η L εκτός ατόμου του στόχου-δείγματος. Όταν αυτό συμβεί τα άτομα του στόχου-δείγματος μετατρέπονται σε ιόντα, τα οποία είναι ασταθή. Αυτό το φαινόμενο καλείται φωτοηλεκτρική απορρόφηση (Εικόνα 17). (Thomsen, 2002).



Εικόνα 17. Ακτινοβολία προερχόμενη από πηγή ακτίνων -X διεγείρουσα άτομο – φωτοηλεκτρική απορρόφηση.

Ένα ηλεκτρόνιο από μια εξωτερική στοιβάδα L ή M μετακινούμενο στο κενό που έχει δημιουργηθεί στις εσωτερικές στοιβάδες K ή L θα καταφέρει να επαναφέρει τη σταθερότητα στο άτομο. Κατά τη διαδικασία αποδιέγερσης το άτομο εκπέμπει την διαφορά ενέργειας μέσω δύο κυρίως ανταγωνιστικών μηχανισμών: την εκπομπή ηλεκτρονίου Auger και την εκπομπή χαρακτηριστικής ακτίνας -X (Εικόνα 18).

Οι ενέργειες των ηλεκτρονίων Auger ή των χαρακτηριστικών ακτίνων -X εξαρτώνται από τις στοιβάδες μεταξύ των οποίων παρατηρείται η ηλεκτρονιακή μετάπτωση. Το φαινόμενο των ηλεκτρονίων Auger είναι ανταγωνιστική διαδικασία σε σχέση με το φθορισμό ακτίνων -X. Αυτό συμβαίνει αφού κατά την διαδικασία της αποδιέγερσης, η προσλαμβανόμενη ενέργεια μεταφέρεται σε ένα από τα εξωτερικά ηλεκτρόνια του ατόμου του στόχου-δείγματος, προκαλώντας την εκτίναξη του από το άτομο (ηλεκτρόνιο Auger). Είναι πιο πιθανό να έχουμε ηλεκτρόνια Auger σε στοιχεία με χαμηλό Z. (Σιανούδης et al, 2003).



Εικόνα 18. Εκπομπή χαρακτηριστικής ακτίνας -X.

Καθώς λοιπόν γίνεται αυτή η μετάβαση έχουμε εκπομπή ενός φωτονίου, γνωστή ως δευτερεύουσα ακτίνα -X. Αυτό το φαινόμενο καλούμε φθορισμό. Η δευτερεύουσα ακτίνα -X που παράγεται είναι χαρακτηριστική του εκάστοτε υπό εξέταση στοιχείου του στόχου-δείγματος. Η ενέργεια E της εκπεμπόμενης ακτίνας -X καθορίζεται από την ενεργειακή διαφορά μεταξύ των στοιβάδων που συμμετείχαν στην μετάβαση.

Κατά την διαδικασία μέτρησης φασμάτων φθορισμού παρατηρούμε στα φάσματα και άλλες κορυφές εκτός από τις χαρακτηριστικές του εκάστοτε στόχου.

- Γραμμές σκέδασης Rayleigh
- Γραμμές σκέδασης Compton
- Γραμμές διαφυγής (Escape Peaks)
- Γραμμές αθροίσματος (Sum Peaks)
- Το συνεχές φάσμα εκπομπής ακτινών -X - Γραμμές εμπέδησης (Bremstrahlung)

Σκέδαση Rayleigh

Τέτοιες ακτίνες -X προέρχονται από την πηγή, ή το στόχο, οι οποίες δεν έχουν προκαλέσει φθορισμό. Οι ενέργειες τους δεν χάνεται κατά την σύγκρουση. Εμφανίζονται ως κορυφές της πηγής στο φάσμα και αντιστοιχούν στην ελαστική σκέδαση.

Τέτοιες ακτίνες -X προέρχονται από την πηγή ή το στόχο, χωρίς να έχουν προκαλέσει φθορισμό. Οι ενέργειες τους χάνεται κατά την σύγκρουση ($E_{\alpha B} > E_{\beta B}$). Εμφανίζονται ως κορυφές της πηγής στο φάσμα, ασθενέστερες ενεργειακά σε σχέση με τις ακτίνες -X και αναφέρεται ως ανελαστική σκέδαση. (Longoni et al, 1998).

Γραμμές αθροίσματος (Sum Peaks)

Όταν δυο φωτόνια πλήξουν τον ανιχνευτή ταυτοχρόνως, ο φθορισμός που ανιχνεύεται από τον ανιχνευτή, αναγνωρίζεται ως ένα φωτόνιο με διπλή ενέργεια. Κατα συνέπεια η εμφανιζόμενη κορυφή έχει διπλάσια ενέργεια ακτίνων -X (Element keV).

Γραμμές διαφυγής (Escape Peaks)

Μερικός φθορισμός του πυριτίου του ανιχνευτή στην επιφάνεια του διαφεύγει και δεν συλλέγεται από τον ανιχνευτή. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση μιας κορυφής στο φάσμα με ενέργεια $E_{B\text{στοχου}} - E_{\text{Si}}$ (1.74 keV)

Το συνεχές φάσμα εκπομπής ακτινών X (Bremstrahlung)

Όταν ενεργητικά ηλεκτρόνια προσπίπτουν σε ένα μεταλλικό στόχο, το μεγαλύτερο μέρος από την κινητική τους ενέργεια μετατρέπεται σε θερμότητα. Αυτό συμβαίνει κυρίως λόγω συγκρούσεων μεταξύ εισβαλλόντων ηλεκτρονίων και των ηλεκτρονίων σθένους μέσα στο μεταλλικό στόχο. Όταν τα ηλεκτρόνια αρχικά επιταχύνονται από υψηλό δυναμικό, κάποιο μέρος από την ενέργειά τους ακτινοβολείται εκτός στόχου, αλλά με φωτόνια χαμηλής ενέργειας. Ωστόσο, όταν 35 keV ηλεκτρόνια χτυπήσουν ένα μεταλλικό στόχο, αυτά συγκρούονται με τα ηλεκτρόνια μέσα στο μεταλλικό στόχο και επιβραδύνονται σε πολύ μικρή απόσταση. Αυτή η γρήγορη επιβράδυνση των προσπιπτόντων ηλεκτρονίων κατά την διάρκεια των κρούσεων, παράγει το συνεχές φάσμα των ακτινών -X. Κάποιες από τις κρούσεις προκαλούν απότομη απώλεια αρκετά μεγάλου μέρους της ενέργειας των προσπιπτόντων ηλεκτρονίων, με αποτέλεσμα την εκπομπή φωτονίων με σχετικά μεγάλη ενέργεια (ακτίνες -X). Άλλες κρούσεις είναι ασθενέστερες και έχουν ως αποτέλεσμα μόνο μια μικρή μείωση της κινητικής ενέργειας των προσπιπτόντων ηλεκτρονίων. Αυτές οι κρούσεις παράγουν

φωτόνια χαμηλής ενέργειας (πχ UV ακτινοβολία). Αφού ο βαθμός της επιβάρυνσης είναι διαφορετικός για κάθε προσπίπτον ηλεκτρόνιο τα φωτόνια που εκπέμπονται έχουν ενέργειες διάφορων τιμών. Τέτοια φωτόνια διαμορφώνουν το συνεχές φάσμα εκπομπής. Απόκειται, συνεπώς στην εμπειρία του αναλυτή να αξιολογήσει ορθά τα λαμβανόμενα φάσματα στην τεχνική XRF και να αποφύγει την εσφαλμένη ταύτιση ‘χαρακτηριστικού’ στοιχείου, όταν στο φάσμα καταγράφονται κορυφές από τα παραπάνω αναφερόμενα φυσικά φαινόμενα. (Σιανούδης et al, 2006).

Τα **πλεονεκτήματα** της μεθόδου είναι ότι είναι μη καταστροφική, μπορεί να αναλύσει μεγάλο αριθμό στοιχείων, παρέχει γρήγορη λήψη μετρήσεων, ταχεία και εύκολη επεξεργασία αποτελεσμάτων, δυνατότητα εφαρμογής σε φορητές και σταθερές συσκευές, ενώ επιπροσθέτως, απαιτείται ελάχιστη προετοιμασία δειγμάτων.

Το **μειονέκτημα** της μεθόδου αυτής είναι ότι δεν προσφέρεται για ανάλυση στοιχείων ελαφρότερων από το μαγνήσιο ($Z = 12$), οπότε, πχ, δεν ανιχνεύει τον άνθρακα, το οξυγόνο και το νάτριο. Επιπροσθέτως, όταν αναλύονται αέρια/μοναδικά αντικείμενα στα οποία δεν είναι δυνατή οποιαδήποτε δειγματοληψία, τότε μόνο επιφανειακές αναλύσεις μπορούν να πραγματοποιηθούν, οι οποίες, για διάφορους λόγους, δεν είναι πάντοτε αντιπροσωπευτικές του εσωτερικού των υπό μελέτη υλικών. (Woldseth, 1973), (Thomsen, 2002).

5.2.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ

Η πειραματική διάταξη συνίσταται από έναν ανιχνευτή, μια πηγή ακτίνων -X με την τροφοδοσία της, έναν ενισχυτή σήματος, έναν πολυκαναλικό αναλυτή και έναν υπολογιστή εφοδιασμένο με το κατάλληλο λογισμικό παρουσίασης και επεξεργασίας των φασμάτων XRF.(Εικόνα 19).



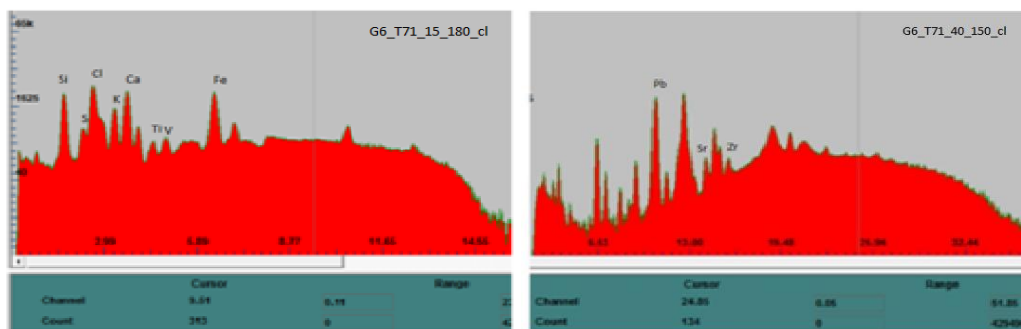
Εικόνα 19. Πειραματική διάταξη XRF

5.2.4 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

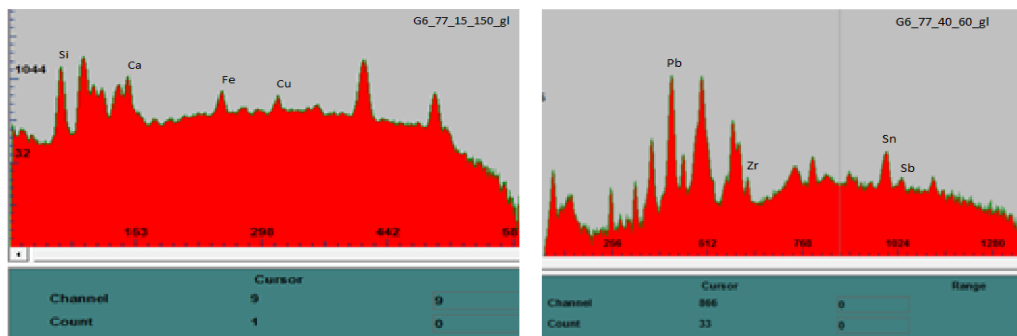
Τα 20 δείγματα της παρούσας εργασίας μελετήθηκαν με Φασματοσκοπία Ακτίνων - Χ. Τα δείγματα φέρουν στερεά λεία επιφάνεια οπότε η αποτελεσματική εφαρμογή της μεθόδου κρίθηκε εφικτή άνευ ειδικής προετοιμασίας των δειγμάτων.

5.2.5 ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ ΑΚΤΙΝΩΝ X

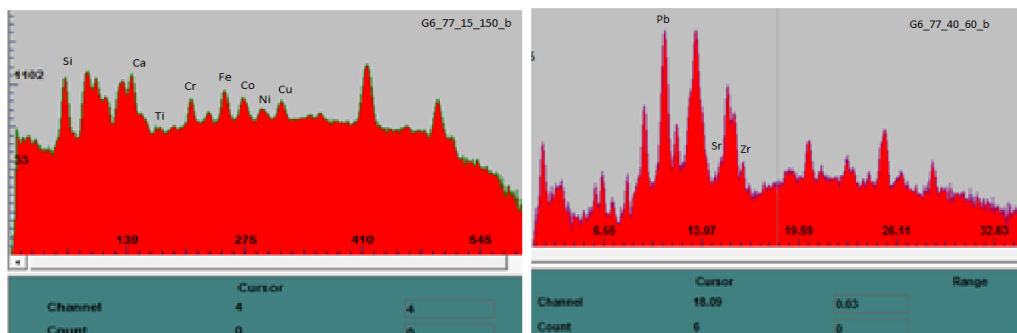
Η μέθοδος εφαρμόστηκε στην κεραμική βάση (κύρια μάζα) των υλικών το υάλωμα και τις χρωστικές. Η μελέτη/σύγκριση των αντιστοιχών στρωμάτων των δειγμάτων, υποδεικνύει ομοιογένεια. Παρακάτω παρουσιάζονται ορισμένα χαρακτηριστικά παραδείγματα φασμάτων από τον πηλό, το υάλωμα και τις χαρακτηριστικές χρωστικές που συναντώνται στην υπό μελέτη συλλογή όπως το κυανό, το τirkουάζ, το πράσινο, το πορφυρό και το ερυθρό.



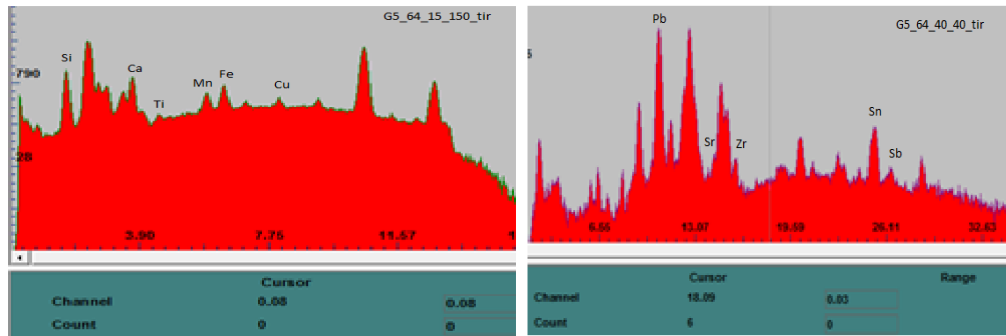
Εικόνα 20: Φάσμα από πηλό του δείγματος G6_T71_Πηλός.



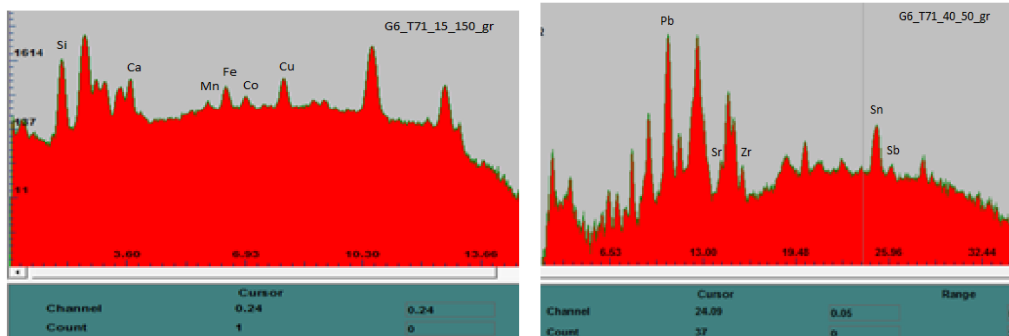
Εικόνα 21: Φάσμα από υάλωμα του δείγματος G6_77_Υάλωμα.



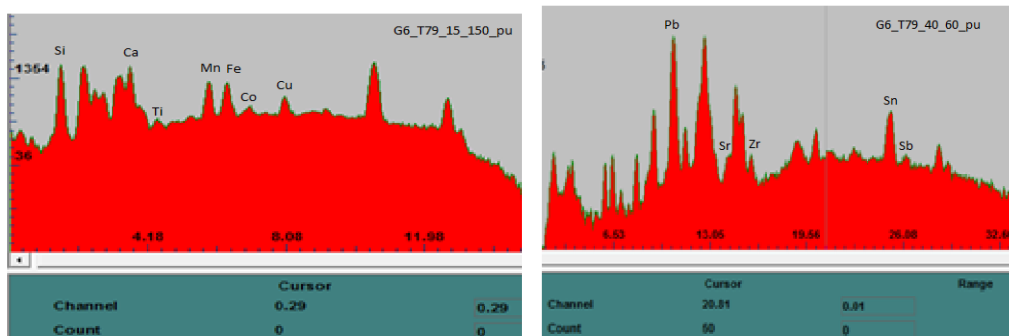
Εικόνα 22: Φάσμα από κυανή χρωστική του δείγματος G6_77_Κυανό.



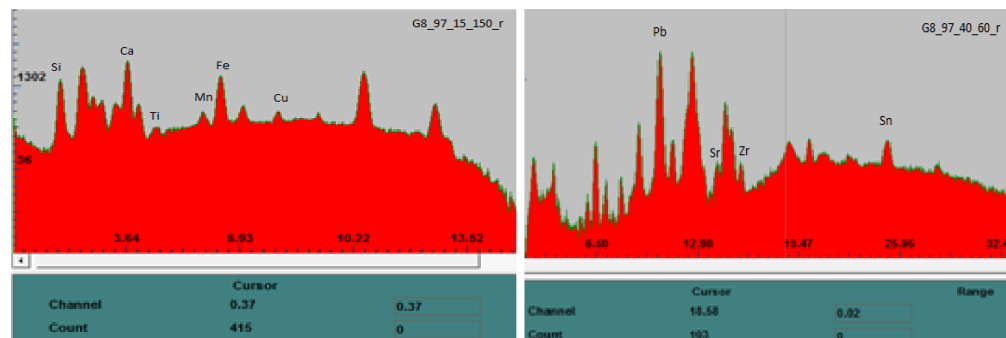
Εικόνα 23: Φάσμα από τirkουάζ χρωστική του δείγματος G6_64_Tirkouaz.



Εικόνα 24: Φάσμα από πράσινη χρωστική του δείγματος G6_T71_Prasino.



Εικόνα 25: Φάσμα από πορφυρή χρωστική του δείγματος G6_T79_Porphuro.



Εικόνα 26: Φάσμα από την ερυθρή χρωστική του δείγματος G8_97_Eruthro.

Μελετώντας τα φάσματα από τα στρώματα όλων των δειγμάτων παρατηρείται σε έναν μεγάλο βαθμό ομοιογένεια ως προς την σύσταση τους. Το στρώμα του πηλού αποτελείται κατά κύριο λόγο από:

Πηλός: Si, K, Ca, V, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Pb, Sr, Zr, Sn, Sb

Υάλωμα: Si, Ca, Ti, Mn, Fe, Ni, Cu, Pb, Sr, Zr, Sn, Sb

Κυανή χρωστική: Si, Ca, Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Pb, Sr, Zr, Sn, Sb

Τυρκουάζ: Si, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Pb, Sr, Zr, Sn, Sb

Πράσινη χρωστική: Si, Ca, Ti, Mn, Fe, Co, Cu, Pb, Sr, Zr, Sn, Sb

Πορφυρή χρωστική: Si, Ca, Ti, Mn, Fe, Co, Cu, Pb, Sr, Zr, Sn, Sb

Κόκκινη χρωστική: Si, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Pb, Sr, Zr, Sn

Προκειμένου να υπάρξει μια συγκριτική εκτίμηση των ποσοστών των στοιχείων που υπάρχουν σε κάθε στρώμα αλλά και συγκριτικά με τα υπόλοιπα δείγματα, έγινε μια πρώτη ημιποσοτική εκτίμηση των ποσοστών των στοιχείων χρησιμοποιώντας την σχέση:

$$\text{ROI} = (\text{Net Area} / \text{Real Time}) / x \text{ mA}.$$

Σύμφωνα με αυτόν τον τύπο υπολογίζονται τα counts κάποιας συγκεκριμένης κορυφής και διαιρούνται με τον χρόνο λήψης και όλο μαζί με την ισχύ του φάσματος. Με αυτόν τον τρόπο προκύπτει μια πιο άμεση σύγκριση των κορυφών μεταξύ τους ανά στοιχείο. (Mastrotheodoros et al, 2012).

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την ημιποσοτική προσέγγιση των κορυφών κάθε στοιχείου συγκεντρώθηκαν στον παρατιθέμενο πίνακα 6.

ΟΜΑΔΕΣ	Si	K	Ca	V	Ti	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Pb	Sr	Zr	Sn	Sb
Group1_17122_8_gl	0.094		0.179		0.007			0.069		0.002	0.011		2.648	0.007	0.011	0.147	0.018
Group1_17122_8_cl	0.187	0.047	0.212	0.013	0.022		0.029	0.31		0.009	0.004		0.487	0.009	0.010		0.012
Group1_17122_8_bb	0.095		0.087		0.005		0.005	0.055	0.088	0.037	0.013		3.054	0.004	0.009	0.135	0.017
Group1_17122_8_lb	0.085		0.074				0.005	0.029	0.038	0.013	0.018		0.665	0.004	0.005	0.016	0.002
Group1_20052_10_gl	0.086		0.607		0.016		0.013	0.195		0.006	0.032		1.879	0.014	0.005	0.142	0.007
Group1_20052_10_cl	0.158	0.042	0.188	0.015	0.016		0.002	0.262					0.530	0.012	0.008		0.005
Group1_20052_10_tur	0.066		0.212		0.003		0.003	0.051	0.023	0.020	0.037		2.514	0.005	0.012	0.247	
Group2_17099_32_gl	0.103		0.114		0.003			0.035		0.004	0.025		2.552	0.005	0.008	0.167	
Group2_17099_32_cl	0.202	0.027	0.201	0.009	0.014	0.004		0.219		0.009	0.008	0.015	0.535	0.007	0.006	0.012	0.017
Group2_17099_32_b	0.083		0.084		0.004			0.023	0.018	0.015	0.025		2.306	0.004	0.010	0.157	
Group2_18044_31_gl	0.136		0.124		0.005			0.033			0.009		2.355	0.005	0.008	0.108	0.018
Group2_18044_31_cl	0.246	0.034	0.188	0.015	0.013	0.002		0.220		0.006			0.444	0.013	0.009	0.012	0.027
Group2_18044_31_b	0.119		0.054		0.002			0.075	0.029	0.014	0.011		2.589	0.008	0.018	0.139	
Group3_834_49_gl	0.109		0.085		0.005			0.031			0.014		2.516	0.004	0.008	0.126	
Group3_834_49_cl	0.230	0.028	0.268	0.015	0.015			0.270					0.498	0.009	0.008	0.020	0.007
Group3_834_49_bb	0.106		0.204		0.006		0.010	0.075	0.030	0.009	0.016		2.096	0.008	0.008	0.017	
Group3_834_49_lb	0.153		0.087		0.003		0.005	0.068	0.019	0.013	0.012		0.989	0.008	0.010	0.069	
Group3_20126_44_gl	0.096		0.181		0.010			0.040			0.028		1.876	0.005	0.007	0.135	0.016
Group3_20126_44_cl	0.208	0.028	0.154	0.017	0.015	0.004		0.246					0.235	0.006	0.005		0.008
Group4_20118_51_gl	0.118		0.029					0.023			0.032		2.644	0.008	0.013	0.168	
Group4_20118_51_cl	0.234	0.037	0.226	0.014	0.016	0.006		0.307		0.008			0.218	0.014	0.010	0.018	
Group4_20118_51_bb	0.116		0.030		0.003			0.021	0.051	0.029	0.043		2.864	0.009	0.010	0.177	
Group4_20262_57_gl	0.123		0.083					0.044			0.046		2.726	0.005	0.010	0.202	
Group4_20262_57_cl	0.229	0.026	0.130	0.013	0.011	0.003		0.222		0.006			0.418	0.009	0.008	0.013	0.009
Group4_20262_57_bb	0.116		0.064		0.002			0.034	0.031	0.004	0.039		2.591	0.003	0.010	0.184	

Group5_20025_64_gl	0.092		0.102		0.007		0.010	0.055		0.016		3.099	0.009	0.011	0.080	0.016
Group5_20025_64_cl	0.181	0.026	0.292	0.012	0.018		0.006	0.261				0.489	0.003	0.005	0.008	0.021
Group5_20025_64_bb-tur	0.102		0.068				0.029	0.047		0.016		3.412	0.004	0.012	0.090	0.015
Group5_20025_64_turk	0.091		0.048		0.006		0.024	0.043		0.013		3.307	0.003	0.009	0.084	0.012
Group5_20282_67_gl	0.067		0.063				0.014			0.010		2.335	0.009	0.012	0.098	0.012
Group5_20282_67_cl	0.206	0.030	0.196	0.015	0.018	0.004		0.278				0.347	0.013	0.009		0.013
Group5_20282_67_bb	0.054		0.432				0.018	0.015	0.013	0.010		1.468	0.004	0.006	0.062	0.010
Group6_18137_77_gl	0.133		0.040				0.033		0.010	0.025		2.235	0.005	0.009	0.078	0.011
Group6_18137_77_cl	0.197	0.035	0.281	0.016	0.018		0.007	0.225		0.013		0.388	0.009	0.010		0.009
Group6_18137_77_bb	0.109		0.086		0.002	0.032		0.065	0.045	0.023	0.033	2.292	0.007	0.007	0.080	0.013
Group6_20226_78_gl	0.132		0.076				0.069			0.039		2.615	0.003	0.011	0.096	
Group6_20226_78_cl	0.156	0.035	0.312	0.004	0.012		0.012	0.289		0.011		0.232	0.011	0.007		
Group6_20226_78_bb	0.111		0.069				0.059	0.040	0.014	0.037		2.611	0.003	0.010	0.103	
Group6_T71_17146_cl	0.192	0.075	0.214	0.013	0.009		0.244					0.340	0.012	0.008		
Group6_T71_17146_bb	0.127		0.045				0.057	0.026	0.006	0.059		2.637	0.007	0.013	0.125	0.012
Group6_T71_17146_gr	0.127	0.028	0.032				0.005	0.033	0.012	0.058		2.918	0.008	0.010	0.119	0.010
Group6_T75_19965_cl	0.204	0.020	0.141	0.012	0.014	0.003		0.206				0.520	0.010	0.007	0.025	0.007
Group6_T75_19965_bb	0.115		0.066				0.005	0.054	0.071	0.021	0.035	2.581	0.007	0.013	0.179	
Group6_T75_19965_gr	0.112		0.101				0.003	0.064	0.010		0.076	2.498	0.007	0.009	0.199	0.014
Group6_T79_18123_cl	0.176	0.120	0.012	0.006	0.012		0.179					0.466	0.007	0.007	0.042	
Group6_T79_18123_bb	0.154		0.079				0.010	0.070	0.111	0.044	0.039	2.819	0.010	0.012	0.206	0.008
Group6_T79_18123_pu	0.184		0.115		0.013		0.082	0.087	0.015		0.031	2.542	0.005	0.008	0.172	0.013

Group7_17103_84_gl	0.116		0.107					0.053		0.019		2.748	0.005	0.007	0.119	
Group7_17103_84_cl	0.194	0.024	0.122	0.011	0.014	0.003	0.004	0.235				0.379	0.008	0.006	0.010	0.007
Group7_17103_84_turk	0.117		0.093					0.046	0.001	0.020		2.825	0.006	0.011	0.134	
Group7_18144_85_gl	0.125		0.139					0.053		0.049		3.494	0.005	0.015	0.104	
Group7_18144_85_cl	0.216	0.018	0.618	0.017	0.007	0.004		0.179				0.290	0.017	0.016		
Group7_18144_85_bb	0.119		0.104					0.041	0.011	0.003	0.006	0.003	2.512	0.008	0.009	0.082
Group7_18144_85_bbb	0.117		0.083					0.040	0.017	0.011	0.012	0.003	2.694	0.005	0.010	0.106
Group8_18066_94_gl	0.121		0.060				0.009	0.070		0.016		2.805	0.003	0.009	0.064	0.014
Group8_18066_94_cl	0.200	0.016	0.140	0.018	0.010		0.006	0.176		0.006		0.373	0.012	0.010	0.006	0.020
Group8_20019_97_gl	0.043		0.083		0.010			0.062		0.004	0.005	0.689	0.008	0.012	0.013	
Group8_20019_97_cl	0.189	0.022	0.178	0.028	0.023	0.002	0.007	0.294				0.136	0.014	0.010	0.004	
Group8_20019_97_r	0.129		0.260		0.012		0.016	0.149		0.010		2.362	0.016	0.013	0.054	

Πίνακας 6: Ημιποσοτικά αποτελέσματα εφαρμογής Φασματοσκοπίας Φθορισμού Ακτίνων -X.

5.2.6 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ ΑΚΤΙΝΩΝ -X

Στα **υαλώματα** ανιχνεύονται κυρίως τα στοιχεία: Si, Ca, Ti, Mn, Fe, Ni, Cu, Pb, Sr, Zr, Sn, Sb.

Στον **πηλό** ανιχνεύονται κυρίως τα στοιχεία: Si, K, Ca, V, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Pb, Sr, Zr, Sn, Sb.

Στα **κυανά** ανιχνεύονται κυρίως τα στοιχεία Si, Ca, Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Pb, Sr, Zr, Sn, Sb.

Στο **τιρκουάζ** ανιχνεύονται κυρίως τα στοιχεία Si, Ca, Ti, Mn, Fe, Ni, Cu, Pb, Sr, Zr, Sn.

Στα **πράσινα** ανιχνεύονται κυρίως τα στοιχεία Si, K, Ca, Mn, Fe, Co, Cu, Pb, Sr, Zr, Sn, Sb.

Στα **ιώδη** ανιχνεύονται κυρίως τα στοιχεία Si, Ca, Ti, Mn, Fe, Co, Cu, Pb, Sr, Zr, Sn, Sb.

Στο **ερυθρό** ανιχνεύονται κυρίως τα στοιχεία Si, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Pb, Sr, Zr, Sn.

Επιγραμματικώς, οι κύριες ιδιαιτερότητες (και η σημασία τους) έχουν ως εξής:

Το **K** δεν εντοπίζεται στα υαλώματα διότι υπερκαλύπτεται από την κορυφή του Sn. Εμφανίζεται μόνο στον πηλό.

Το **Si** εμφανίζεται σε μεγαλύτερη αναλογία στον πηλό από ότι στα υαλώματα. Ποσοστό που πολλές φορές προσεγγίζει και την διπλάσια ποσότητα εκτός από την περίπτωση του G8_94.

Το **Ca** εμφανίζεται σε μεγαλύτερο ποσοστό στον πηλό από ότι στο υάλωμα, εκτός από τα δείγματα G5_67, G6_T79, G8_97.

Το **V** εμφανίζεται σε μικρό ποσοστό μόνο στην δομή του κεραμικού όπου θεωρείται σύνηθες ιχνοστοιχείο αυτού. (Grim, 1968).

Το **Ti** εμφανίζεται κυρίως στον πηλό και κάποιες φορές στο υάλωμα ή και σε κάποιες χρωστικές. Η διαφορά του ποσοστού Ti του πηλού σε σχέση με το ποσοστό του υαλώματος ή των χρωστικών είναι μεγάλη αφού απαντάται σχεδόν τετραπλάσιο ποσοστό.

Εμφανίζονται ίχνη **Cr** στην δομή του κεραμικού ενώ το Cr εμφανίζεται σε μεγάλο ποσοστό στο κυανό υάλωμα του δείγματος Group6_18137_77_bb.

Το **Mn** εμφανίζεται σε μικρό ποσοστό κυρίως στα υαλώματα αλλά και σε κάποιες περιπτώσεις και στον πηλό. Απουσία Mn από τα δείγματα της ομάδος 2 και 4 και από τα δείγματα Group3_20126_44 και Group7_18144_85.

Το **Fe** εμφανίζεται σε όλα τα δείγματα και παρατηρείται ότι ο πηλός βρίσκεται σε πολύ μεγαλύτερη ποσότητα από ότι το υάλωμα ή οι χρωστικές.

Το **Ni** εμφανίζεται και στο υάλωμα και στην κυρίως δομή. Προσθήκη νικελίου δίνει ασταθή και κάπως μουντά υαλώματα, ενώ προσθήκη 2% σε ματ υάλωμα δημιουργεί τραχύτητα εξαιτίας του δύστηκτου χαρακτήρα του. (Matthes, 1985).

Το **Pb** εμφανίζεται σε όλα τα δείγματα και ισχύει: πηλός: 0.10-0.50, υάλωμα: 0.60 - 3.50.

Το **Sr** εμφανίζεται σε όλα τα στρώματα ως ιχνοστοιχείο. (Grim, 1968).

Το **Zr** εμφανίζεται σε όλα τα στρώματα ως ιχνοστοιχείο. Σε υψηλότερο ποσοστό στο υάλωμα ευνοεί την καλυπτικότητα και ανεβάζει την θερμοκρασία όπτησης. (Singer, 1963).

Το **Sn** εμφανίζεται κυρίως στα υαλώματα και στις χρωστικές σε ποσοστό από 0.013-0.247. Σε κάποιες περιπτώσεις εμφανίζεται και στον πηλό σε πολύ μικρό ποσοστό ως ιχνοστοιχείο (0.004 -0.04). Ίσως οφείλεται στην αλληλεπίδραση της κύριας μάζας με το υάλωμα, το οποίο εμφανίζει υψηλότερα ποσοστά Sn.

Το **Sb** είναι δυνατόν να εμφανιστεί σε όλα τα στρώματα ως ιχνοστοιχείο (στα επίπεδα του 0.008 -0.027) αλλά αυτό δεν συμβαίνει σε όλα τα δείγματα.

Οι **κυανές χρωστικές** είναι ένας συνδυασμός Co, Cu, Ni, Fe. Κυρίως τα bb έχουν μεγάλο ποσοστό Co και μικρότερο Cu. Τα Ib κυρίως μεγαλύτερο ποσοστό Cu από ποσοστό Co. Εξαιρέση αποτελούν το ανοιχτό κυανό και το βαθύ κυανό του δείγματος Group_5_20025_64 και το κυανό του δείγματος Group7_17103_84, τα οποία αποτελούνται μόνο από Cu με πλήρη απουσία Co. Το οξειδίο του κοβαλτίου, **Co₃O₄**, όταν χρησιμοποιείται μόνο του προδίδει αποχρώσεις του κυανού. Πολλές φορές για την δημιουργία κυανής χρωστικής στην διακόσμηση χρησιμοποιείται Co αναμειγμένο με Mn όπου το κεραμικό ψήνεται σε αναγωγική ατμόσφαιρα. Προσθήκη Ni κάνει πιο ήπιο/‘απαλό’ το έντονο κυανό του κοβαλτίου. (Singer, 1963).

Οι **τιρκουάζ χρωστικές** είναι ένας συνδυασμός Cu, Ni και Fe. Παρατηρείται απουσία Co. Το Ni όπως και στη προηγούμενη περίπτωση δημιουργεί μια πιο απαλή απόδοση του χρώματος. (Matthes, 1985).

Οι **πράσινες χρωστικές** αποτελούνται από Fe, Co και Cu και ο συνδυασμός μέσα σε υάλωμα μολύβδου οδηγεί σε έντονο πράσινο χρώμα. (Paynter, et al, 2004). Περαιτέρω κατόπιν αναμείξεως με κοβάλτιο (/αύξηση του κλάσματος κοβαλτίου) παράγονται διάφοροι τόνοι πράσινου-κυανού χρώματος. (Singer, 1963).

Οι **ιώδεις χρωστικές** είναι ένας συνδυασμός Mn και Fe και εμπεριέχουν σε μικρό ποσοστό Co και Cu. (Oqden, 2000).

Η **ερυθρή χρωστική** οφείλεται στο Fe, εμπεριέχει δε σε μικρό ποσοστό Mn και Cu.

Ως προς το επίχρισμα και τα ιχνοστοιχεία, σημειώνεται ότι δεν είναι δυνατόν υποστηριχτεί με βεβαιότητα η παρουσία συγκεκριμένων ιχνοστοιχείων στο επίχρισμα καθώς δεν ελήφθησαν ασφαλή φάσματα με την φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων-X από το στρώμα αυτό λόγω του πολύ μικρού πάχους του στρώματος και της ιδιαίτερας διάχυτης διεπιφάνειας με το στρώμα της κύριας μάζας. Ως προς τα ιχνοστοιχεία του επιχρίσματος θα αρκεστούμε στις βιβλιογραφικές εκτιμήσεις περί παρουσίας **V, Sr, Zr**.

Εν συνόψει, παρότι τα αποτελέσματα της ποσοτικής ανάλυσης με SEM/EDX (που επίσης εφαρμόστηκε για 10 από τα παραπάνω δείγματα) θεωρούνται περισσότερο αξιόπιστα τα XRF ευρήματα έχουν σημαντική επικουρική/παραπληρωματική συμβολή. Συγκεκριμένα: (α) κατέστη δυνατός ο εντοπισμός σημαντικών ιχνοστοιχείων όπως τα V, Sr, Zr και Sb, (β) η μέθοδος χαρακτηρίζεται από αμεσότητα και επέτρεψε την εστίαση της προσοχής για συγκεκριμένα δείγματα και ενεργειακές περιοχές στις αναλύσεις SEM/EDX.

5.3 ΟΠΤΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ

5.3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το οπτικό μικροσκόπιο είναι σύστημα για την παρατήρηση αντικειμένων υπό μεγέθυνση, με την βοήθεια του φωτός. Η παρατήρηση μπορεί να γίνεται είτε μέσω του ανακλώμενου είτε μέσω του διερχόμενου φωτός.



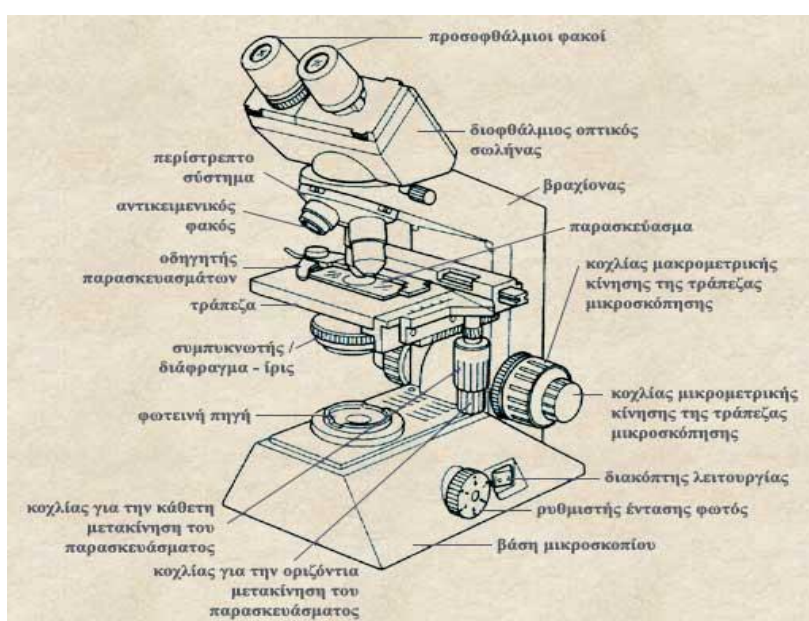
Εικόνα 27: Οπτικό Μικροσκόπιο

Το απλούστερο μικροσκόπιο είναι ο απλός μεγεθυντικός φακός, ο οποίος όμως δεν ξεπερνά μια μέγιστη μεγέθυνση της τάξης του είκοσι (20x) στην καλύτερη περίπτωση. Το σύνθετο μικροσκόπιο είναι ένα οπτικό όργανο που χρησιμοποιείται για την παρατήρηση, υπό μεγέθυνση (μέχρι και 2000x), αντικειμένων που βρίσκονται κοντά στον παρατηρητή. Αποτελείται από τέσσερα βασικά στοιχεία: α) μια πηγή φωτός, β) έναν συγκεντρωτικό φακό, γ) έναν αντικειμενικό φακό και δ) έναν προσοφθάλμιο φακό. (Εικόνα 27). (Stuart, 2007).

5.3.2 ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ

Το αντικείμενο τοποθετείται πολύ κοντά σε έναν συγκλίνοντα φακό (τον αντικειμενικό ή αντοφθάλμιο), πολύς μικρής εστιακής απόστασης, ο οποίος σχηματίζει ένα πραγματικό είδωλό του. Το είδωλο αυτό μεγεθύνεται από έναν άλλον συγκλίνοντα φακό (τον προσοφθάλμιο φακό), ο οποίος σχηματίζει ένα φανταστικό είδωλο σε μια απόσταση από το μάτι που βρίσκεται ανάμεσα στην ελάχιστη και τη μέγιστη απόσταση ευκρινούς οράσεως. Το μάτι παρατηρεί αυτό το είδωλο. Το μήκος του σωλήνα του μικροσκοπίου έχει σταθερό μήκος (τυπικά 160 mm). Έτσι η εστίαση γίνεται με μετακίνηση του όλου οπτικού συστήματος ως προς το παρατηρούμενο αντικείμενο μέχρι να επιτευχθεί εστίαση για ευκρινή παρατήρηση. (Αλεξόπουλος, 1966).

Υπάρχουν δύο μικροσκοπία που διαφέρουν ως προς τον τρόπο φωτισμού του παρατηρούμενου αντικειμένου: μικροσκόπιο διέλευσης φωτός και μικροσκόπιο ανάκλασης φωτός. Οι τρόποι φωτισμού των δειγμάτων, καθώς και οι βασικές επιμέρους συνιστώσες των μικροσκοπίων είναι οι εξής: 1) πηγή φωτός, 2) διάφραγμα πεδίου, το οποίο καθορίζει τις διαστάσεις του παρατηρούμενου οπτικού πεδίου, 3) συγκεντρωτικός φακός, ο οποίος εστιάζει την ακτινοβολία της φωτεινής πηγής στο παρατηρούμενο αντικείμενο, 4) εγγύς συγκεντρωτικός φακός, με ανάλογη λειτουργία, 5) αντικείμενο (δείγμα), 6) αντικειμενικός φακός, ο οποίος δημιουργεί ένα πραγματικό είδωλο του αντικειμένου, με μια εγκάρσια μεγέθυνση, M_T , τυπικές τιμές της οποίας είναι από 1x μέχρι 100x, 7) προσοφθάλμιος, ο οποίος σχηματίζει την τελική εικόνα του αντικειμένου με μία επιπλέον γωνιακή μεγέθυνση M_A , με τυπικές τιμές από 5x μέχρι 25x, 8) αδρή εστίαση, 9) λεπτή εστίαση, 10) διάφραγμα ανοίγματος(φωτισμού), το οποίο καθορίζει την ενεργό διάμετρο του συγκεντρωτικού φακού. (Εικόνα 28) (Young, 1994).



Εικόνα 28: Βασικές επιμέρους συνιστώσες των μικροσκοπίων

Μεγέθυνση M ονομάζεται ο λόγος των μεγεθών ειδώλου προς αντικείμενο και η τελική μεγεθυντική ισχύς MP του μικροσκοπίου είναι:

$$MP = M_T \cdot M_A$$

με τυπικές τιμές από 5x μέχρι 2500x.

Δύο άλλα μεγέθη, τα οποία χαρακτηρίζουν επίσης ένα μικροσκόπιο είναι το αριθμητικό άνοιγμα NA και η διακριτική ικανότητα R , η οποία προσδιορίζεται από το αριθμητικό άνοιγμα NA και το μήκος κύματος λ του φωτός που χρησιμοποιείται για το φωτισμό του αντικειμένου.

Το **αριθμητικό άνοιγμα NA** ορίζεται ως το γινόμενο

$$NA = n \sin \theta,$$

όπου n είναι ο δείκτης διάθλασης του μέσου που παρεμβάλλεται μεταξύ αντικειμένου και αντικειμενικού φακού (για τον αέρα n περίπου ίσο με 1), και θ είναι το μισό γωνιακό άνοιγμα του αντικειμενικού φακού (η κλίση, ως προς τον οπτικό άξονα, των εξωτερικών ακτίνων που συμμετέχουν στον σχηματισμό της εικόνας).

Η **διακριτική ικανότητα R_m** , ενός οπτικού μικροσκοπίου, που ορίζεται ως η μικρότερη απόσταση δύο σημείων του αντικειμένου τα οποία είναι διακρίσιμα στην τελική εικόνα, προσδιορίζεται από τα φαινόμενα περίθλασης του αντικειμενικού φακού, και αποδεικνύεται από τη σχέση

$$R_m = 0,61 \lambda / NA.$$

Οι αντικειμενικοί φακοί σχεδιάζονται συνήθως έτσι ώστε ο συνδυασμός μεγεθυντικής ισχύος (MP) και αριθμητικού ανοίγματος να είναι τέτοιος ώστε οι λεπτομέρειες του αντικειμένου που είναι διακρίσιμες από τον αντικειμενικό φακό να παρουσιάζονται στην τελική εικόνα, μετά την συνολική μεγέθυνση, με διαστάσεις που αντιστοιχούν στη διακριτική ικανότητα του γυμνού οφθαλμού. Λαμβάνοντας υπόψη αυτή την διακριτική ικανότητα του γυμνού οφθαλμού ($R_e \approx 200 \mu\text{m}$), και τη διακριτική ικανότητα του συγκεκριμένου αντικειμενικού φακού, R_e μπορούμε να υπολογίσουμε τη μέγιστη χρήσιμη μεγέθυνση ενός μικροσκοπίου,

$$M = R_e / R_m,$$

η οποία μπορεί να κυμαίνεται από 500 μέχρι 800.

Μια άλλη σημαντική παράμετρος κάθε μικροσκοπίου είναι το **βάθος πεδίου DOF** , το οποίο ορίζεται ως η διαμήκης απόσταση στο πεδίο του δείγματος εντός της οποίας οι λεπτομέρειες του αντικειμένου απεικονίζονται με ένα αποδεκτό βαθμό εστίασης. Το βάθος πεδίου συνδέεται με το μήκος κύματος λ της ακτινοβολίας φωτισμού, το αριθμητικό άνοιγμα NA , και το δείκτη διάθλασης n του μέσου που παρεμβάλλεται μεταξύ αντικειμενικού φακού και δείγματος, με τη σχέση:

$$DOF = \lambda [(n^2 - NA^2)^{1/2} / NA^2].$$

Οι μεγάλες μεγεθύνσεις και η υψηλή διακριτική ικανότητα των μικροσκοπίων, οι οποίες προκύπτουν για μεγάλες τιμές του αριθμητικού ανοίγματος, έχουν ως αποτέλεσμα την μείωση του βάθους πεδίου. (Young, 1994).

Τα μικροσκόπια λειτουργούν χρησιμοποιώντας ειδικές τεχνικές φωτισμού και απεικόνισης, οι οποίες προσαρμόζονται κάθε φορά στα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του παρατηρούμενου δείγματος. Μεταξύ αυτών των τεχνικών φωτισμού και απεικόνισης, η λειτουργία με φωτισμό φωτεινού πεδίου είναι η πλέον συνηθισμένη. Κατά τη λειτουργία με φωτισμό φωτεινού πεδίου η δέσμη φωτισμού εστιάζεται επί του δείγματος, κατά μήκος του οπτικού άξονα του συστήματος, σε γεωμετρία είτε ανάκλασης είτε διάδοσης, οπότε ο μηχανισμός απεικόνισης είναι ή σκέδαση είτε η απορρόφηση αντίστοιχα. Κατά τη λειτουργία με φωτισμό σκοτεινού πεδίου η δέσμη φωτισμού εστιάζεται επί του δείγματος αφού το κεντρικό μέρος της αποκοπεί από κατάλληλο δίσκο αποκοπής. Με τον τρόπο αυτό, στον αντικειμενικό φακό εισέρχονται μόνο σκεδαζόμενες ακτίνες, και επομένως είναι ο κατάλληλος τρόπος λειτουργίας για την παρατήρηση δειγμάτων που παρουσιάζουν χαμηλή αντίθεση σε ανάκλαση ή διάδοση αλλά έχουν λεπτομέρειες οι οποίες σκεδάζουν έντονα το φως. Άλλη τεχνική φωτισμού και απεικόνισης είναι η λειτουργία με χρήση πολωμένου φωτός, κατά την οποία δύο πολωτές, διασταυρωμένοι μεταξύ τους, παρεμβάλλονται, ο μὲν ένας μεταξύ πηγής και αντικειμένου ο δε άλλος μεταξύ αντικειμενικού και προσοφθάλμιου φακού.

5.3.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ

Το Οπτικό Μικροσκόπιο (OM) που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα μελέτη είναι της εταιρείας LEICA DM RXP. Η λήψη των εικόνων έγινε σε μεγέθυνση 50x, 100x και 200x. Η λήψη της κεντρικής εικόνας που περιλαμβάνει ολόκληρο το δείγμα έγινε σε στερεοσκόπιο τύπου Zeiss (47 50 22-9022) σε μεγέθυνση 10x του αντικειμένου

5.3.4 ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ – ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΜΙΚΡΟΤΟΜΩΝ

Στο στάδιο αυτό προετοιμάστηκαν 20 κατάλληλα επεξεργασμένα παρασκευάσματα «μικροδείγματα» προκειμένου να χρησιμοποιηθούν στην εφαρμογή της Οπτικής Μικροσκοπίας εκ των οποίων τα 10 μελετήθηκαν και με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία. Η κάθε μικροτομή λαμβάνεται από το δείγμα, δεδομένου ότι η επιφάνεια της είναι η ελάχιστη δυνατή από 1-2 mm.

Τα δείγματα χαράχθηκαν και αποσπάστηκαν από τα προς μελέτη αντικείμενα με την βοήθεια ειδικού αιχμηρού αντικειμένου (νυστέρι) και μεγεθυντικού φακού σε ήδη κατεστραμμένες ή φθαρμένες περιοχές και με τέτοιο τρόπο ώστε το δείγμα, αν και 'σημειακό' να είναι αντιπροσωπευτικό όλων των χρωμάτων που φέρει η διακόσμηση των οστράκων. Με χρήση λαβίδας τοποθετήθηκε το καθένα σε ειδικό μπουκαλάκι δειγματοληψίας με αναγραφόμενο τον ατομικό τους κωδικό. Κατά την διάρκεια της δειγματοληψίας παρατηρήθηκε ότι τα δείγματα αυτά, τα οποία φέρουν λευκό πηλό, είναι ιδιαίτερα σκληρά και ήταν ιδιαίτερα δύσκολη η αποκόλληση τμήματος τους.

Τα δείγματα τοποθετήθηκαν μέσα σε μήτρες με κατάλληλο προσανατολισμό, ενώ δεξιά της μήτρας τοποθετήθηκε ένα μικρού μεγέθους ορθογώνιο χαρτόνι με τον κωδικό του δείγματος. Έπειτα, τα καλούπια καλύφθηκαν με ειδική ρητίνη τύπου 'Θιξοτροπικός πολυεστέρας 2 συστατικών', με την χρήση σύριγγας σε αναλογία 10ml ρητίνης/ 1ml σκληρυντή και αφέθηκαν λίγες μέρες ώστε να επιτευχθεί η στερεοποίησή τους και στην συνέχεια αφαιρέθηκαν από τα καλούπια.

Το επόμενο στάδιο περιλαμβάνει την λείανσή τους με την βοήθεια ενός ειδικού λειαντικού τροχού 'Struers Dap-7'. Η λείανση έγινε με γυαλόχαρτα SiC No 270, No 500, No 800, No 1200 και No 2400. Ο σκοπός της λείανσης ήταν να παρουσιαστεί στην επιφάνεια η μικροστρωματογραφική δομή τους σε τομή από το υπόστρωμα μέχρι το εξωτερικό επίστρωμα και να εξομαλυνθούν οι γραμμώσεις στην επιφάνεια ώστε να επιτευχθεί η καλύτερη δυνατή λήψη εικόνας από το οπτικό μικροσκόπιο.

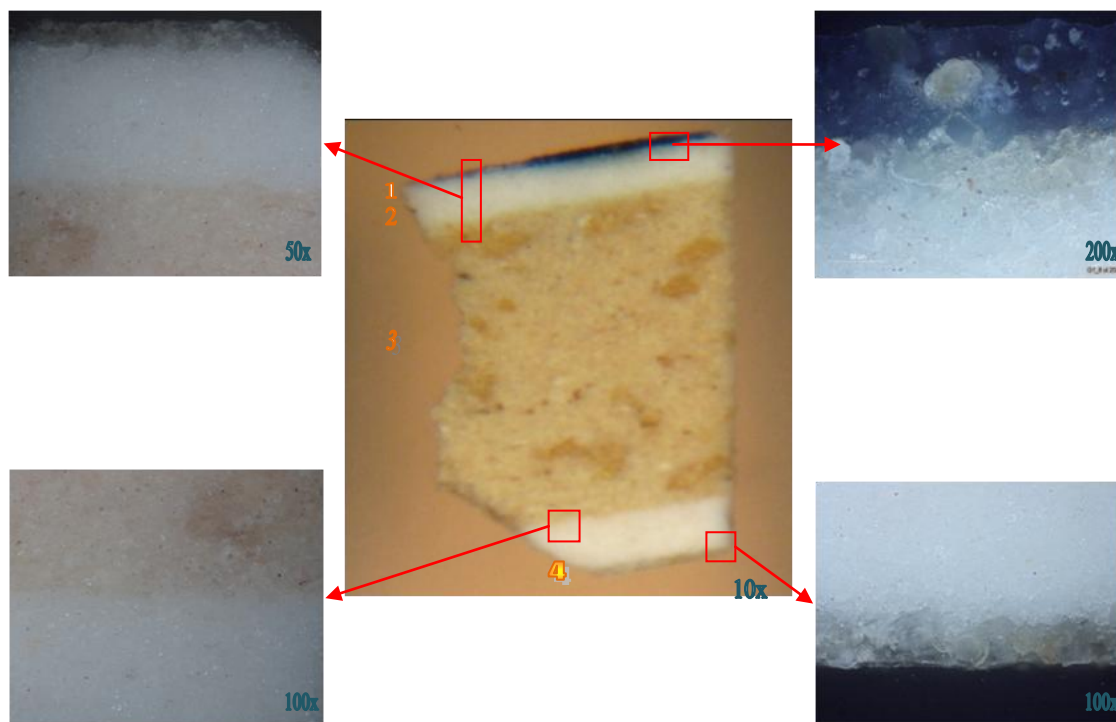
Έπειτα από την διαδικασία προετοιμασίας των μικροτομών (στιλπνών τομών), παρατηρήθηκαν στο μικροσκόπιο το σύνολο όλων των δειγμάτων (Πίνακας 7).

ΟΜΑΔΑ	ΚΩΔΙΚΟΣ	ΧΡΩΜΑ
ΟΜΑΔΑ 1	Group1_17122_8	ΚΥΑΝΟ, ΑΝΟΙΧΤΟ ΚΥΑΝΟ
	Group1_20052_10	ΚΥΑΝΟ, ΤΙΡΚΟΥΑΖ
ΟΜΑΔΑ 2	Group2_17099_32	ΚΥΑΝΟ
	Group2_18044_31	ΚΥΑΝΟ
ΟΜΑΔΑ 3	Group3_834_49	ΚΥΑΝΟ
	Group3_20126_44	ΚΥΑΝΟ, ΑΝΟΙΧΤΟ ΚΥΑΝΟ
ΟΜΑΔΑ 4	Group4_20118_51	ΚΥΑΝΟ
	Group4_20262_57	ΚΥΑΝΟ
ΟΜΑΔΑ 5	Group5_20025_64	ΚΥΑΝΟ, ΤΙΡΚΟΥΑΖ
	Group5_20282_67	ΚΥΑΝΟ, ΤΙΡΚΟΥΑΖ
ΟΜΑΔΑ 6	Group6_18137_77	ΚΥΑΝΟ
	Group6_20226_78	ΚΥΑΝΟ
	Group6_T71_17146	ΠΡΑΣΙΝΟ, ΣΚΟΥΡΟ ΠΡΑΣΙΝΟ, ΚΥΑΝΟ
	Group6_T75_19965	ΠΡΑΣΙΝΟ, ΙΩΔΕΣ, ΚΥΑΝΟ
ΟΜΑΔΑ 7	Group6_T79_18123	ΠΡΑΣΙΝΟ, ΙΩΔΕΣ, ΚΥΑΝΟ
	Group7_17103_84	ΚΥΑΝΟ, ΤΙΡΚΟΥΑΖ
	Group7_18144_85	ΚΥΑΝΟ, ΑΝΟΙΧΤΟ ΚΥΑΝΟ
ΟΜΑΔΑ 8	Group8_18066_94	ΑΧΡΩΜΟ
	Group8_20019_97	ΕΡΥΘΡΟ

Πίνακας 7: Υπό μελέτη δείγματα στο Οπτικό Μικροσκόπιο Σάρωσης.

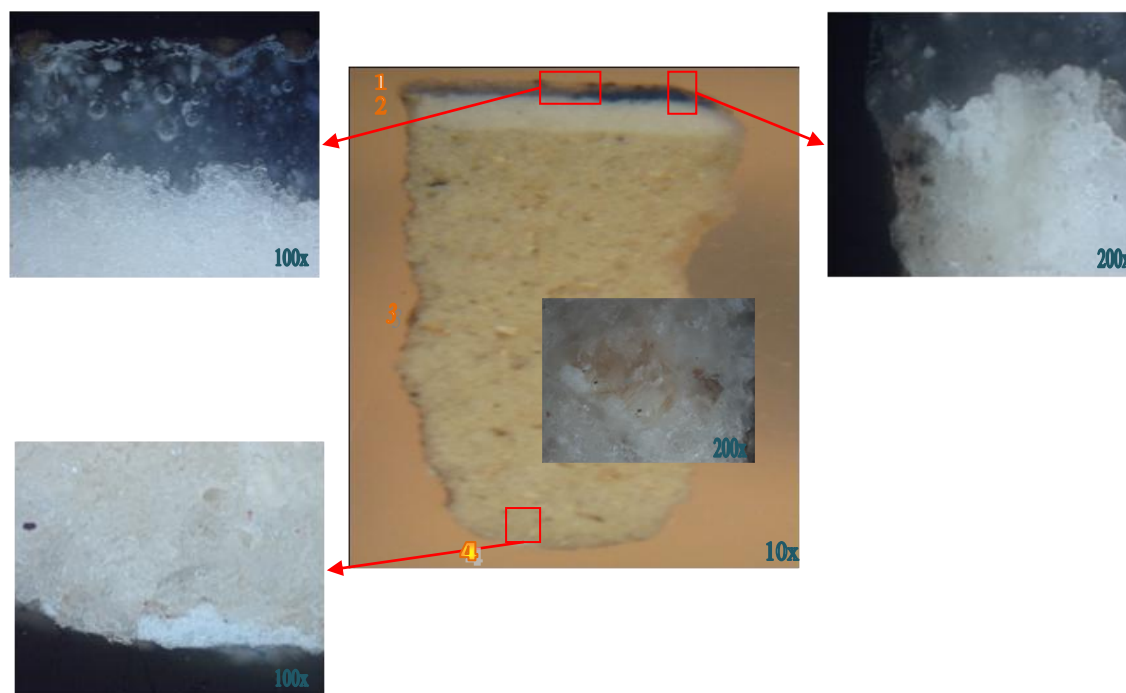
5.3.5 ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΟΠΤΙΚΗΣ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑΣ

G1_8



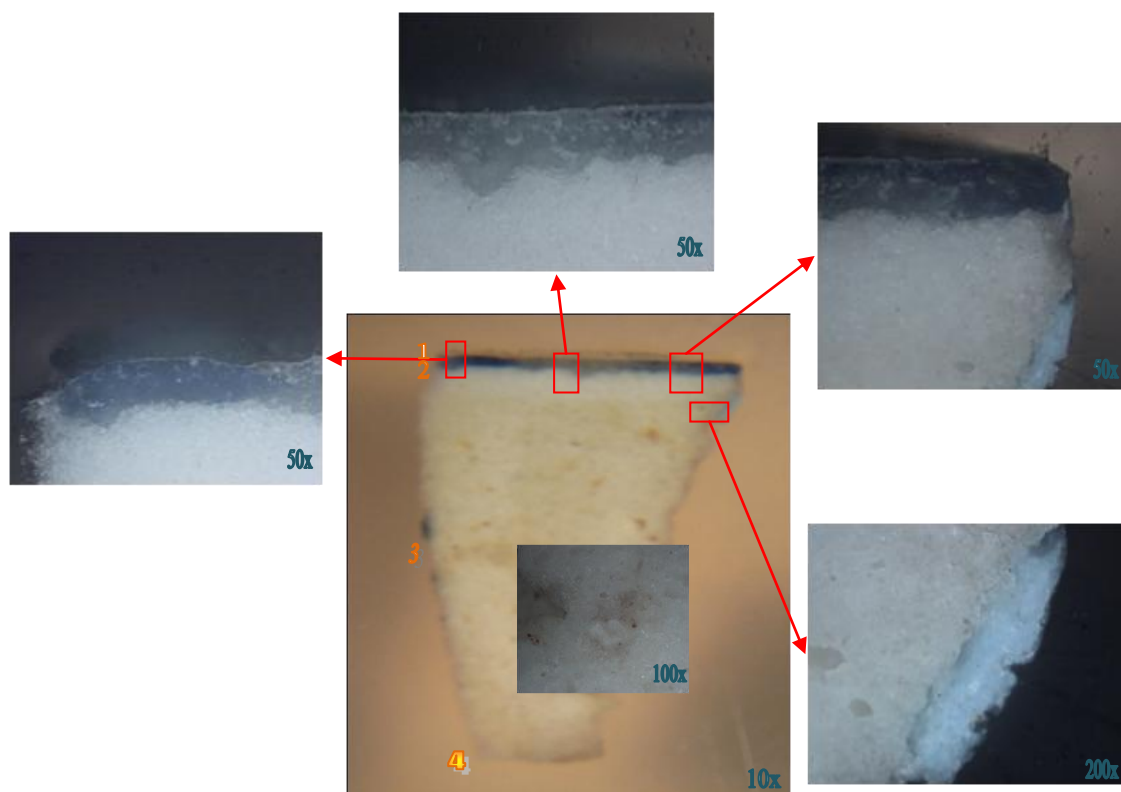
Στρώμα 1:	Κυανό άμορφο στρώμα υαλώδους υφής. Το στρώμα αυτό φαίνεται να διαχωρίζεται σε δύο επίπεδα κατά μήκος όπου το κατώτερο στρώμα εμφανίζεται σε τόνο ανοικτότερου κυανού. Παρατηρείται κατά τόπους η ύπαρξη διασπάρτων λευκών κόκκων και φυσαλλίδων κατά μήκος όλης της επιφάνειας.
Στρώμα 2:	Συμπαγές μικροκρυσταλλικό αδιαφανές λευκό στρώμα επιχρίσματος το οποίο τοποθετείται πάνω στο συμπαγές ασθενώς καστανό μικροκρυσταλλικό στρώμα πηλού.
Στρώμα 3:	Συμπαγές μικροκρυσταλλικό στρώμα ανοικτού καστανού χρώματος.
Στρώμα 4:	Άχρωμο άμορφο στρώμα υαλώδους υφής με έντονη παρουσία φυσαλλίδων.

G1_10



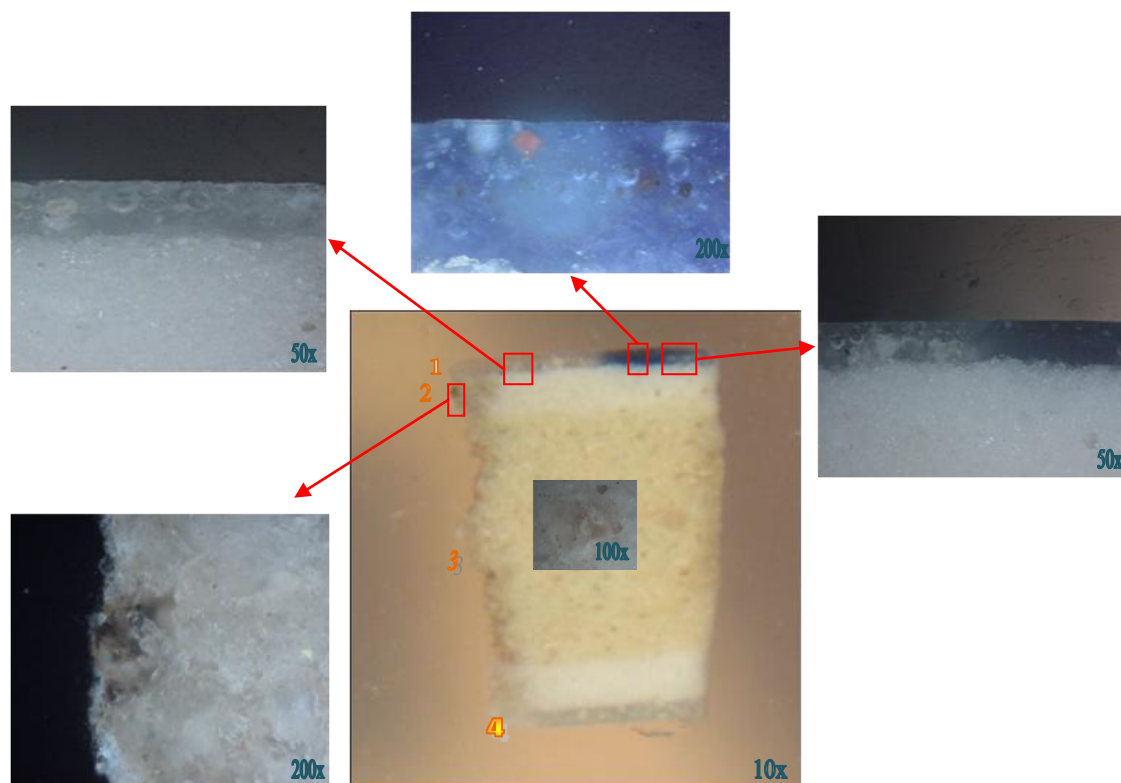
Στρώμα 1:	άμορφο στρώμα υαλώδους υφής όπου στα δεξιά αυτού εμφανίζεται ως άχρωμο ενώ στα δεξιά ως βαθύ κυανό. Παρατηρείται η ύπαρξη διασκορπισμένων λευκών κόκκων και φυσαλλίδων κατά μήκος της άνω επιφάνειας.
Στρώμα 2:	Συμπαγές μικροκρυσταλλικό αδιαφανές λευκό στρώμα επιχρίσματος το οποίο τοποθετείται πάνω στο συμπαγές ασθενώς καστανό μικροκρυσταλλικό στρώμα πηλού. Στο δεξιό άκρο παρατηρείται η ύπαρξη ορισμένων καστανών κόκκων.
Στρώμα 3:	Συμπαγές μικροκρυσταλλικό στρώμα ανοικτού καστανού χρώματος.
Στρώμα 4:	Δεν διασώζεται το στρώμα του υαλώματος της κάτω επιφάνειας. Διασώζεται μόνο ένα μικρό τμήμα αυτού το οποίο χαρακτηρίζεται ως άμορφο λευκό στρώμα υαλώδους υφής.

G2_31



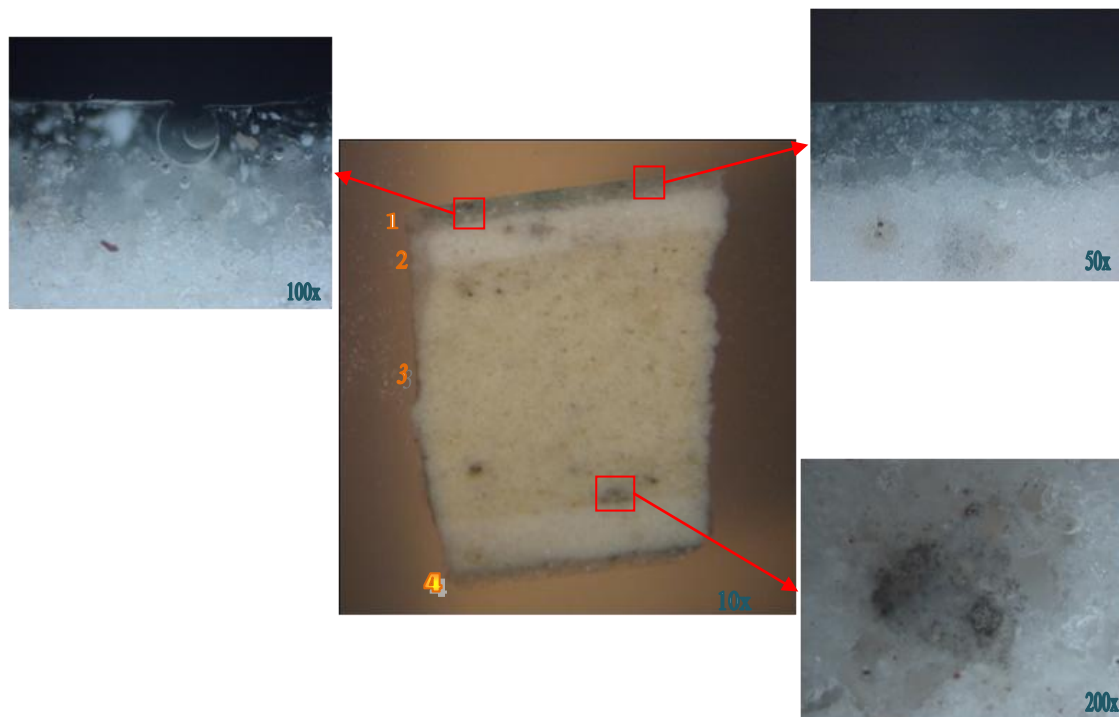
Στρώμα 1:	Άμορφο στρώμα υαλώδους υφής. Στα δύο άκρα το στρώμα είναι βαθέος κυανού χρώματος ενώ στο κέντρο το στρώμα είναι ανοικτού κυανού χρώματος. Παρατηρείται η ύπαρξη φυσαλλίδων κενού αέρος κατά μήκος όλης της επιφάνειας.
Στρώμα 2:	Συμπαγές μικροκρυσταλλικό αδιαφανές λευκό στρώμα επιχρίσματος το οποίο τοποθετείται πάνω στο συμπαγές ασθενώς καστανό μικροκρυσταλλικό στρώμα πηλού. Παρατηρείται η ύπαρξη ορισμένων καφέ κόκκων μικρού μεγέθους.
Στρώμα 3:	Συμπαγές μικροκρυσταλλικό στρώμα ανοικτού καστανού χρώματος.
Στρώμα 4:	Δεν διασώζεται το στρώμα του υαλώματος της κάτω επιφάνειας. Διασώζεται μόνο ένα μικρό τμήμα αυτού το οποίο είναι άμορφο λευκό στρώμα υαλώδους υφής.

G2_32



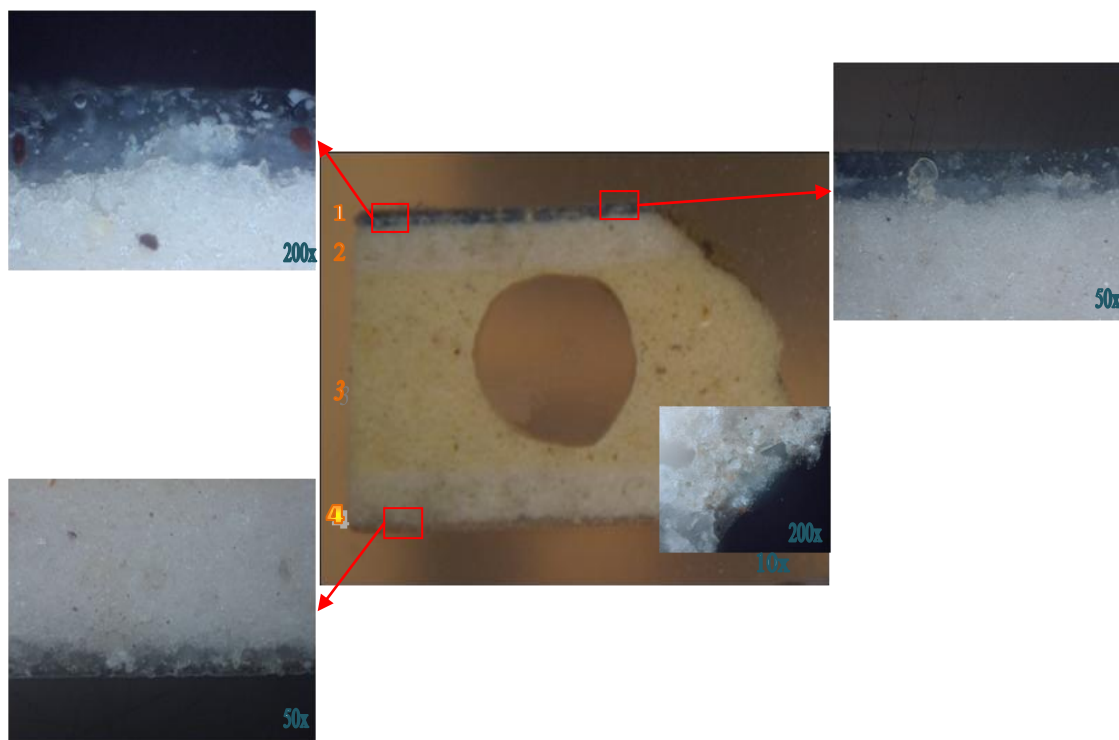
Στρώμα 1:	Άμορφο στρώμα υαλώδους υφής. Στα αριστερά το στρώμα είναι ανοικτού κυανού χρώματος όπου παρατηρείται η ύπαρξη λευκών κόκκων μεγάλου μεγέθους και φυσαλλίδων μικρού μεγέθους, ενώ δεξιά το στρώμα είναι βαθέος κυανού χρώματος υαλώδους υφής και εμπεριέχει έναν κόκκο ερυθρού χρώματος.
Στρώμα 2:	Συμπαγές μικροκρυσταλλικό αδιαφανές λευκό στρώμα επιχρίσματος το οποίο τοποθετείται πάνω στο συμπαγές ασθενώς καστανό μικροκρυσταλλικό στρώμα πηλού. Παρατηρείται η ύπαρξη ορισμένων καστανό κόκκων μεγάλου μεγέθους και κάποιοι βαθέος καστανού χρώματος και μικρότερου μεγέθους.
Στρώμα 3:	Συμπαγές μικροκρυσταλλικό στρώμα ανοικτού καστανού χρώματος.
Στρώμα 4:	Άχρωμο άμορφο στρώμα υαλώδους υφής όπου παρατηρείται η ύπαρξη διασπάρτων φυσαλλίδων καθ' όλη την επιφάνεια του στρώματος.

G3_44



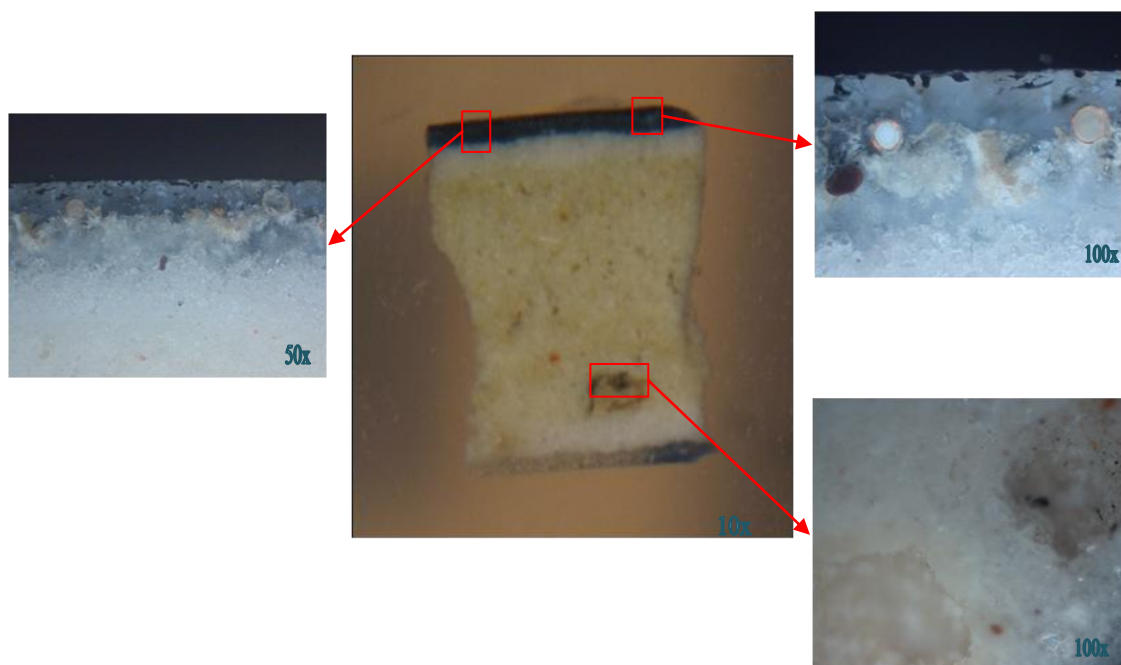
Στρώμα 1:	Άμορφο κυανό στρώμα υαλώδους υφής. Σε όλη την επιφάνεια παρατηρείται έντονα η ύπαρξη φυσαλλίδων μεγάλου μεγέθους. Το κάτω τμήμα αυτού έχει διαχυθεί στο στρώμα 2.
Στρώμα 2:	Συμπαγές μικροκρυσταλλικό αδιαφανές λευκό στρώμα επιχρίσματος το οποίο τοποθετείται πάνω στο συμπαγές ασθενώς καστανό μικροκρυσταλλικό στρώμα πηλού. Παρατηρείται η ύπαρξη ορισμένων καστανών κόκκων μεγάλου μεγέθους και κάποιων βαθέος καστανού χρώματος και μικρότερου μεγέθους.
Στρώμα 3:	Συμπαγές μικροκρυσταλλικό στρώμα ανοικτού καστανού χρώματος.
Στρώμα 4:	Άχρωμο ημικρυσταλλικό στρώμα υαλώδους υφής όπου παρατηρείται η ύπαρξη διασπάρτων φυσαλλίδων.

G3_49



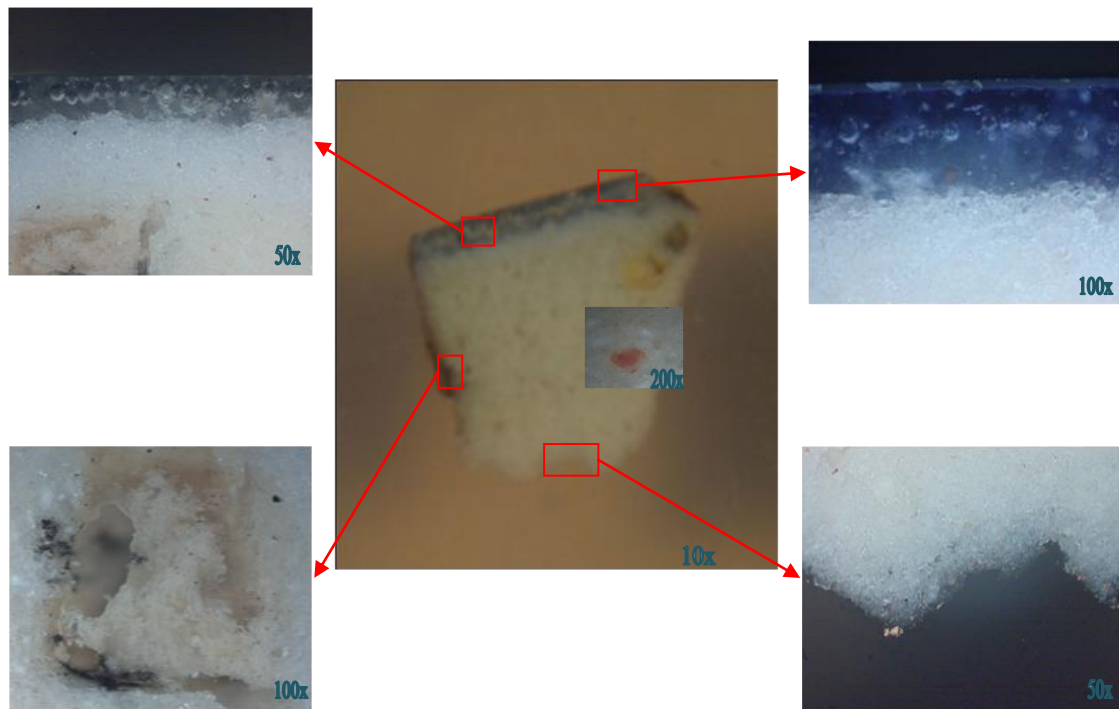
Στρώμα 1:	Άμορφο κυανό στρώμα υαλώδους υφής. Σε όλη την επιφάνεια παρατηρείται η ύπαρξη κόκκων λευκού χρώματος και φυσαλίδων μικρού μεγέθους. Στο κάτω τμήμα αυτού δεξιά και αριστερά παρατηρείται η ύπαρξη δύο κόκκων μεγάλου μεγέθους ερυθρού και βαθέος καστανού χρώματος.
Στρώμα 2:	Συμπαγές μικροκρυσταλλικό αδιαφανές λευκό στρώμα επιχρίσματος το οποίο τοποθετείται πάνω στο συμπαγές ασθενώς καστανό μικροκρυσταλλικό στρώμα πηλού. Παρατηρείται η ύπαρξη ορισμένων καστανό κόκκων μεγάλου μεγέθους και κάποιοι βαθέος καστανού μικρότερου μεγέθους.
Στρώμα 3:	Συμπαγές μικροκρυσταλλικό στρώμα ανοικτού καστανού χρώματος.
Στρώμα 4:	Άχρωμο ημικρυσταλλικό στρώμα υαλώδους υφής όπου παρατηρείται η ύπαρξη διασκορπισμένων λευκών κόκκων.

G4_51



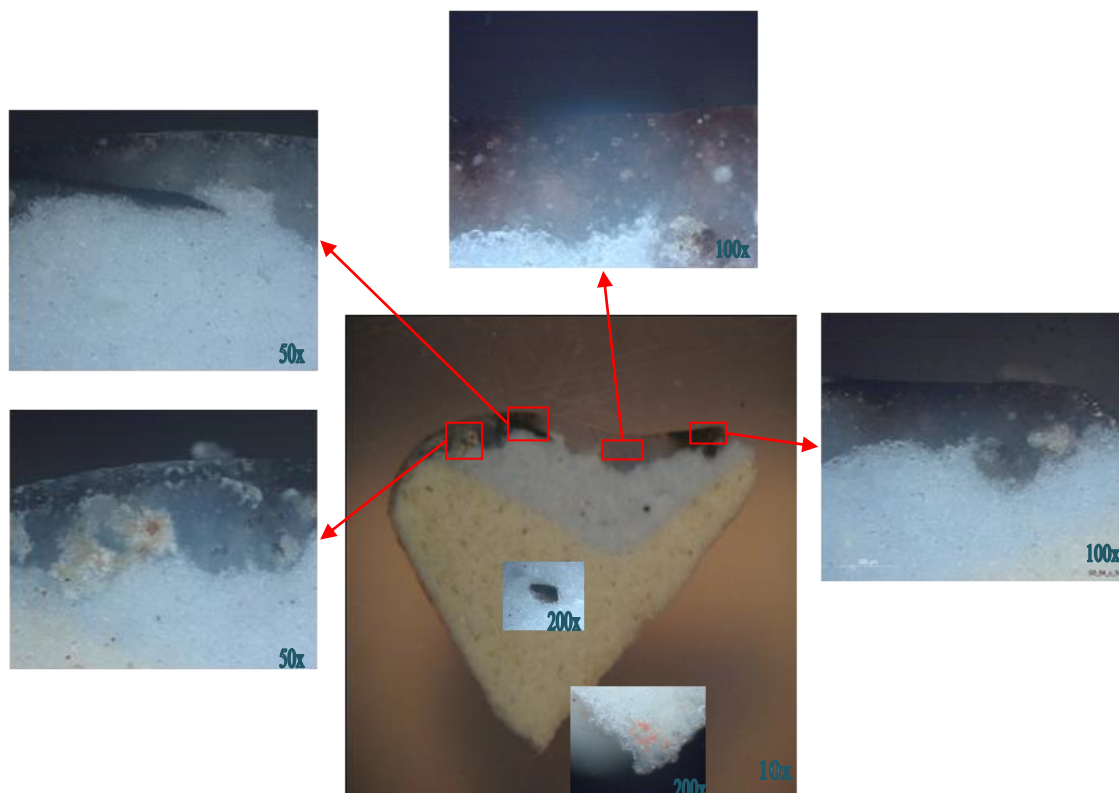
Στρώμα 1:	Άμορφο σκούρο κυανό στρώμα υαλώδους υφής. Στο στρώμα παρατηρούνται κάποιοι διάσπαρτοι κόκκοι λευκού χρώματος όπου έχουν ένα περίβλημα πορτοκαλί χρώματος και ένας κόκκος βαθέος καστανού χρώματος.
Στρώμα 2:	Στρώμα 2: Συμπαγές μικροκρυσταλλικό αδιαφανές λευκό στρώμα επιχρίσματος το οποίο τοποθετείται πάνω στο συμπαγές ασθενώς καστανό μικροκρυσταλλικό στρώμα πηλού. Παρατηρείται η ύπαρξη ορισμένων σκούρων καστανών και πορτοκαλί κόκκων μικρού μεγέθους.
Στρώμα 3:	Συμπαγές μικροκρυσταλλικό στρώμα ανοικτού καστανού χρώματος.
Στρώμα 4:	Άμορφο στρώμα υαλώδους υφής. Στα αριστερά το στρώμα είναι άχρωμο όπου παρατηρείται η ύπαρξη λευκών κόκκων μεγάλου μεγέθους και φυσαλλίδων μικρού μεγέθους, ενώ δεξιά το στρώμα είναι βαθέος κυανού χρώματος υαλώδους μορφής και εμπεριέχει έναν κόκκο ερυθρού χρώματος.

G4_57



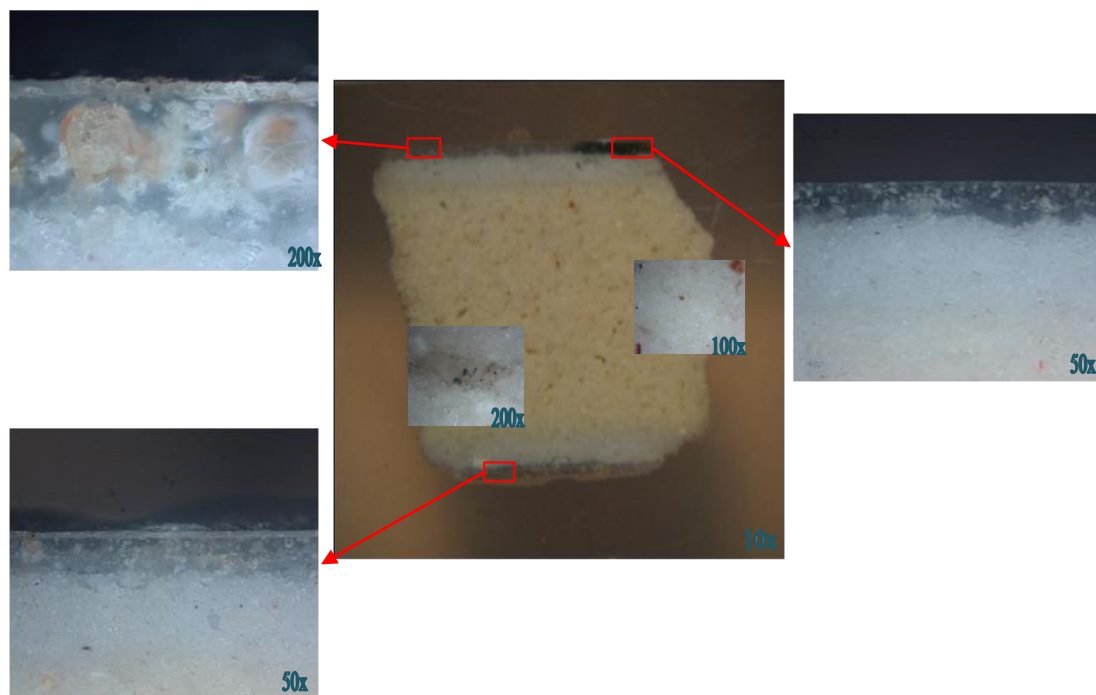
Στρώμα 1:	Κυανό άμορφο στρώμα υαλώδους υφής. Το στρώμα αυτό φαίνεται να διαχωρίζεται σε δύο επίπεδα κατά μήκος όπου το κατώτερο στρώμα εμφανίζεται σε ανοικτότερο κυανό τόνο. Καθ' όλη την επιφάνεια του στρώματος παρατηρούνται φυσαλλίδες. Στο κάτω μέρος αυτού παρατηρείται ένας κόκκος ερυθρού χρώματος.
Στρώμα 2:	Συμπαγές μικροκρυσταλλικό αδιαφανές λευκό στρώμα επιχρίσματος το οποίο τοποθετείται πάνω στο συμπαγές ασθενώς καστανό μικροκρυσταλλικό στρώμα πηλού. Παρατηρείται η ύπαρξη ορισμένων σκούρων καστανών, μαύρων και πορτοκαλί κόκκων μεγάλου μεγέθους.
Στρώμα 3:	Συμπαγές μικροκρυσταλλικό στρώμα ανοικτού καστανού χρώματος.
Στρώμα 4:	Δεν διασώζεται το στρώμα του υαλώματος.

G5_64



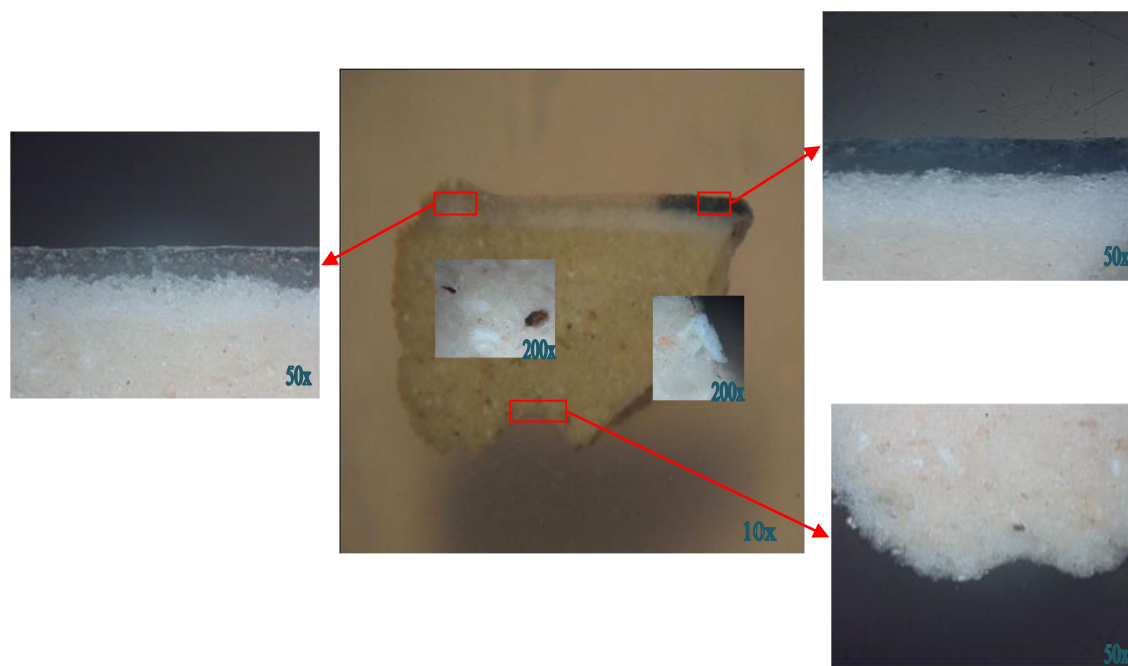
Στρώμα 1:	Άμορφο στρώμα ναλώδους υφής όπου στα αριστερά αυτού παρατηρούνται ορισμένοι κόκκοι καστανού χρώματος. Το στρώμα αυτό φαίνεται να διαχωρίζεται χρωματικά. Αριστερά είναι τirkουάζ και καθώς πηγαίνουμε προς τα δεξιά κυανό, βαθύ μαύρο, αδιαφανές και βαθύ μαύρο.
Στρώμα 2:	Δεν μπορεί να περιγραφεί το στρώμα 2 διότι παρατηρείται έντονη διάχυση του στρώματος 1 σε αυτό με αποτέλεσμα την πλήρη επικάλυψή του.
Στρώμα 3:	Συμπαγές μικροκρυσταλλικό στρώμα ανοικτού καστανού όπου κεντρικά αυτού παρατηρούνται διασκορπισμένοι κόκκοι καστανού χρώματος και στο κάτω μέρος αυτού παρατηρούνται κόκκοι ερυθρού χρώματος.
Στρώμα 4:	Δεν διασώζεται το στρώμα του ναλώματος.

G5_67



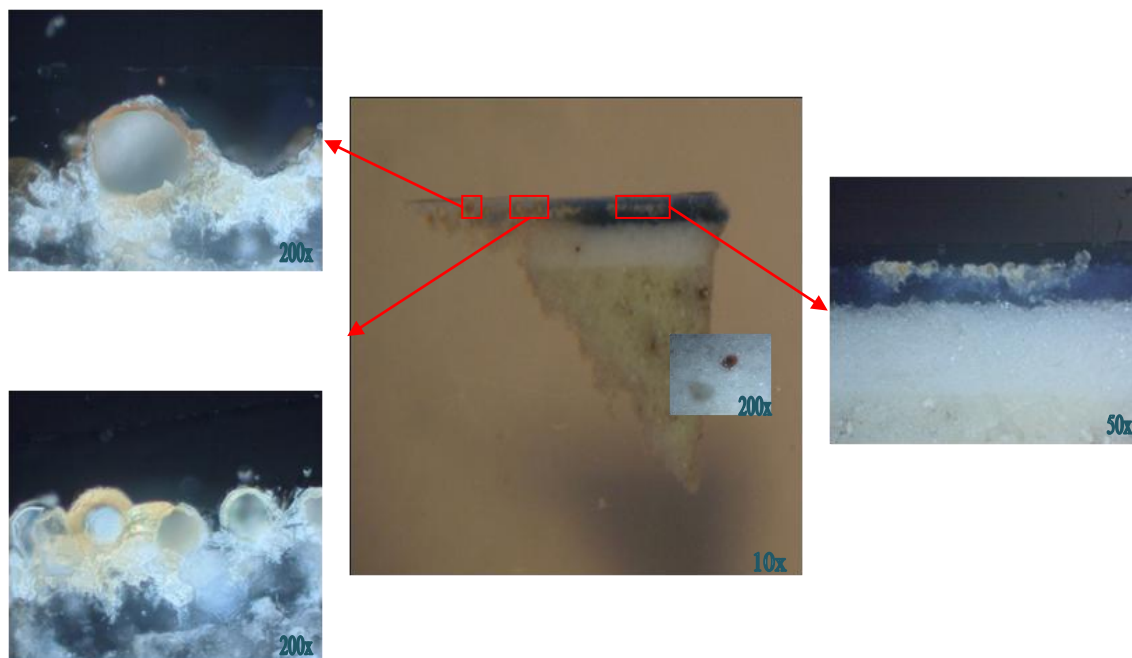
Στρώμα 1:	Άμορφο στρώμα υαλώδους υφής. Στα αριστερά το στρώμα είναι τριχουάζ χρώματος όπου παρατηρείται η ύπαρξη φυσαλίδων μικρού μεγέθους, ενώ δεξιά το στρώμα είναι βαθέος κυανού χρώματος υαλώδους μορφής και εμπεριέχει κόκκους ερυθρού χρώματος μεγάλου μεγέθους.
Στρώμα 2:	Συμπαγές μικροκρυσταλλικό αδιαφανές λευκό στρώμα επιχρίσματος το οποίο τοποθετείται πάνω στο συμπαγές ασθενώς καστανό μικροκρυσταλλικό στρώμα πηλού. Παρατηρείται η ύπαρξη ορισμένων καστανών κόκκων μεγάλου μεγέθους και κάποιοι βαθέος καστανού μικρότερου μεγέθους.
Στρώμα 3:	Συμπαγές μικροκρυσταλλικό στρώμα ανοικτού καστανού χρώματος όπου έχει διασκορπισμένους ερυθρούς κόκκους μικρού μεγέθους.
Στρώμα 4:	Άχρωμο ημικρυσταλλικό στρώμα υαλώδους υφής.

G6_77



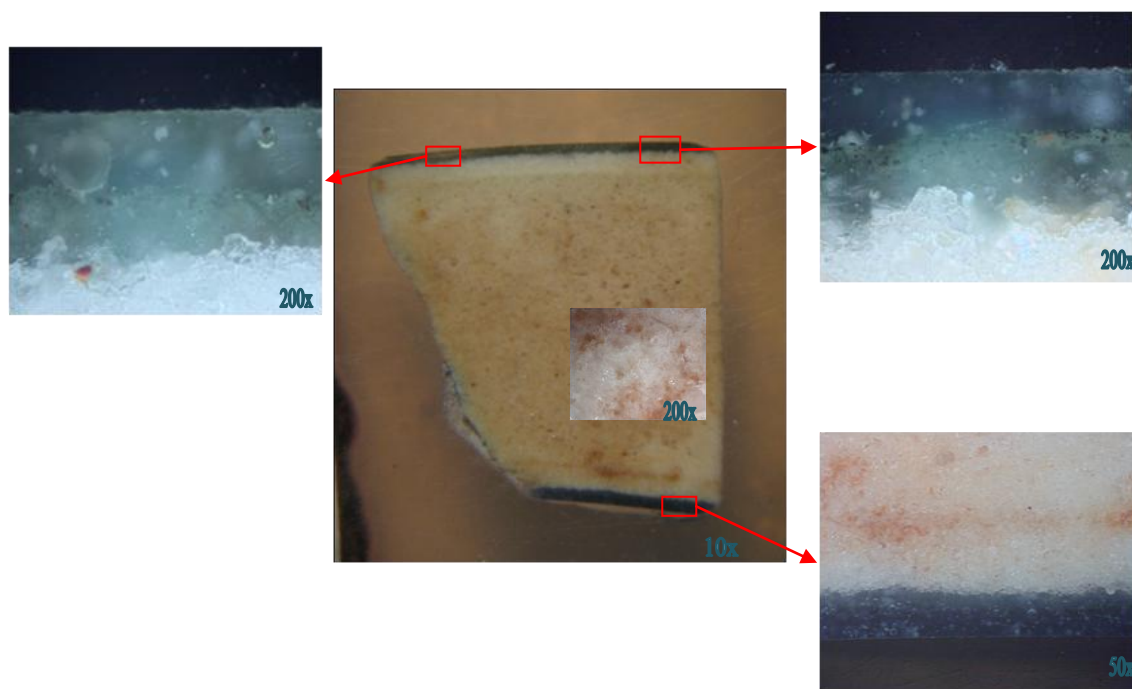
Στρώμα 1:	Άμορφο στρώμα υαλώδους υφής. Στα αριστερά το στρώμα είναι άχρωμο όπου παρατηρείται η ύπαρξη φυσαλλίδων μικρού μεγέθους, ενώ δεξιά το στρώμα είναι βαθέος κυανού χρώματος υαλώδους μορφής. Χαρακτηρίζεται από περισσότερη ομοιογένεια και απουσία φυσαλλίδων.
Στρώμα 2:	Συμπαγές μικροκρυσταλλικό αδιαφανές λευκό στρώμα επιχρίσματος το οποίο τοποθετείται πάνω στο συμπαγές ασθενώς καστανό μικροκρυσταλλικό στρώμα πηλού. Παρατηρείται η ύπαρξη ορισμένων σκούρων καφέ κόκκων μεγάλου μεγέθους και κάποιοι καφέ και ερυθροί μικρότερου μεγέθους.
Στρώμα 3:	Συμπαγές μικροκρυσταλλικό στρώμα ανοικτού καστανού χρώματος όπου έχει διασκορπισμένους καφέ κόκκους μικρού μεγέθους.
Στρώμα 4:	Δεν διασώζεται το στρώμα του υαλώματος.

G6_78



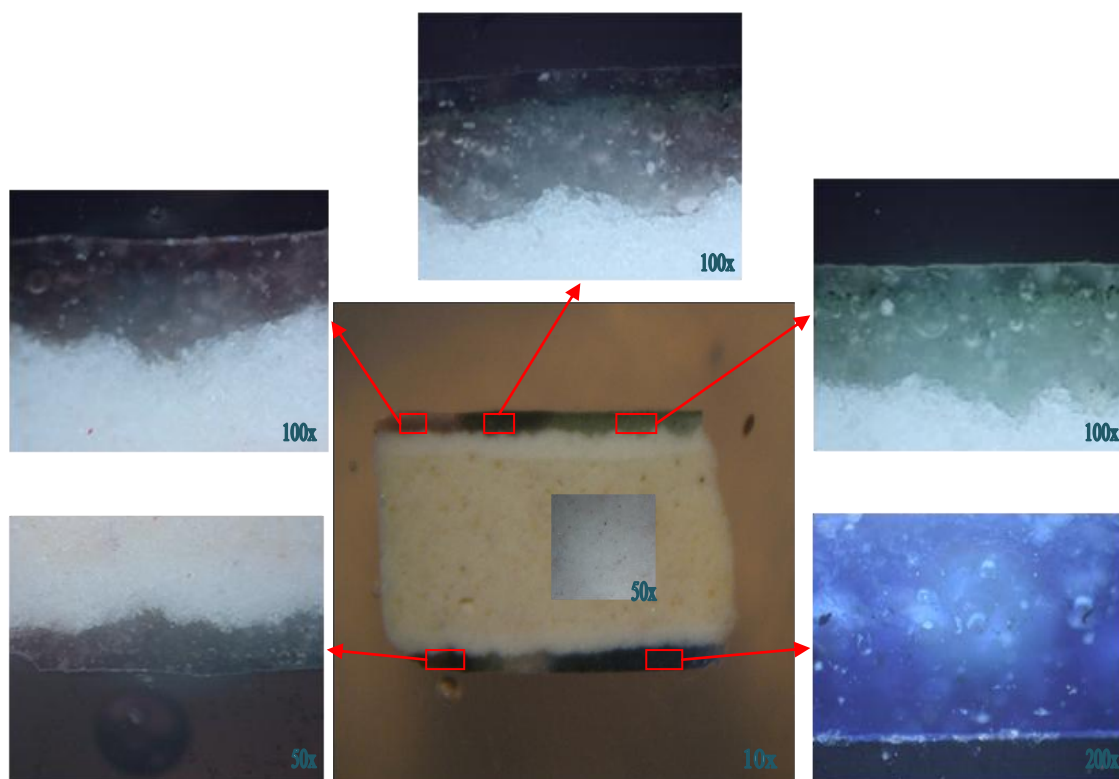
Στρώμα 1:	Άμορφο στρώμα υαλώδους υφής. Στα αριστερά το στρώμα είναι ανοικτού κυανού χρώματος όπου παρατηρείται η ύπαρξη φυσαλλίδων μεγάλου μεγέθους και χαρακτηρίζονται από ένα ερυθρό περίβλημα, ενώ δεξιά το στρώμα είναι βαθέος κυανού χρώματος υαλώδους μορφής και εμπεριέχει και αυτό φυσαλλίδες μεγάλου μεγέθους με ερυθρό περίβλημα αλλά σε μικρότερη αναλογία.
Στρώμα 2:	Συμπαγές μικροκρυσταλλικό αδιαφανές λευκό στρώμα επιχρίσματος το οποίο τοποθετείται πάνω στο συμπαγές ασθενώς καστανό μικροκρυσταλλικό στρώμα πηλού. Παρατηρείται η ύπαρξη ορισμένων καφέ κόκκων μεγάλου μεγέθους.
Στρώμα 3:	Συμπαγές μικροκρυσταλλικό στρώμα ανοικτού καστανού χρώματος όπου εντοπίζονται διάσπαρτοι καστανοί κόκκοι μεγάλου μεγέθους.
Στρώμα 4:	Δεν διασώζεται το στρώμα του υαλώματος.

G6_T71



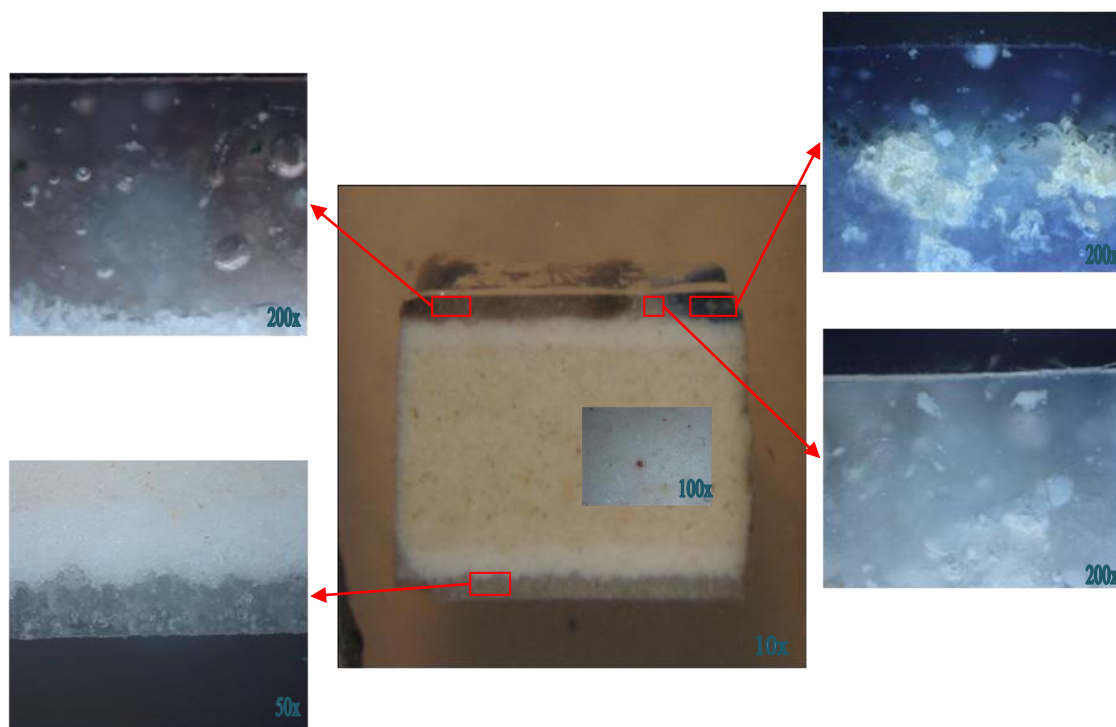
Στρώμα 1:	Άμορφο στρώμα υαλώδους υφής. Στα αριστερά το στρώμα είναι πράσινου χρώματος όπου παρατηρείται η ύπαρξη φυσαλλίδων μεγάλου μεγέθους. Ενώ δεξιά το στρώμα είναι σκούρου χρώματος υαλώδους μορφής και φαίνεται να αποτελείται από δύο στρώματα όπου το άνω στρώμα είναι σκούρο κυανό και το κάτω στρώμα πράσινο και στα όρια αυτών των δύο εντοπίζονται κόκκοι πράσινου χρώματος μικρού μεγέθους .
Στρώμα 2:	Συμπαγές μικροκρυσταλλικό αδιαφανές λευκό στρώμα επιχρίσματος το οποίο τοποθετείται πάνω στο συμπαγές ασθενώς καστανό μικροκρυσταλλικό στρώμα πηλού. Παρατηρείται η ύπαρξη ορισμένων καφέ κόκκων μικρού μεγέθους.
Στρώμα 3:	Συμπαγές μικροκρυσταλλικό στρώμα ανοικτού καστανού χρώματος όπου παρατηρούνται κόκκοι καστανού χρώματος μεγάλου μεγέθους διασκορπισμένοι στο μεγαλύτερο μέρος της κυρίας δομής.
Στρώμα 4:	Άμορφο στρώμα υαλώδους υφής βαθέος κυανού χρώματος.

G6_T75



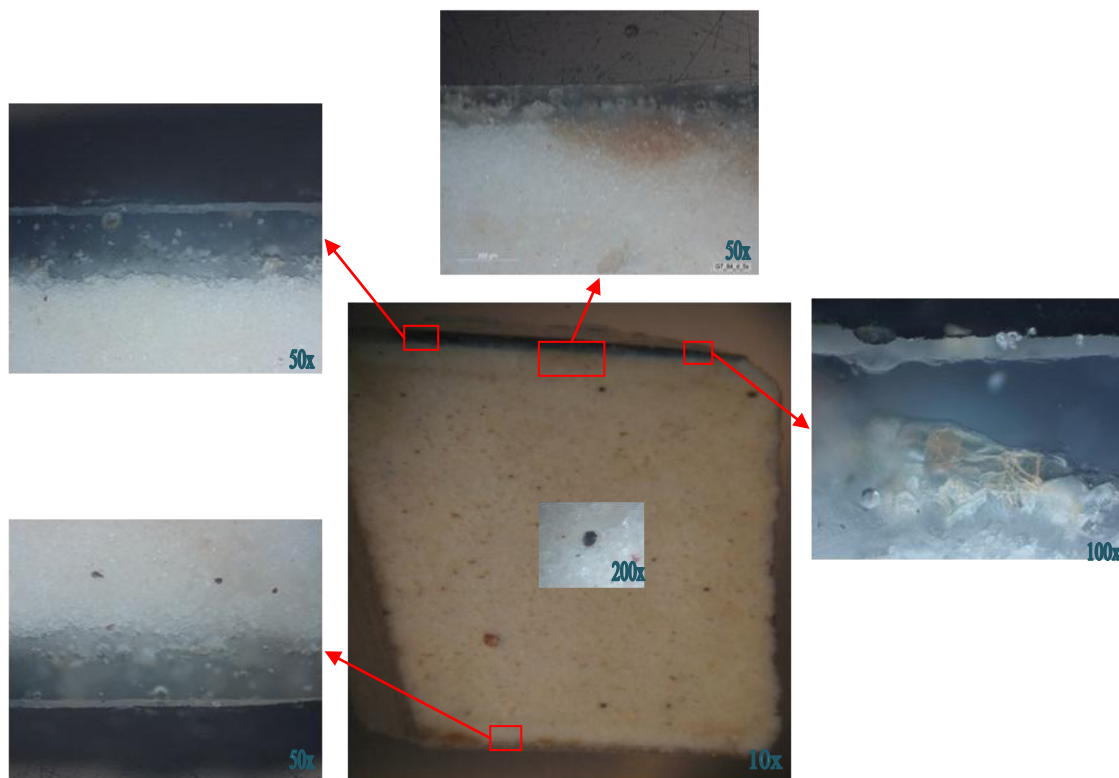
Στρώμα 1:	Άμορφο στρώμα υαλώδους υφής. Στα αριστερά και προς τα δεξιά το στρώμα είναι πορφυρό, ενός βαθέος χρώματος και ενός ανοικτού πράσινου χρώματος. Το στρώμα χαρακτηρίζεται από ομοιογένεια και καλή συνοχή των χρωμάτων μεταξύ τους. Δεν παρατηρείται η ύπαρξη φυσαλλίδων.
Στρώμα 2:	Συμπαγές μικροκρυσταλλικό αδιαφανές λευκό στρώμα επιχρίσματος το οποίο τοποθετείται πάνω στο συμπαγές ασθενώς καστανό μικροκρυσταλλικό στρώμα πηλού.
Στρώμα 3:	Συμπαγές μικροκρυσταλλικό στρώμα ανοικτού καστανού χρώματος όπου παρατηρούνται ορισμένοι κόκκοι καστανού χρώματος μικρού μεγέθους διασκορπισμένοι στην κύρια δομή.
Στρώμα 4:	Άμορφο στρώμα υαλώδους υφής. Στα αριστερά και προς τα δεξιά το στρώμα είναι πορφυρό, σκούρου χρώματος, άχρωμου υαλώματος και βαθέος κυανού χρώματος. Το στρώμα χαρακτηρίζεται από ομοιογένεια και καλή συνοχή των χρωμάτων μεταξύ τους. Δεν παρατηρείται η ύπαρξη φυσαλλίδων.

G6_T79



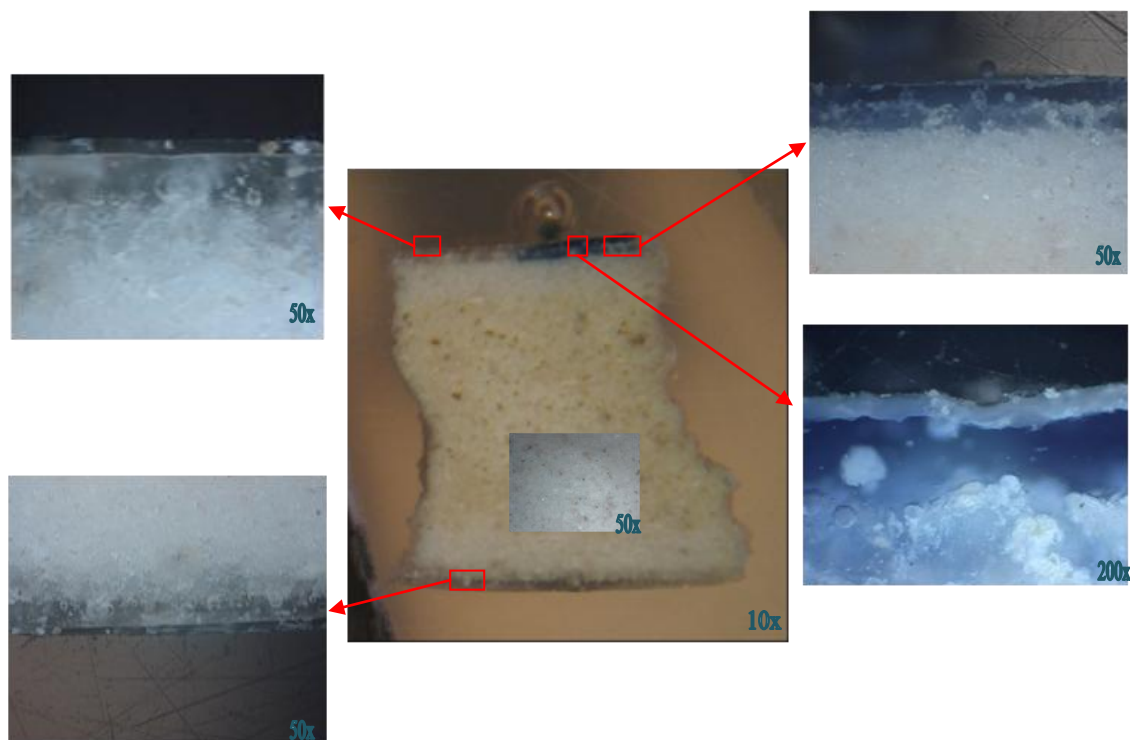
Στρώμα 1:	Άμορφο στρώμα υαλώδους υφής. Στα αριστερά και προς τα δεξιά το στρώμα είναι πορφυρό, σκούρο πορφυρό, αδιαφανές και κυανού χρώματος. Το στρώμα χαρακτηρίζεται από ομοιογένεια και καλή συνοχή των χρωμάτων μεταξύ τους. Δεν παρατηρείται η ύπαρξη φυσαλλίδων.
Στρώμα 2:	Συμπαγές μικροκρυσταλλικό αδιαφανές λευκό στρώμα επιχρίσματος το οποίο τοποθετείται πάνω στο συμπαγές ασθενώς καστανό μικροκρυσταλλικό στρώμα πηλού.
Στρώμα 3:	Συμπαγές μικροκρυσταλλικό στρώμα ανοικτού καστανού χρώματος όπου παρατηρούνται ορισμένοι κόκκοι καστανού χρώματος μικρού μεγέθους διάσπαρτοι στην κύρια μάζα
Στρώμα 4:	Άχρωμο ημικρυσταλλικό στρώμα υαλώδους υφής όπου παρατηρείται η ύπαρξη διασκορπισμένων φυσαλλίδων μικρού μεγέθους κατά μήκος της επιφάνειας του σώματος.

G7_84



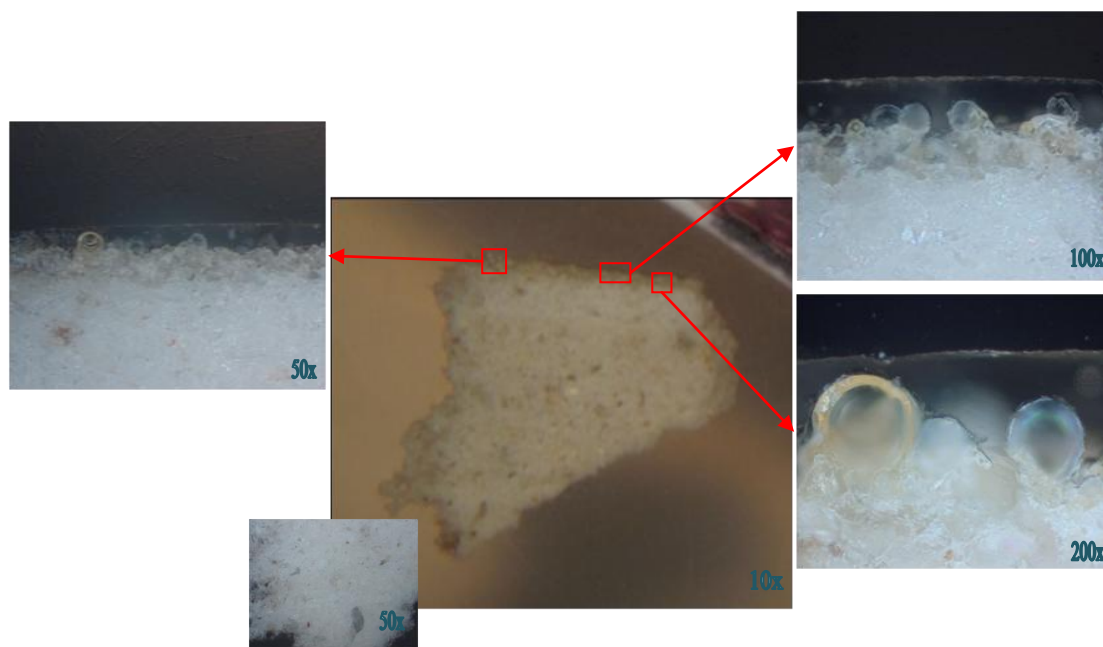
Στρώμα 1:	Άμορφο τικουάζ στρώμα υαλώδους υφής όπου παρατηρούνται κάποιοι κόκκοι ερυθρού χρώματος και φυσαλλίδες μικρού μεγέθους διασκορπισμένες κατά μήκος σε όλη την επιφάνεια του υαλώματος.
Στρώμα 2:	Συμπαγές μικροκρυσταλλικό αδιαφανές λευκό στρώμα επιχρίσματος το οποίο τοποθετείται πάνω στο συμπαγές ασθενώς καστανό μικροκρυσταλλικό στρώμα πηλού. Παρατηρείται η ύπαρξη ορισμένων καφέ κόκκων μικρού μεγέθους καθώς ένα μικρό τμήμα αυτού το οποίο καταλήγει στα όρια του υαλώματος είναι καστανού χρώματος.
Στρώμα 3:	Συμπαγές μικροκρυσταλλικό στρώμα ανοικτού καστανού χρώματος όπου παρατηρούνται κόκκοι καστανού χρώματος διαφόρων μεγεθών διασκορπισμένοι στο μεγαλύτερο μέρος της κυρίας δομής.
Στρώμα 4:	Άχρωμο ημικρυσταλλικό στρώμα υαλώδους υφής όπου παρατηρείται η ύπαρξη διασκορπισμένων φυσαλλίδων μικρού μεγέθους κατά μήκος της επιφάνειας του σώματος.

G7_85



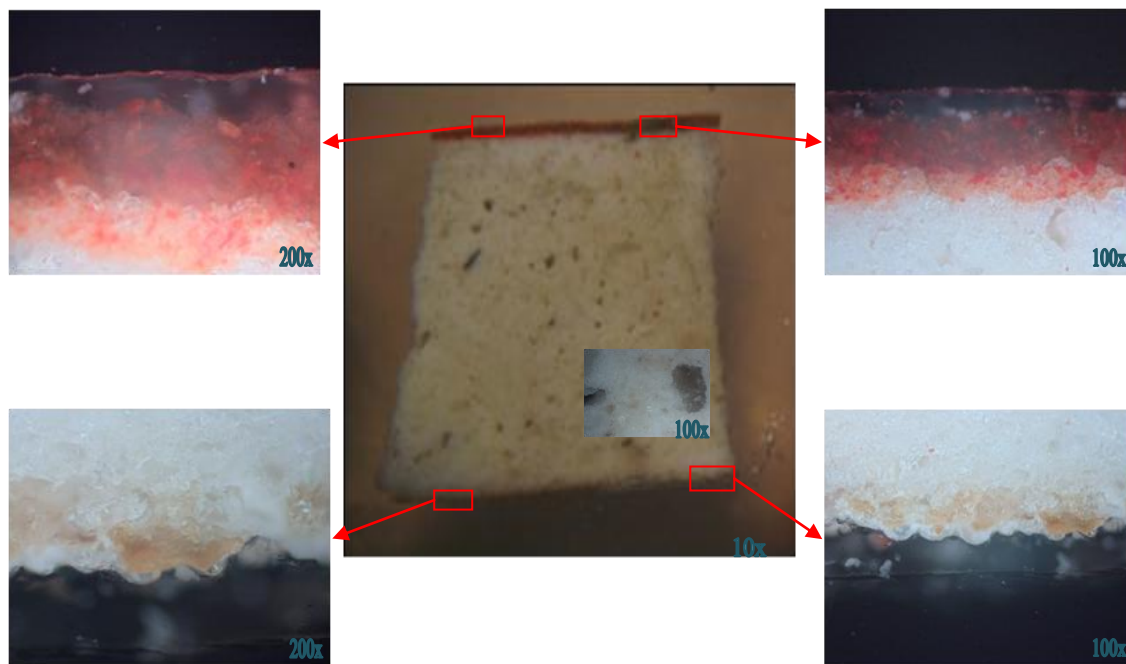
Στρώμα 1:	Άμορφο στρώμα υαλώδους υφής. Στα αριστερά το στρώμα είναι άχρωμο και στα δεξιά βαθέος κυανού χρώματος. Παρατηρείται η ύπαρξη διασκορπισμένων φυσαλίδων μικρού μεγέθους και ορισμένων λευκών κόκκων .
Στρώμα 2:	Συμπαγές μικροκρυσταλλικό αδιαφανές λευκό στρώμα επιχρίσματος το οποίο τοποθετείται πάνω στο συμπαγές μικροκρυσταλλικό στρώμα πηλού ανοικτού καστανού χρώματος.
Στρώμα 3:	Συμπαγές μικροκρυσταλλικό στρώμα ανοικτού καστανού χρώματος όπου παρατηρούνται ορισμένοι κόκκοι καστανού χρώματος μικρού μεγέθους διάσπαρτοι στην κύρια μάζα.
Στρώμα 4:	Άχρωμο ημικρυσταλλικό στρώμα υαλώδους υφής όπου παρατηρείται η ύπαρξη φυσαλίδων μικρού μεγέθους διασπάρτων κατά μήκος της επιφάνειας του σώματος.

G8_94



Στρώμα 1:	Άχρωμο στρώμα υαλώδους υφής όπου παρατηρείται η ύπαρξη διασκορπισμένων φυσαλλίδων μεγάλου μεγέθους κατά μήκος της επιφάνειας του σώματος.
Στρώμα 2:	Συμπαγές μικροκρυσταλλικό αδιαφανές λευκό στρώμα επιχρίσματος το οποίο τοποθετείται πάνω στο συμπαγές μικροκρυσταλλικό στρώμα πηλού ανοικτού καστανού χρώματος.
Στρώμα 3:	Συμπαγές μικροκρυσταλλικό στρώμα ανοικτού καστανού χρώματος όπου παρατηρούνται ορισμένοι κόκκοι καστανού χρώματος μικρού μεγέθους διάσπαρτοι στην κύρια μάζα.
Στρώμα 4:	Δεν διασώζεται το στρώμα του υαλώματος.

G8_97



Στρώμα 1:	Άμορφο υαλώδες στρώμα ερυθρού χρώματος – περιλαμβάνει ερυθρούς κόκκους μεγάλου μεγέθους διάσπαρτους κατά μήκος της επιφάνειας του σώματος.
Στρώμα 2:	Συμπαγές μικροκρυσταλλικό αδιαφανές λευκό στρώμα επιχρίσματος το οποίο τοποθετείται πάνω στο συμπαγές μικροκρυσταλλικό στρώμα πηλού ανοικτού καστανού χρώματος. Παρατηρείται έντονη διάχυση του στρώματος 1 στο στρώμα 2.
Στρώμα 3:	Συμπαγές μικροκρυσταλλικό στρώμα μπεζ χρώματος όπου παρατηρούνται ορισμένοι κόκκοι καστανού χρώματος μικρού μεγέθους διάσπαρτοι στην κύρια μάζα του σώματος.
Στρώμα 4:	Άμορφο υαλώδες στρώμα- περιλαμβάνει κόκκους μεγάλου μεγέθους διάσπαρτους κατά μήκος της επιφάνειας του σώματος.

5.3.6 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ ΟΠΤΙΚΗΣ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑΣ

Τα δείγματα όλων των υποομάδων χαρακτηρίζονται από ομοιογένεια στα αντίστοιχα στρώματα. Όλα τα δείγματα στην άνω και κάτω επιφάνεια είναι επικαλυμμένα από υάλωμα. Επιπλέον σε όλα παρατηρείται επικάλυψη του πηλού με στρώμα επιχρίσματος.

Το στρώμα του υαλώματος αντιστοιχεί σε άμορφο υλικό. Σε γενικές γραμμές παρατηρείται ύπαρξη διασπάρτων φυσαλλίδων μικρού μεγέθους και ορισμένων κόκκων- οι κόκκοι αυτοί είναι δυνατόν να αντιστοιχούν σε χρωστικά, μη διαλελυμένα στο υάλωμα, συστατικά (στην μορφή κρυσταλλικών ή αμόρφων φάσεων). Το στρώμα του επιχρίσματος χαρακτηρίζεται ως συμπαγές μικροκρυσταλλικό αδιαφανές λευκό στρώμα το οποίο τοποθετείται πάνω στο στρώμα πηλού. Το στρώμα του πηλού εμφανίζεται ως συμπαγές μικροκρυσταλλικό στρώμα ανοικτού καστανού χρώματος στο οποίο παρατηρούνται ορισμένοι κόκκοι καστανού χρώματος μικρού μεγέθους διάσπαρτοι στην κύρια μάζα.

Τέλος, σε ορισμένα δείγματα παρατηρείται διάχυτη διεπιφάνεια [μεταξύ] στρωμάτων. Κυρίως αυτό συναντάται στα στρώματα του υαλώματος στην πλευρά προς το στρώμα του επιχρίσματος. Αυτό είναι δυνατόν να οφείλεται είτε στην αρχική ρευστότητα υλικού κάποιων στρώσεων ή σε ταχείες διαδικασίες διαχύσεως κλπ κατά την όπτηση.

5.4 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ

5.4.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο είναι ένα από τα πιο αποτελεσματικά όργανα για την μελέτη της μικροδομής των υλικών το οποίο επιτρέπει την μεγεθυμένη απεικόνιση ενός δείγματος με διακριτική ικανότητα της τάξης του ενός έως λίγων nm, μέσω της αλληλεπίδρασης του με μια δέσμη ηλεκτρονίων. Ο χειρισμός της δέσμης των ηλεκτρονίων που προσπίπτει στο δείγμα, όσο και εκείνων που σκεδάζονται (περιθλώνται) από αυτό, γίνεται με την βοήθεια μαγνητικών φακών. (Stuart, 2007).

Υφίστανται διαφόρων ειδών ηλεκτρονικά μικροσκόπια, τα οποία, ανάλογα με την βασικό μηχανισμό αλληλεπίδρασης είναι γνωστά ως: (α) Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διεύλεσης (TEM), (β) Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Ανάκλασης, (γ) Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Εκπομπής, (δ) Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM), (ε) Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Υψηλής Τάσης κ.ά. (Young, 1994).

5.4.2 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ ΣΑΡΩΣΗΣ & EDX - ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΤΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ.

Το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης SEM είναι ένα από τα πλέον χρήσιμα συστήματα, από όσα χρησιμοποιούν οπτική ηλεκτρονίων, για την μελέτη των συμπαγών δειγμάτων.(Εικόνα 29).

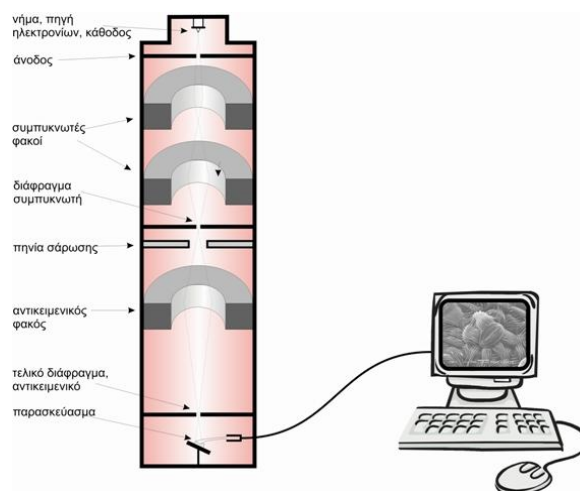


Εικόνα 29: Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης

Το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης χρησιμοποιεί μια λεπτή δέσμη ηλεκτρονίων (ενέργειας έως 50 keV), η οποία, αφού περάσει από μια ακολουθία δύο ή τριών φακών εστίασης, οι οποίοι είναι συνδυασμένοι με κατάλληλα διαφράγματα, καταλήγει να έχει διάμετρο 2- 10nm, η ελάχιστη τιμή της οποίας περιορίζεται από το ελάχιστο αποδεκτό ρεύμα της δέσμης ανίχνευσης το οποίο δεν μπορεί να είναι χαμηλότερο από μερικά pA (10^{-12} A), για λόγους εξασφάλισης ικανοποιητικού λόγου Σήμα/Θόρυβος. Η λεπτή αυτή δέσμη κατευθύνεται, με την βοήθεια ενός πηνίου οδήγησης, έτσι ώστε να σαρώνει με περιοδικό τρόπο την προς μελέτη επιφάνεια του δείγματος. Η προσπίπτουσα δέσμη προκαλεί την εκπομπή δευτερογενών ηλεκτρονίων (SE=Secondary Electrons), με ενέργειες 2-5 eV, και οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BSE= Back-Scattered Electrons), με ενέργειες που κυμαίνονται από την ενέργεια των ηλεκτρονίων της δέσμης μέχρι περίπου 50 eV. Εκπέμποντας επίσης

ηλεκτρόνια που έχουν υποστεί ελαστική σκέδαση ή χαμηλή απώλεια ενέργειας, καθώς και ακτίνες -X αλλά και φωταύγεια. (Cowley et al, 1993).

Τα προηγούμενα σήματα, αλλά κυρίως τα σήματα δευτερογενών και οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, ενισχύονται και στη συνέχεια διαμορφώνουν την ένταση μιας εξωτερικής (ανεξάρτητης) καθοδικής δέσμης, η οποία προσπίπτει σε φθορίζουσα οθόνη ακολουθώντας την ίδια σάρωση η οποία οδηγεί την δέσμη του μικροσκοπίου. Το αποτέλεσμα είναι η μεγεθυσμένη απεικόνιση, στη φθορίζουσα οθόνη, της επιφάνειας του δείγματος που σαρώνει η δέσμη του μικροσκοπίου. (Springer, 2005).



Ανάλογα με την επιλογή του σήματος που θα χρησιμοποιηθεί για την αναπαραγωγή της εικόνας, αναδεικνύονται διαφορετικά χαρακτηριστικά του δείγματος, δεδομένου ότι τόσο η παραγωγή δευτερογενών ηλεκτρονίων όσο και ο συντελεστής οπισθοσκέδασης εξαρτώνται από τις τοπικές τιμές της γωνίας πρόσπτωσης (τοπογραφικά χαρακτηριστικά), τον μέσο ατομικό αριθμό (πληροφορίες για την σύνθεση) και τον κρυσταλλικό προσανατολισμό (κρυσταλλογραφικά χαρακτηριστικά). (Αλεξόπουλος, 1966).

Όσον αφορά το EDX η λειτουργία του στηρίζεται στις διάφορες αλληλεπιδράσεις που συμβαίνουν, όταν τυχαίο ηλεκτρόνιο προσπέσει σε εξεταζόμενο δείγμα και μεταξύ των άλλων είναι εφικτή η παραγωγή ακτίνων -X. Δύο είδη ακτίνων -X είναι δυνατόν να παρατηρηθούν.

Η πρώτη περίπτωση αναφέρεται στις συνεχόμενες ή επιβραδυνόμενες ακτινοβολίες . Αυτό το φαινόμενο συμβαίνει καθώς τα τυχαία ηλεκτρόνια επιβραδύνονται υπό την επίδραση των θετικών φορτίων των πυρήνων των ατόμων. Αυτή η ένταση ορίζεται από μηδενική ενέργεια μέχρι την προσπίπτουσα ενέργεια και για ορισμένο είδος ενέργειας η ένταση $I(E)$ δίνεται από τον τύπο:

$$I(E) = iZ_M(E_0 - E)/E$$

όπου i η ροή των ηλεκτρονίων, Z_M είναι ο ατομικός αριθμός του στόχου και το E_0 είναι η προσπίπτουσα ενέργεια.

Για αυτό η παραγόμενη ένταση αυξάνεται γρήγορα καθώς η ενέργεια μειώνεται. Παρατηρείται ότι η ένταση είναι αναλογική με τον ατομικό αριθμό του δείγματος έτσι το συνεχές σήμα δεν περιέχει καμία συγκεκριμένη χημική πληροφορία. (Holt, 1989).

Δεύτερον, η αλληλεπίδραση ενός προσπίπτοντος ηλεκτρονίου με το εσωτερικό ηλεκτρόνιο του δείγματος προκαλεί το φαινόμενο του ιοντισμού όπου το δεσμευμένο ηλεκτρόνιο εξέρχεται από το στοιχείο αφήνοντας ένα κενό, με συνέπεια, στο κενό αυτό να μεταπηδά ένα ηλεκτρόνιο από εξωτερική στοιβάδα και να ελευθερώνει ενέργεια με την μορφή ηλεκτρονίου Auger ή ακτίνων -X. Η ενέργεια αυτή είναι ίση με την διαφορά ενεργειών μεταξύ των δύο στοιβάδων. Οι ακτίνες -X σαν ποσοστό ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας χαρακτηρίζονται από ένα μήκος κύματος λ το οποίο σχετίζεται με την ενέργεια E σύμφωνα με τον τύπο

$$\lambda = 12.4/E \text{ \AA}$$

όπου η μονάδα μέτρησης της E είναι keV.

Αυτές οι ακτίνες -X ονομάζονται χαρακτηριστικές καθώς οι ενέργειές τους είναι μοναδικές ανάλογα με το συγκεκριμένο στοιχείο που ιονίζεται και τις παράγει. Οι ενέργειες αυτές των στοιβάδων διαφέρουν σύμφωνα με τον ατομικό αριθμό και την ενεργειακή διαφορά μεταξύ των στοιβάδων. Αυτό πρωτοανακαλύφθηκε από τον Moseley (1913,1914) ο οποίος διατύπωσε τη σχέση:

$$\lambda = B/(Z-C)^2$$

όπου το B και το C είναι σταθερές για την κάθε οικογένεια στοιβάδων ακτίνων X όπως L_α , K_β κλπ. (Holt, 1989).

Αν η ενέργεια ή το μήκος κύματος των ακτίνων -X μπορεί να μετρηθεί μετά η χημική σύνθεση του δείγματος μπορεί να προσδιοριστεί από την δέσμη που ακτινοβολείται. Αυτή η μικροανάλυση μέσω της δέσμης των ηλεκτρονίων συζητήθηκε πρώτα από τον Castaing (1951). Η τεχνική αυτή έχει πολλά πλεονεκτήματα όπως χωρική διακριτική ικανότητα, με αποτέλεσμα να είναι εφικτό να μελετηθούν ανομοιογενή δείγματα με διαφοροποιήσεις στην σύνθεση. Η ανάλυση εξαρτάται από το μέγεθος της αλληλεπίδρασης των ηλεκτρονίων με το δείγμα και αυτό με την σειρά του εξαρτάται από την ενέργεια της δέσμης και την φύση του υλικού που μελετάται (ατομικός αριθμός, πυκνότητα, κτλ). Αυτή η διάσταση ποικίλει αλλά τυπικά είναι της τάξεως μερικών μικρόμετρων σε υλικά με μικρό ατομικό αριθμό. Η ανάλυση των ακτίνων -X είναι καλύτερη καθώς οι ακτίνες -X παράγονται όσο η ενέργεια των ηλεκτρονίων υπερβαίνει την κρίσιμη ενέργεια E_C για την ακτίνα -X της στοιβάδας (π.χ. ένα ηλεκτρόνιο 5 keV δεν μπορεί να υπάρχει σε μια στοιβάδα 6.4 keV K_α -στοιβάδα Fe). Έτσι, εξαρτώμενη από την ενέργεια της κάθε στοιβάδας και της προσπίπτουσας ενέργειας, η ένταση των ακτίνων -X θα είναι μικρότερη από την συνολική αλληλεπίδραση. Καθώς η δέσμη ενέργειας μειώνεται προς την κρίσιμη ενέργεια η ένταση μειώνεται με ταχύ ρυθμό, r_x η κατά προσέγγιση ακτίνα της αντίδρασης είναι:

$$r_x = 0.0064(E_0^{1.68} - E_{crit}^{1.68}) / \rho \text{ (\mu m)}$$

(Andersen, 1966).

Καθώς η ένταση ποικίλλει r_x^3 , το μέγεθος του δείγματος μπορεί να είναι τόσο μικρό όσο 10^{-12} cm^3 . Επιπροσθέτως, η μεθοδολογία αυτή των ακτίνων -X είναι ταχεία και μη καταστρεπτική ενώ δύναται να συνδυαστεί με τις πληροφορίες των εικόνων που προέρχονται από το SEM. (Holt, 1989).

Το μεγαλύτερο πλεονέκτημα του SEM έναντι των κλασικών μικροσκοπιών φωτός, είναι η τεράστια μεγέθυνση που επιτρέπει. Ενώ τα κοινά μικροσκόπια φωτός μόλις ξεπερνούν τις δύο χιλιάδες φορές. Ωστόσο, οι μεγεθύνσεις που συνήθως χρησιμοποιούνται στο SEM δεν ξεπερνούν τις 10.000X. Ένα άλλο μεγάλο

πλεονέκτημα είναι το σημαντικό βάθος πεδίου: ακόμη και στις μικρές μεγεθύνσεις, το SEM έχει εστιακό βάθος 10^+ φορές μεγαλύτερο αυτού του κοινού μικροσκοπίου.

Τα μειονεκτήματα του SEM είναι κυρίως δύο, βάσει των συνθηκών λειτουργίας του: Η εξέταση των μονωτικών υλικών παρουσιάζει κάποια δυσχέρεια, εκτός από ειδικές συνθήκες χαμηλού δυναμικού επιτάχυνσης και έντασης της ηλεκτρονικής δέσμης. Δεν επιτρέπει την εξέταση υγρών και γενικά αντικειμένων που παράγουν, διαμέσου της εξατμίσεως ή εξαχνώσεως αέρια -ατμούς. Τέλος, το κόστος είναι πολύ μεγαλύτερο από τα κοινά μικροσκόπια. (Αλεξοπούλου et.al, 2004). Ως μειονέκτημα θα μπορούσε να αναφερθεί και το ότι τα παρατηρούμενα είδωλα στο SEM είναι ασπρόμαυρα ή έχουν διαβαθμίσεις του γκρι, εν σχέσει προς τα έγχρωμα είδωλα που μπορούν να παρατηρηθούν με το οπτικό μικροσκόπιο.

5.4.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ

Το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM) που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκε για ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των δειγμάτων και ο τύπος ηλεκτρονικού μικροσκοπίου είναι FEI SEM-EDAX.

5.4.4 ΕΠΙΛΟΓΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ – ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΜΙΚΡΟΤΟΜΩΝ

Για την διαδικασία της Ηλεκτρονικής μικροσκοπίας επιλέχθησαν 10 δείγματα από τα 20 δείγματα που είχαν εγκιβωτιστεί στο προηγούμενο στάδιο της Οπτικής Μικροσκοπίας. Τα 20 αυτά δείγματα ανήκουν σε 8 υποομάδες, σύμφωνα με τον διαχωρισμό τους που είχε προηγηθεί από το Μουσείο Μπενάκη, με κριτήρια καθαρά στηριζόμενα στις διαφοροποιήσεις της διακοσμητικής τεχνοτροπίας. Τα 10 δείγματα που επιλέχθηκαν αντιπροσωπεύουν την κάθε υποομάδα ξεχωριστά με ένα δείγμα με εξαίρεση την Ομάδα 6 που παρουσιάζει μεγαλύτερο εύρος διακοσμητικών πληροφοριών και επιλέχθηκαν 3 δείγματα. Επίσης, τα 10 αυτά δείγματα παρουσίαζαν στην Οπτική Μικροσκοπία το μεγαλύτερο ενδιαφέρον και περιείχαν μεγάλο εύρος πληροφοριών. (Πίνακας 8).

ΟΜΑΔΑ	ΚΩΔΙΚΟΣ	ΧΡΩΜΑ
ΟΜΑΔΑ 1	Group1_17122_8	ΚΥΑΝΟ
ΟΜΑΔΑ 2	Group2_17099_32	ΚΥΑΝΟ
ΟΜΑΔΑ 3	Group3_834_49	ΚΥΑΝΟ
ΟΜΑΔΑ 4	Group4_20118_51	ΚΥΑΝΟ
ΟΜΑΔΑ 5	Group5_20025_64	ΚΥΑΝΟ, ΑΝΟΙΧΤΟ ΚΥΑΝΟ
ΟΜΑΔΑ 6	Group6_T71_17146	ΠΡΑΣΙΝΟ, ΜΑΥΡΗ ΓΡΑΜΜΗ, ΚΥΑΝΟ
	Group6_T75_19965	ΠΡΑΣΙΝΟ, ΙΩΔΕΣ, ΚΥΑΝΟ, ΜΑΥΡΗ ΓΡΑΜΜΗ
	Group6_T79_18123	ΠΡΑΣΙΝΟ, ΙΩΔΕΣ, ΚΥΑΝΟ
ΟΜΑΔΑ 7	Group7_17103_84	ΚΥΑΝΟ
ΟΜΑΔΑ 8	Group8_20019_97	ΕΡΥΘΡΟ

Πίνακας 8: Υπό μελέτη δείγματα στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης

Αγώγιμη επικάλυψη

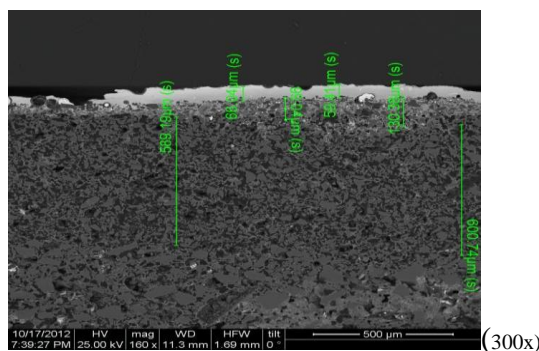
Τα δείγματα προκειμένου να εξεταστούν στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης πρέπει να είναι, τουλάχιστον στην επιφάνειά τους, καλοί αγωγοί του ηλεκτρισμού. Σε αντίθετη περίπτωση συσσωρεύεται αρνητικό φορτίο στην επιφάνεια. Λόγω της φορτίσεως απωθείται η δέσμη και καθίσταται ανέφικτη η ικανοποιητική παρατήρηση.

Τα κεραμικά ως μονωτές έπρεπε να μετατραπούν σε αγώγιμα υλικά προκειμένου να εξεταστούν στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης. Για την μετατροπή αυτή τα δείγματα, επί αγώγιμου μεταλλικού υποστρώματος, εισάγονται σε έναν θάλαμο κενού και λαμβάνει χώρα επικάλυψη με αγώγιμο υλικό (εξάχνωση ανθρακονήματος).

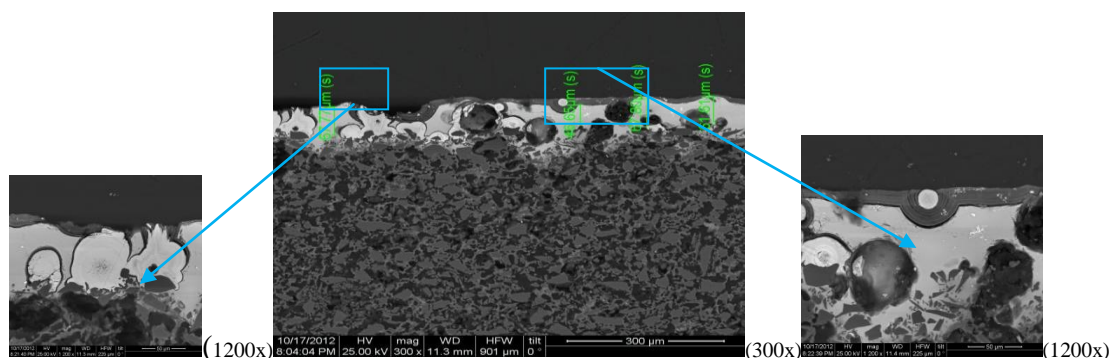
5.4.5 ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑΣ

Για έκαστο των μελετηθέντων δειγμάτων προσφέρονται τομές και μεγέθυνση λεπτομερειών ιδιαίτερου ενδιαφέροντος (πχ διεπιφάνειες στρώσεων, φυσαλλίδες κ.α.). Η σύσταση βάσει EDAX έχει μετατραπεί σε οξειδία, όπως συνηθίζεται στις περιπτώσεις κρυσταλλικών κεραμικών και ανοργάνων υάλων/υαλωμάτων.

G1_8



Εικόνα 30: Στρώμα 1-κυανό υάλωμα, Στρώμα 2-πηλός (300x)

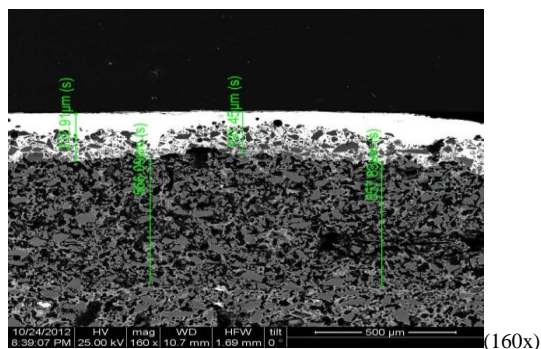


Εικόνα 31: Στρώμα 1-άχρωμο υάλωμα, Στρώμα 2-πηλός (1200x)

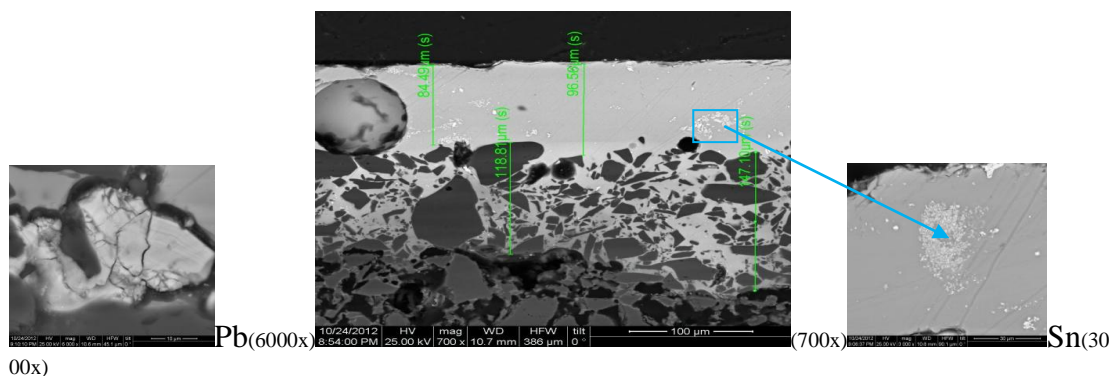
G1_8				
	ΚΥΑΝΟ	ΑΧΡΩΜΟ ΥΑΛΩΜΑ	ΕΠΙΧΡΙΣΜΑ	ΚΥΡΙΑ ΜΑΖΑ
ΟΞΕΙΔΙΑ	Wt %	Wt %	Wt %	Wt %
Na ₂ O	7.16	6.97	1.37	1.78
MgO	0.15	-----	0.50	1.20
Al ₂ O ₃	0.53	0.79	2.48	3.62
SiO ₂	47.80	45.91	88.87	84.22
SO ₃	-----	-----	0.77	0.32
P ₂ O ₅	-----	-----	-----	0.55
Cl ₂ O	0.39	0.28	0.31	0.28
K ₂ O	0.97	0.99	0.79	1.11
SnO ₂	5.07	6.07	-----	-----
CaO	0.58	0.79	1.19	2.53
TiO ₂	-----	0.09	0.32	0.27
MnO	0.08	-----	-----	-----
Fe ₂ O ₃	0.63	0.57	0.47	1.60
CoO	0.97	-----	0.15	-----

NiO	0.44	0.19	-----	0.43
CuO	0.17	0.40	-----	0.14
PbO	35.09	37.38	2.78	2.39
Total	100.00	100.00	100.00	100.00

G2_32



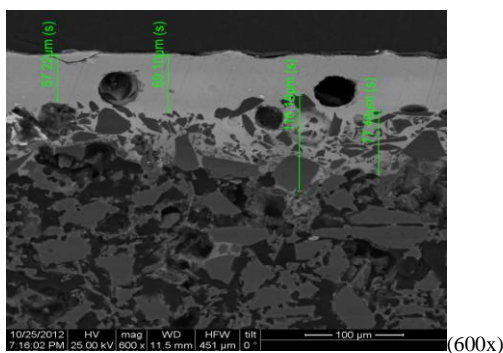
Εικόνα 32: Στρώμα 1-κυανό υάλωμα, Στρώμα 2-πηλός



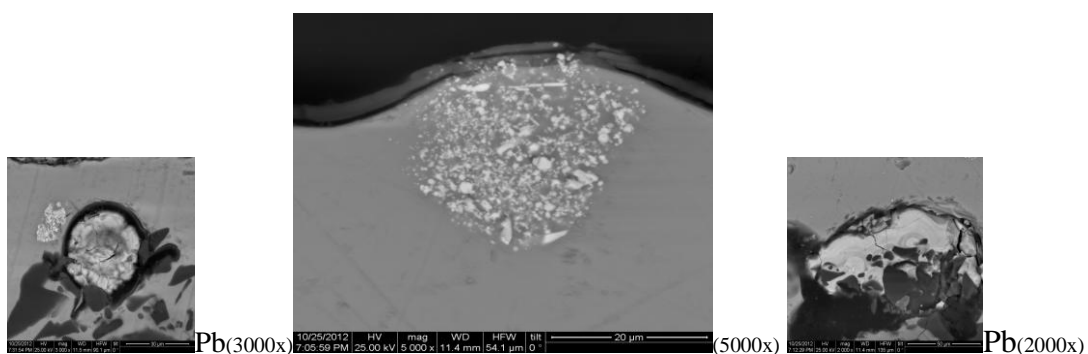
Εικόνα 33: Στρώμα 1-άχρωμο υάλωμα, Στρώμα 2-πηλός

G2_32				
	KYANO	ΑΧΡ. ΥΑΛΩΜΑ	ΕΠΙΧΡΙΣΜΑ	ΚΥΡΙΑ ΜΑΖΑ
ΟΞΕΙΔΙΑ	Wt %	Wt %	Wt %	Wt %
Na ₂ O	7.31	7.88	1.01	1.86
MgO	0.34	0.11	0.49	1.10
Al ₂ O ₃	0.63	0.33	1.73	2.72
SiO ₂	49.36	50.29	91.23	83.90
P ₂ O ₅	-----	-----	-----	0.36
Cl ₂ O	-----	-----	0.32	0.33
K ₂ O	0.90	1.00	0.58	0.78
SnO ₂	6.42	6.26	-----	-----
CaO	1.16	1.24	1.24	4.08
TiO ₂	-----	-----	0.15	0.14
Fe ₂ O ₃	0.42	0.60	0.35	1.42
CoO	0.29	-----	-----	-----
NiO	0.27	0.26	-----	0.19
CuO	0.23	0.25	-----	0.14
PbO	32.90	32.38	2.41	3.19
Total	100.00	100.00	100.00	100.00

G3_49



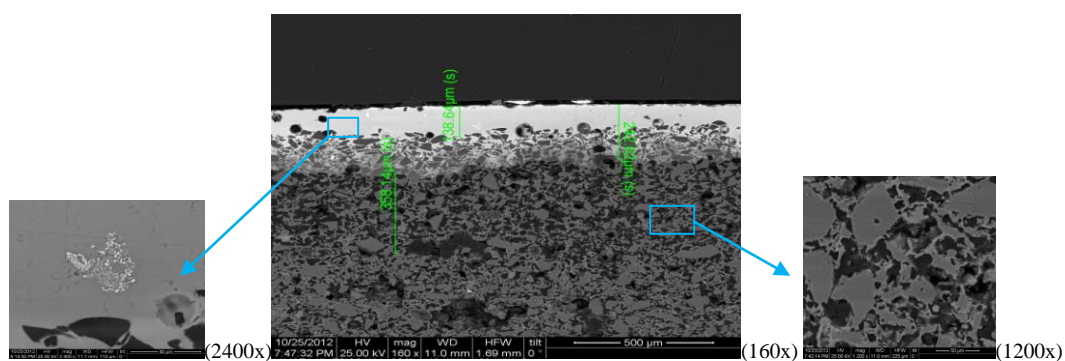
Εικόνα 34:Κάτω επιφάνεια: Στρώμα 1-άχρωμο υάλωμα, Στρώμα 2-επίχρισμα, Στρώμα 3-πηλός (600x)



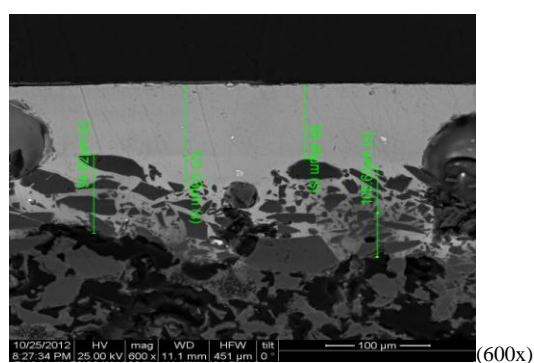
Εικόνα 35:Άνω επιφάνεια: Στρώμα 1-κυανό υάλωμα, Στρώμα 2-επίχρισμα, Στρώμα 3-πηλός

G3_49				
	KYANO	ΑΧΡ. ΥΑΛΩΜΑ	ΕΠΙΧΡΙΣΜΑ	ΚΥΡΙΑ ΜΑΖΑ
ΟΞΕΙΔΙΑ	Wt %	Wt %	Wt %	Wt %
Na ₂ O	8.36	7.96	1.15	1.77
MgO	0.21	0.03	0.52	0.94
Al ₂ O ₃	0.66	0.28	1.94	2.65
SiO ₂	51.31	53.59	89.82	85.70
P ₂ O ₅	-----	-----	0.92	0.79
Cl ₂ O	-----	0.26	0.30	0.24
K ₂ O	0.91	1.08	0.55	0.87
SnO ₂	4.74	5.05	-----	-----
CaO	0.32	0.56	1.43	2.71
TiO ₂	-----	-----	0.19	0.39
MnO	0.10	-----	0.10	-----
Fe ₂ O ₃	0.51	0.37	0.55	1.29
CoO	0.27	-----	-----	-----
NiO	0.23	0.11	-----	-----
CuO	0.23	0.05	-----	-----
PbO	32.23	30.67	2.60	2.78
Total	100.00	100.00	100.00	100.00

G4_51



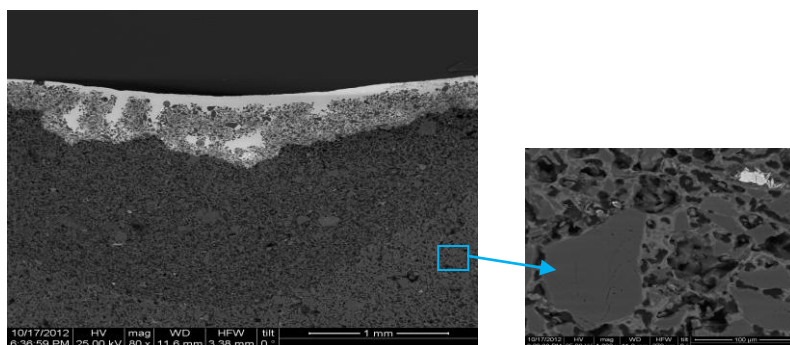
Εικόνα 36: Στρώμα 1-κυανό υάλωμα, Στρώμα 2-πηλός



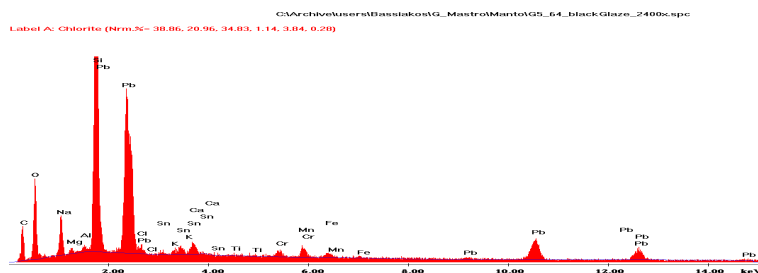
Εικόνα 37: Στρώμα 1-άχρωμο υάλωμα, Στρώμα 2-πηλός

G4_51				
	KYANO	ΑΧΡ. ΥΑΛΩΜΑ	ΕΠΙΧΡΙΣΜΑ	ΚΥΡΙΑ ΜΑΖΑ
ΟΞΕΙΔΙΑ	Wt %	Wt %	Wt %	Wt %
Na ₂ O	8.59	8.25	1.42	1.94
MgO	0.19	-----	0.57	1.33
Al ₂ O ₃	0.40	0.67	2.20	2.90
SiO ₂	52.40	54.17	91.60	84.80
P ₂ O ₅	-----	-----	0.35	0.43
Cl ₂ O	0.16	-----	0.17	0.20
K ₂ O	1.03	1.07	0.60	0.77
SnO ₂	6.18	5.44	-----	-----
CaO	0.55	0.67	1.10	4.34
TiO ₂	0.04	-----	0.28	0.27
Fe ₂ O ₃	0.64	0.43	0.30	1.35
CoO	0.52	-----	-----	-----
NiO	0.36	-----	0.08	0.26
CuO	0.18	0.24	-----	-----
PbO	28.77	29.10	1.34	1.49
Total	100.00	100.00	100.00	100.00

G5_64



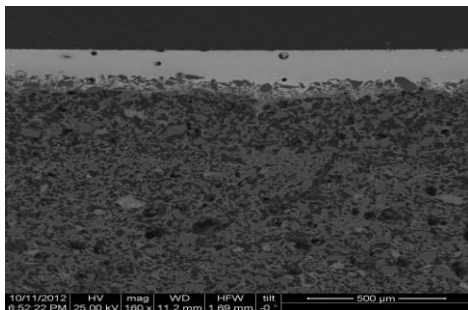
Εικόνα 38: Άνω επιφάνεια: Στρώμα 1- υάλωμα, Στρώμα 2-επίχρισμα, Στρώμα 3:πηλός



Εικόνα 39: Φάσμα από μαύρη χρωστική του υαλώματος

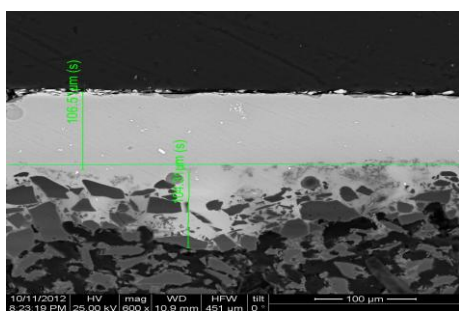
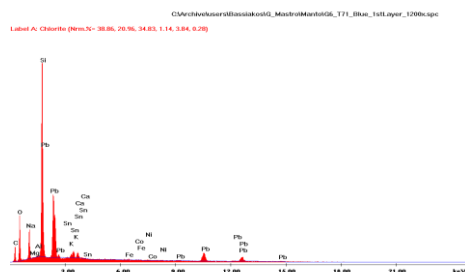
G5_64					
	ΜΑΥΡΗ ΓΡΑΜΜΗ	ΤΙΡΚΟΥΑΖ	ΑΧΡ. ΥΑΛΩΜΑ	ΕΠΙΧΡΙΣΜΑ	ΚΥΡΙΑ ΜΑΖΑ
ΟΞΕΙΔΙΑ	Wt %	Wt %	Wt %	Wt %	Wt %
Na ₂ O	5.73	5.74	5.68	0.45	1.44
MgO	0.84	-----	-----	0.20	0.94
Al ₂ O ₃	0.94	0.34	0.49	1.94	2.34
SiO ₂	46.09	46.64	46.09	91.24	86.55
SO ₃	-----	-----	-----	-----	0.61
P ₂ O ₅	-----	-----	-----	0.22	-----
Cl ₂ O	0.18	0.05	0.22	0.15	0.20
K ₂ O	0.46	0.43	0.54	0.42	0.70
SnO ₂	2.15	2.62	2.84	-----	-----
CaO	1.04	0.86	0.95	1.00	2.54
TiO ₂	0.18	0.16	-----	0.17	0.12
Cr ₂ O ₄	2.6	-----	-----	-----	-----
MnO	1.79	-----	0.26	-----	-----
Fe ₂ O ₃	1.26	0.62	0.76	0.50	1.31
CoO	-----	0.20	-----	0.42	-----
NiO	-----	-----	-----	0.16	-----
CuO	-----	0.10	0.24	-----	-----
PbO	36.80	42.25	42.39	2.43	3.27
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

G6_T71



(160x)

Εικόνα 40: Στρώμα 1- κυανό υάλωμα, Στρώμα 2-επίχρισμα, Στρώμα 3:πηλός
Εικόνα 41:Φάσμα κυανής χρωστικής υαλώματος



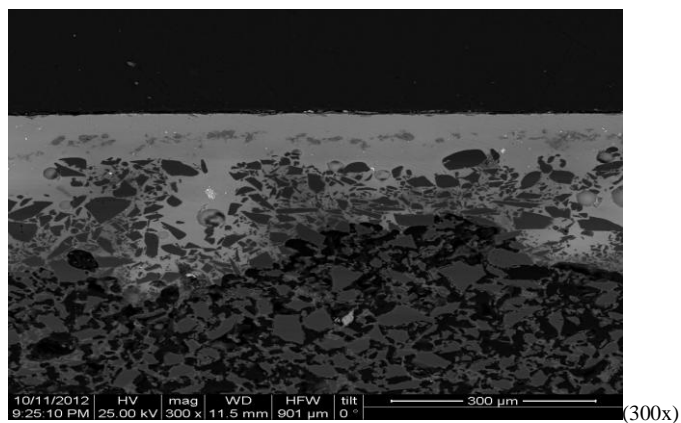
(600x)

Εικόνα 42: Στρώμα 1- πράσινο υάλωμα, Στρώμα 2-επίχρισμα, Στρώμα 3:πηλός
Εικόνα 43:Φάσμα πράσινης χρωστικής υαλώματος



G6_T71					
	ΚΥΑΝΟ	ΣΚ.ΠΡΑΣ.ΓΡΑΜ.	ΠΡΑΣΙΝΟ	ΕΠΙΧΡΙΣΜΑ	ΚΥΡΙΑ ΜΑΖΑ
ΟΞΕΙΔΙΑ	Wt %	Wt %	Wt %	Wt %	Wt %
Na ₂ O	8.87	7.98	8.28	1.66	4.92
MgO	0.16	0.40	-----	0.53	1.84
Al ₂ O ₃	0.50	0.66	0.53	2.03	2.16
SiO ₂	51.22	53.40	51.83	90.88	78.07
SO ₃	0.77	-----	-----	0.93	-----
Cl ₂ O	-----	0.12	-----	0.98	1.04
K ₂ O	-----	0.89	0.93	0.74	0.93
SnO ₂	5.16	4.18	5.21	-----	-----
CaO	0.85	0.96	0.82	1.56	4.64
TiO ₂	-----	-----	-----	0.26	0.26
Fe ₂ O ₃	0.62	0.70	0.52	0.44	0.76
CoO	0.39	0.27	-----	-----	-----
NiO	0.17	-----	-----	-----	-----
CuO	0.08	0.41	0.40	-----	-----
PbO	31.31	30.29	31.49	-----	4.79
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

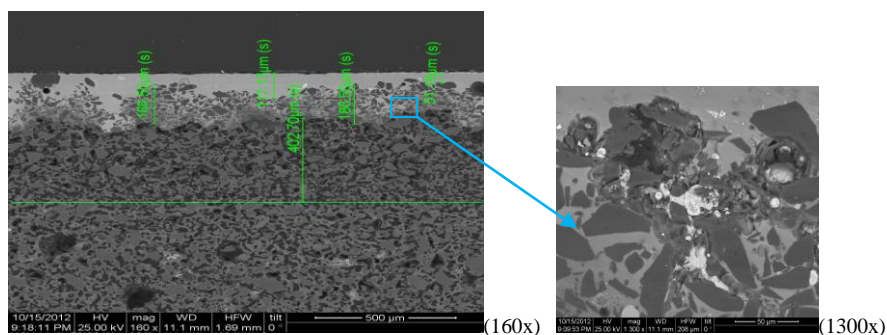
G6_T75



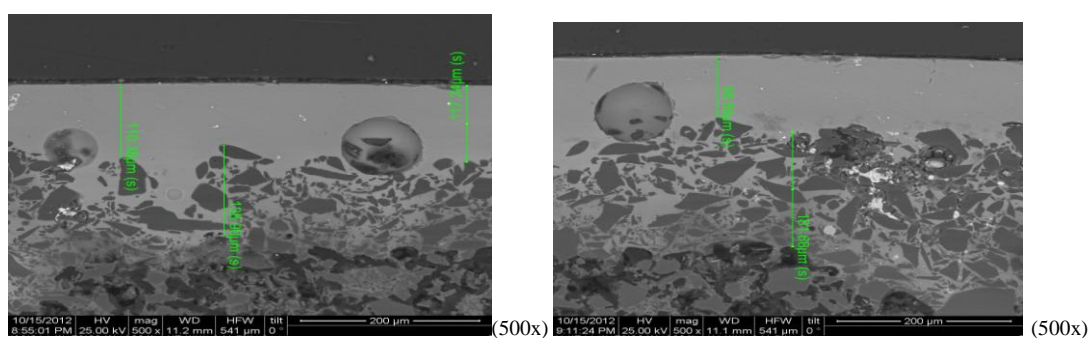
Εικόνα 44: Στρώμα 1- πράσινο υάλωμα, Στρώμα 2-επίχρισμα, Στρώμα 3-πηλός

G6_T75						
	ΚΥΑΝΟ	ΠΡΑΣΙΝΟ	ΙΩΔΕΣ	ΜΑΥΡΗ ΓΡΑΜΜΗ	ΕΠΙΧΡΙΣΜΑ	ΚΥΡΙΑ ΜΑΖΑ
ΟΞΕΙΔΙΑ	Wt %	Wt %	Wt %	Wt %	Wt %	Wt %
Na ₂ O	10.26	9.97	9.24	7.65	1.23	2.09
MgO	0.24	0.71	0.18	0.70	0.50	1.05
Al ₂ O ₃	0.75	1.19	1.05	1.53	1.82	2.29
SiO ₂	56.10	53.71	62.76	64.56	91.23	87.65
Cl ₂ O	0.16	-----	-----	-----	0.34	-----
K ₂ O	0.77	0.96	0.91	0.79	0.57	0.55
SnO ₂	5.15	4.95	4.15	3.04	-----	-----
CaO	1.08	1.32	1.18	1.49	1.33	2.42
TiO ₂	-----	-----	0.13	-----	-----	0.34
Cr ₂ O ₄	-----	1.30	-----	1.47	-----	-----
MnO	0.10	-----	0.81	0.82	-----	-----
Fe ₂ O ₃	0.64	1.11	0.56	1.39	0.48	1.28
CoO	0.46	-----	0.04	-----	-----	-----
NiO	0.16	0.28	0.27	-----	-----	-----
CuO	0.15	0.47	0.08	-----	-----	-----
PbO	24.07	24.02	19.44	16.56	2.51	2.68
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

G6_T79



Εικόνα 45: Άνω επιφάνεια: Στρώμα 1-υάλωμα, Στρώμα 2-επίχρισμα, Στρώμα 3:πηλός

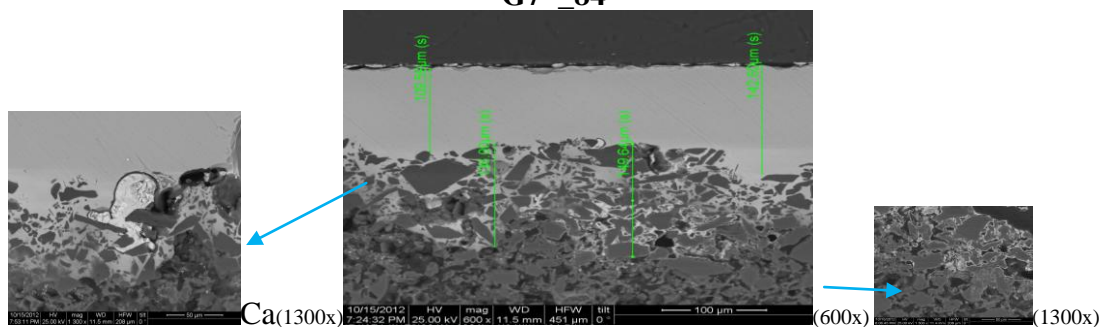


Εικόνα 46: Στρώμα 1-ιώδες υάλωμα, Στρώμα 2-επίχρισμα

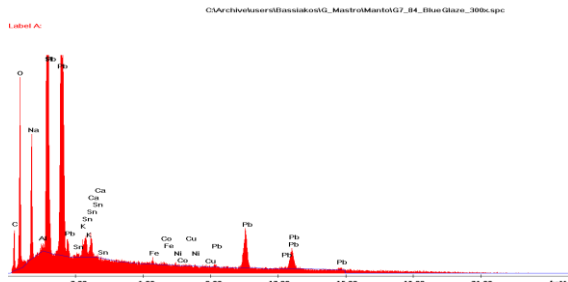
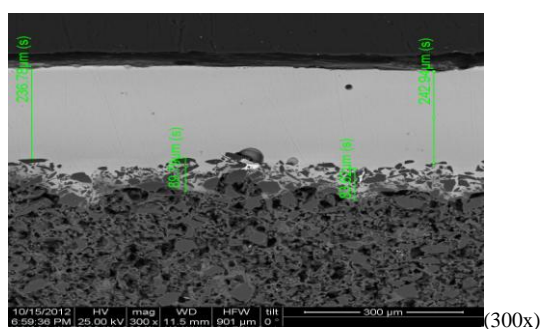
Εικόνα 47: Στρώμα 1-κυανό υάλωμα, Στρώμα 2-επίχρισμα

G6_T79						
	ΚΥΑΝΟ	ΙΩΔΕΣ	ΣΚΟΥΡΟ ΙΩΔΕΣ	ΑΧΡ.ΥΑΛΩΜΑ	ΕΠΙΧΡΙΣΜΑ	ΚΥΡΙΑ ΜΑΖΑ
ΟΞΕΙΔΙΑ	Wt %	Wt %	Wt %	Wt %	Wt %	Wt %
Na ₂ O	9.92	10.38	10.26	9.61	1.59	2.06
MgO	0.56	0.14	0.22	0.18	0.52	1.07
Al ₂ O ₃	0.96	0.82	1.15	0.80	2.14	2.52
SiO ₂	56.36	58.10	58.53	57.55	89.95	85.64
SO ₃	0.36	-----	-----	-----	-----	0.34
P ₂ O ₅	-----	-----	-----	-----	-----	0.68
Cl ₂ O	-----	0.29	0.33	0.18	0.39	0.16
K ₂ O	0.56	0.91	0.99	0.97	0.62	0.59
SnO ₂	5.60	5.21	4.85	5.77	-----	-----
CaO	1.29	0.59	1.10	1.36	1.30	2.59
TiO ₂	-----	-----	-----	-----	0.21	0.25
Cr ₂ O ₄	0.25	-----	-----	-----	-----	-----
MnO	-----	0.76	0.59	-----	-----	-----
Fe ₂ O ₃	0.67	0.73	0.79	0.67	0.59	1.16
CoO	0.89	-----	-----	-----	-----	-----
NiO	0.34	-----	-----	-----	-----	-----
CuO	-----	0.22	0.10	-----	-----	-----
PbO	21.80	21.89	21.50	22.96	2.73	2.96
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

G7_84



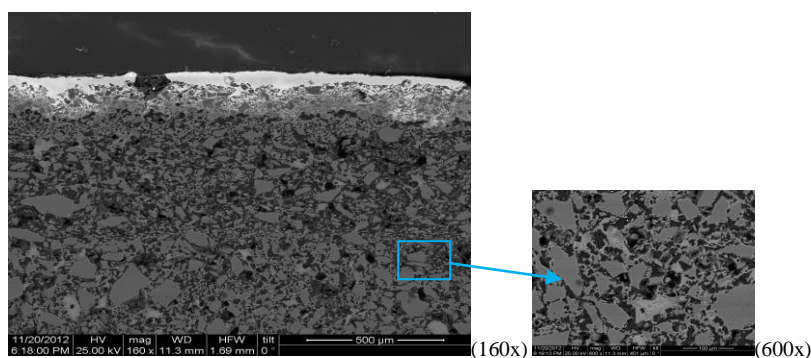
Εικόνα 48:Κάτω επιφάνεια: Στρώμα 1-άχρωμο υάλωμα, Στρώμα 2-επίχρισμα, Στρώμα 3:πηλός



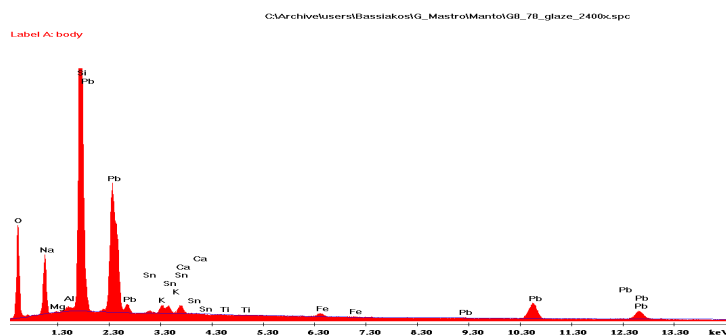
Εικόνα 49:Άνω επιφάνεια: Στρώμα 1-κυανό υάλωμα, Στρώμα 2-επίχρισμα, Στρώμα 3:πηλός.

G7_84				
	ΤΙΡΚΟΥΑΖ	ΑΧΡ. ΥΑΛΩΜΑ	ΕΠΙΧΡΙΣΜΑ	ΠΗΛΟΣ
ΟΞΕΙΔΙΑ	Wt %	Wt %	Wt %	Wt %
Na ₂ O	8.67	6.22	1.86	2.09
MgO	-----	0.05	0.83	1.26
Al ₂ O ₃	0.54	0.48	2.83	2.70
SiO ₂	51.31	52.51	86.67	86.41
Cl ₂ O	-----	-----	0.10	0.17
K ₂ O	0.62	0.93	1.33	0.80
SnO ₂	3.24	4.29	-----	-----
CaO	0.69	0.83	2.88	1.91
TiO ₂	-----	-----	-----	0.27
Fe ₂ O ₃	0.55	0.44	0.61	1.54
CoO	0.18	-----	-----	-----
NiO	0.11	0.21	-----	-----
CuO	0.24	0.09	-----	-----
PbO	33.87	33.91	2.82	2.99
Total	100.00	100.00	100.00	100.00

G8_97



Εικόνα 50: Άνω επιφάνεια: Στρώμα 1-ερυθρό υάλωμα, Στρώμα 2-επίχρισμα, Στρώμα 3:πηλός



Εικόνα 51: Φάσμα κόκκινης χρωστικής κεραμικού.

G8_97				
	ΕΡΥΘΡΟ	ΑΧΡΩΜΟ ΥΑΛΩΜΑ	ΕΠΙΧΡΙΣΜΑ	ΠΗΛΟΣ
ΟΞΕΙΔΙΑ	Wt %	Wt %	Wt %	Wt %
Na ₂ O	9.95	10.65	2.27	2.46
MgO	0.59	-----	0.72	1.27
Al ₂ O ₃	0.89	1.14	1.70	2.63
SiO ₂	41.89	40.21	85.39	84.68
Cl ₂ O	-----	1.20	0.53	0.68
K ₂ O	1.17	0.82	0.91	1.20
SnO ₂	3.00	3.15	0.21	-----
CaO	0.79	0.77	2.61	4.96
MnO	0.09	-----	0.08	-----
Fe ₂ O ₃	0.88	0.51	4.30	1.68
PbO	43.04	41.50	0.87	0.46
Total	100.00	100.00	100.00	100.00

5.4.6 ΒΑΣΙΚΑ ΕΥΡΗΜΑΤΑ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑΣ & EDAX

Η κύρια μάζα αναλυόμενη (κατά σύμβαση) σε μεταλλικά οξείδια εμφανίζει (κυρίως) τα εξής: Na₂O, MgO, Al₂O₃, SiO₂, K₂O, CaO, TiO₂ (: με εξαίρεση το G8_97), Fe₂O₃, PbO.

Επίσης, όλα τα όστρακα περιέχουν 'Cl₂O' (στην πραγματικότητα ανιόντα χλωρίου) από 0,16% μέχρι 1,04% εκτός από το G6_T75. Παρατηρείται ακόμα στα όστρακα G1_8, G2_32, G4_51 ύπαρξη NiO σε ανάλογο και λίγο μικρότερο ποσοστό συγκριτικά με το ποσοστό ύπαρξής του στο υάλωμα. Ακόμα παρατηρείται ύπαρξη SO₃(πιθανώς κυρίως θειικά ανιόντα) στα όστρακα G1_8, G5_64, G6_T79. Τέλος παρατηρείται παρουσία P₂O₅ στα επίπεδα του 0.3-1 % στα όστρακα G1_8, G2_32, G3_49, G4_51 και G6_T79.

Η παρουσία τού συνδυασμού ασβεστίου CaO και φωσφόρου P₂O₅ θεωρείται ενδεικτική προσθήκης τέφρας οστών στην δομή. Επίσης, ο ασβεστούχος φώσφορος χρησιμοποιείται στο σώμα σε μια αρχική προσπάθεια να χρησιμοποιηθεί σαν ρευστοποιητής. (Tulun, et al, 2002), (Henderson, 1989).

Η παρουσία Cl₂O (στην πραγματικότητα ανιόντα χλωρίου) πιθανώς αντανakλά συμπτωματική παρουσία NaCl στις πρώτες ύλες (συμπεριλαμβανομένου του ύδατος μορφοποίησεως του πηλού αλλά και του αλατιού στα χέρια του κεραμουργού). Η παρουσία SO₃ που πιθανώς αντανakλά την εμπλοκή CaSO₄ στα συστατικά.

Το επίχρισμα αναλυόμενο σε οξείδια εμφανίζει (κυρίως) τα εξής: Na₂O, MgO, Al₂O₃, SiO₂, Cl₂O, K₂O, CaO, Fe₂O₃, PbO.

Επίσης όλα τα όστρακα περιέχουν TiO₂ εκτός από τα δείγματα G6_T75, G7_84 και 8_97. Η χρήση του TiO₂ οφείλεται στην ηθελημένη ενίσχυση του λευκού φόντου της διακόσμησης.

Παρατηρείται επίσης η παρουσία MnO στα όστρακα G3_49 και G8_97. Πιθανώς το MnO προέρχεται από την αλληλεπίδραση του υαλώματος που περιέχει MnO με το επίχρισμα. Ύπαρξη SO₃ στα όστρακα G1_8 και G6_T71, που πιθανότητα οφείλεται στην ύπαρξη CaSO₄.

Η παρουσία P₂O₅ στα όστρακα G3_49, G4_51 και G5_64 είναι συμβατή με εμπλοκή τέφρας οστών. Είναι γνωστή η ανάμειξη τέφρας οστών με το επίχρισμα προς ενίσχυση του λευκού υποβάθρου κάτω από το υάλωμα. (Tulun, et al, 2002).

Η παρουσία Cl₂O (στην πραγματικότητα ανιόντα χλωρίου) πιθανώς αντανakλά συμπτωματική παρουσία NaCl στις πρώτες ύλες (συμπεριλαμβανομένου του ύδατος μορφοποίησεως του πηλού αλλά και του αλατιού στα χέρια του κεραμουργού).

Ιδιαιτερότητες συνιστούν και η παρουσία CoO στα όστρακα G1_8 και G5_64 όπως και η παρουσία NiO στα όστρακα G4_51 και G5_64 αλλά φαίνεται να είναι προϊόν αλληλεπιδράσεως του υαλώματος με το επίχρισμα.

Το άχρωμο υάλωμα (= περιοχές υαλώματος άνευ ενσωματωμένης ή και υποκειμένης χρωστικής) αναλυόμενο σε μεταλλικά οξείδια εμφανίζει (κυρίως) τα εξής: Na₂O, Al₂O₃, SiO₂, K₂O, SnO, CaO, Fe₂O₃, PbO. Επίσης Cl₂O εμφανίζουν όλα τα όστρακα εκτός από τα G2_32, G4_51 και G7_84. Παρατηρείται ακόμα MgO σε όλα τα όστρακα εκτός από τα G1_8, G4_51, G5_64 και G8_97. Επιπλέον σε όλα τα δείγματα ανιχνεύτηκε CuO εκτός από G6_T79 και G8_97 και NiO εκτός από τα G4_51, G5_64, G6_T79 και G8_97. Ύπαρξη TiO₂ στα όστρακα G1_8 και G5_64. Τέλος,

παρατηρείται MnO στο όστρακο G5_64. Τα όστρακα G6_T71 και G6_T75 δεν μελετήθηκαν ως προς το άχρωμο μέρος του υαλώματος καθώς το σύνολο της επιφάνειας των δειγμάτων αυτών φέρει χρωστικές.

Παρατηρείται η χρήση του **κασσίτερου, SnO₂**, και **τιτανίου, TiO₂**, σαν αδιαφανοποιητές καθώς επίσης για την δημιουργία ανοιχτόχρωμων χρωμάτων. Όλα τα λαμπερά υαλώματα εμπεριέχουν ιχνοστοιχεία τιτανίου και κασσιτέρου. (Colomban, et al, 2005). Το οξείδιο του μαγγανίου του G5_64 θα ήτο δυνατόν να αντανakλά εμπλοκή αποχρωματοποιητή αλλά είναι πιθανότερη η σύνδεσή του με το πολλαπλάσιας συγκεντρώσεως ίδιο οξείδιο που εμπλέκεται στον χρωματισμό της μαύρης γραμμής του ίδιου δείγματος.

Η **κυανή απόχρωση** παρατηρείται σε όλα τα όστρακα εκτός από τα G5_64, G7_84 και

G8_97. Η **κυανή χρωστική** αποτελείται από **Na₂O, MgO, Al₂O₃, SiO₂, K₂O, SnO, CaO, Fe₂O₃, CoO, NiO, CuO, PbO**. Διαπιστώνεται ύπαρξη K₂O σε όλα τα όστρακα εκτός από το G6_T71 όπως και CuO εκτός από το G6_T79. Επίσης, όλα τα όστρακα περιέχουν 'Cl₂O' εκτός από το G2_32, G3_49, G6_T71, G6_T79. Ύπαρξη Cr₂O₄ στο G6_T79. Ύπαρξη 'SO₃' στο G6_T71, G6_T79. Ύπαρξη TiO₂ στο G4_51. Το κύριο οξείδιο που αποδίδει την κυανή απόχρωση είναι ο συνδυασμός CoO και CuO. Εξαιρέση αποτελεί το G6_T79 όπου τα οξείδια απόδοσης του κυανού είναι τα CoO και Cr₂O₄. Η εμπλοκή χαλκού και κοβαλτίου προς επίτευξη κυανών αποχρώσεων είναι συνήθης ενώ η αξιοποίηση και χρωμίου (: συνηθέστερο για πράσινα) είναι λιγότερο συνήθης (Matthes, 1985), (Singer, 1963).

Η **τιρκουάζ απόχρωση** παρατηρείται στα όστρακα G5_64 και G7_84. Στις περιοχές της συγκεκριμένης χρωστικής προσδιορίζονται τα **Na₂O, Al₂O₃, SiO₂, K₂O, SnO, CaO, Fe₂O₃, CoO, CuO, PbO**. Η διαφορά στις συστάσεις των τιρκουάζ αποχρώσεων των δύο δειγμάτων έγκειται στην ύπαρξη Cl₂O και TiO₂ στο δείγμα G5_64 και την ύπαρξη NiO στο δείγμα G7_84. Το κύριο οξείδιο που αποδίδει την κυανή απόχρωση είναι ο συνδυασμός CoO και CuO. Όταν το οξείδιο του χαλκού, **CuO** συνδυαστεί με αλκαλικό υάλωμα απουσία αργιλίας παράγεται η τιρκουάζ κυανή απόχρωση. (Matthes, 1985).

Η **πράσινη απόχρωση** εντοπίζεται στα δείγματα G6_T71 και G6_T75. Στις περιοχές της συγκεκριμένης χρωστικής προσδιορίζονται τα **Na₂O, Al₂O₃, SiO₂, K₂O, SnO, CaO, Fe₂O₃, CuO, PbO**. Το δείγμα G6_T75 περιέχει επίσης οξείδιο του χρωμίου αλλά και NiO, MgO. Το κύριο οξείδιο που αποδίδει την πράσινη απόχρωση στο δείγμα G6_T71 είναι το CuO ενώ στο δείγμα G6_T75 είναι ο συνδυασμός οξειδίου του χαλκού και οξειδίου του χρωμίου. Το οξείδιο του χαλκού, **CuO**, μέσα σε υάλωμα μολύβδου, προσδίδει έντονο πράσινο χρώμα. (Paynter, et al, 2004). Τέλος, το οξείδιο του χρωμίου προστιθέμενο στο (συνδυαζόμενο με το) οξείδιο του χαλκού εντείνει ή/και τροποποιεί την πράσινη απόχρωση. (Matthes, 1985).

Η **ιώδης χρωστική** των δειγμάτων G6_T75 και G6_T79 αποτελείται από **Na₂O, MgO, Al₂O₃, SiO₂, K₂O, SnO, CaO, MnO, Fe₂O₃, CuO, PbO**. Τα δύο δείγματα διαφέρουν κυρίως ως προς το ότι το G6_T75 περιέχει TiO₂, CoO, NiO ενώ το δείγμα G6_T79 περιέχει Cl₂O. Το δείγμα G6_T79 σύμφωνα με την Οπτική Μικροσκοπία εμφανίζει και μία βαθεία ιώδη απόχρωση. Συγκρίνοντας το ανοικτό ιώδες με το βαθύ ιώδες του δείγματος διαπιστώνεται ότι στο πρώτο οι ποσότητες Mn και Fe είναι

περίπου ίσες ενώ στο δεύτερο το Mn είναι τα $\frac{3}{4}$ του Fe. Σε οποιαδήποτε περίπτωση οι ιώδεις αποχρώσεις οφείλονται στον βιβλιογραφικώς γνωστό συνδυασμό MnO και Fe₂O₃. (Singer, 1963).

Η **ερυθρή χρωστική** του δείγματος G8_97 αποτελείται από Na₂O, MgO, Al₂O₃, SiO₂, K₂O, SnO, CaO, MnO, Fe₂O₃, PbO. Το κύριο οξείδιο που προσδίδει την κόκκινη χρώση είναι το Fe₂O₃ αν και άλλα οξείδια (πχ μολύβδου και μαγγανίου) είναι επίσης δυνατόν να συμβάλλουν. Το ερυθρό χρώμα κατόπιν αναμείξεως με κασσίτερο καθίσταται περισσότερο έντονο (Singer, 1963).

Το **βαθυπράσινο περίγραμμα** του δείγματος G6_T71 αποτελείται από Na₂O, MgO, Al₂O₃, SiO₂, Cl₂O, K₂O, SnO, CaO, Fe₂O₃, CoO, CuO, PbO. Τα κύρια οξείδια που οδηγούν στην βαθεία πράσινη απόχρωση είναι, όπως σημειώνεται και βιβλιογραφικώς (Colomban, et al, 2005), ο συνδυασμός των Fe₂O₃ + 'CoO & CuO' [απλουστευτικώς: 'καστανοκίτρινο' + 'κυανό' \approx πράσινο].

Το **μαύρο περίγραμμα** των δειγμάτων G5_64 και G6_T75 αποτελείται από Na₂O, MgO, Al₂O₃, SiO₂, K₂O, SnO, CaO, Cr₂O₄, MnO, Fe₂O₃, PbO. Το δείγμα G5_64 περιέχει επιπροσθέτως TiO₂, Cl₂O. Το κύριο οξείδιο που αποδίδει το μαύρο περίγραμμα είναι αποτέλεσμα συνδυασμού των Cr₂O₄, MnO, Fe₂O₃ (Colomban, et al, 2005).

5.5 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ RAMAN

5.5.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η φασματοσκοπία Raman είναι μια τεχνική η οποία στηρίζεται στο φαινόμενο Raman. Το συγκεκριμένο φαινόμενο, το οποίο ανακαλύφθηκε από τον Ινδό φυσικό C. V. Raman και στον οποίο οφείλει το όνομά του, βασίζεται στην αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με την ύλη και συγκεκριμένα στο φαινόμενο της σκέδασης. Η σπουδαιότητα της ανακάλυψης του φαινομένου από τον Raman φαίνεται και από το γεγονός ότι μόλις 3 χρόνια μετά την ανακάλυψή του (1928), τιμήθηκε με το βραβείο Νόμπελ (1931).

Όταν φως και γενικότερα ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία προσπέσει σε ένα αντικείμενο τότε η προσπίπτουσα ακτινοβολία θα σκεδαστεί προς τυχαίες κατευθύνσεις. Αυτό που ήταν γενικότερα αποδεκτό από την επιστημονική κοινότητα μέχρι ο Raman να ανακαλύψει το ομώνυμο φαινόμενο, ήταν το γεγονός ότι η σκέδαση είναι ελαστική δηλαδή η σκεδαζόμενη ακτινοβολία έχει την ίδια ενέργεια άρα και την ίδια συχνότητα με την προσπίπτουσα. Ο Raman όμως ήταν ο πρώτος που ανακάλυψε ότι ένα πολύ μικρό ποσοστό της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας -περίπου το 0.001%- σκεδάζεται ανελαστικά δηλαδή με διαφορετικές συχνότητες. Αυτή η παρατήρηση είναι και η βάση της ομώνυμης φασματοσκοπίας. (Ferraro et al, 1994).

5.5.2 ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, αν προσπέσει σε ένα υλικό μια δέσμη ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με μήκος κύματος διαφορετικό από αυτό στο οποίο απορροφά το υλικό τότε είναι πιθανό η σκεδαζόμενη ακτινοβολία να έχει διαφορετική ενέργεια από την προσπίπτουσα. Η ερμηνεία αυτή της μεταβολή της ενέργειας στην ακτινοβολία εφόσον δεν έχουμε απορρόφηση μπορεί να δοθεί μέσω της κατανόησης των ενεργειακών επιπέδων μιας ένωσης.

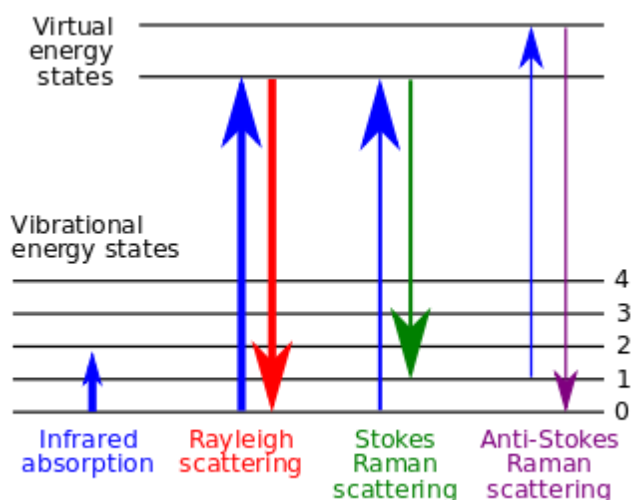
Όταν στο μόριο προσπέσει μονοχρωματική ακτινοβολία τέτοιας συχνότητας ώστε να μην έχουμε απορρόφηση ούτε λόγω δονητικών άλλα ούτε και λόγω ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων τότε το μόριο διεγείρεται σε μια εικονική ασταθή ηλεκτρονιακή κατάσταση στην οποία όμως δε μπορεί να παραμείνει και γι' αυτό το λόγο επιστρέφει και πάλι στη θεμελιώδη ενεργειακή κατάσταση. Αυτή η μετάπτωση τώρα προς την θεμελιώδη κατάσταση μπορεί να πραγματοποιηθεί με ένα από τους τρεις παρακάτω τρόπους.

Η πρώτη περίπτωση είναι το μόριο να επιστρέψει στο ενεργειακό επίπεδο στο οποίο βρισκόταν και πριν την ακτινοβολήση. Τότε η σκέδαση είναι ελαστική μια και προσπίπτουσα και σκεδαζόμενη ακτινοβολία έχουν την ίδια ενέργεια. Αυτός ο τύπος σκέδασης καλείται σκέδαση Rayleigh.

Η δεύτερη περίπτωση είναι μετά τη σκέδαση το μόριο να βρεθεί σε κάποιο δονητικό επίπεδο της θεμελιώδους ηλεκτρονιακής κατάστασης υψηλότερης ενέργειας από αυτό που βρισκόταν αρχικά. Τότε η σκεδαζόμενη ακτινοβολία θα χαρακτηρίζεται από μικρότερη ενέργεια σε σχέση με την προσπίπτουσα και επομένως θα έχει μικρότερη συχνότητα από αυτή. Αυτού του είδους η σκέδαση ονομάζεται εκπομπή Stokes. Η

διαφορά ενέργειας και κατ' επέκταση συχνοτήτων μεταξύ της προσπίπτουσας και της σκεδαζόμενης, αντιστοιχεί στην ενεργειακή διαφορά μεταξύ των δονητικών επιπέδων της αρχικής και τελικής κατάστασης. Αυτή η διαφορά ενέργειας μεταξύ των δονητικών επιπέδων είναι χαρακτηριστική για κάθε μόριο και επομένως η γνώση της παρέχει χρήσιμες πληροφορίες για τη φύση του υλικού.

Στον τρίτο τρόπο σκέδασης, ο οποίος καλείται και εκπομπή anti-Stokes, το μόριο αφού διεγερθεί και ανέλθει στην εικονική ενεργειακή κατάσταση στη συνέχεια μεταπίπτει σε δονητικό επίπεδο χαμηλότερης ενέργειας από αυτό που βρισκόταν αρχικά. (Εικόνα 52) (Ferraro et al., 1994).



Εικόνα 52: Μεταπτώσεις ηλεκτρονίων στις εσωτερικές στοιβάδες των ατόμων.

Αυτό σημαίνει ότι η σκεδαζόμενη ακτινοβολία θα χαρακτηρίζεται από μεγαλύτερη ενέργεια σε σχέση με την προσπίπτουσα και αυτή η ενεργειακή διαφορά θα αντιστοιχεί στην ενεργειακή διαφορά των δονητικών επιπέδων. Συνήθως η εκπομπή anti-Stokes έχει μικρότερη πιθανότητα να πραγματοποιηθεί σε σχέση με τη Stokes.

Το φαινόμενο Raman όμως δεν παρατηρείται σε όλες τις ενώσεις. Απαραίτητη προϋπόθεση προκειμένου να προκληθεί σκέδαση Raman σε ένα μόριο είναι να υπάρξει μεταβολή της πολωσιμότητάς του. Ως πολωσιμότητα αναφέρεται η δυνατότητα παραμόρφωσης του δεσμού υπό την επίδραση ενός ηλεκτρικού πεδίου. (Skoog et al, 1998).

Μόνο οι ενώσεις αυτές στις οποίες παρατηρείται αυτό το φαινόμενο παρουσιάζουν σκέδαση Raman. Αν ν_0 είναι η συχνότητα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας τότε η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου της θα δίνεται από μια ημιτονοειδή συνάρτηση της μορφής:

$$E = E_0 \cos(\nu_0 t) \quad (1)$$

όπου E_0 το πλάτος του κύματος της έντασης.

Στην περίπτωση τώρα που η ακτινοβολία μπορεί να αλληλεπιδράσει με το ηλεκτρονικό νέφος του δεσμού ενός μορίου τότε προκαλεί μεταβολή της διπολικής του ροπής που δίνεται από τη σχέση:

$$m = aE = aE_0 \cos(\nu_0 t) \quad (2)$$

όπου α η πολωσιμότητα του δεσμού.

Η πολωσιμότητα όμως αποτελεί συνάρτηση της απόστασης των πυρήνων που συμμετέχουν στο δεσμό, όπως φαίνεται και από την παρακάτω εξίσωση:

$$\alpha = \alpha_0 + (\mathbf{r} - \mathbf{r}_{eq}) \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \mathbf{r}} \right) \quad (3)$$

όπου α είναι η πολωσιμότητα στη διαπυρηνική απόσταση r_{eq} ισορροπίας και r η απόσταση σε οποιαδήποτε στιγμή.

Η διαπυρηνική απόσταση μεταβάλλεται σε σχέση με τη συχνότητα δόνησης του δεσμού ν_v με βάση την εξίσωση:

$$\mathbf{r} - \mathbf{r}_{eq} = r_m \cos(2\pi\nu_v t) \quad (4)$$

με τον όρο r_m να εκφράζει τη μέγιστη διαπυρηνική απόσταση.

Αντικαθιστώντας την εξίσωση (3) στην (4) προκύπτει:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \mathbf{r}} \right) r_m \cos(2\pi\nu_v t) \quad (5)$$

Στην συνέχεια αντικαθιστώντας την τελευταία εξίσωση στην εξίσωση (2) έχουμε:

$$\mathbf{m} = \alpha_0 \mathbf{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \mathbf{E}_0 r_m \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \mathbf{r}} \right) \cos(2\pi\nu_v t) \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (6)$$

και τέλος χρησιμοποιώντας την τριγωνομετρική ταυτότητα

$$\cos x + \cos y = [\cos(x+y) + \cos(x-y)]/2$$

προκύπτει η σχέση που δίνει την πολωσιμότητα:

$$\mathbf{m} = \alpha_0 \mathbf{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + 1/2 \mathbf{E}_0 r_m \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \mathbf{r}} \right) \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_v)t] + 1/2 \mathbf{E}_0 r_m \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \mathbf{r}} \right) \cos(2\pi(\nu_0 + \nu_v)t) \quad (7)$$

(Skoog et al, 1998).

Η σπουδαιότητα της τελευταίας αυτής εξίσωσης έγκειται στο γεγονός ότι φαίνονται και οι τρεις όροι οι οποίοι επηρεάζουν τη πολωσιμότητα ενός δεσμού. Πιο συγκεκριμένα, ο πρώτος όρος αντιπροσωπεύει τη σκέδαση Rayleigh, η οποία πραγματοποιείται στη συχνότητα διέγερσης ν_0 , ο δεύτερος αντιστοιχεί στις συχνότητες Stokes ($\nu_0 - \nu_v$) ενώ ο τρίτος στις συχνότητες anti-Stokes ($\nu_0 + \nu_v$). Η συχνότητα ν_v αντιστοιχεί στη μεταβολή της συχνότητας της προσπίπτουσας ακτινοβολίας σε σχέση με την σκεδαζόμενη και αντιστοιχεί, όπως έχει ήδη αναφερθεί, στην ενέργεια που απαιτείται για μια δονητική μετάπτωση.

Ένα ακόμα ενδιαφέρον συμπέρασμα που απορρέει από την εξίσωση (7), είναι το γεγονός ότι αν $\partial \alpha / \partial \mathbf{r} = 0$ τότε ο δεύτερος και ο τρίτος όρος της εξίσωσης μηδενίζονται και έτσι δε θα παρατηρείται το φαινόμενο Raman. Επομένως, επιβεβαιώνεται και μαθηματικά ότι ικανή συνθήκη προκειμένου να παρατηρηθεί το φαινόμενο Raman

είναι η προσπίπτουσα ακτινοβολία να προκαλεί μεταβολή στην πολωσιμότητα κάποιου δεσμού . (Skoog et al, 1998).

Η φασματοσκοπία Raman παρέχει χημικές και δομικές πληροφορίες για την προς μελέτη ουσία. Για την ακρίβεια, το δείγμα ακτινοβολείται με μονοχρωματική ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία -η οποία συνήθως παράγεται από ένα laser- και προκύπτει το φάσμα της ουσίας το οποίο είναι η γραφική παράσταση της απόκρισης του φωτοπολλαπλασιαστή σε συνάρτηση με τη διαφορά συχνοτήτων προσπίπτουσας και σκεδαζόμενης ακτινοβολίας, η οποία καλείται και μετατόπιση Raman ($\Delta\nu$). Το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας συνήθως βρίσκεται στην περιοχή του ορατού ή του υπέρυθρου αλλά μπορεί να βρίσκεται και στην υπεριώδη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. (Smith, 1996).

Όταν χρησιμοποιείται υπεριώδης ή ορατή ακτινοβολία για την λήψη του φάσματος τότε επειδή η προσπίπτουσα ακτινοβολία χαρακτηρίζεται από υψηλή ενέργεια είναι πολύ πιθανό να εμφανιστούν φαινόμενα φθορισμού. Φθορισμός προκαλείται όταν το υλικό διεγερθεί στην επόμενη ηλεκτρονιακή ενεργειακή κατάσταση και στη συνέχεια επανέλθει στην αρχική με εκπομπή. Η ένταση της ακτινοβολίας που προκαλείται λόγω του φθορισμού είναι κατά πολύ μεγαλύτερη αυτής που οφείλεται στη σκέδαση Raman με αποτέλεσμα στην περίπτωση που το υλικό παρουσιάζει και φθορισμό, αυτό το γεγονός να υπερκαλύπτει τη σκέδαση Raman. Στην περίπτωση που η προσπίπτουσα ακτινοβολία βρίσκεται στην υπέρυθρη περιοχή, τότε η ενέργεια της ακτινοβολίας είναι μικρή με αποτέλεσμα να μην διεγείρεται το υλικό σε ανώτερη ηλεκτρονική κατάσταση και κατά συνέπεια να αποφεύγεται ο φθορισμός.

Το πρόβλημα όμως στη χρησιμοποίηση υπέρυθρου laser είναι το γεγονός ότι επειδή χρησιμοποιείται ακτινοβολίας χαμηλής ενέργειας είναι μικρή η ένταση του φαινομένου Raman με αποτέλεσμα ο λόγος σήματος προς θόρυβο να είναι μεγάλος. Λύση στο συγκεκριμένο πρόβλημα έδωσε η χρήση συμβολόμετρου Michelson σε συνδυασμό με τη μαθηματική επεξεργασία του φάσματος με εφαρμογή μετασχηματισμών Fourier. (Smith, 1996).

Η χρήση οργάνων μετασχηματισμού Fourier παρουσιάζει αρκετά και σημαντικά πλεονεκτήματα. Το πρώτο πλεονέκτημα σχετίζεται με την ικανότητα μέτρησης ασθενών σημάτων γνωστό και ως πλεονέκτημα Jaquinot, επειδή τα όργανα μετασχηματισμού Fourier αποτελούνται από λίγα μόνο οπτικά στοιχεία και καμία σχισμή δεν εξασθενίζει την ακτινοβολία. Κατά συνέπεια, η ισχύς της ακτινοβολίας, η οποία φθάνει στον ανιχνευτή, είναι κατά πολύ μεγαλύτερη από αυτή των οργάνων που αναλύουν την ακτινοβολία και συνεπώς ο λόγος σήματος προς θόρυβο είναι επίσης μεγαλύτερος.

Ένα δεύτερο πλεονέκτημα των οργάνων μετασχηματισμού Fourier είναι και η εξαιρετικά υψηλή διακριτική τους ισχύς και η επαναληψιμότητα ως προς το μήκος κύματος, τα οποία καθιστούν δυνατή την ανάλυση πολύπλοκων φασμάτων, όπου θα ήταν δύσκολος ο προσδιορισμός των μεμονωμένων φασματικών χαρακτηριστικών λόγω της πυκνότητας των γραμμών και των φασματικών επικαλύψεων.

Ένα τρίτο πλεονέκτημα μπορεί να αποδοθεί στο ότι όλη η πληροφορία, που βρίσκεται στην ακτινοβολία, φθάνει συγχρόνως στον ανιχνευτή. Το χαρακτηριστικό αυτό καθιστά δυνατή τη συλλογή δεδομένων για ολόκληρο το φάσμα σε ένα δευτερόλεπτο ή και λιγότερο.

Αυτή η καινοτομία έδωσε νέα ώθηση στη φασματοσκοπία Raman με αποτέλεσμα

από τα μέσα της δεκαετίας του '80 και μετά να παρατηρείται μια ευρεία χρήση της συγκεκριμένης τεχνικής από διάφορους επιστημονικούς κλάδους. (Stuart, 1996).

5.5.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ

Για την εφαρμογή της Φασματοσκοπίας RAMAN χρησιμοποιήθηκε το Φασματόμετρο RAMAN Renishaw RM1000 με προσαρμοσμένο μικροσκόπιο και αντικειμενικό φακό μεγέθυνσης 50x. Το Laser που χρησιμοποιήθηκε είναι διόδου στερεάς κατάστασης με μήκος κύματος 532nm(πράσινο) και χρόνο έκθεσης 10s. (Εικόνα 53).



Εικόνα 53: Φασματόμετρο RAMAN.

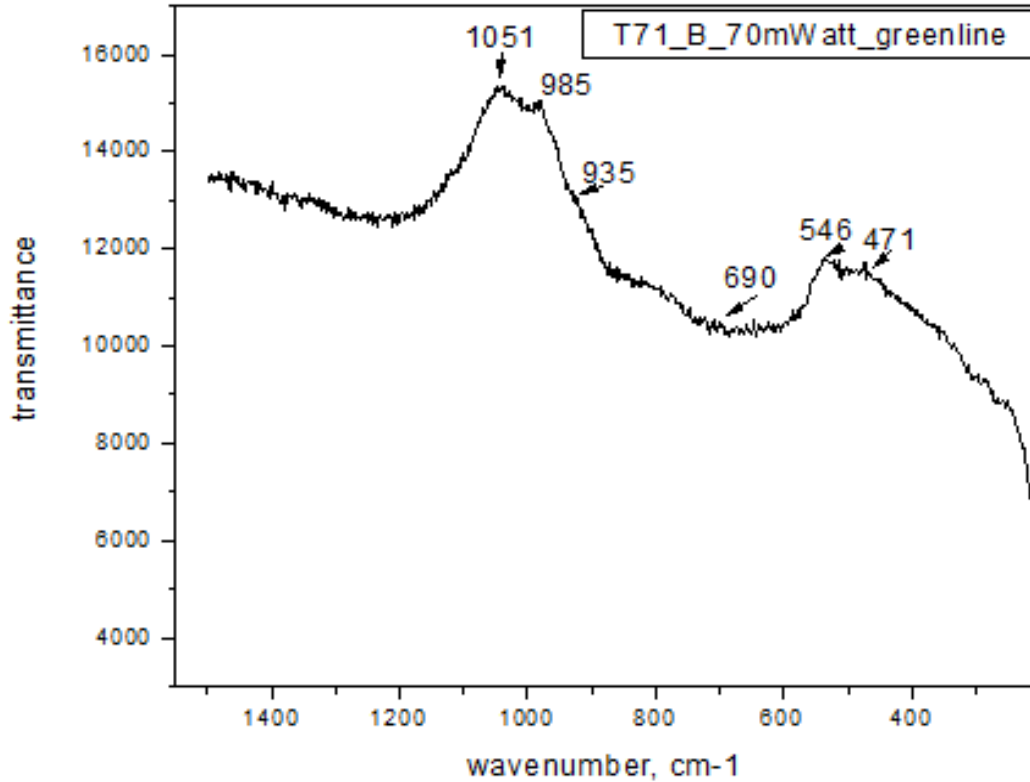
5.5.4 ΕΠΙΛΟΓΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ- ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΜΙΚΡΟΤΟΜΩΝ

Στα στάδια αυτό της μελέτης των κεραμικών Ιζνίκ κρίθηκε χρήσιμο να μελετηθούν οι χημικές ενώσεις των χρωστικών των κεραμικών αυτών και να συγκριθούν ανά χρώμα μεταξύ των 8 Ομάδων που διαχωρίζεται η συλλογή αυτή, προκειμένου να προκύψει ταύτιση ή διαφοροποίηση των χημικών ενώσεων αυτών ανά ομάδα χρώματος. Επιλέχθηκε η φασματοσκοπία RAMAN λόγω της ικανότητας εφαρμογής της σε άμορφα υλικά όπως στην συγκεκριμένη περίπτωση στις χρωστικές των υαλωμάτων των κεραμικών Ιζνίκ. Επίσης, μέσω της φασματοσκοπίας RAMAN στόχος είναι η μελέτη των χημικών ενώσεων που αποτελούν τα περιγράμματα της διακόσμησης των δειγμάτων Group5_20025_64, Group6_17146_T71, Group7_17103_84. Η φασματοσκοπία RAMAN ανήκει στις δονητικές τεχνικές που εντοπίζουν διαφοροποιήσεις στη συχνότητα δόνησης των δεσμών, κριτήριο βάση του οποίου εντοπίζεται η διαφορετική κρυσταλλική δομή των χημικών στοιχείων μέσω του οποίου γίνεται η αναγνώριση των χημικών ενώσεων των χρωστικών.

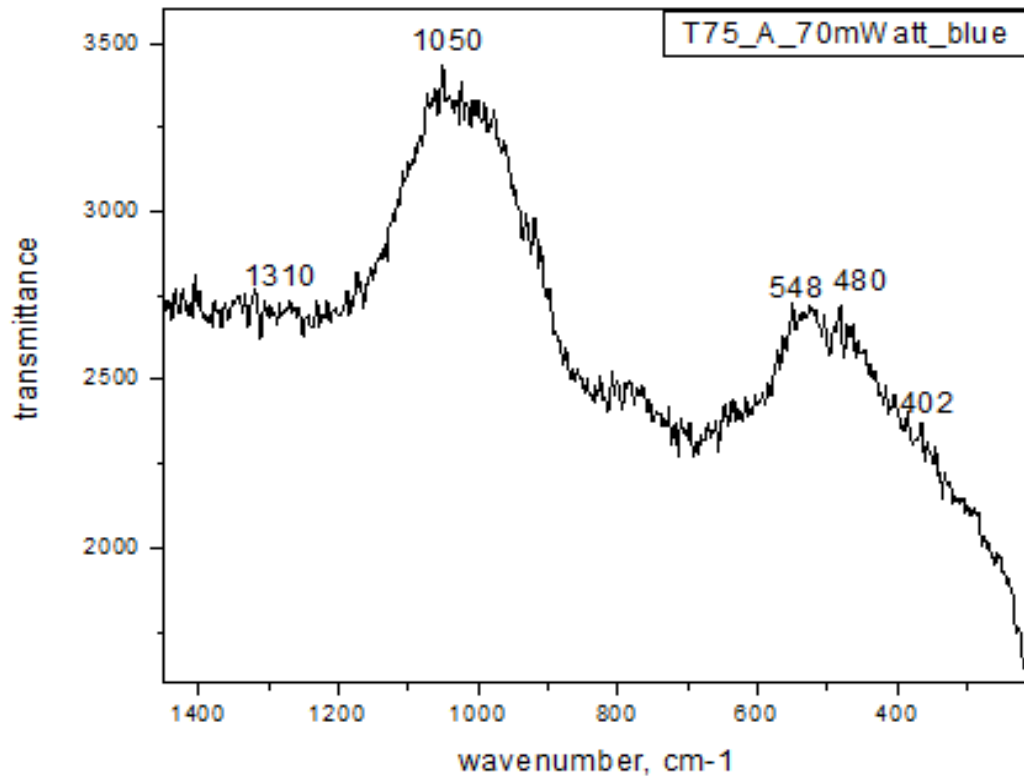
Η εφαρμογή της μεθόδου έγινε σε όλα τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν στην ηλεκτρονική μικροσκοπία. Η εφαρμογή έγινε επιτόπου στο πρωτότυπο δείγμα λόγω του κατάλληλου μεγέθους του δείγματος και της κατάλληλης επίπεδης επιφανειακής δομής.

Κατά την εφαρμογή της μεθόδου παρουσιάστηκαν πολλά προβλήματα λόγω έντονου φθορισμού. Αυτό συνέβη όταν το υλικό διεγείρεται στην επόμενη ηλεκτρονική ενεργειακή κατάσταση και στη συνέχεια επανέρχεται στην αρχική με εκπομπή. Η ένταση της ακτινοβολίας που προκαλείται λόγω του φθορισμού είναι κατά πολύ μεγαλύτερη αυτής που οφείλεται στη σκέδαση Raman με αποτέλεσμα στην περίπτωση αυτή που το υλικό παρουσίαζε φθορισμό να υπερκαλύπτει τη σκέδαση Raman. Το αποτέλεσμα του φθορισμού ήταν από τα 10 δείγματα να πραγματοποιηθεί η λήψη ορισμένων φασμάτων μόνο σε τρία από αυτά της Ομάδας 6. Τα δείγματα αυτά είναι τα G6_T71(πράσινη γραμμή), G6_T75(κυανό, πράσινο) και G6_T79(κυανό, μαύρη γραμμή, πράσινο, άχρωμο υάλωμα).

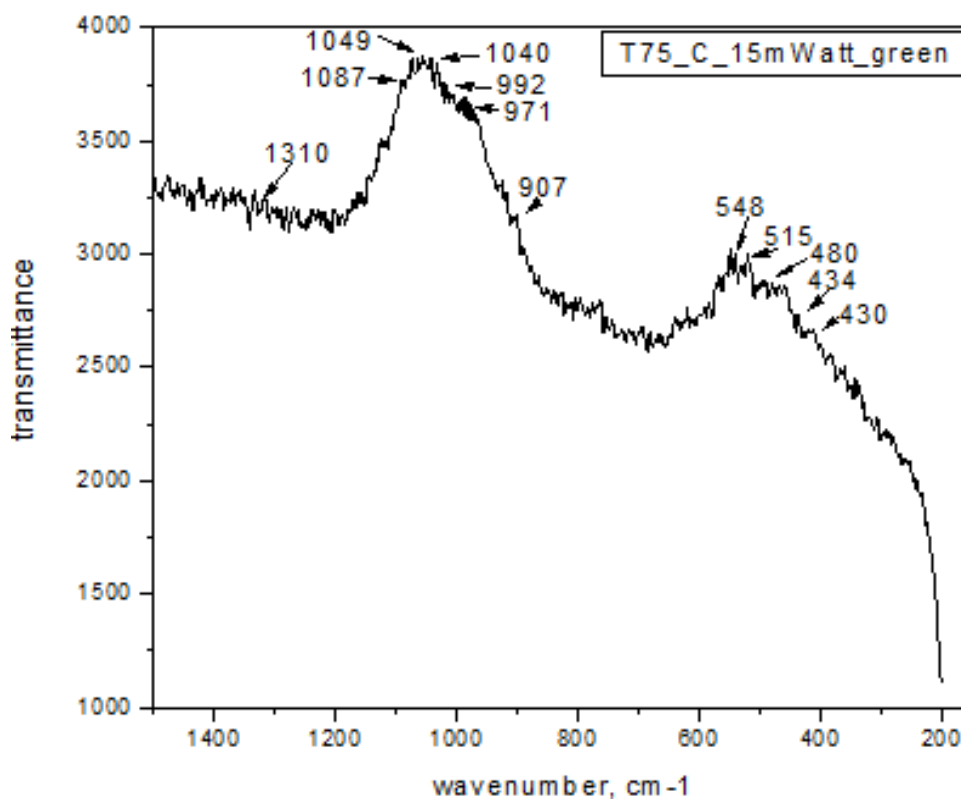
5.5.5 ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ RAMAN.



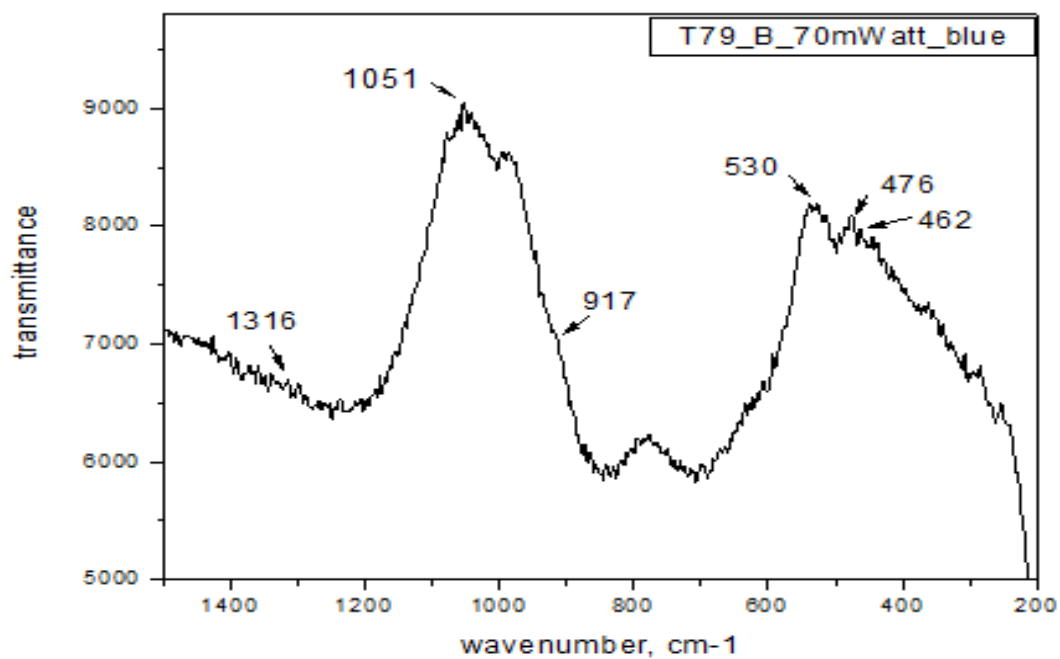
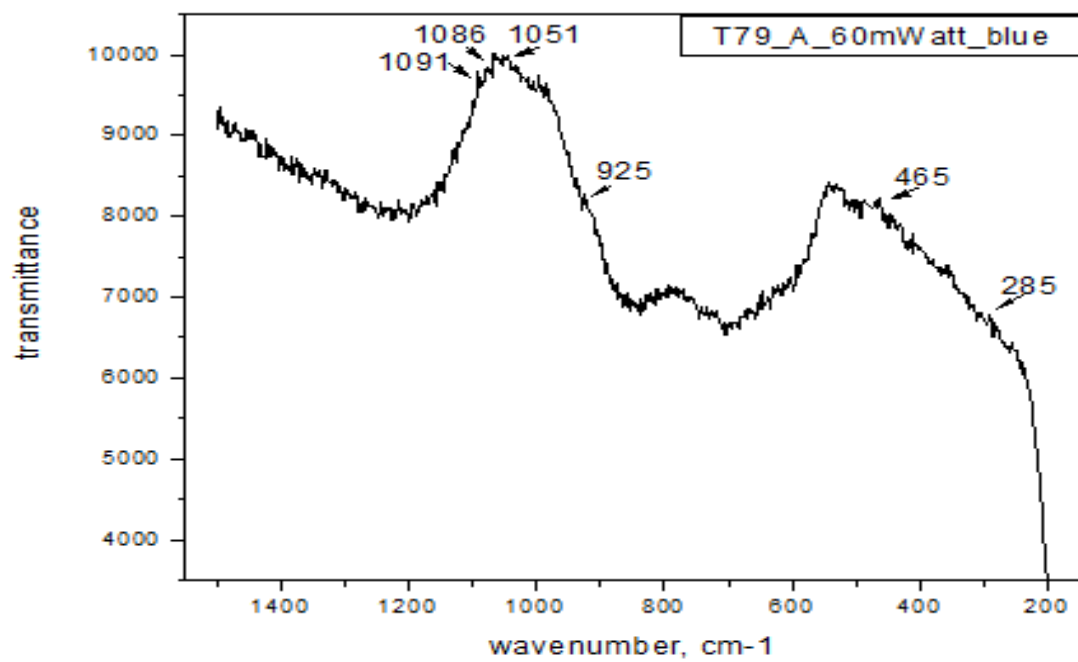
Το φάσμα αυτό προέρχεται από την πράσινη χρωστική του δείγματος. Οι κορυφές 471(470)nm, 546(550)nm, 690nm, 935nm, 985nm, και 1051(1050)nm είναι χαρακτηριστικές της πράσινης χρωστικής που προκύπτει από την χρήση Cu σε μολυβδούχο υάλωμα. (Colomban, 2005).



Το φάσμα αυτό αποτυπώνει την κυανή χρωστική του υαλώματος. Στην κορυφή 1050nm εμφανίζεται το λευκό του Pb που προέρχεται από το ορυκτό κερουσίτη $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$. (Clark, 1998), (Simsek, 2009). Η κορυφή στα 480nm χαρακτηρίζει το Si το οποίο είναι συστατικό του χαλαζία SiO_2 και το οποίο βρίσκεται υπό μορφή σκόνης και δεν έχει αντιδράσει πλήρως με το υάλωμα. (Deschaines, 2009). Επίσης, παρατηρούνται κορυφές στα 548nm και 1310nm. Σύμφωνα με τον Clark η ύπαρξη αυτών των δύο κορυφών φανερώνει την ύπαρξη του ultramarine κυανού ή αλλιώς κυανό του λαζουρίτη $\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{S}_n$ που προέρχεται από το ορυκτό λάπις λάζουλι. (Clark, 1998). Η κορυφή στα 402nm χαρακτηρίζει τον αζουρίτη $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ που είναι ανθρακικό άλας του Cu. (Clark, 1998).



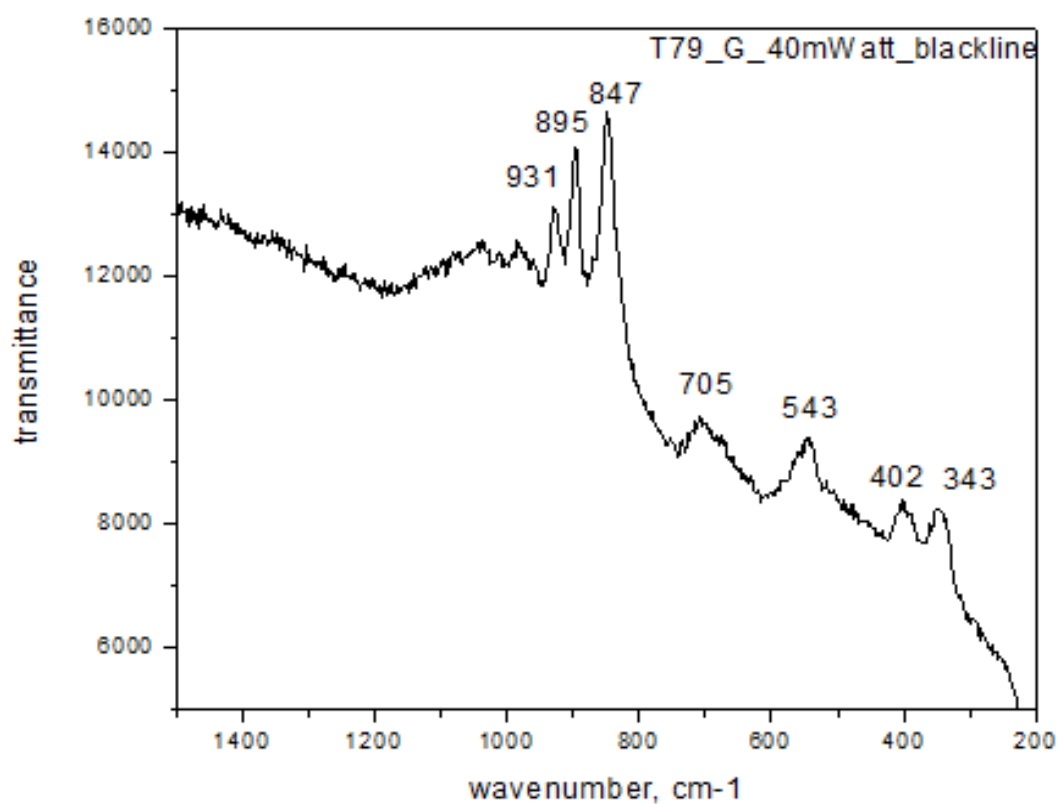
Το φάσμα αυτό αποτυπώνει την πράσινη χρωστική του υαλώματος. Στην κορυφή 1049(1050)nm εμφανίζεται το λευκό του Pb που προέρχεται από το ορυκτό κερουσίτη $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$. (Clark, 1998), (Simsek, 2009). Η κορυφή στα 480nm χαρακτηρίζει το Si το οποίο είναι συστατικό του χαλαζία SiO_2 και το οποίο βρίσκεται υπό μορφή σκόνης και δεν έχει αντιδράσει πλήρως με το υάλωμα. (Deschaines, 2009). Επίσης, παρατηρούνται κορυφές στα 548nm και 1310nm. Σύμφωνα με τον Clark η ύπαρξη αυτών των δύο κορυφών φανερώνει την ύπαρξη του ultramarine κυανό ή αλλιώς κυανό του λαζουρίτη $\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{S}_n$ που προέρχεται από το πέτρωμα λάπις λάζουλι. (Clark, 1998). Στο φάσμα υπάρχουν ακόμα οι κορυφές 430nm, 992nm και 1040nm όπου οφείλονται σε μια ένωση του Cu που παρουσιάζει μεγάλη συνάφεια με το Αιγυπτιακό κυανό. Φέρουν την ίδια υαλώδη δομή αλλά διαφέρουν στην απόχρωση καθώς στην συγκεκριμένη περίπτωση αποτυπώνεται ως πράσινο. Τέλος, παρατηρούνται κορυφές στα 515(513)nm, 907(911)nm, 971nm όπου πιθανόν υπάρχει παρουσία χλωριδίων του Cu (Clark, 1998), (Aliatis, 2008). Στο φάσμα του δείγματος G6_T75 παρατηρούνται κορυφές στα 434nm και 1087nm όπου είναι το φθαλοκυανικό άλας του Cu $\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{CuN}_8\text{O}_{12}\text{S}_4 \cdot \text{Na}_4$. (Aliatis, 2008). Το εύρημα δεν είναι συμβατό με την 'επίσημη' ηλικία του δείγματος καθότι τα φθαλοκυανικά για πρώτη φορά εμφανίζονται στις αρχές του 20^{ου} αι. Απομίμηση, αποτέλεσμα σύγχρονης επιδιορθώσεως ή κάποια συμπτωματική συνάφεια φάσματος είναι οι τρεις πιθανές ερμηνείες και απαιτείται μελλοντική περαιτέρω διερεύνηση.



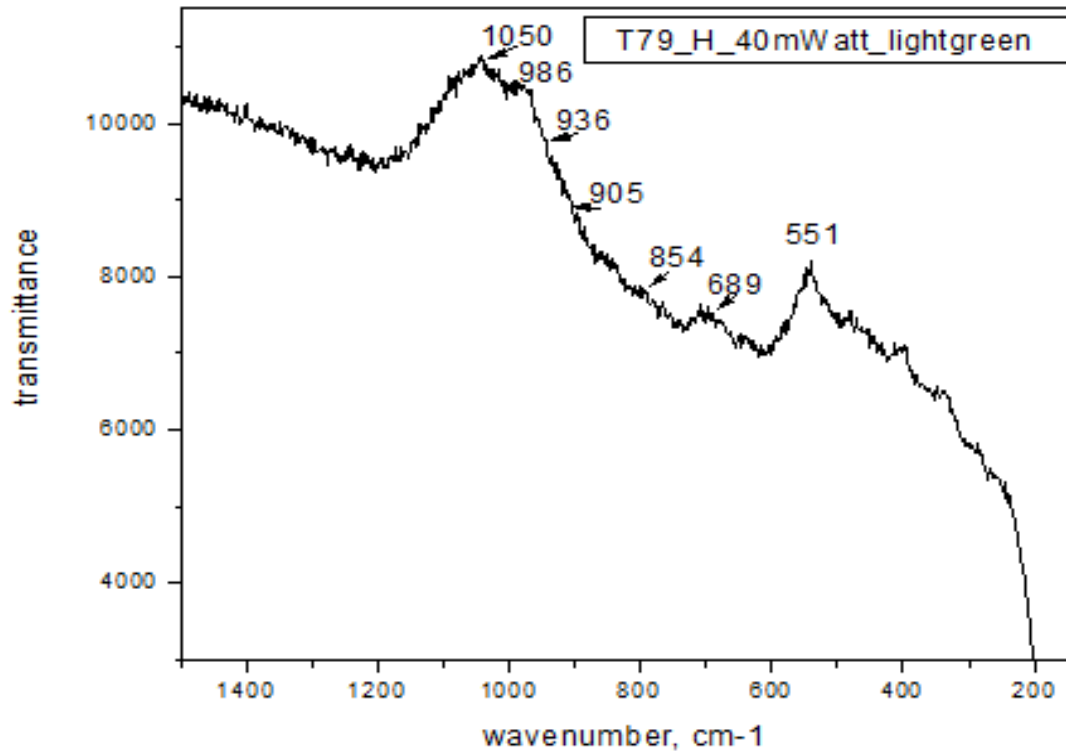
Τα δύο αυτά φάσματα προέρχονται από την κυανή χρωστική του υαλώματος του δείγματος G_T79. Η λήψη του πρώτου φάσματος έγινε με δέσμη λέιζερ ισχύος 60 mWatt ενώ στο δεύτερο με δέσμη λέιζερ ισχύος 70 mWatt. Τα δύο αυτά φάσματα είναι συμπληρωματικά καθώς εξάγονται διαφορετικές πληροφορίες από το καθένα.

Στο πρώτο φάσμα παρατηρείται η κορυφή 1051(1050)nm που υποδηλώνει την ύπαρξη του λευκού του Pb ο οποίος προέρχεται από το ορυκτό κερουσίτη $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$. (Colomban, 2005), (Simsek, 2009). Οι κορυφές στα 285nm και 1086nm φανερώουν την ύπαρξη ανθρακικού ασβεστίου CaCO_3 . (Clark, 1998). Επίσης, παρατηρείται η κορυφή 1091nm όπου χαρακτηρίζεται ο δολομίτης $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ δηλαδή η ένωση του ανθρακικού ασβεστίου με το Mg. (Down, 2006). Τέλος, οι κορυφές στα 465(462)nm και 925(917)nm υποδηλώνουν την ύπαρξη σμάλτου $\text{CoO} \cdot n\text{SiO}_2$. (Clark, 1998).

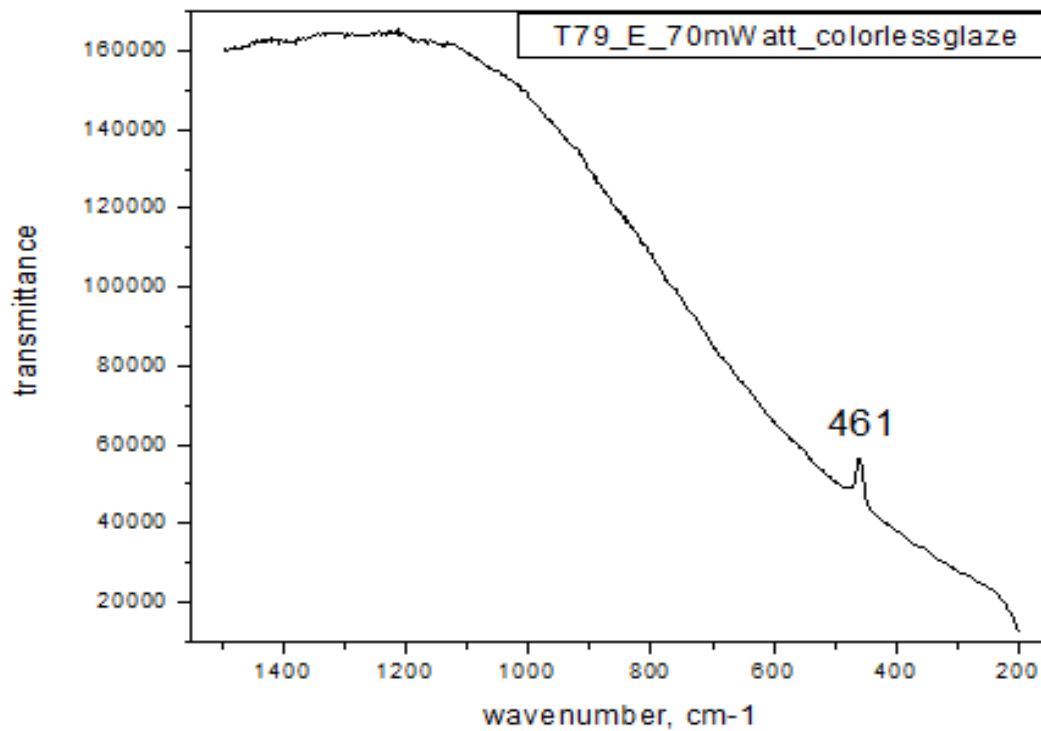
Στο δεύτερο φάσμα παρατηρείται η κορυφή 1051(1050)nm που υποδηλώνει την ύπαρξη Pb. (Clark, 1998). καθώς επίσης και η κορυφή 476(480)nm που χαρακτηρίζει το Si το οποίο είναι το κύριο συστατικό του χαλαζία. (Deschaines, 2009). Το σμάλτο $\text{CoO} \cdot n\text{SiO}_2$ που χαρακτηρίζεται από τις κορυφές 462nm και 917nm εμπεριέχει στον χημικό του τύπο Si το οποίο λόγω του δεσμού του με το Co δίνει ελαφρώς μετατοπισμένο σήμα στην κορυφή 476nm. (Clark, 1998). Τέλος, παρατηρούνται κορυφές στα 530nm και στα 1316nm όπου σύμφωνα με τον Colomban, 2005, οι κορυφές αυτές αποτελούν ένδειξη του λαζουρίτη $\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{S}_n$. Χαρακτηριστική εξαίρεση αποτελεί η μετατόπιση του λαζουρίτη. (Tournié, 2010).



Το φάσμα αυτό προέρχεται από την μαύρη γραμμή του δείγματος που χρησιμοποιούνταν ως περίγραμμα. Σύμφωνα με τον Colomban οι κορυφές 343(350)nm, 402(405)nm, 703(700)nm, 847(845)nm, 895nm, 931(930)nm αντιστοιχούν σε μαύρη χρωστική χρησιμοποιείται ένα μείγμα Cr, Al, Fe. (Colomban, 2005).



Το φάσμα αυτό προέρχεται από την πράσινη χρωστική του δείγματος. Οι κορυφές 551(550)nm, 689(690)nm, 854(855)nm, 905nm, 936(935)nm, 986(985)nm, και 1050nm σύμφωνα με τον Colomban είναι χαρακτηριστικές της πράσινης χρωστικής και προκύπτει από την χρήση Cu σε μολυβδόχο υάλωμα. (Colomban, 2005), (Colomban, 2011).



Το φάσμα αυτό έχει ληφθεί από το υάλωμα από σημείο που δεν φέρει καμία χρωστική. Η κορυφή που εντοπίζεται στα 461(466)nm ανήκει στον χαλαζία SiO_2 όπου σύμφωνα με το άρθρο του Tim Deschaine ο χαλαζίας εμφανίζεται σε μεταβαλλόμενο εύρος συχνοτήτων μέχρι και 480nm. (Deschaines, 2009).

5.5.6 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ RAMAN

Οι αναλύσεις των φασμάτων που προέκυψαν από την φασματοσκοπία RAMAN έδειξαν ότι το υάλωμα αποτελείται από χαλαζία SiO_2 και Pb που προέρχεται από το ορυκτό κερουσίτη $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ (Simsek, 2009).

Η **κυανή χρωστική** στο δείγμα G6_T75 οφείλεται: (α) στην [κυανή] ουλτραμαρίνα ή αλλιώς κυανό του λαζουρίτη $\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{S}_n$ που προέρχεται από το πέτρωμα λάπις λάζουλι και (β) στον αζουρίτη $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ που είναι βασικό ανθρακικό άλας του Cu. Η ανάμειξη του λαζουρίτη γινόταν σκόπιμα από τους κεραμίστες της εποχής καθώς προσέδιδε αδιαφανοποίηση στο υάλωμα. (Colomban, 2003), (Colomban, 2009-2010), (Greiff, 2007), (Katsaros, 2012).

Η κυανή χρωστική του δείγματος G6_T79 βασίζεται σε σμάλτο $\text{CoO} \cdot n\text{SiO}_2$ ενώ πρόσθετα αν και όχι χρωστικά συστατικά είναι ανθρακικά του Ca (ασβεστίτης) και Ca/Mg (δολομίτης).

Η **πράσινη χρωστική** του δείγματος G6_T75 περιλαμβάνει ουλτραμαρίνα $\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{S}_n$ και φθαλοκυανι[νι]κό άλας του Cu $\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{CuN}_8\text{O}_{12}\text{S}_4 \cdot \text{Na}_4$. Εντοπίζονται ακόμη: (α) Ένα συστατικό που έχει ως βάση τον χαλκό, αντιστοιχεί στις κορυφές 430nm, 992nm και 1040nm και φαίνεται να συνιστά, ήδη γνωστό κατά την αρχαιότητα, πράσινο συγγενή του αιγυπτιακού κυανού. (β) Χλωρίδια του Cu. Ως προς την φθαλοκυανίνη σημειώνεται ότι σχετικά προϊόντα είναι γνωστά μόνον από τις αρχές του 20^{ου} αιώνας. Ως εκ τούτου η σχετική ανίχνευση είναι δυνατόν να αποκαλύπτει απομίμηση ή σχετικώς πρόσφατη επιδιόρθωση. Εναλλακτικά είναι πιθανή η συμπτωματική συνάφεια χαρακτηριστικών του φάσματος με αυτά του φάσματος άλλης ουσίας και απαιτείται περαιτέρω διερεύνηση του θέματος.

Η πράσινη χρωστική των δειγμάτων G6_T79 και G6_T71 προκύπτει από την ενσωμάτωση χαλκού στο μολυβδούχο υάλωμα (Colomban, 2005).

Το φάσμα της **μαύρης γραμμής** που χρησιμοποιείται ως περίγραμμα στα G5_64 και G6_T75 παρουσιάζει ομοιότητες με φάσματα κάποιων πράσινων χρωστικών (Colomban, 2005). και αυτό τυπικώς οφείλεται στην αξιοποίηση ενός μείγματος Cr, Al και Fe.

5.6 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗΣ ΑΚΤΙΝΩΝ -X

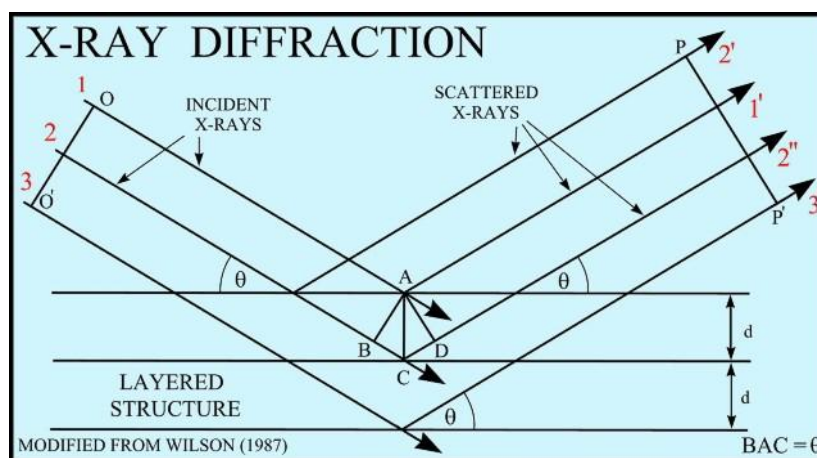
5.6.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι ακτίνες -X ανακαλύφθηκαν από τον Wilhelm Röntgen το 1895 όταν διαπίστωσε πειραματικά ότι πρόκειται για ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με μήκος κύματος περίπου 10^{-10} m. Κατά την ίδιο περίοδο περίπου άρχισε να μορφοποιείται η ιδέα στην επιστημονική κοινότητα ότι τα άτομα σε ένα κρυσταλλικό στερεό είναι διευθετημένα στις θέσεις ενός πλέγματος, σε μια κατά κανονικά διαστήματα επαναλαμβανόμενη διάταξη. Μάλιστα η εκτιμώμενη απόσταση μεταξύ των ατόμων θεωρήθηκε ότι ήταν στην περιοχή των Å ($1\text{Å}=10^{-10}$ m). Συνδυάζοντας τις δύο αυτές ιδέες ο Max von Laue πρότεινε το 1912 ότι θα ήταν δυνατό ένας κρύσταλλος να αποτελέσει ένα είδος τρισδιάστατου φράγματος περίθλασης ακτίνων -X. Επομένως, μια δέσμη ακτίνων -X θα μπορούσε να υποστεί σκέδαση από τα μεμονωμένα άτομα ενός κρυστάλλου ενώ τα σκεδασθέντα κύματα θα μπορούσαν να συμβάλλουν όπως συμβάλλουν τα φωτεινά κύματα από ένα φράγμα περίθλασης.

Στην πραγματικότητα, αυτό που παρατήρησε ο Laue ήταν το γεγονός ότι όταν μια δέσμη ακτίνων -X προσέπιπτε πάνω σε ένα κρυσταλλικό στερεό τότε οι διερχόμενες από αυτό ακτίνες αποτυπώνονταν σε ένα φωτογραφικό χαρτί με την μορφή κουκίδων που παρουσιάζονταν σε συγκεκριμένες θέσεις. Η σπουδαιότητα αυτής της παρατήρησης έγκειται στο γεγονός ότι αποτέλεσε την πρώτη φορά που συσχετίστηκε η περίθλαση των ακτίνων -X με τη δομή ενός υλικού. (Young, 1994).

5.6.2 ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ

Για να γίνει κατανοητός ο τρόπος με τον οποίο οι ακτίνες -X αποτυπώνουν την κρυσταλλική δομή ενός υλικού, ας παρατηρήσουμε το παρακάτω σχήμα το οποίο παρουσιάζει μια δισδιάστατη συστοιχία ατόμων, τα οποία είναι δυνατόν να αποτελούν ένα από τα κρυσταλλικά επίπεδα ενός υλικού, στα οποία προσπίπτουν οι ακτίνες -X.



Εικόνα 54 : Κατευθύνσεις συμβολής των περιθλώμενων ακτίνων -X.

Οι ακτίνες -X, όπως έχει ήδη αναφερθεί, είναι ηλεκτρομαγνητικά κύματα οπότε όταν προσπίπτουν στα άτομα επάγουν ηλεκτρική διπολική ροπή σε κάθε ένα από αυτά. Στη συνέχεια τα άτομα, τα οποία λειτουργούν ως δίπολα, σκεδάζουν τις ακτίνες -X προς όλες τις κατευθύνσεις. (Εικόνα 54).

Έτσι, αυτές λόγω της σκέδασης διαδίδονται στο χώρο σαν ομόκεντροι κύκλοι. Όμοια είναι η συμπεριφορά των ακτίνων -X και στις τρεις διαστάσεις, όταν δηλαδή έχουμε να κάνουμε με ένα κρύσταλλο, όπου όλα τα άτομα τα οποία βρίσκονται στο ίδιο κρυσταλλικό επίπεδο σκεδάζουν προς συγκεκριμένες κατευθύνσεις. (Cullity, 1956).

Οι σκεδαζόμενες όμως ακτίνες συμβάλλουν σε ορισμένες κατευθύνσεις, με αποτέλεσμα σε αυτές τις κατευθύνσεις, λόγω ακριβώς της συμβολής, η έντασή τους να είναι πολύ μεγαλύτερη. Οι κατευθύνσεις στις οποίες συμβαίνει η συμβολή δίνονται από τη γνωστή εξίσωση που αναφέρεται και ως νόμος του Bragg και είναι η εξής:

$$n \cdot \lambda = 2d \sin \theta_n$$

όπου λ : το μήκος κύματος της ακτινοβολίας

d : η απόσταση μεταξύ διαδοχικών κρυσταλλικών επιπέδων σε συγκεκριμένη κρυσταλλογραφική διεύθυνση

θ_n : η γωνία περίθλασης και

n : ένας φυσικός αριθμός ($n=1, 2, 3, \dots$)

Η εξίσωση αυτή, εφαρμογή της οποίας γίνεται σε όλα τα περιθλασίμετρα, διατυπώθηκε από τον μόλις 25 ετών Bragg το 1913 με τη βοήθεια του πατέρα του Bragg και αποτελεί το σημαντικότερο εργαλείο για τη συσχέτιση των γωνιών περίθλασης των ακτίνων -X με τη δομή ενός κρυστάλλου. Από τη συγκεκριμένη εξίσωση είναι φανερό ότι η γωνία περίθλασης εξαρτάται από την απόσταση των δικτυωτών επιπέδων για την αντίστοιχη κρυσταλλογραφική διεύθυνση. Διαφορετικές ομάδες επιπέδων σε ένα πλέγμα, έχουν διαφορετικές τιμές της μεταξύ τους απόστασης. Η απόσταση d_{hkl} μεταξύ δύο επιπέδων, μετρημένη σε ορθή γωνία με τα επίπεδα, εξαρτάται από τους δείκτες Miller (hkl) του επιπέδου και τις σταθερές πλέγματος ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$). Η ακριβής σχέση εξαρτάται από το κρυσταλλογραφικό σύστημα. Για το κυβικό σύστημα η σχέση έχει τη μορφή:

$$d_{hkl} = a / (h^2 + k^2 + l^2).$$

Ανάλογες, αλλά πιο περίπλοκες σχέσεις ισχύουν και για τα άλλα κρυσταλλικά συστήματα. Συνδυάζοντας τις δύο παραπάνω εξισώσεις, μπορούμε να υπολογίσουμε τη γωνία περίθλασης για τα διάφορα κρυσταλλικά επίπεδα του στερεού. Έτσι για ένα στερεό που κρυσταλλώνεται στο κυβικό σύστημα ισχύει:

$$\sin \theta_n = \lambda / 2a \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}.$$

(Cullity, 1956).

Κάθε κρύσταλλος σχηματίζεται από την επαναλαμβανόμενη διεύθετηση στο χώρο της μοναδιαίας κυψελίδας, η οποία αποτελεί το ελάχιστο δομικό στοιχείο ενός κρυστάλλου. Η μοναδιαία κυψελίδα από την άλλη πλευρά, προκύπτει από τη συμμετρική επανάληψη των ατόμων ή μορίων του υλικού και τα χαρακτηριστικά της

είναι μοναδικά για κάθε υλικό. Για να προσδιοριστεί η κρυσταλλική δομή ενός υλικού είναι απαραίτητο να προσδιοριστούν τα χαρακτηριστικά της μοναδιαίας κυψελίδας του κρυστάλλου (διαστάσεις πλευρών και οι μεταξύ τους γωνίες). Για ένα δεδομένο κρυσταλλικό πλέγμα, οι γωνίες περίθλασης των ακτίνων -X είναι ίδιες ανεξάρτητα από το περιεχόμενο της μοναδιαίας κυψελίδας, τα άτομα ή τα μόρια δηλαδή από τα οποία αποτελείται και εξαρτώνται μόνο από το σχήμα αυτής. Οι γωνίες περίθλασής λοιπόν δίνουν πληροφορίες σχετικά με τα χαρακτηριστικά της κυψελίδας και του κρυσταλλικού πλέγματος γενικότερα.

Επιπρόσθετα, το είδος των ατόμων ή των μορίων τα οποία αποτελούν την μοναδιαία κυψελίδα σχετίζεται με την ένταση της περιθλώμενης ακτινοβολίας. Επομένως, από ένα φάσμα περίθλασης ακτίνων -X ενός μονοκρυστάλλου μπορούμε να προσδιορίσουμε τα μοναδικά για κάθε υλικό χαρακτηριστικά της κυψελίδας. Και αφού κάθε πολύμορφο θα έχει διαφορετικού σχήματος μοναδιαία κυψελίδα, άρα θα είναι εφικτός ο χαρακτηρισμός αλλά και ο προσδιορισμός των κρυσταλλογραφικών του παραμέτρων με βάση την περίθλαση ακτίνων -X μονοκρυστάλλων. (Young, 1994).

Η περίθλαση των ακτίνων -X θεωρείται ως η πιο σημαντική τεχνική για τη διερεύνηση της κρυσταλλικής δομής στερεών. Παρέχει τη δυνατότητα επακριβούς μέτρησης της αποστάσεως μεταξύ των επιπέδων στο κρυσταλλικό πλέγμα καθώς και τον προσδιορισμό της πλεγματικής δομής σύνθετων κρυστάλλων αυξημένης δομικής περιπλοκότητας. (Stuart, 2007).

5.6.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ

Για την εφαρμογή της Περιθλασιμετρίας Ακτίνων -X χρησιμοποιήθηκε το περιθλασίμετρο XRD 500 με αντικάθοδο Cu-K α της εταιρείας Siemens.(Εικόνα 55).



Εικόνα 55: Περιθλασίμετρο Ακτίνων -X.

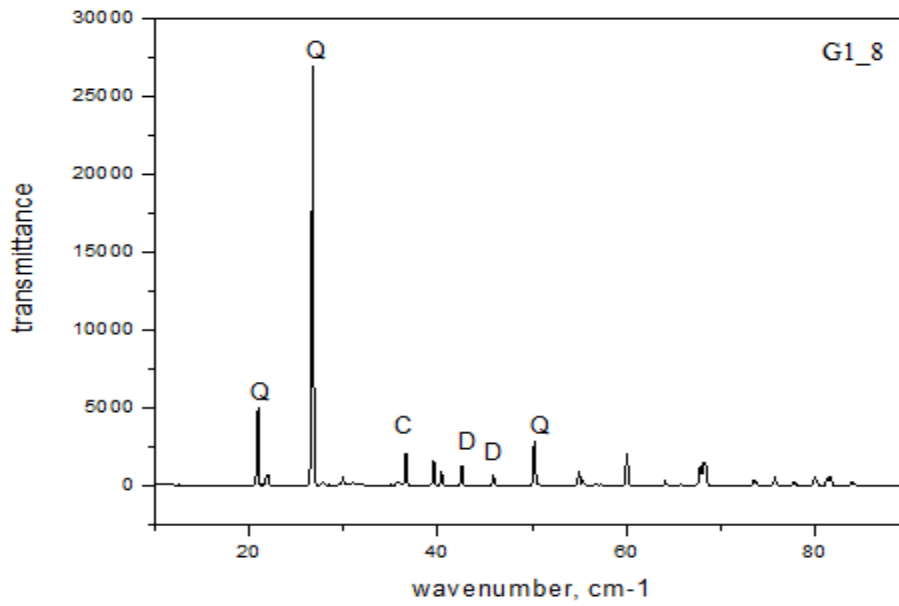
5.6.4 ΕΠΙΛΟΓΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ – ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΜΙΚΡΟΤΟΜΩΝ

Κρίθηκε απαραίτητη η μελέτη των κρυσταλλικών φάσεων των δειγμάτων και για αυτό χρησιμοποιήθηκε η Περίθλαση Ακτίνων -X καθώς χαρακτηρίζεται ως η πιο άμεση και αξιόπιστη μέθοδος για τον προσδιορισμό των κρυσταλλικών φάσεων. Επιλέχθηκαν τα 10 δείγματα τα οποία μελετήθηκαν και με την Ηλεκτρονική Μικροσκοπία προκειμένου να εξαχθούν ολοκληρωμένα συμπεράσματα για τα δείγματα αυτά συνδυάζοντας τις πληροφορίες όλων των μεθόδων.

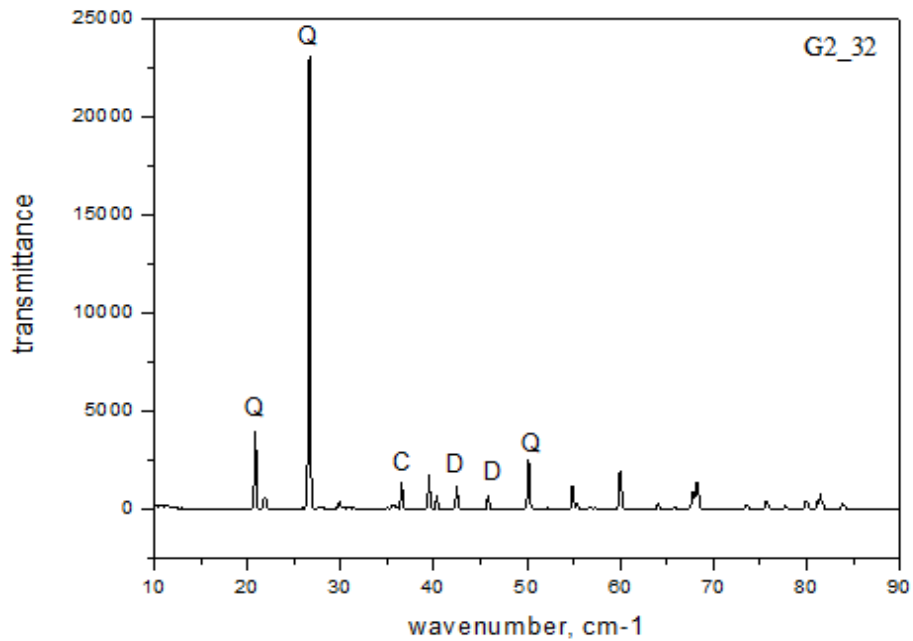
Ιδιαίτερα σχολαστική ήταν η προετοιμασία του δείγματος. Πριν τη λήψη του φάσματος, το δείγμα κονιοποιήθηκε σε ιγδίο από αχάτη έτσι ώστε να προκύψει λεπτόκοκκη σκόνη. Έγινε επαναλαμβανόμενη ανάδευση του δείγματος έτσι ώστε να επιτευχθεί τυχαίος προσανατολισμός των κρυστάλλων. (Burhke, 1997).

Επειδή το κονιοποιημένο δείγμα ήταν σε μικρή ποσότητα και δεν επαρκούσε ώστε να γεμίσει τον δειγματοφορέα χρησιμοποιήθηκε φασματοσκοπική ύαλος μικρού μεγέθους η οποία τοποθετήθηκε μέσα στον δειγματοφορέα και στερεώθηκε σε αυτόν με την βοήθεια πλαστελίνης. Για την σωστό προσανατολισμό της κόνεως πάνω στην φασματοσκοπική ύαλο τοποθετήθηκαν βοηθητικά μερικές σταγόνες αιθανόλης πάνω σε αυτήν και μέσα σε αυτές τοποθετήθηκε η κόνη. Με την βοήθεια μιας λαβίδας απλώθηκε ομοιόμορφα η σκόνη πάνω στον ύαλο όπου και αφέθηκε να στεγνώσει η αιθανόλη.

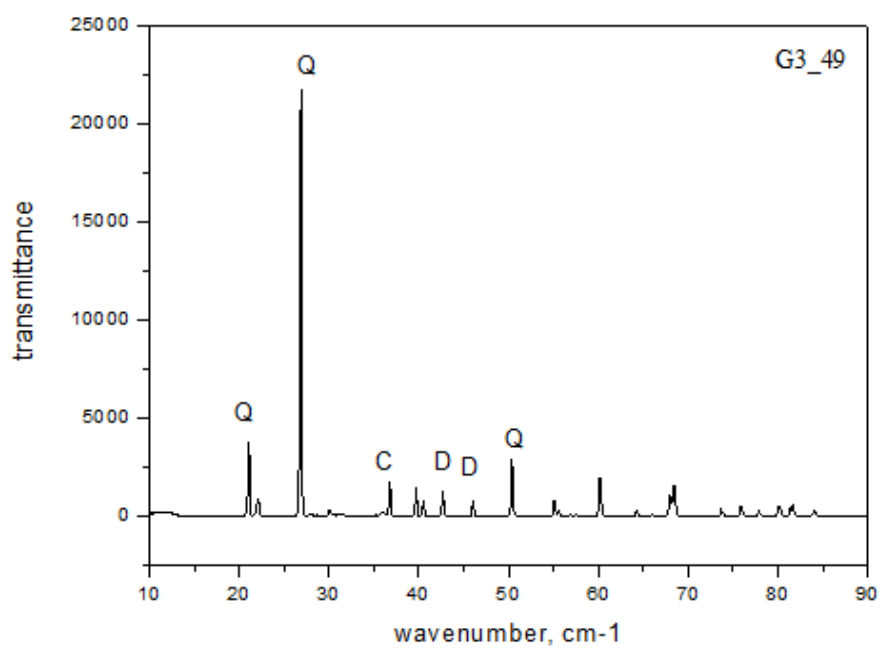
5.6.5 ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑΣ ΑΚΤΙΝΩΝ -X



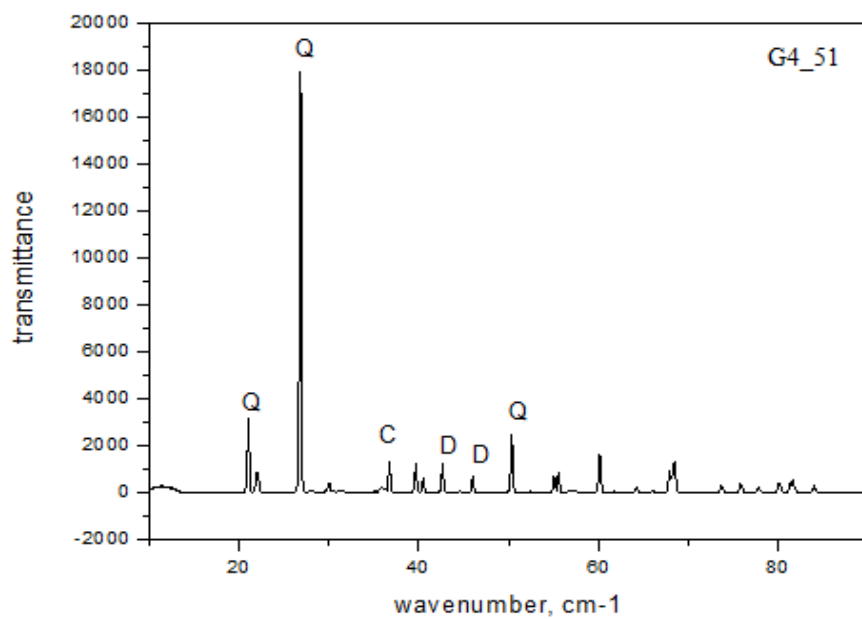
Εικόνα 56: Φάσμα Περίθλασης ακτίνων-X του δείγματος G1_8.



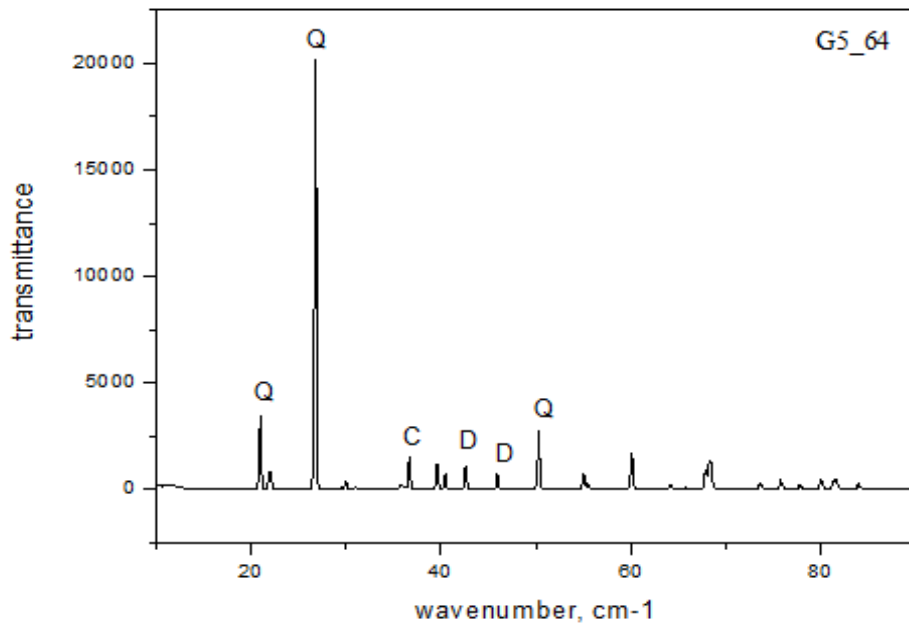
Εικόνα 57: Φάσμα Περίθλασης ακτίνων-X του δείγματος G2_32.



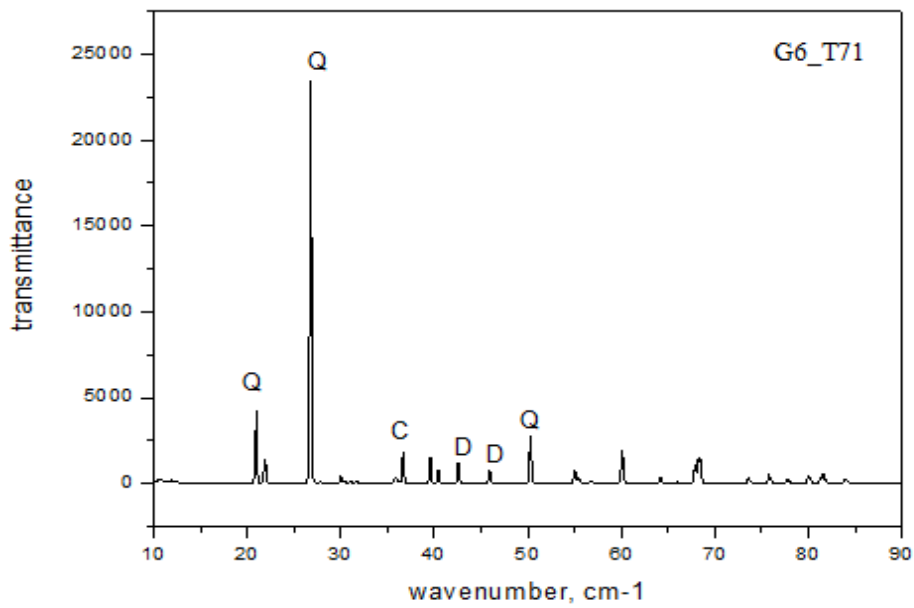
Εικόνα 58: Φάσμα Περίθλασης ακτίνων-Χ του δείγματος G3_49.



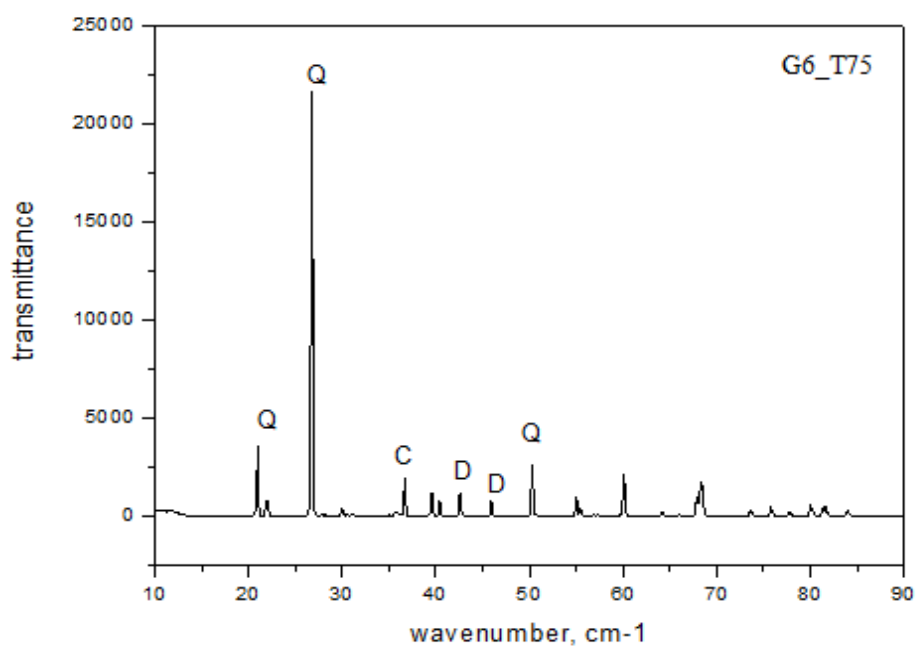
Εικόνα 59: Φάσμα Περίθλασης ακτίνων-Χ του δείγματος G4_51.



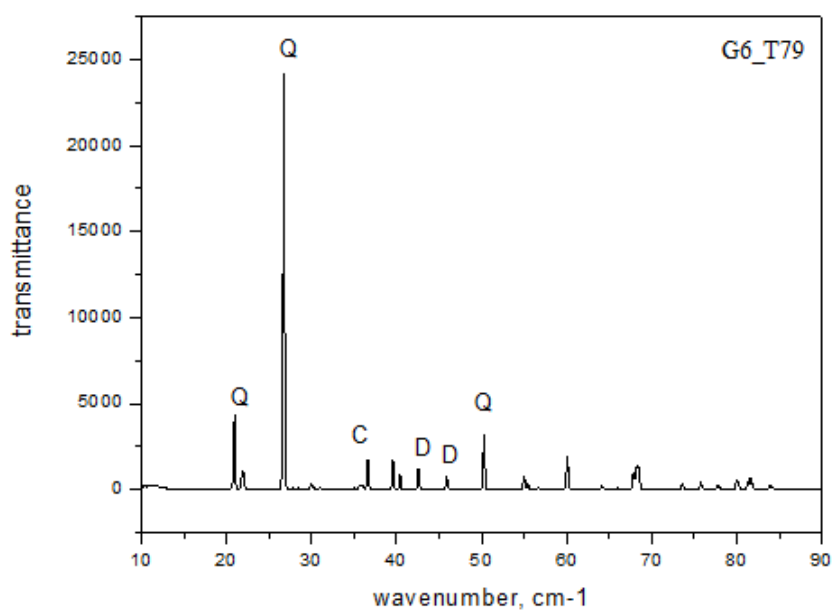
Εικόνα 60: Φάσμα Περίθλασης ακτίνων-X του δείγματος G5_64.



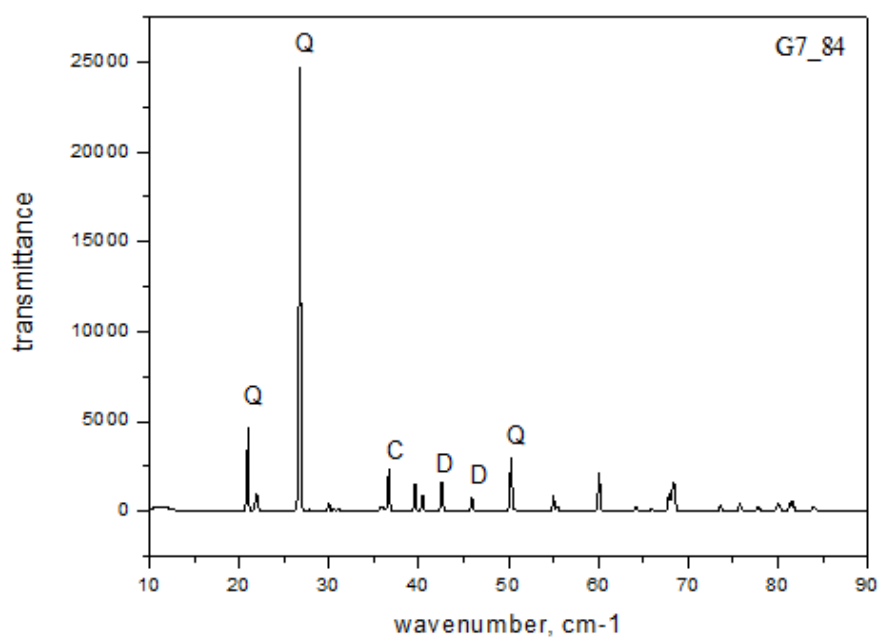
Εικόνα 61: Φάσμα Περίθλασης ακτίνων-X του δείγματος G6_T71.



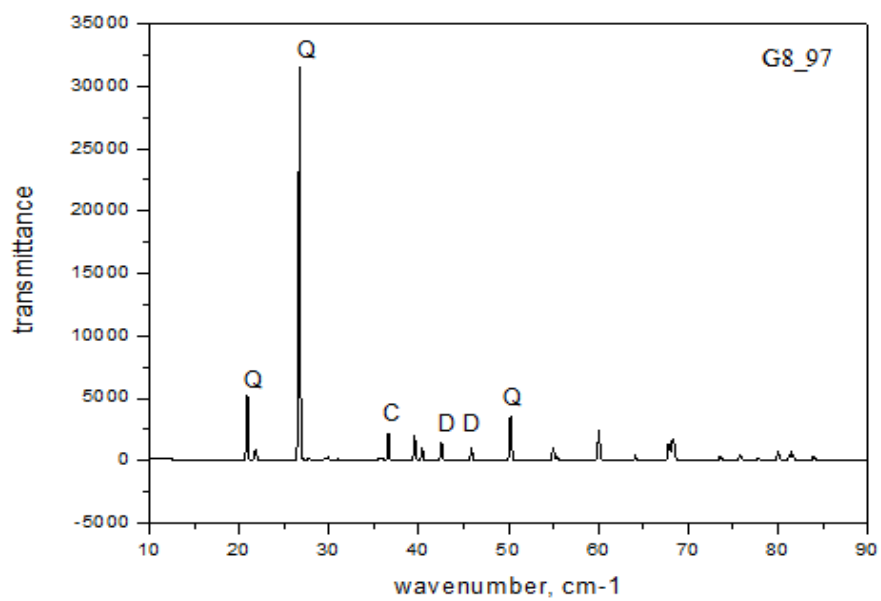
Εικόνα 62: Φάσμα Περίθλασης ακτίνων-X του δείγματος G6_T75.



Εικόνα 63: Φάσμα Περίθλασης ακτίνων-X του δείγματος G6_T79.



Εικόνα 64: Φάσμα Περίθλασης ακτίνων-Χ του δείγματος G7_84.



Εικόνα 65: Φάσμα Περίθλασης ακτίνων-Χ του δείγματος G8_97.

5.6.6 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑΣ ΑΚΤΙΝΩΝ -X

Τα αποτελέσματα τα οποία προέκυψαν από την επεξεργασία των διαγραμμάτων με την Περιθλασιμετρία Ακτίνων-X φανερώνουν την μεγάλη ομοιότητα των κρυσταλλικών φάσεων των 10 κεραμικών οστράκων που μελετήθηκαν, παρόλο που ανήκουν, βάσει της τεχνικής της διακόσμησης, σε διαφορετικές ομάδες. Οπωσδήποτε όμως τα ευρήματα τεκμηριώνουν ασφαλώς μόνον μία ποιοτική ομοιότητα.

Η κυριότερη ανιχνευόμενη κρυσταλλική φάση είναι ο **Χαλαζίας, SiO₂**. Ο χαλαζίας κρυσταλλώνεται στο τριγωνικό κρυσταλλικό σύστημα και μια από τις βασικές ιδιότητές του είναι η μεγάλη σκληρότητά του, γενικότερο χαρακτηριστικό και των κεραμικών που εξετάζονται.

Σε σημαντικά μικρότερο ποσοστό ανιχνεύεται **Χριστοβαλίτης, SiO₂**. Ο χριστοβαλίτης ανήκει στα τεκτοφυριτικά ορυκτά και διαφέρει από τον χαλαζία ως προς το ότι κρυσταλλώνεται σε διαφορετικό σύστημα (: στο τετραγωνικό, ιδανικά στο κυβικό σύστημα) και εμφανίζει χαμηλότερη πυκνότητα (2,32 έναντι 2,65 gr/cm³). Σε συνθήκες ισορροπίας και συνθήκες πίεσης ο χριστοβαλίτης είναι η φάση υψηλής θερμοκρασίας (αυξανόμενης της θερμοκρασίας: α-Χαλαζίας → Τριδυμίτης → Χριστοβαλίτης → Τήγμα). Σχηματίζεται σε υψηλές θερμοκρασίες αλλά χαρακτηρίζεται ως ασταθής. Η θερμοκρασία κατά την οποία σταθεροποιείται είναι από 1470°C και πάνω. Βιβλιογραφικά σημειώνεται ότι οι περισσότερες γωνιώδεις ή ακανόνιστες περιοχές των εψημένων δειγμάτων είναι αποτέλεσμα ανακρυσταλλώσεως πυριτίας προς το πολύμορφο του χριστοβαλίτη αν και σημαντικό μέρος της πυριτίας μετατρέπεται σε νέα συστατικά μέσω αντιδράσεως με άλλα συστατικά της εψηνόμενης μάζας (Tite et al, 2004).

Εδώ σημειώνεται ότι τα κεραμικά Iznik παράγονταν χρησιμοποιώντας ομοιογενή (μεταξύ άλλων: άνευ ενσωματωμένων υπολειμμάτων κρυσταλλικών φάσεων) υάλινα σπαράγματα με υψηλό ποσοστό μολύβδου. Τα υάλινα σπαράγματα είναι δυνατόν να οδηγήσουν στην δημιουργία πόρων όπου το γυαλί αντιδρά με τον χαλαζία και έπειτα προσκολλάται ο πηλός για να σχηματιστούν εσωτερικά σωματίδια γυαλιού μετά την έψηση στους 900°C. Τα υάλινα σπαράγματα είναι παρόντα σε έκταση τέτοια ώστε είναι δυνατόν να ενωθούν (πιθανώς συνδυαζόμενα με σωματίδια χαλαζία) και να σχηματίσουν ένα δίκτυο σε όλη την έκταση της δομής μετά το ψήσιμο στους 1000 °C. (Tite et al, 2011).

Τέλος, σε πολύ μικρό ποσοστό εντοπίζεται **Διοψίδιο, MgCaSi₂O₆ ή FeCaSi₂O₆**. Το ποσοστό παρουσίας του στα κεραμικά είναι ελάχιστο. Κατά την βιβλιογραφία όταν ο πηλός είναι πλούσιος σε ασβέστιο (πχ στην μορφή ασβεστίτη και ένυδρης γύψου, CaSO₄.2H₂O) το εψημένο κεραμικό πολλές φορές εμπεριέχει διοψίδιο (Gulsu, et al, 2009). Ο σχηματισμός του διοψιδίου συμβαίνει σε ασβεστούχους πηλούς σε θερμοκρασίες ανώτερες των 900 °C, δηλαδή αφού πρώτα αποσυντεθεί θερμικά το ανθρακικό ασβέστιο. (Simsek et al, 2009).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ- ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ & ΒΑΣΙΚΑ ΣΗΜΕΙΑ

Στην συνέχεια συνοψίζονται ευρήματα της παρούσας έρευνας και κομβικές βιβλιογραφικές εκτιμήσεις για μία συνολική εικόνα των χαρακτηριστικών και της λογικής αναπτύξεως των κεραμικών Iznik.

Η παρούσα μελέτη υποδεικνύει ότι όλα τα εξετασθέντα θραύσματα εμφανίζουν κοινή στρωματογραφία: (α) κύρια μάζα κεραμικού (ή 'δομή'), (β) επίχρισμα και (γ) υάλωμα. Πειραιτέρω η δομή ενσωματώνει χρωστικές (δ).

Σύμφωνα με την **οπτική μικροσκοπία** τα δείγματα όλων των υποομάδων χαρακτηρίζονται από ομοιογένεια στα αντίστοιχα στρώματα. Όλα τα δείγματα στην άνω και κάτω επιφάνεια είναι επικαλυμμένα από υάλωμα. Επιπλέον σε όλα τα δείγματα παρατηρείται επικάλυψη του πηλού με στρώμα επιχρίσματος.

Το στρώμα του υαλώματος αντιστοιχεί σε άμορφο υλικό. Σε γενικές γραμμές παρατηρείται ύπαρξη διασπάρτων φυσαλλίδων μικρού μεγέθους και ορισμένων κόκκων. Το στρώμα του επιχρίσματος χαρακτηρίζεται ως συμπαγές μικροκρυσταλλικό αδιαφανές λευκό στρώμα το οποίο τοποθετείται πάνω στο στρώμα πηλού. Το στρώμα του πηλού εμφανίζεται ως συμπαγές μικροκρυσταλλικό στρώμα ανοικτού καστανού χρώματος στο οποίο παρατηρούνται ορισμένοι κόκκοι καστανού χρώματος μικρού μεγέθους διάσπαρτοι στην κύρια μάζα.

Τέλος, σε ορισμένα δείγματα παρατηρείται διάχυτη διεπιφάνεια [μεταξύ] στρωμάτων. Κυρίως αυτό συναντάται από τα στρώμα του υαλώματος προς το στρώμα του επιχρίσματος. Αυτό είναι δυνατόν να οφείλεται είτε στην αρχική ρευστότητα υλικού κάποιων στρώσεων ή σε ταχείες διαδικασίες διαχύσεως κλπ κατά την όπτηση.

(α) ΚΥΡΙΑ ΜΑΖΑ

Η κύρια μάζα αποτελείται, συμφώνως προς τα EDX ευρήματα, από Na₂O, MgO, Al₂O₃, SiO₂, K₂O, CaO, TiO₂, Fe₂O₃, PbO ενώ σε μικρές ποσότητες είναι παρόντα τα στοιχεία V, Sr, Zr, συμφώνως προς τα XRF ευρήματα.

Επίσης, μέσω της **φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων-X** τεκμηριώνεται η παρουσία των στοιχείων Cr, Mn, Ni, Cu και Sb. Η ύπαρξη των στοιχείων αυτών οφείλεται είτε στην άμεση και σκόπιμη ενσωμάτωσή τους στα ανώτερα στρώματα του κεραμικού, είτε στην ύπαρξή τους στο στρώμα των χρωστικών είτε στην τυχαία ενσωμάτωσή τους καθώς το ποσοστό συνήθως είναι μικρότερο του 1%.

Η παρουσία φωσφόρου **P₂O₅** συνδυασμένη με **CaO** είναι συμβατή με την προσθήκη τέφρας οστών στην πρώτη ύλη. Επίσης, ο ασβεστόχος φώσφορος χρησιμοποιείτο στο σώμα σε μια αρχική προσπάθεια να χρησιμοποιηθεί σαν ρευστοποιητής. (Tulun, et al, 2002), (Henderson, 1989).

Επίσης, παρατηρείται η ύπαρξη **Cl₂O** (στην πραγματικότητα ανιόντα χλωρίου), που πιθανότατα οφείλεται στην συμπτωματική εμπλοκή NaCl.

Τέλος, παρατηρείται η ύπαρξη **SO₃** που πιθανώς οφείλεται στην εμπλοκή CaSO₄.

Σύμφωνα με την ορυκτολογική ανάλυση της κύριας μάζας μέσω της **φασματοσκοπίας περιθλασης ακτίνων-X** προέκυψε ότι η κυρίαρχη κρυσταλλική φάση είναι ο **χαλαζίας, SiO₂**. Ο χαλαζίας χαρακτηρίζεται ως κρυσταλλικό στοιχείο, ανήκει στο τριγωνικό κρυσταλλικό σύστημα και μια από τις βασικές ιδιότητές του είναι η μεγάλη σκληρότητά του, χαρακτηριστικό έντονο και των κεραμικών που μελετούνται. Η υπερίσχυση των κεραμικών αυτών στον Ισλαμικό κόσμο φαίνεται να αντικατοπτρίζει το γεγονός ότι ασχέτως της, συχνά μεταβλητής στον χρόνο, περιοχής δραστηριοποίησε κάποιων επαγγελματιών κεραμοεργών ο χαλαζίας παρέμενε ένα σταθερών χαρακτηριστικών υλικό αναφοράς διατηρεί τις ιδιότητές του σε αντίθεση με τον πηλό του οποίου οι ιδιότητες θα έπρεπε να ελεγχθούν προσεκτικά πριν χρησιμοποιηθεί, αφού πηλοί με όμοια όψη ή και πλαστικότητα (κατά τον συνδυασμό τους με ύδωρ) είναι δυνατόν να διαφέρουν ουσιαστικά ως προς την σύσταση και, ως εκ τούτου, την συμπεριφορά κατά την όπτηση. Ενώ με αυτόν τον τρόπο ο πηλός σε ποσοστό μόνο 10% δίνει την κατάλληλη ελαστικότητα και οι λοιπές ιδιότητες παραμένουν αμετάβλητες. Στα κεραμικά αυτά, ο πηλός προδίδει την απαιτούμενη πλαστικότητα για τον σχηματισμό της πλούσιας σε χαλαζία δομής, και έπειτα κατά την διάρκεια της όπτησης ο χαλαζίας εν μέρει συμμετέχει στην δημιουργία φάσεων συνδετικού υλικού. Δευτερευόντως παρατηρείται **χριστοβαλίτης**, το υψηλής θερμοκρασίας πολύμορφο της πυριτίας. Τέλος, παρατηρείται η παρουσία μικροποσότητας διοξειδίου (**MgCaSi₂O₆** ή **FeCaSi₂O₆**) ο οποίος είναι εφικτό να σχηματιστεί σε ασβεστούχους πηλούς.

Συχνώς προτείνεται ότι οι περισσότεροι πόροι στην κύρια μάζα είναι συγκρίσιμοι με τις διαστάσεις των κόκκων των φυσικών ορυκτών αν και οι κόκκοι έχουν την τάση να σχηματίζουν συσσωματώματα ή μεγάλα δευτερεύοντα σωματίδια και για αυτό η ποικιλία των μεγεθών των πόρων μπορεί να συμβαίνει μετά την διαδικασία της όπτησης. Η θερμοκρασία όπτησης των κεραμικών με λευκή δομή ποικίλει από 950-1050 °C, αν και είναι πιθανό να είναι και υψηλότερη από 1100 °C μετά την ανακάλυψη κάποιου είδους κλιβάνων οι οποίοι έχουν κυκλική υψηλή καπνοδόχο στους θαλάμους και θολωτό τρούλο. (Tulun, et al, 2002). Στα κεραμικά με λευκή κύρια μάζα τα γωνιώδη συσσωματώματα χαλαζία συνορεύουν με τις υαλώδεις φάσεις ή και συνδέονται με αυτές. Η συχνότητα ύπαρξης των συσσωματωμάτων χαλαζία σε κεραμικά με λευκή κύρια μάζα είναι υψηλότερη από ότι στα κεραμικά με ερυθρό πηλό των Ισλαμικών κεραμικών της προηγούμενης περιόδου.

(β) ΕΠΙΧΡΙΣΜΑ

Το στρώμα **επίχρισματος** των κεραμικών αποτελείται από **Na₂O, MgO, Al₂O₃, SiO₂, Cl₂O, K₂O, CaO, Fe₂O₃, PbO.**

Γενικά το επίχρισμα, το οποίο είναι προϊόν αναμείξεως υαλώδους κόνεως, χαλαζία και πηλού, περιέχει καλύτερης ποιότητας συσσωματώματα χαλαζία, λιγότερες υαλώδεις φάσεις και λιγότερα ορυκτά σιδήρου από την κύρια μάζα καθώς επίσης παρουσιάζουν διαφορές και στην χημική σύσταση αυτών.

Λόγω της υψηλής καθαρότητάς του, το επίχρισμα προσέφερε ένα θαυμάσιο λευκό υπόβαθρο για την διακόσμηση με αποτέλεσμα να αντανακλάται το φως στα μάτια του παρατηρητή.

Παρατηρείται η παρουσία **SO₃** που πιθανώς οφείλεται στην εμπλοκή CaSO₄ και η παρουσία **P₂O₅** το οποίο προέρχεται από τέφρα οστών (: ενσωματωνόταν στο επίχρισμα προκειμένου να ενισχύσει το λευκό υπόβαθρο κάτω από το υάλωμα .

Τέλος, παρατηρείται η ύπαρξη Cl_2O (στην πραγματικότητα ανιόντα χλωρίου), που πιθανώς οφείλεται στην συμπτωματική εμπλοκή μικροποσοτήτων NaCl .

(γ) ΥΑΛΩΜΑ

Το **άχρωμο υάλωμα** αποτελείται από Na_2O , Al_2O_3 , SiO_2 , K_2O , SnO , CaO , Fe_2O_3 , PbO ενώ εντοπίζονται και τα ιχνοστοιχεία Sr , Zr .

Επίσης, μέσω της **φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων –X** εντοπίζεται η παρουσία των χημικών στοιχείων Ti , Mn , Ni , Cu και Sb . Η παρουσία των στοιχείων αυτών οφείλεται είτε στην άμεση ύπαρξή τους στα κατώτερα στρώματα του κεραμικού, είτε στην ύπαρξή τους στο στρώμα των χρωστικών είτε στην τυχαία ύπαρξή τους καθώς το ποσοστό συνήθως είναι μικρότερο του 1%. Τα στοιχεία αυτά όπως και τα ιχνοστοιχεία Sr , Zr ανιχνεύονται και στις χρωστικές σε πολύ μικρό ποσοστό.

Οι αναλύσεις των φασμάτων που προέκυψαν από την φασματοσκοπία **RAMAN** έδειξαν ότι το υάλωμα αποτελείται από χαλαζία (SiO_2) και οξείδιο του μολύβδου (τυπικά προερχόμενο από κερουσίτη $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$).

Η ποικιλία της σύνθεσης των υαλωμάτων των κεραμικών Ιζνίκ, στα διαφορετικά στύλ διακόσμησης, εν μέρει αντικατοπτρίζει τις ανάγκες για διαφορετικές ιδιότητες των υαλωμάτων όπως το ιξώδες, η αδιαφάνεια, η επιφανειακή τάση και η φωτεινότητα. Τα προηγούμενα είναι δυνατόν να μεταβληθούν τόσο δια μεταβολής των κυρίων πρώτων υλών όσο και των χρωστικών που χρησιμοποιούνται.

Ο λόγος χρήσης της υαλώδους κόνεως στα υαλώματα είναι η παρεμπόδιση σχηματισμού φυσαλλίδων στην επιφάνεια του υαλώματος. Επίσης, η υαλώδης κόνη αναμειγνύεται με μόλυβδο προς παρεμπόδιση της συστολής και της ρηγματώσεως (‘κρακελάρισμα’) κατά την ψύξη του υαλώματος. Για τα κεραμικά Ιζνίκ χρησιμοποιείται αναγωγική ατμόσφαιρα κατά την διάρκεια της όπτησης (Paynter et al, 2004).

Όλα τα λαμπερά υαλώματα εμπειρεύουν οξείδια του τιτανίου και του κασσιτέρου. Το οξείδιο του **κασσιτέρου**, SnO_2 , χρησιμοποιείται ως αδιαφανοποιητής καθώς επίσης για την δημιουργία ανοιχτόχρωμων χρωμάτων. Το διοξείδιο του κασσιτέρου ως αδιαφανοποιητής δημιουργεί ένα λευκό φόντο κατάλληλο για την ανάδειξη της έγχρωμης διακοσμήσεως. Ως προς το οξείδιο του τιτανίου σημειώνεται η ικανότητα του να ηλεκτροανάγει ιόντα Ag^+ και Cu^+ (ή Cu^{++}) στα αντίστοιχα Ag^0 και Cu^0 μεταλλικά σωματίδια.

Αξιολόγηση της μορφολογίας και κατανομής των σωματιδίων του οξειδίου του κασσιτέρου έχει οδηγήσει στο συμπέρασμα ότι αυτά δεν προκύπτουν στο υάλωμα από ομοιογενή πυρήνωση κατά την στερεοποίηση του υαλώματος αλλά από την πρωταρχική εναπόθεση ενός πλούσιου μείγματος SnO_2 πριν το κεραμικό αντικείμενο διακοσμηθεί με υάλωμα.

Κατά την ανάμειξη οξειδίου του κασσιτέρου στο υάλωμα κατά την διάρκεια παραγωγής κασσιτερούχου-μολυβδούχου αδιαφανές υαλώματος, το οξείδιο του μολύβδου αντιδρά με το οξείδιο του κασσιτέρου για να παραχθεί κασσιτερικός μόλυβδος. Αν και θα ήτο δυνατόν το οξείδιο του κασσιτέρου να αποβάλλεται από το υάλωμα παραμένει υπό μορφή διασποράς με εξαίρεση κάποια υαλώματα όπου το ποσοστό του κασσιτέρου είναι υψηλό σαν αποτέλεσμα την δημιουργία μεγάλων πυκνών συσσωματωμάτων οξειδίου του κασσιτέρου. Στην περίπτωση χαμηλού

ποσοστού οξειδίου του κασσιτέρου, τα σωματίδια του κασσιτέρου προκύπτουν από την σκόπιμη ανάμειξή τους στην δομή του υαλώματος για να δώσουν μια πιο φωτεινή εμφάνιση ή προκύπτουν συμπτωματικώς διότι σε κάποιες περιπτώσεις ο κασσίτερος συνοδεύει τον σκοπίμως προστιθέμενο μόλυβδο.

Η χρήση του **μολύβδου, PbO**, χρονολογείται από την αρχή παραγωγής των κεραμικών Ιζνίκ. Υπάρχουν πολλές πιθανές αιτίες για την χρήση του Pb στο υάλωμα. Οι έρευνες έχουν δείξει ότι το οξείδιο του κασσιτέρου έχει την τάση να χωριστεί/καταβυθιστεί σε πλούσια σε αλκάλια υαλώματα, αλλά αυτό το πρόβλημα είναι δυνατόν να περιοριστεί χρησιμοποιώντας ένα περισσότερο μολυβδόχο υάλωμα. Ο κυρίαρχος ρόλος του μολύβδου, πέραν του γεγονότος ότι χρησιμοποιείται ως ευτηκτικό συστατικό, ήταν να αυξήσει την φωτεινότητα και την στιλπνότητα του υαλώματος.

Η μεγάλη καθαρότητα του υαλώματος Ιζνίκ υποδηλώνει ότι τα αλκάλια **Na₂O-K₂O**, χρησιμοποιούνται είτε από μια καθαρή φυτική τέφρα είτε από μια μη αναγνωρίσιμη ορυκτολογική φάση περιέχουσα Na. Η μεγάλη διαλυτότητα του οξειδίου του κασσιτέρου SnO₂, οφείλεται στο χαμηλό ποσοστό Al, Ca, Mg στο υάλωμα, λόγω της υψηλής καθαρότητας των πρώτων υλών. Επίσης λόγω της χαμηλής περιεκτικότητας σε Mg, Ca, Al το οξείδιο του Cu παράγει ένα θαυμάσιο τρκουάζ κυανού χρώματος σε αντίθεση με τα μολυβδόχα-αλκαλικά υαλώματα (υψηλό ποσοστό Mg, Ca, Al) των Ισλαμικών κεραμικών στα οποία το οξείδιο του χαλκού οδηγεί σε πράσινο χρώμα για το ίδιο ποσοστό μολύβδου. Για αυτό η σύνθεση των υαλωμάτων Ιζνίκ χαρακτηρίζεται από ένα άχρωμο με μεγάλη διαύγεια υάλωμα με το επιπρόσθετο πλεονέκτημα την προσθήκη του οξειδίου του μολύβδου χωρίς να αλλοιωθεί το, οφειλόμενο στο οξείδιο του χαλκού, τρκουάζ κυανό.

Η υπόψιν καθαρότητα επιτυγχάνεται κατόπιν διαλύσεως και καθιζήσεως ούτως ώστε ώστε τα Mg, Ca, Al, Fe διαχωριστούν από τα Na και K. Κατά την χρήση υαλωμάτων με υψηλή ποσότητα αλκαλίων τα σωματίδια του οξειδίου του κασσιτέρου εγκαθίστανται στην μεσεπιφάνεια υαλώματος δομής σχηματίζοντας μια στρώση οξειδίου του κασσιτέρου κάτω από το διαυγές υάλωμα.

Η παρουσία οξειδίου φωσφόρου, **P₂O₅**, εν συνδυασμό με το CaO, υποδεικνύει ότι η τέφρα οστών χρησιμοποιείται για την αδιαφανοποίηση του υαλώματος. Το ασβέστιο, **CaO**, είναι το κύριο στοιχείο που δημιουργεί ρευστότητα στο υάλωμα.

Επίσης, παρατηρείται η ύπαρξη **Cl₂O** (στην πραγματικότητα ανιόντα χλωρίου), που πιθανώς οφείλεται στην συμπτωματική εμπλοκή NaCl.

Τα υαλώματα Ιζνίκ περιέχουν πολύ μικρή ποσότητα **FeO** (< 0,5%) για αυτό είναι, πρακτικώς, εντελώς άχρωμα.

(δ) ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ

Η διακόσμηση των υαλωμάτων Ιζνίκ λάμβανε χώρα υπό το υάλωμα. Ο χρωματισμός των κεραμικών με αυτή τη μέθοδο πραγματοποιείται καθώς προστίθενται οξειδία μετάλλων ή άλατα αυτών στην επιφάνεια της κύριας μάζας του κεραμικού. Οι χρωστικές αυτές συνήθως είναι αρκετά έντονες καθώς η διακόσμηση γίνεται με λεπτές γραμμές. Προκειμένου να βελτιωθεί η ποιότητα της διακόσμησης υπό το υάλωμα, ένα στρώμα επιχρίσματος πλούσιο σε κρυστάλλους χαλαζία, εναποτίθεται στην δομή. Επίσης, η χρήση μαύρων γραμμών προέκυπτε από την ανάγκη για σαφή και οξεία/έντονα περιγράμματα των διαφόρων χρωμάτων της διακοσμήσεως. Η χρήση σπινελίου του χρωμίου στα περιγράμματα εμπόδιζε την ανάμειξη διαφορετικών χρωμάτων.

Η **κυανή χρωστική** αποτελείται από **Na₂O, MgO, Al₂O₃, SiO₂, K₂O, SnO, CaO, Fe₂O₃, CoO, NiO, CuO, PbO**, η **τιρκουάζ απόχρωση** αποτελείται από **Na₂O, Al₂O₃, SiO₂, K₂O, SnO, CaO, Fe₂O₃, CoO, CuO, PbO** ενώ η **πράσινη απόχρωση** αποτελείται από **Na₂O, Al₂O₃, SiO₂, K₂O, SnO, CaO, Fe₂O₃, CuO, PbO**.

Στα κεραμικά αυτά παρατηρείται η ανάμειξη των οξειδίων CuO, Co₃O₄ και Cr₂O₃, προκειμένου να δημιουργηθούν οι επιθυμητές αποχρώσεις κυανού, τιρκουάζ και πράσινου χρώματος σε ανάλογες συνθήκες όπτησης και με την κατάλληλη ανάμειξη άλλων συστατικών.

Συγκεκριμένα παρατηρείται ότι το οξείδιο του χαλκού, **CuO**, όταν συνδυαστεί με αλκαλικό υάλωμα απουσία αργιλίας, παράγει το χρώμα κυανό-τιρκουάζ. Μέσα σε υάλωμα μολύβδου το οξείδιο του χαλκού προσδίδει έντονο πράσινο χρώμα. Εάν η ποσότητα του οξειδίου του χαλκού στο υάλωμα είναι μεγάλη τότε προκύπτει ένα μεταλλικό μαύρο χρώμα. Σε ανάμειξη με κοβάλτιο παράγονται διάφοροι τόνοι πράσινου-κυανού χρώματος.

Το οξείδιο του κοβαλτίου, **Co₃O₄** καθαρό οδηγεί με αποχρώσεις του κυανού. Συνήθως, τα μολυβδούχα υαλώματα εμπεριέχουν οξείδιο του κοβαλτίου συνδυασμένο με SiO₂ ή Al₂O₃ (οι συνδυασμοί παραπέμπουν σε σμάλτο ακόμη και σε άτυπους συγγενείς του 'κυανού του κοβαλτίου') Πολλές φορές για την δημιουργία κυανής χρωστικής στην διακόσμηση χρησιμοποιείται Co αναμεμιγμένο με Mn με το κεραμικό να ψήνεται σε αναγωγική ατμόσφαιρα. Το νικέλιο και ο σίδηρος είναι μέταλλα συγγενή του κοβαλτίου οπότε η παρουσία τους είναι δυνατόν να σχετίζεται, τουλάχιστον εν μέρει, με αυτή του κοβαλτίου (πιθανές προσμίξεις της πρώτης ύλης του κοβαλτίου).

Επίσης, το κυανό στα κεραμικά αυτά μπορεί να προκύψει από ουλτραμαρίνα προερχόμενη από κατεργασία του πετρώματος λάπις λάζουλι.

Τέλος, το οξείδιο του χρωμίου, **Cr₂O₃**, συνδυασμένο με κοβάλτιο οδηγεί στον σχηματισμό πράσινης-κυανής αποχρώσεως. Στην περίπτωση της πράσινης χρωστικής, όπως και στις μαύρες γραμμές, χρησιμοποιείται συνδυασμός οξειδίων με κομβικό συστατικό το οξείδιο του χρωμίου.

Σε κάποιες περιπτώσεις οι ευδιάλυτες κυανές χρωστικές, κατά την χρήση των οξειδίων του Co και Cu, είναι ορατές μετά την όπτηση, όταν ένα αδιαφανές υάλωμα απλωνόταν πάνω από αυτές. Αυτό συμβαίνει καθώς μέρος των οξειδίων αναμιγνύονται με το αδιαφανές υάλωμα και μεταφέρονται στην επιφάνεια. Όμως σε αυτή την περίπτωση η διακόσμηση σε ένα μικρό βαθμό θολώνει και

παραμορφώνεται. Σε αντίθεση οι χρωστικές του Fe & Cr επισκιάζονται πλήρως όταν επικαλύπτονται από ένα αδιαφανές υάλωμα. Σε αυτή την περίπτωση η διακόσμηση είναι λιγότερο ευαίσθητη στην παραμόρφωση, αλλά υπάρχει μια μεγάλη τάση για ατέλειες όπως η μικρορηγματώση των υαλωμάτων που επικαλύπτουν αυτές τις χρωστικές. (Paynter, et al , 2004).

Σύμφωνα με την ορυκτολογική ανάλυση της κυανής χρωστικής, μέσω της **φασματοσκοπίας RAMAN**, των δειγμάτων G6_T75 και G6_T79 προέκυψαν τα εξής:

Η κυανή χρωστική στο δείγμα G6_T75 οφείλεται στην ουλτραμαρίνα ή αλλιώς **κυανό του λαζουρίτη $\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{S}_n$** που προέρχεται από το ορυκτό λάπις λάζουλι και σε αζουρίτη $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ που είναι βασικό ανθρακικό άλας του Cu. Η κυανή χρωστική του δείγματος G6_T79 έχει ως βάση της το σμάλτο **$\text{CoO} \cdot n\text{SiO}_2$** . Η ανάμειξη του λαζουρίτη γινόταν σκόπιμα από τους κεραμίστες της εποχής καθώς προσέδιδε αδιαφανοποίηση στο υάλωμα. (Colomban , 2003), (Colomban, 2009-2010), (Greiff, 2007), (Katsaros, 2012).

Σύμφωνα με την ορυκτολογική ανάλυση της πράσινης χρωστικής, μέσω της **φασματοσκοπίας RAMAN**, των δειγμάτων , G6_T75, G6_T79 και G6_T71 προέκυψαν τα εξής:

Η πράσινη χρωστική του δείγματος G6_T75 οφείλεται σε ουλτραμαρίνα συνδυασμένη με πράσινο συγγενή του Αιγυπτιακού κυανού χλωρίδια του χαλκού. Το πράσινο των δειγμάτων G6_T79 και G6_T71 αντιστοιχεί στην απόχρωση που τυπικά προκύπτει κατόπιν ενσωμάτωσης **Cu σε μολυβδόχο υάλωμα**.

Η ερυθρή χρωστική αποτελείται από **Na_2O , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , K_2O , SnO , CaO , MnO , Fe_2O_3 , PbO** .

Το χρώμα που προκύπτει μετά την έψηση εξαρτάται ιδιαίτερα από την βαθμίδα οξειδώσεως του σιδήρου ο οποίος πλήρως οξειδωμένος (: τρισθενής) σίδηρος οδηγεί σε ένα ερυθρό ή ερυθρό – καστανό χρώμα. Η πλήρης ανάπτυξη του χρώματος του σιδήρου σε οξειδωτικές συνθήκες πραγματοποιείται με την αύξηση της θερμοκρασίας στην κάμνο η οποία προσεγγίζει τους 900 -950 °C. Η ανάλυση υποδεικνύει ότι η ερυθρή χρώση προκύπτει από συνδυασμό χαλαζία & αιματίτη. Σημειώνεται ότι ο αιματίτης συχνώς συνδυάζεται με οξείδιο του κασσιτέρου ή με χαλαζία προκειμένου να προκύψει φωτεινότερη ερυθρή απόχρωση. Το ερυθρό χρώμα σε ανάμειξη με κασσίτερο καθίσταται εντονότερο.

Η ιώδης χρωστική αποτελείται από **Na_2O , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , K_2O , SnO , CaO , MnO , Fe_2O_3 , CuO , PbO** .

Το οξείδιο του μαγγανίου, MnO_2 (πυρολουσίτης) παράγει την ιώδη απόχρωση, ενώ σε αλκαλικά μίγματα απουσία αργιλίας ευνοείται η βιολέ απόχρωση. Σε συνδυασμό με οξείδιο σιδήρου το οξείδιο του μαγγανίου οδηγεί σε διάφορες καστανές αποχρώσεις ενώ με οξείδια σιδήρου και χρωμίου δίδει μαύρο.

Το **βαθυπράσινο περίγραμμα** αποτελείται από **Na₂O, MgO, Al₂O₃, SiO₂, Cl₂O, K₂O, SnO, CaO, Fe₂O₃, CoO, CuO, PbO** ενώ το **μαύρο περίγραμμα** των δειγμάτων αποτελείται από **Na₂O, MgO, Al₂O₃, SiO₂, K₂O, SnO, CaO, Cr₂O₄, MnO, Fe₂O₃, PbO**.

Η μαύρη γραμμή έχει δύο λειτουργίες, την ζωγραφική και την δημιουργία περιγράμματος. Στην παρούσα μελέτη η μαύρη χρωστική αντιστοιχεί σε συνδυασμούς Cr, Mn, Fe ή Cr, Al, Fe. Για να σχεδιαστούν τα περιγράμματα ή αλλιώς οι μαύρες γραμμές υπό το υαλώμα, χρησιμοποιήθηκε αρχικά το κοβάλτιο. Είναι επίσης βιβλιογραφικά γνωστό ότι κατόπιν και μέχρι το 1550, οι γραμμές ζωγραφίζονταν με μαύρο χρώμα στηριγμένο σε συνδυασμό οξειδίων με κομβικό συστατικό το χρώμιο. Πολλές φορές η χημική ανάλυση των μαύρων γραμμών ευρίσκεται να είναι παρόμοια αυτής των πράσινων χρωστικών και στην περίπτωση αυτή το βασικό μείγμα περιλαμβάνει Cr, Al και Fe.

Η χρήση του **SnO₂**, γινόταν προκειμένου να προκύψουν διακοσμήσεις σε πλέον ανοιχτόχρωμους τόνους. Επιπροσθέτως παρατηρείται η προσθήκη **TiO₂** για την δημιουργία ανοιχτόχρωμων αποχρώσεων ερυθρού, κυανού και πράσινου.

BIBΛIOΓΡΑΦΙΑ

ΞΕΝΗ BIBΛIOΓΡΑΦΙΑ

Aliatis I, Bersani D, Campani E, Casoli A, Lottici PP, Mantovan S, Marino IG, Ospitali F., 2008, Green pigments of the Pompeian artists' palette, University of Parma, Italy.

Aslanapa O., 1971, "Pottery and kilns from the Iznik excavations between 1963 to 1966", Proceedings of the 27th International Congress of Orientalists.

Atasoy Nurhan, Raby Julian, 1989, Iznik: the Pottery of Ottoman Turkey, London.

Bilgi Hülya, 2009, Dance of fire. Iznik tiles and ceramics in the Sadberk Hanım Museum and Ömer M. Koç collections, Vehbi Koç Foundation, Sadberk Hanım Museum in Istanbul.

Burhke V., Jenkins R., Smith D, 1997, A Practical Guide for the Preparation of Specimens for X-Ray Fluorescence and X-Ray Diffraction Analysis, John Wiley & Sons, New York.

Carswell John, 1982, "Ceramics", Tulips, Arabesques and Turbans: Decorative Arts from the Ottoman Empire, London.

Carswell John, 1985, Blue and White. Chinese Porcelain and its Impact on the Western World, Chicago.

Carswell John, 1998, Iznik Pottery. British Museum Press, London.

Clark Robin J.H., Bell Ian M., Gibbs Peter J., 1998, Raman Spectroscopic Library of Natural and Synthetic Pigments, University College London.

Colomban Ph., 2003, Lapis lazuli as unexpected blue pigment in Iranian La^ˆjvardina ceramics, J. Raman Spectr. **34**: 420–423.

Colomban Ph., Milande V., Bihan L., 2004, On-site Raman Analysis of Iznik Pottery Glazes and Pigments, J. Raman Spectr. **35**.

Colomban Ph., 2005, Recent case studies in the Raman Analysis of ancient ceramics, Mater. Res. Soc. Symposium Proc. Vol. **852**.

Colomban Philippe, Tournié Aurélie, Prinsloo Linda C., 2009-2010, Raman spectra database of the glass beads excavated on mapungubwe hill and K2, two archaeological sites in south Africa, University of Pretoria.

Colomban Ph., Milande V., 2011, On-Site Raman Analysis of Rare Ancient Ceramics : Medici Porcelain and Iznik Pottery, 1st International Workshop on : Science, Technology and Cultural Heritage, Italy.

- Crowe Yolanda, 1978**, "Iznik and the Chinese manner: waves and vines", ICTA V.
- Cullity B.D., 1956**, Elements of X-Ray Diffraction, 2nd ed. Addison-Wesley Publishing Company.
- Cowley ed. J.M., 1993**, Electron Diffraction Techniques, IUCR, Oxford University Press.
- Deschaines Tim, Hodkiewicz Joe, Henson Pat, 2009**, Characterization of Amorphous and Microcrystalline Silicon using Raman Spectroscopy, Thermo Fisher Scientific, Madison, USA.
- Dinsdale Allen, 1986**, Pottery Science- Materials, processes and products, Ellis Horwood limited.
- Down RT., 2006**, Program and Abstracts of the 19th General Meeting of the International Mineralogical Association, Kobe Japan.
- Ferraro J., Nakamoto K., 1994**, Introductory Raman Spectroscopy, Academic Press, Boston.
- Greiff Susanne, Schuster Jan, 2007**, Natural pigments as enamel opacifiers on ancient glass: Raman study of lazurite colour decoration on 1st to 2nd century glass vessels from Lubieszewo (Lübsow), Poland, Goldschmidt Conference Abstracts.
- Grim Ralph E., 1968**, International Series in the Earth and Planetary Sciences- Clay Mineralogy, McGraw-Hill Book Company, London.
- Henderson Julian and Raby Julian, 1989**, "The technology of fifteenth century Turkish tiles: an interim statement on the origins of the Iznik industry", World Archaeology 21 no.1 Ceramic technology, pp. 115-132.
- Henderson Julian, 1989**, "Iznik ceramics: a technical examination", in Atasoy & Raby, Iznik: the pottery of Ottoman Turkey, London.
- Holt D.B., Joy D.C., 1989**, Sem Microcharacterization of semiconductors, Academic Press Limited.
- James Allan, 1991**, Islamic Ceramics, Ashmolean Museum, Oxford.
- Katsaros Th., Liritzis I., Laskaris N., 2009**, Is White pigment on Appelles' palette a TiO₂- Rich Kaolin?, Mediterranean Archaeology and Archaeometry, Vol. 9, No. 1, pp. 29-35.
- Katsaros Thomas, Ganetsos Theodore, 2012**, Raman Characterization of Gemstones from the Collection of the Byzantine & Christian Museum, Archaeology 2012, 1(2): 7-14.

Lambercy E., 1993, Les matières premières céramiques et leur transformation par le feu : cours de technologie céramique, Banon, French.

Lane Arthur, 1957, Later Islamic pottery: Persia, Syria, Egypt, Turkey, London.

Lane, Arthur, 1957, "The Ottoman Pottery of Isnik", *Ars Orientalis* 2, pp.247-81.

Longoni A., Fiorini C., Leutenegger P., Sciuti S., Fronterotta G., Struder L., Lechner P., 1998, A portable XRF spectrometer for non-destructive analyses in archaeometry, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 409: 407-409.

Mastrotheodoros G., Beltsios K. G., Zacharias N., Aravantinos V., Kalliga K., 2012, Decorated Archaic Pottery from the Heracles Sanctuary at Thebes: A materials, technology and provenance study, *Archaeometry*, doi: 10.1111/j.14754754.2012.00705.x.

Matthes Wolf E., 1985, *Keramische Glasuren*, Müller Publications.

Pope J., 1972, "Chinese influences on Iznik pottery: a re-examination of an old problem", in Richard Ettinghausen, ed., *Islamic Art in the Metropolitan Museum of Art* pp.125-139.

Porter Venetia, 1995, *Islamic Tiles*, British Museum Press.

Raby Julian, 1995, "Terra Lemnia and the potteries of the Golden Horn. An antique revival under Ottoman auspices", in Bosphorus. *Essays in Honour of Cyril Mango*, ed. S. Euthymiades, C. Rapp & D.Tsougarakis, Amsterdam, pp.305-342.

Rhodes Daniel, 1959, *Clay and Glazes for the Potter*, Krause Publications.

Rice M., 1987, *Pottery analysis*, Chicago.

Rye, Owe S., 1981, *Pottery technology*, Washington.

Watson Oliver, 2006, *Ceramics from Islamic Lands. The al-Sabah Collection Dar al-Athar al-Islamiyyah*, Kuwait National Museum, Thames &Hudson.

Woldseth Rolf, 1973, *X-Ray Energy Spectrometry*, 1st edition, California.

Simsek Gulsu, Colomban Philippe, Milande Veronique, 2009, Tentative differentiation between Iznik tiles and copies with Raman spectroscopy using both laboratory and portable instruments, *J. Raman Spectr.*2478.

Singer F., Singer S.S., 1963, *Industrial Ceramics*, Chapman and Hall Ltd, New York.

Skoog D. A., Holler F. J., Nieman T. A., 1998, Αρχές Ενόργανης Ανάλυσης, 5η έκδοση, Εκδόσεις Κωσταράκη.

Smith B., 1996, *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, CRC Press, New York.

Springer RF Egerton, 2005, Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to TEM, SEM, and AEM, New York.

Stuart Barbara H., 2007, Analytical Techniques in Material Conservation, John Wiley & Sons, Athens.

Stuart B., 1996, Modern Infrared Spectroscopy, John Wiley & Sons, New York.

Thomsen Volker B.E., Schatzlein Debbie, 2002, X-Ray Fluorescence Spectroscopy, Advanced Materials & Processes.

Tite Michael S., 1989, "Iznik Pottery: an investigation of the methods of production", Archaeometry 31: 2, pp.115-32.

Tournié Aurélie, Prinsloo Linda C., Colomban Philippe, 2009-2010, Raman Spectra database of the glass beads excavated on Mapungubwe Hill and K2, Two archaeological sites in south Africa, University of Pretoria.

T. Tulun, G. Döner, F. Çalışır, N.Çini, 2002, An archaeometric study on ancient Iznik ceramics, Bau Fen Bil. Enst. Dergisi 4.2.

Wenzel M., 1989, "Early Ottoman Silver and Iznik Pottery Design: Animal style", Apollo 135, pp.159-60.

ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Αλεξόπουλος Κ.Δ., 1966, Γενική Φυσική, Τόμος 5^{ος} –Οπτική.

Αλεξοπούλου Αγοράνου Α., Χρυσουλάκης Ι., 1993, Θετικές Επιστήμες και Έργα Τέχνης, Εκδόσεις Γκόνη, Αθήνα.

Αλεξοπούλου Α., Κυλίκογλου Β., Μπογιατζής Σ., Ιωακείμογλου Ελ., Φακορέλλης Γ., 2004, Φυσικοχημικές Μέθοδοι και Τεχνικές 2 (Σημειώσεις ΤΕΙ), Αιγάλεω.

Γουρνής Δ., 2010, Φυλλόμορφοι Άργιλοι: Δομή, Ιδιότητες και Εφαρμογές, Σημειώσεις του μαθήματος Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.

Δανός Μάνος, 1969, Η Τεχνική της Κεραμικής, Εφυαλωμένα Κεραμικά- Η τέχνη των εγχαρακτών, Έκδοση Δεύτερη, Αθήνα.

Σιανούδης Ιωάννης Α., Καρύδας Ανδρέας Γ., Ζαρκάδας Χαράλαμπος, 2003, Φθορισμός Ακτίνων -X (XRF): Προτάσεις για ανάπτυξη εργαστηριακών ασκήσεων Φυσικής και ερευνητικών εφαρμογών, 8ο Κοινό Συνέδριο της Ένωσης Ελλήνων Φυσικών & της Ένωσης Κυπρίων Φυσικών, Καλαμάτα.

Σιανούδης Ιωάννης Α., Καρύδας Ανδρέας Γ., Ζαρκάδας Χαράλαμπος, Δρακάκη Ελένη, 2006, Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων -X(XRF): Μια πρόταση για αξιοποίηση της στην Εκπαιδευτική Διαδικασία, e-Περιοδικό Επιστήμης & Τεχνολογίας(e-JST).

Oqden Steve, 2000, Η παλέττα του κεραμίστα, Εκδόσεις Ιών.

Young H.D., 1994, Πανεπιστημιακή Φυσική, Τόμος Β', Εκδόσεις Παπαζήση, Αθήνα.

ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

<http://www.google.gr/imgres?q=οπτικό+μικροσκόπιο>.

<http://www.google.gr/imgres?q=ηλεκτρονικό+μικροσκόπιο+σάρωσης>.

<http://www.google.gr/imgres?q=φασματομετρο raman>.

<http://www.google.gr/imgres?q=φασματομετρο φθορισμού ακτίνων -X>.

<http://www.google.gr/imgres?q=φασματομετρο περιθλασης ακτίνων -X>.

<http://www.el.wikipedia.org/wiki/Χαλαζίας>.

<http://www.livepedia.gr/index.php/Ορυκτά>.

<http://www.el.wikipedia.org/wiki/Διοψίδιο>.