

Απαγορεύεται η μερική ή ολική
αναδημοσίευση του έργου αυτού, καθώς
και η αναπαραγωγή του με οποιοδήποτε μέσο
χωρίς τη σχετική άδεια του εκδότη

ISBN: 978-960-02-2495-5

Copyright © Εκδόσεις ΠΑΠΑΖΗΣΗ ΑΕΒΕ

Νικηταρά 2, 106 78 Αθήνα

Τηλ.: 210-38.22.496, 210-38.38.020 - Fax: 210-38.09.150

site: www.papazisi.gr

e-mail: papazisi@otenet.gr

Φωτοστοιχειοθεσία - Φιλμς - Μοντάζ:

Αφοί ΦΡΑΓΚΟΥΔΗ Ο.Ε.

Σταδίου 60 - 2ος όροφος

Τηλ.: 210-32.27.323, Fax: 210-32.24.548

e-mail: gfragoud@otenet.gr

ΑΡΧΑΙΟ-ΥΛΙΚΑ

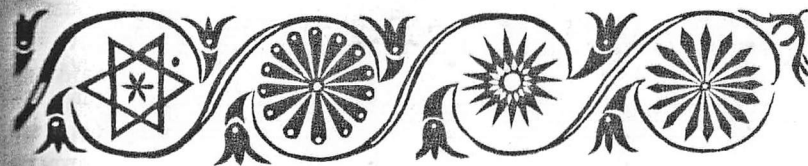
(αρχαιολογικές, αρχαιομετρικές
και πολιτισμικές προσεγγίσεις)

Επιστ. Επιμ.:

Ιωάννης Λυριτζής & Νικόλαος Ζαχαριάς

 ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΠΑΠΑΖΗΣΗ
ΑΘΗΝΑ 2010

- paintings made by Spyros Papaloukas (1892-1957) in Amfissa Cathedral. Archaeosciences (revue d'Archeometrie), 31, 97-112
- Liritzis, I (2006) The dating of ancient metals: review and a possible application of the $^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$ method (a tutorial). Mediterranean Archaeology & Archaeometry, Vol. 6, No. 2, 81-95
- Λυριτζής Ι (2007) *Φυσικές επιστήμες στην Αρχαιολογία*, 2^η εκδ. Τυπωθήτω-Γ.Δαρδανός, Αθήνα
- Λυριτζής, Ι, Ποθιχνονιάδου, Ε, Κατσαρός, Θ (2008) Αναλύσεις χρωστικών σε έργα τέχνης. Ειδική περίπτωση: αρχαιομετρικές αναλύσεις αγιογραφιών του Σπύρου Παπαθουκά στην Ιερά Μητρόπολη Αμφίσσης. Στον Τόμο Λυριτζής, Ι (επιμ.), *Νέες Τεχνολογίες στις Αρχαιολογικές Επιστήμες*. Εκδ. Gutenberg, -Αθήνα. 125-170
- Orna, M.V (editor) (1996) *Archaeological Chemistry: organic, inorganic and biochemical analysis*. Amer. Chem. Soc. Publ., USA
- Stepleton, C.P, Freestone, I.C and Bowman, R.G.E (1999) Composition and origin of early Medieval red enamel from Britain & Ireland. J. Archaeol. Sciences, 26, 8, 913-921
- Rapp, G (2009) *Archaeomineralogy*. 2nd Edition, Springer-Verlag, Heidelberg, Germany
- Rice, P (1987) *Pottery analysis, a sourcebook*, The University of Chicago Press
- Rowell, R and Barbour, R.J (editors) (1989) *Archaeological wood: properties, chemistry and preservatives* (Advances in Chemistry Series), American Chemistry Society Pub, USA
- Σπαντιδάκη, Γ. & Moulherat, C (2008) Αρχαιολογία υφασμάτων. Ενας νέος κλάδος στην υπηρεσία της γνώσης και της κατανόησης των ανθρώπινων κοινωνιών. Στο Ι. Λυριτζής (Επιμ.), *Νέες Τεχνολογίες στις Αρχαιολογικές Επιστήμες*, (2008) , Εκδ. Gutenberg, 53-64
- Wikipedia, The Free Encyclopedia (www.wikipedia.com)



Κεραμικά Αντικείμενα: η 'Δυναμική' του Πηλού

Ιωάννης Λυριτζής

Εργαστήριο Αρχαιομετρίας, Πανεπιστήμιο του Αιγαίου
Δημοκρατίας 1, Ρόδος 85100

*Μεσ' το χρόνο γεννιέται το πριν και το μετά,
Το τώρα, αιώνιο παρόν,
σέρινα περάσματα και ποταμίσια νερά,
η τροφός που πλάθεται παίρνει μορφή στη πύρινη τη γλώσσα,
οι κέραμοι ολοκληρώνονται απ' το σχήμα σταυρού
ρουφώντας την άγνωστη φωνή του δημιουργού τους,
διασκορπισμένοι στο χωράφι σήμερα
μες στο εργαστήριο των ηλεκτρονικών, περιστρεφόμενοι πλάνητες...
στο ήχο των περιστρεφόμενων κεράμων,
Ω! ιερό θαύμα!...
ξεπετιέται το σφύριγμα του κεραμέα,
τ' ανέμου, και το γύρισμα του τροχού...*

.....
γεύση καινούργιας διάστασης?

Συγκυρίες?

*Τομή ποθηνών διαχρονικών εμπειριών
το τότε, το τώρα και το αύριο όλα ένα
μια κρυφή κι ολοκληρωμένη πληρότητα.
οι κέραμοι αποζητούν ολοκλήρωση: τη θύτρωση
(Ανώνυμου, 1991)*

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η φυσικοχημεία και οι μηχανικές ιδιότητες του πηλού αποτελούν βασικά στοιχεία για την κατανόηση των ιδιοτήτων αυτού αλλά και των προϊόντων που προέρχονται από αυτόν. Μεταξύ των πλέον διαδεδομένων προϊόντων στον αρχαίο κόσμο είναι η κεραμική. Τα κεραμικά ήταν τα πρώτα συνθετικά υλικά που κατασκεύασε ο άνθρωπος – ένα είδος τεχνικού λίθου- και συνδυάζει τα τέσσερα στοιχεία του Εμπεδοκλή: γή, νερό, φωτιά, και αέρα.

Τα αγγεία αποτελούν ένα από τα πολλά υλικά στο ευρύ πεδίο της τεχνολογίας της κεραμικής, και έχουν διαμορφώσει ένα μεγάλο εύρος των ανθρώπινων προσπαθειών από την προϊστορική κουζίνα μέχρι την αεροναυπηγική του 20^{ου} αιώνα.

Περιγράφονται περιληπτικά η δυναμική του πηλού κατά την επεξεργασία και τους μετασχηματισμούς του, κατά την όπτηση, η προέλευση και οι ορισμοί των πηλών, φαινόμενα ανταλλαγής ιόντων, η παρασκευή συμβατικών (παραδοσιακών) και προηγμένων κεραμικών, η φυσικοχημική και μηχανική συμπεριφορά τους και μερικές τεχνικές διακόσμησης αγγείων και ο χρωματισμός τους κατά την θέρμανση, με στοιχεία από την διεθνή βιβλιογραφία.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οποιοδήποτε ίζημα αμέσως μετά την απόληψή του δεν είναι κατάλληλο για την κατασκευή κεραμικών, γιατί πρέπει πρώτα να μετατραπεί σε μία ομοιογενή μάζα και να απομακρυνθούν τα οποιαδήποτε ξένα σώματα. Πηλός ο οποίος προήλθε από όχθες ποταμών ή λιμνών πιθανόν να είναι ήδη έτοιμος για επεξεργασία και να μην έχει τέτοιο πρόβλημα. (γενικά περί αρχαιολογικών ιζημάτων βλέπε, Holliday, 2004). Αυτού του είδους η αλλοίωση έχει ως αποτέλεσμα να θρυμματίζονται οι σβώλοι που περιέχονται στο χώμα και η διαδικασία της ομογενοποίησης να γίνεται με φυσικό τρόπο. Για να αποκτήσουμε καλύτερης ποιότητας πηλό πρέπει να μείνει για ένα βήμα περίπου σε αποθήκη ορισμένης υγρασίας μέσα σε κάδους ή βαρέλια, ώστε ν' αποκτήσει μια χαρακτηριστική δυσοσμία. Το τελευταίο στάδιο της προετοιμασίας, η μάλιαξη, γίνεται με το χέρι και περιλαμβάνει δυνατά κτυπήματα και την απόδοση σφαιρικής μορφής μέχρι να βγει όλος ο αέρας από πιθανά κενά του μείγματος. Συχνά, ο κεραμέας κόβει στη μέση τον πηλό για να εξετάσει την υφή και το περιεχόμενό του.

Σήμερα, αυτό γίνεται από τη μηχανή ανάμειξης σκουροδέματος, που κόβει και αναμειγνύει τη μάζα του πηλού. Ο πηλός μπορεί να διυλιστεί ακόμη περισσότερο με διαχωρισμό με επίπλευση, κατά την οποία τα βαρύτερα σώματα υποχωρούν, ενώ ο πηλός επιπλέει καθαρός.

Θα σημειώσουμε ακόμα ότι δεν είναι απαραίτητο ο πηλός να ακολουθεί αυτή τη διαδικασία σχηματισμού, μια και σήμερα γίνεται σπάνια, διότι προστίθενται σ' αυτόν και άλλα συστατικά πέρα απ' αυτά που περιέχει. Κάποια θα του προσδώσουν άλλο χρώμα, κάποια άλλα θα τον κάνουν πιο στέρεο κλπ. Όταν ο πηλός είναι πολύ μαλακός, συνήθως προστίθεται άμμος, ή ασβεστωμένος πυρόλιθος. Αυτό το μείγμα πηλού μαζί με άλλα ορυκτά υλικά, που του προσδίδουν ευκολία στο πλάσιμο λέγεται *σώμα*. Έπειτα ακολουθεί το ψήσιμο του σχηματισμένου πια αγγείου ώστε να σκληρύνει και να μπορεί να διακοσμηθεί (περισσότερα περί του πηλού βλέπε, στο σχετικό Κεφάλαιο του Τόμου από την Δρα Νοδάρου, και επίσης, Λυριτζής, 2007. Βιβλίο αναφοράς για την ελληνική κεραμική αποτελεί του Boardman, 2001).

Η αρχαιολογική κεραμική αποτελεί βασικό δείκτη εκτίμησης πολιτιστικής ανάπτυξης των αρχαίων λαών, και η τεχνολογική εξέλιξη της κεραμικής αποτελεί και δείκτη χρονολόγησής της. (βλ. ένθετο).

Αρχαιολογική Κεραμική

Η κεραμική είναι μια αρχαία τεχνολογία και από τις βασικές τεχνολογίες στην ανάπτυξη πολιτισμού. Η κατασκευή κεραμικών έχει εξελιχθεί με νεότερα εργαλεία στην υπηρεσία του κεραμέα, όπως ο ηλεκτρικός τροχός και ο ηλεκτρικός φούρνος. Ενώ οι κεραμείς εκμεταλλεύονται και τις σύγχρονη καινοτομίες στο πεδίο της χημείας και των πλαστικών.

Τα θραύσματα κεραμικής από αρχαιολογικές θέσεις τα όστρακα, βοηθούν στην αναγνώριση των πολιτιστικών φάσεων και στην χρονολόγηση του αντίστοιχου στρώματος από την χαρακτηριστική τυπολογία (σχήμα, διακόσμηση). Οι σχετικές χρονολογίες που βασίζονται στην κεραμική τυπολογία ουσιαστικά προσφέρονται για την χρονολόγηση καταλοίπων σε μη εγγράμματα κοινωνίες αλλά και στην χρονολόγηση κάποιων ιστορικών πολιτισμών.

Παλαιολιθική κεραμική

Η κεραμική βρίσκεται στα περισσότερα μέρη του Κόσμου. Στην Ιαπωνία χρονολογούνται με ραδιάνθρακα (μη βαθμονομημένου) στην 11^η χιλιετία π.Χ. στην Παλαιολιθική με την έναρξη της περιόδου του πολιτισμού Jomon. Είναι τα παλαιότερα κεραμικά του κόσμου (Kendrick, 1995)

Στην Ευρώπη, ψημένος πηλός ήταν γνωστός από την Παλαιολιθική Μαδαληνία εποχή για την κατασκευή γυναικείων ειδωλίων όπως η καλούμενη 'Αφροδίτη' στην θέση Dolni Vestonice, στην Τσεχία (πλησίον του Brno) όπως επίσης και ειδώλια ζώων (Vandiver et al., 1989; White 1988).

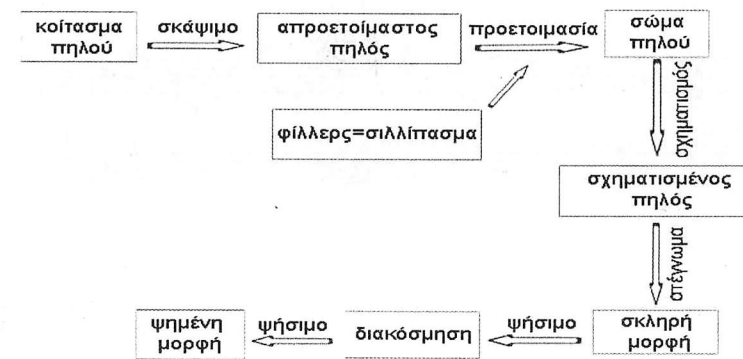
Νεολιθική Κεραμική

Τα αρχαιότερα ευρήματα κεραμικής της Νεολιθικής περιόδου απαντώνται στην Παλαιοστίνη, Συρία, νοτιο-ανατολική Τουρκία, γύρω στην 8^η χιλιετία π.Χ. (μελανόμορφη στιβωτή). Πριν αυτή τη περίοδο ο πηλός χρησιμοποιήθηκε για ψημένα ειδώλια με ανθρώπινες μορφές και μορφές ζώων. Στην προηγούμενη περίοδο την προ κεραμική νεολιθική χρησιμοποιήθηκαν σκεύη από λίθους, γύψο και ψημένο ασβεστόλιθο (*vaiselles blanches* ή λευκά σκεύη). Σε μερικές περιπτώσεις πρώιμων κεραμικών επιχειρήθηκε μίγμα πηλού και ασβεστόλιθου χωρίς επιτυχία. Αποκορύφωμα στην τεχνολογία των αρχαίων αγγείων αποτελεί η κλασική περίοδος στην Αθήνα με τα μελανόμορφα και ερυθρόμορφα. (Σχ.1)



Σχίμα 1. Υπογραφή αρχαίου κεραμέα «κοφιλος μεγραφσεν», π. 570 π.Χ., British Museum, GR 1971.11-1.1

Ακόμα και στην πιο πρωτόγονη μορφή της η κατασκευή του κεραμικού απαιτεί πέντε ξεχωριστές διαδικασίες: την εξαγωγή με σκάψιμο του πηλού, την προετοιμασία του, τον σχηματισμό του, το στέγνωμα και το ψήσιμο του.



Σχίμα 2. Στάδια επεξεργασίας του πηλού μέχρι την τελική μορφή του κεραμικού

Η τελική προετοιμασία του πηλού πριν από τη σχηματοποίηση, το ζύμωμα, γίνεται γενικά με το χέρι και περιλαμβάνει χτύπημα, ζούληγμα με τον αντίχειρα και κύλισμα πάνω σε πάγκο, μέχρι να αναμιχθεί ομοιόμορφα και να αποβάλλει όλο τον αέρα. Τα στάδια προετοιμασίας και η πηλαστικότητα, τα συστατικά και η μίξη με αδρανή κ.α. για τα διάφορα είδη κεραμικής και γυαλιού περιγράφονται σε ειδικά κεφάλαια (κεφ. 1II, κεφ.2) του Τόμου και αλλού (Λυριτζής, 2007).

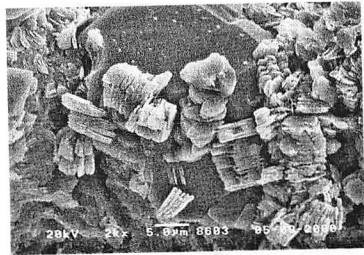
ΠΗΛΟΣ

Ο πηλός είναι ένα κοίτασμα των μικρότερων σωματιδίων που παράγονται από την εξαηλίωση ορισμένων πετρωμάτων, μερικά δε σωματίδια είναι μεγαλύτερα από 0-0,1mm διάμετρο. Ορυκτολογικά αναγνωρίζονται πέντε Ομάδες πηλών 1. Κοολίνη, 2. Ιλλίτη, 3. Μοντομοριθονίτη, 4. Βερμικουλίτη, και 5. Παλυγοροσκήτη (δομή αλυσίδας αντί στρώσεων)

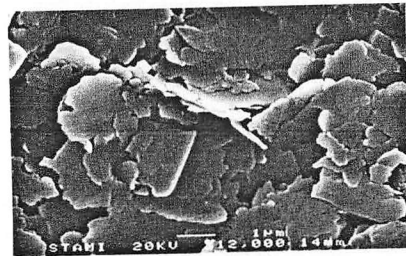
Το Σχ. 3.(α, β, γ) δείχνει απεικονίσεις στρώσεων σε τρεις τύπους πηλών με Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) (Whitten & Brooks, 1972, Deer et al., 1992; «Kaolin». New Georgia Encyclopedia. <http://www.georgiaencyclopedia.org/nge/Article.jsp?id=h-1178>. Retrieved 2008-08-01).

Το κύριο συστατικό των περισσότερων πηλών είναι ο κοολίνης ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$) ο οποίος προέρχεται από την φυσική και χημική κατάρρευση των ορυκτών αστρίου, όταν τα οξείδια καλίου και νατρίου προσβάλλονται και γίνονται διαλυτά από οξέα που βρίσκονται μέσα στο έδαφος. Λόγω

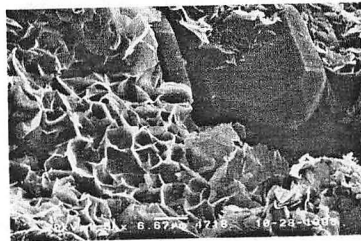
του τρόπου της προέλευσής της, αυτή η ουσία του πηλού, ή καολίνης, ποτέ δεν βρίσκεται στη φύση σε καθαρή κατάσταση. Στην καλύτερη περίπτωση βρίσκεται μαζί με άλλα ορυκτά προερχόμενα από πετρώματα αστρίων, όπως χαλαζία και μαρμαρυγία και φυσικά, από αναλλοίωτους κόκκους αστρίων. Αλλά συνήθως υπάρχουν πολλές άλλες προσμίξεις όπως για παράδειγμα υλικά που περιέχουν ασβέστιο ή σίδηρο. (Salmang 1961; Lawrence & West, 1982). Το Σχ.4 (α-δ) δείχνει τη μοριακή δομή 4εδρων και 8εδρων πηακών του καολίνης.



Σχήμα 3α. Εικόνα SEM στρώσεων καολίνης σε χαλαζία



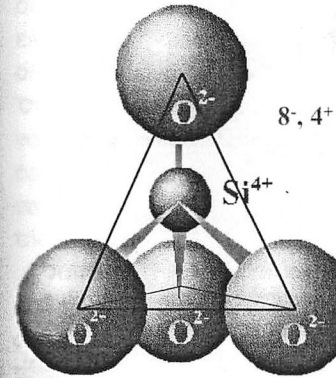
Σχήμα 3β. Ιλλίτης με SEM



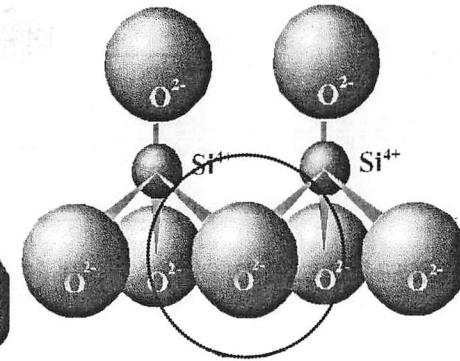
Σχήμα 3γ. Μοντμοριλονίτης με SEM

Ο καολίνης αποτελείται από πολύ μικρούς πηακοειδείς κρυστάλλους ως είδος επαλλήλων στρώσεων 1:1, δηλ. ένα 4εδρο επί ενός 8εδρου, ενώ ο ιλλίτης ή σμικτίτης 2:1 δηλ. ένα 8εδρο μεταξύ δυο 4εδρων (Σχ.5, 6). Το Σχ.7 δείχνει τον τρόπο πηακοειδών στρώσεων για τους πέντε τύπους πηλών. Όταν είναι υγρός, το νερό διεισδύει ανάμεσα σ' αυτούς τους κρυστάλλους έτσι που κάθε κρύσταλλος χωρίζεται από τον διπλανό του από ένα λεπτό στρώμα νερού, και είναι αυτός ο λόγος που ο πηλός έχει πηαστικότητα.

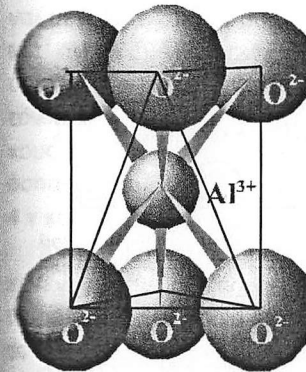
4Α1. Τετραεδρική δομή πυριτίου



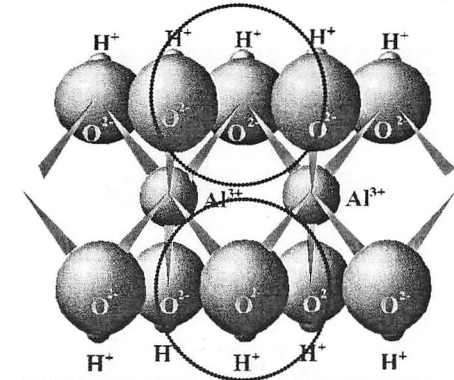
4Α2. Τετράεδρα με κοινό οξυγόνο



4Β. Οκτάεδρα αλουμινίου



4Γ. Οκτάεδρα με κοινό οξυγόνο



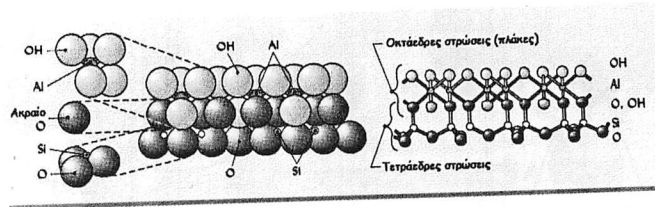
Σχήμα 4Α. Τετράεδρη δομή με 4 οξυγόνα και στο κέντρο Si (A1), και δύο τετράεδρα που μοιράζονται κοινό O (A2)

4Β. Οκτάεδρη δομή με 6 Οξυγόνα και ένα ιόν Al³⁺

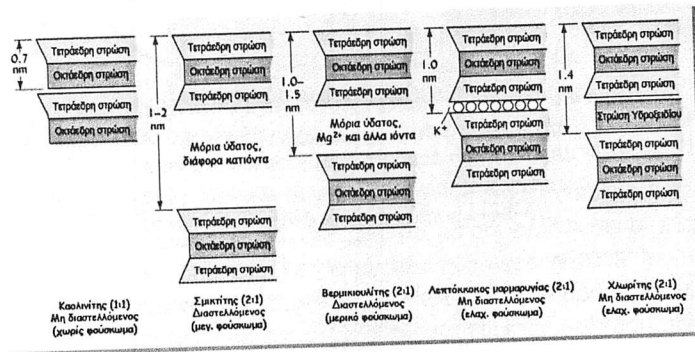
4Γ. Οκτάεδρα ενώνονται μεταξύ τους με κοινό οξυγόνο ανά ιόν Al. Στο άνω και κάτω άκρο οι δεσμοί υδρογόνου



Σχήμα 5. Καολίνης με λόγο στις στρώσεις 4εδρων και 8εδρων 1:1. Επίστρωσεις διοξειδίου του πυριτίου και Αλουμίνιας τριοξειδίου αλουμινίου. Όταν ένα στρώμα καολίνη κείται επί ενός άηλου ξεχωριστού στρώματος καολίνη τα στρώματα εναλλασσόμενων τετράεδρων και οκτάεδρων στην ουσία είναι κολλημένα μεταξύ τους. Τα υδροξείδια στο οκταεδρικό στρώμα (κάτω μέρος στρώσης αλουμίνιας, βλ. και Σχ.6) βρίσκονται πλησίον του οξυγόνου της τετράεδρης στρώσης (κορυφή της στρώσης σίλικα), το οποίο επιτρέπει κοντινά στρώματα να ενώνονται με δεσμό υδρογόνου



Σχήμα 6. Τετράεδρες και οκτάεδρες επικαλυπτόμενες στρώσεις ορυκτών πηλού. Τα σωματίδια πηλού αποτελούνται από τέτοιες πλάκες η μία πάνω από τη άλλη ενώ διακρίνονται και οι θέσεις ιόντων OH-, Al⁺, Si⁺



Σχήμα 7. Σχηματική απόδοση πηλοειδών στρώσεων σε πέντε τύπους πηλών και ιδιότητες πηλαστικότητας

Ένα απλό μηχανικό ανάλογο μπορεί να δοθεί σχετικά με την (πληστική) συμπεριφορά των κρυστάλλινων καολίνη και κομματιών υαλοπινάκων. Όταν είναι στεγνά, διάφορα κομμάτια υαλοπινάκων στοιβαγμένα το ένα πάνω στο άλλο, δεν είναι εύκολο να μετακινηθούν σπρώχνοντάς τα από τα πλάγια. Όταν είναι υγρά όμως, τα ίδια κομμάτια μετακινούνται εύκολα και παραμένουν στην ίδια θέση στην οποία σπρώχτηκαν. Σε κάθε πηλό, φυσικά, οι ομάδες των κρυστάλλινων του καολίνη είναι τυχαία προσανατολισμένες για να δώσουν ένα υλικό το οποίο μπορεί να πιεστεί από κάθε κατεύθυνση και να κρατήσει το καινούργιο σχήμα που του δόθηκε.

Το ίδιο ανάλογο είναι χρήσιμο για την κατανόηση της συρρίκνωσης του πηλού κατά το στέγνωμα. Τα διαστήματα μεταξύ των κρυστάλλινων του καολίνη καταλαμβάνονται από νερό, και όσο μικρότεροι είναι οι κρυστάλλιοι τόσο μεγαλύτερη είναι η επιφάνειά τους ανά μονάδα όγκου και επομένως μεγαλύτερος ο όγκος νερού που τους χωρίζει. Έτσι, σε ένα πηλό που περιέχει σχεδόν μόνο καολίνη ο όγκος του νερού που περιέχεται μπορεί να είναι μεγάλος, και μια ολική συρρίκνωση κατά το στέγνωμα πάνω από 10% κατ' όγκο δεν είναι σπάνια. Σίγουρα, όσο πιο λεπτοί είναι οι κόκκοι του καολίνη, τόσο μεγαλύτερη είναι η πηλαστικότητά του και αντιστρόφως. Γι' αυτόν το λόγο, η εξαηλιοίωση λόγω καιρικών συνθηκών, που σπάει τους κόκκους σε μικρότερους, παίζει μεγάλο ρόλο στην πηλαστικότητα του πηλού (διόσπαση δεσμών υδρογόνου που συγκρατούν τις στρώσεις ή πλάκες, βλ. Σχ. 4 γ και Σχ.5).

Αυτό το νερό της πηλαστικότητας, που δεν αναμιγνύεται με τον πηλό με κανένα τρόπο, δεν πρέπει να συγχέεται με το νερό του χημικής σύνθεσης (νερό δομής) το οποίο είναι ένα ακέραιο μέρος των μορίων που αποτελούν τους κρυστάλλιους του καολίνη. Αυτό δεν χάνεται κατά το στέγνωμα του πηλού στον αέρα, αλλά μόνο όταν ο πηλός βρεθεί σε πολύ υψηλότερες θερμοκρασίες (βλέπε παρακάτω συμπεριφορά πηλών κατά την θέρμανση).

Άλλα υλικά μπορούν να προστεθούν στον πηλό, ή να βρίσκονται φυσικά μέσα σ' αυτόν, τα οποία ενώ μπορούν να ελαττώσουν την τάση του για συρρίκνωση κατά το στέγνωμα έχουν επίσης επίδραση στη συμπεριφορά του κατά το ψήσιμο. Καθώς η θερμοκρασία ανεβαίνει, ο πηλός υφίσταται μια σειρά φυσικών μεταβολών, και έρχεται μία στιγμή όπου η εξωτερική επιφάνεια των σωματιδίων μόνο μαλακώνει ή λιώνει. Αν το ψήσιμο δεν συνεχιστεί πέρα απ' αυτό το σημείο, το αποτέλεσμα θα είναι μια δομή όπου οι επιφάνειες των σωματιδίων θα συντίκονται κατά την πτώση της θερμοκρασίας. Αυτό είναι γενικά γνωστό σαν «σύντηξη χωρίς ρευστοποίηση» και η θερμοκρασία κατά

την οποία συμβαίνει σαν «σημείο σύντηξης». Αν η θέρμανση συνεχιστεί πέρα απ' αυτό, τα σωματίδια ριλώνουν και ενώνονται εντελώς, και τότε λέγεται ότι το υλικό *υαλοποιείται*. Το κεραμικό βεβαίως δεν μπορεί να υαλοποιηθεί τελείως, γιατί έτσι θα καταρρεύσει μέσα στο καμίνι. Ο καθαρός καολίνης έχει σχετικά μεγάλο σημείο τήξης, 1770°C, αλλά πολλή ουσίες, ειδικά χημικές βάσεις, όταν προστίθενται σ' αυτόν έχουν σαν αποτέλεσμα να χαμηλώνουν το σημείο τήξης. Αυτές είναι γνωστές σαν *ρευστά*, και οι πιο συχνά απαντώμενες είναι νατρίου, καλίου, ασβεστίου, μαρμαρυγία, μαγνησίου και διάφορες ενώσεις σιδήρου (FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4).

Οι φυσικοί πηλοί έχουν έτσι ένα πολύ μεγάλο εύρος σημείων τήξης που εξαρτάται από τα ρευστά που περιέχουν. Σε μερικές περιπτώσεις, εξ αιτίας αυτών των ρευστών, η διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ του σημείου τήξης και του σημείου σύντηξης είναι τόσο μικρή που είναι πραγματικά αδύνατο να ψήσεις μέχρι το σημείο σύντηξης χωρίς στην πραγματικότητα να φτάσεις το σημείο τήξης και έτσι να καταστρέψεις το κεραμικό. Γι' αυτόν το λόγο οι κεραμείς συχνά αναφέρονται σε ένα σημείο ωρίμανσης για τους πηλούς, με το οποίο εννοούν τη θερμοκρασία στην οποία κάθε πηλός μπορεί να ψηθεί έτσι που να παράγει την πιο ισχυρή δομή χωρίς να αλλάξει σχήμα το κεραμικό-η υψηλότερη θερμοκρασία δηλαδή στην οποία πρακτικά μπορεί να ψηθεί τον πηλό.

Διάφοροι φυσικοί πηλοί μπορούν να ταξινομηθούν με βάση διαφορετικά κριτήρια: 1^ο) από τον τρόπο με τον οποίο σχηματίστηκαν (πρωτογενείς πηλοί, λιμνόβιοι, λεπτόκκοκοι, κτλ), 2^ο) από τη φύση των προσμίξεων που περιέχουν -πορσελάνη ή καολίνης δηλ. καθαροί πηλοί, σφαιρικοί δηλ. δευτερογενείς καθαροί πηλοί, μαργαικοί, αμμώδεις, ερυθροί πηλοί-, και 3^ο) από τη συμπεριφορά τους κατά το ψήσιμο (πυρίμαχοι, στόουνγουερ). Σε κάθε κατηγορία η θερμοκρασία ωρίμανσης και η πλαστικότητα διαφέρουν (βλ. Λυριτζής, 2007).

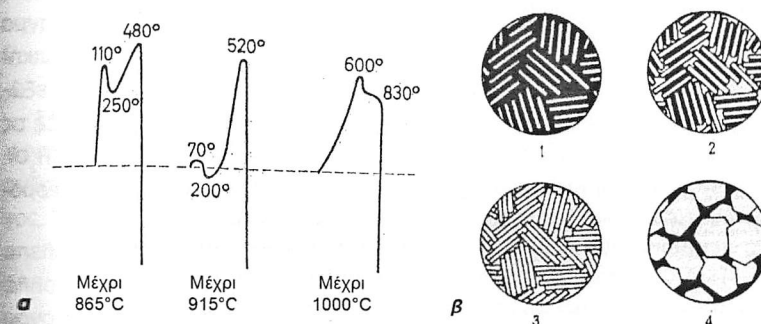
ΣΥΠΕΡΙΦΟΡΑ ΠΗΛΩΝ ΣΤΗ ΘΕΡΜΑΝΣΗ

Η αποβολή ύδατος και πλαστικότητα

Το δομικό νερό που παραμένει στους πηλούς μετά το στέγνωμα δεν αποβάλλεται εντελώς κάτω από κάποια θερμοκρασία μεταξύ 430 και 600 °C. Το νερό υγρασίας πάντως αργά αποβάλλεται κάτω από αυτές τις θερμοκρασίες και το έλλειμμα συνοδεύεται αρχικά από μικρή συστολή δηλ. ένα συνεχές μάζεμα όπως φαίνεται σε καμπύλες διαφορικής διαστολής σε πηλούς που ξηραίνονται στον αέρα, και το φαινόμενο αυτό γενικά καθορίζει και τις

μηχανικές ιδιότητες του πηλού. Το ποσοστό ύδατος στους πηλούς και τα κεραμικά επηρεάζει και την *πλαστικότητα* τους (Grimshaw 1971, Norton 1970) (Σχ.8 α, β).

Η πλαστικότητα επιτρέπει στον πηλό να μορφοποιηθεί δια πίεσεως με την πρόσθεση περιορισμένης ποσότητας ύδατος και να διατηρεί τη μορφή του μετά την πίεση. Η ιδιότητα της πλαστικότητας χάνεται όταν το νερό απομακρύνεται από το πηλό με την ξήρανση, αλλά η μορφή διατηρείται. Στη θέρμανση ή κατά την καύση οι πηλοί σκληραίνουν και γίνονται ανθεκτικοί στη διάβρωση, ενώ πάνω από συγκεκριμένες θερμοκρασίες η ιδιότητα της πλαστικότητας χάνεται εντελώς.



Σχήμα 8 α. (αριστερά) Διαγράμματα Διαφορικής διαστολής σε μερικούς πηλούς. Το νερό δεν απομακρύνεται ολοσχερώς κάτω από τους 430 με 600 °C, αλλά βαθμιαία, με αποτέλεσμα την μικρή αύξηση του κλάδου στην περιοχή 20-100°C που ακολουθεί μία μείωση (συστολή) η οποία τελειώνει στους ~ 250 °C. β. (δεξιά) Περιοχές ανάμεσα στους κρυστάλλους καολίνη (1, 2, 3) που δείχνει την απώλεια νερού (σκούρο χρώμα) που προκαλεί συρρίκνωση και μείωση της πλαστικότητας, και (4) εξάγωνοι κρύσταλλοι καολίνη σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)

Το χαρακτηριστικό σε όλες αυτές τις καμπύλες σε πηλούς είναι αυξητική τάση από 20-100 °C ακολουθούμενη από συστολή η οποία περατώνεται περίπου στους 250 °C.

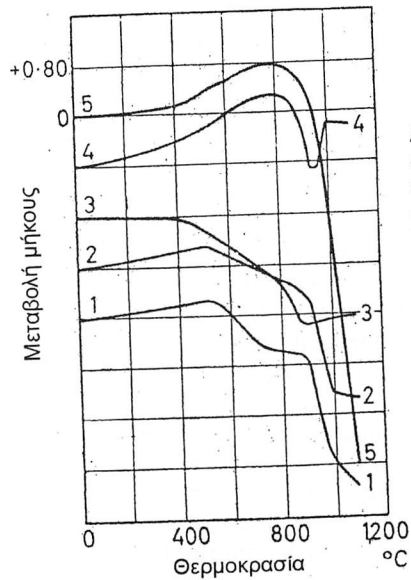
Κι αν ακόμα ο πηλός έχει προθερμανθεί για 2 ώρες στους 100 °C, η συστολή παραμένει αλλά σε μικρότερο βαθμό. Ισως υπάρχει και δεύτερη διαστολή πριν επέλθει η τελική συστολή λόγω ψψίματος.

Η συστολή που ακολουθεί την απομάκρυνση της υγρασίας κατά την ξήρανση στον αέρα ή με θέρμανση σε 110 °C πρέπει να θεωρηθεί ότι οφείλεται στην συστολή των υμενίων από γέλη (gel) στα σωματίδια πηλού που συνοδεύ-

εται από το χάσιμο γέλης νερού (gel). Αυτή η πειραματική παρατήρηση θεωρείται ως πειραματική τεκμηρίωση της θεωρήσης ότι η πηλαιοτικότητα των πηλών εξαρτάται μερικώς από την ύπαρξη φουσκωμένων στρωμάτων gel που περιβάλλουν τα σωματίδια πηλού.

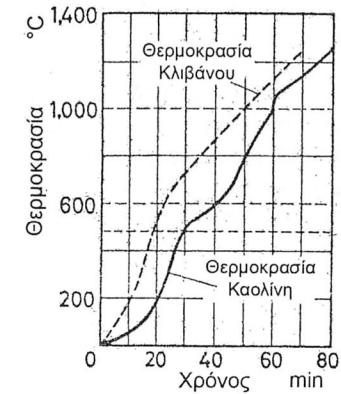
Προοδευτικά θερμαινόμενοι πηλοί δείχνουν ότι οι καολίνες και οι περισσότεροι πηλοί υφίσταται διαστολή μέχρι περίπου τους 500-600°C η οποία ακολουθείται από συστολή (Σχ. 9).

Το δομικό νερό δεν απομακρύνεται ομοιόμορφα και βαθμιαία από τον πηλό, αλλά μέσα σε μικρό εύρος θερμοκρασίας στους 450- 600°C, όπως αποδείχτηκε για τον καολίνη θερμαινόμενο σε κλίβανο (Σχ. 10): επιβράδυνση στην ανύψωση της θερμοκρασίας όπως καταγράφηκε από θερμοζεύγος στους 550°C, και αξιοσημείωτη επιτάχυνση στους περίπου 1000°C. Πράγμα που υποδηλώνει απορρόφηση θερμότητας δηλ. ενδόθερμη (ενδοθερμική) αντίδραση, στους ~ 550°C και ανάπτυξη ισχυρής θερμότητας δηλ. μια εξώθερμη (εξωθερμική) αντίδραση στους ~ 1000°C. Αυτό συμβαίνει με όλες τις ομάδες των πηλών με την τυπική σύνθεση του καολίνης ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$). Για άλλες συνθέσεις οι πηλοί παρουσιάζουν άλλες χαρακτηριστικές θερμοκρασίες (Salamang, 1961).



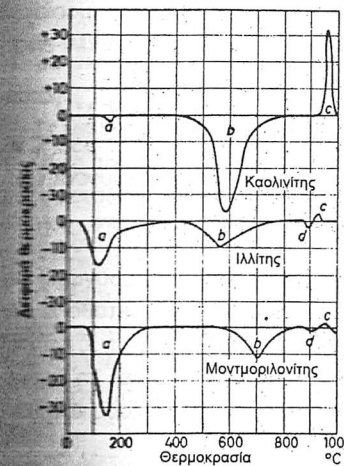
Σχήμα 9. Μεταβολές μήκους με θερμοκρασία σε διαφορετικούς μη επεξεργασμένους πηλούς. Υποδιαίρεση στον κάθετο άξονα 0.85 μονάδα μήκους (1=English china clay, 2=Missouri halloysite, 3=beidellite (Putnam clay), 4= sericite (I), 5= sericite (II)) (Hyslop & Mc Murdo, 1938 trans. Brit. Ceram. Soc., 37, 181)

Σχήμα 10. Διάγραμμα θέρμανσης καολίνης σε ηλεκτρικό κλίβανο όπου εμφανίζεται η θερμοκρασία στον κλίβανο και στον καολίνη με το χρόνο θέρμανσης (Le Chatelier 1887, Z. phys. Chem. 1, 396)



Στη συμπεριφορά των πηλών στη θέρμανση που έχει μελετηθεί με την Διαφορική Θερμική Ανάλυση (ΔΘΑ, DTA) (βλ. Λυριτζής 2007, Κεφ 9, σελ 189), η αύξηση της θερμοκρασίας μετρείται σε δυο σημεία επαφής με ένα θερμοζεύγος. Το ένα άκρο του εμβυθίζεται σε σκόνη χωρίς απορρόφηση θερμότητας ή απελευθέρωση λόγω πηλεγματικών μεταβολών μεταξύ 0°C και 1000 °C, και το άλλο άκρο στο δείγμα υπό μορφή σκόνης. Το θερμοηλεκτρικό ρεύμα δείχνει μόνο διαφορές από ένδο- ή εξω-θερμικά φαινόμενα στο υπό εξέταση δείγμα.

Το Σχ.11 δείχνει τέτοιες καμπύλες ΔΘΑ από ποικιλία πηλών, με ενδο- και εξω-θερμικές κορυφές (a, b, c, d).



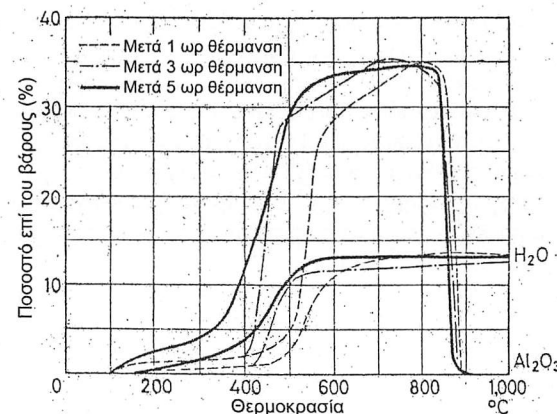
Σχήμα 11. Διαγράμματα ΔΘΑ για καολίνη, ιλλίτη και μοντμοριλονίτη (Neumann, 1977)

Σύγκριση τέτοιων διαγραμμάτων οδηγεί σε λήψη 4πλής πληροφορίας, α) προσδιορισμός θερμοκρασίας ψήσιματος. Χρήσιμο για την μελέτη της κεραμικής τεχνολογίας, β) έλεγχο καταλληλότητας για χρονολόγηση με Φωταύγεια. Με την εφαρμογή της μεθόδου χρονολόγησης με θερμοφωταύγεια τα κεραμικά θα πρέπει να έχουν ψηθεί σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των 400° C, αλλιώς δεν χρονολογούνται, αφού οι ηλεκτρονικές παγίδες στο χαλαζία, που βρίσκεται στους πηλούς για κεραμικά, δεν έχουν αδειάσει με θέρμανση κάτω των 400° C. Υπάρχουν όμως ενδείξεις στο εργαστήριο μας (Ρόδος) ότι η προετοιμασία πηλού για παρασκευή κεραμικών έχει εκτεθεί στον ήλιο και μηδενίζεται η φωταύγεια των κρυστάλλων χαλαζία, ώστε έστω κι αν δεν έχει ψηθεί το κεραμικό μπορεί να χρονολογηθεί με Οπτική Φωταύγεια (Λυριτζής, 2007; Ζαχαριάς, 2008). Σε μια τέτοια περίπτωση θα μπορούσε να χρονολογηθεί ο δίσκος της Φαιστού, γ) προσδιορισμός ορυκτού ή ομάδα πηλού και δ) χρονολογείται το κεραμικό με την νέα μέθοδο της επανυδροξυλίωσης από την αργή χημική επανασύνδεση μορίων ύδατος λόγω της προσληβανόμενης υγρασίας από το περιβάλλον ταφής. Η καμπύλη βαθμονόμησης βασικά είναι διάγραμμα μάζας νερού που προσροφάτε σε mg και είναι χημικά συνδεδεμένο με τη μάζα του κεραμικού όλη τα χρόνια που πέρασαν, έναντι του (χρόνου)^{1/4}. Απαιτούμενη παράμετρος που εξαρτάται είναι η μέση θερμοκρασία ταφής και η σταθερά κινητικής επανυδροξυλίωσης (Wilson et al., 2009).

Οι καμπύλες του Σχ.11 είναι ενδεικτικές αφού το μέγεθος των κορυφών εξαρτάται από τις πειραματικές συνθήκες, κυρίως τον ρυθμό θέρμανσης και τις προσμίξεις

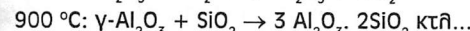
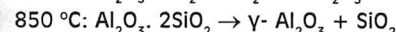
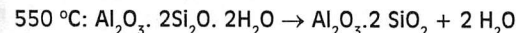
Οι θερμοκρασίες εκτόπισης απορροφημένου ύδατος (Α), δομικού (μοριακού ή κρυσταλλικού) ύδατος (Δ) και μετατροπών κρυσταλλικών φάσεων (Μ) είναι:
για τον *Καολίνη*: ~ 160 °C Α, ~ 580 °C Δ και 960 °C Μ,
για τον *Ιλλίτη*: ~ 120 °C Α, ~ 570 °C και ~ 890 °C Δ, και ~ 930 °C Μ.
Για τον *Μοντμοριλονίτη*: ~ 150 °C Α, 700 °C και ~ 910 °C Δ και ~ 950 °C Μ.
Ο χρόνος ψήσιματος του πηλού καθορίζει το ποσοστό απομάκρυνσης ύδατος (Σχ.12).

Η θερμοκρασία των ~ 450 °C βρέθηκε για την αποσύνθεση της αλουμίνας, ενώ σε ταχεία θέρμανση, ολική απομάκρυνση του ύδατος και παραγωγή διαλυτής αλουμίνας λαμβάνει χώρα πάνω από 550 °C. Η ελαφρά μεταβολή κλίσης της καμπύλης στο Σχ.12 γύρω στους 500-600 °C για όλους τους πηλούς χαρακτηρίζει την έναρξη της θερμοκρασιακής συστολής. Σ' αυτή τη θερμοκρασία τα στερεά σωματίδια βρίσκονται πολύ κοντά μετά την έξοδο του ύδατος που συντελεί στην γενική συστολή (μάζωμα).



Σχήμα 12. Ποσοστά % κατά βάρος απομάκρυνσης ύδατος (H₂O) και διαλυτότητας της αλουμίνας (Al₂O₃) μετά από θέρμανση για διάφορους χρόνους. (Sokolov, 1912, Tonindustr Ztg, 36, 1107, No 9. Βλ. σε Salamang, σελ. 99)

Οι χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στη θέρμανση Καολίνη είναι:



Μετρήσεις της διηλεκτρικής σταθεράς υποστηρίζουν την παρουσία άνυδρου και άμορφου *μετακαολίνη* (παρά αποσύνθεση σε ελεύθερα οξειδία) βλ. ένθετο1, ο οποίος αποσυντίθεται μεταξύ 800- 830 °C (κατ ήλιου 870 °C) με σχηματισμό γ-Al₂O₃ και συνακόλουθη θραύση του κρυσταλλικού πλέγματος.

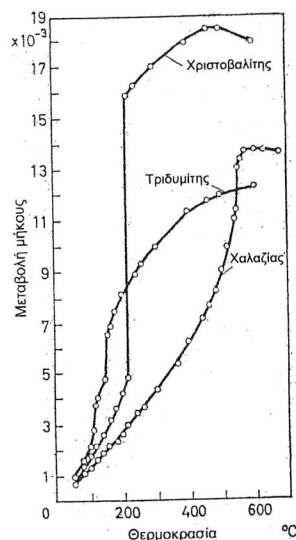
Σε μια ποικιλία πηλών που περιέχουν *αηκάλια* (ιλλίτης, μαρμαρυγείς πηλοί) το ύδωρ απομακρύνεται σε θερμοκρασίες στους 350 και 600 °C, και οι πλεγματικές μεταβολές συμβαίνουν στους 800-850 °C. Ο *μουλίτης* εμφανίζεται στους 1100 °C, το γυαλί από τους 950 °C. Μεταξύ 850-1200 °C σχηματίζεται *σπινέλιος* (spinel) ο οποίος διαλύεται στους 1300 °C στο παραγόμενο γυαλί.

Ο *Μοσοχόβιτης* καταστρέφεται εντελώς στους 1100-1200 °C και η ψευδομορφή του αναγνωρίζεται από τη διπλή διάθλαση του. Περιέχει δε μουλίτη, α-Al₂O₃, γ-Al₂O₃ και γυαλί.

Ο *μοντμοριλονίτης* δεν μεταβάλλεται ουσιαστικά κάτω από τους 600 °C. Μετά όμως χάνει το κρυσταλλικό νερό και υφίσταται μετατροπή στους 800-850 °C. Μεταξύ 850- 1100 εμφανίζεται σπινέλιος, ο οποίος στους 1300 °C δι-

αδύεται στην φάση του γυαλιού όπως και στον ιλιθίτη. Ο μουλίτης εμφανίζεται μετά τους 1050 °C.

Κατά τη θέρμανση πηλών ενδιαφέρον αποτελεί η μεταβολή του μήκους του χαλαζία SiO_2 , του τριδιμίτη και χριστοβαλίτη (Σχ. 13) (Salamang, 1961, σελ. 165).



Σχήμα 13. Μεταβολές του μήκους σε χαλαζία, τριδιμίτη και χριστοβαλίτη από τη θέρμανση σε διάφορες θερμοκρασίες. Ο κάθετος άξονας επι τοις χιλίοις μετατρέπεται σε % με πολλαπλασιασμό των μεταβολών επί 100. π.χ. η δραστήκη μεταβολή στον χριστοβαλίτη στους 230 °C από ~ 4.7 ως 16 δηλ. 11.3% ήτοι κατά 1.13 %. (Trarers, Goloubinoff, Zwetsch, Stumpfen, στο Salamang 1961, σελ. 165, Εικ. 75)

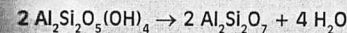
Στο πείραμα του Σχ. 13 και με XRD παρατηρούνται ανεπαίσθητες ως αισθητές μεταβολές στις χαμηλές θερμοκρασίες 117 °C, 150 °C, 450 °C μέχρι 600 °C για τον τριδιμίτη, στον χαλαζία 573 °C, 600 °C, και για τον χριστοβαλίτη στους 230 °C και 500 °C.

Καολίνης και Μετακαολίνης κατά την θέρμανση

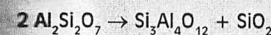
Οι πηλοί τύπου καολίνης υφίσταται μια σειρά από μετατροπές φάσης κατά τη θέρμανση στο αέρα σε ατμοσφαιρική πίεση. Η ενδοθερμική αφυδροξυλίωση (η αληθινώς αφίδρωση) αρχίζει στους 550-600 °C και παράγει άτακτα κατανεμημένο μετακαολίνη, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, όμως η συνεχής έλλειψη υδροξυλίων (OH) παρατηρείται μέχρι τους 900 °C και αποδίδεται στο βαθμιαίο πολυμερισμό του (oxolation) (Belloto et al., 1995, βλ. επίσης, «Kaolinite mineral information and data», MinDat.org, <http://www.mindat.org/min-2156.html>, επίσκεψη 2009-08-05).

Λόγω ιστορικών ασυμφωνιών σχετικά με την φάση του μετακαολίνης, ευρεία έρευ-

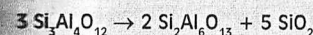
να κατέληξε σε γενική αποδοχή ότι ο μετακαολίνης δεν είναι ένα απλό μίγμα άμορφης σίλικα (SiO_2) και αλουμίνας (Al_2O_3), αλλά μάλλον μια συμπλοκή άμορφη δομή η οποία παρακρατεί μερική τάξη (όχι εντελώς κρυσταλλική) λόγω της σωρού των εξαγωνικών στρώσεων του.



Περαιτέρω θέρμανση στους 925-950 °C τον μετατρέπει σε Si-Al σπινέλιο, $\text{Si}_3\text{Al}_4\text{O}_{12}$, ο οποίος μερικές φορές αναφέρεται ως δομή τύπου γ-αλουμίνας:



Στην ασβεστοποίηση στους ~ 1050 °C, η φάση του σπινέλιου ($\text{Si}_3\text{Al}_4\text{O}_{12}$) μετασχηματίζεται σε μουλίτη, $3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$, και σε υψηλής κρυστάλλωσης χριστοβαλίτη, SiO_2 :



(Holleman & Wiberg, 2001; Helm & Merbach, 2005).

ΑΝΤΑΛΛΑΓΗ ΙΟΝΤΩΝ ΣΕ ΠΗΛΟΥΣ

Οι πηλοί διαφέρουν κατά την ικανότητα να απορροφούν ιόντα. Οφείλεται σε θραύσεις δεσμών στα άκρα των σωματιδίων πηλού (πχ Al^{3+} , Si^{4+}) που υποβοηθά την ανταλλαγή ιόντων τα οποία ενεργούν ως ανιόντα (δηλ. αρνητικά φορτισμένα ιόντα), στην απορρόφηση θετικών ιόντων στα επίπεδα οξυγόνων των επιφανειών τους και αρνητικά ιόντα στις ακμές τους. Άλλος τύπος ανταλλαγών είναι αντικατάσταση στο δομικό πλέγμα ιόντων από άληθα ιόντα. Οι Καολίνης λόγω της δομής διπλού στρώματος (1:1) καθώς και στην κατανομή των φορτίων στα άκρα σωματιδίων (σχεδόν παρόμοια με την εξαγωνική δομή υμενίου ύδατος) επιδεικνύουν χαμηλή δυναμική ανταλλαγής, και η οποία ανταλλαγή λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια του οξυγόνου βάσης στο περιφερειακό στρώμα του πυριτίου (Σχ. 4a) (Hedges & McLellan, 1976, Norton 1970).

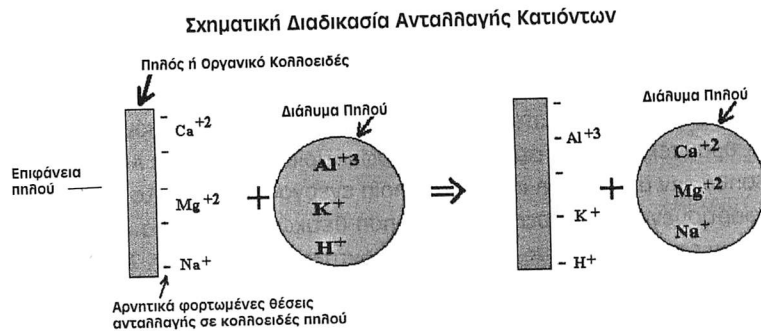
Επίσης οι πηλοί απορροφούν ιόντα επιλεκτικά. Τρισθενή ιόντα απορροφώνται πιο ισχυρά από τα δισθενή ιόντα και αυτά πιο πολύ από τα μονοθενή.

Τα πιο κοινότερα κατιόντα ανταλλαγών σε πηλούς είναι τα Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^{1+} , K^{1+} , NH_4^{1+} , Na^{1+} , και από τα ανιόντα τα SO_4^{1-} , Cl^{1-} , PO_4^{3-} , NO_3^{1-} . Ετσι, στα 4εδρα άτομο Al^{3+} αντικαθίσταται από Si^{4+} και στα 8εδρα το Mg^{2+} αντικαθίσταται από Al^{3+} (βλ. Σχ. 4)

Ο βαθμός ισχύος της αντικατάστασής τους ποικίλει και εξαρτάται από: τη συγκέντρωση, το μέγεθος, τη θερμοκρασία και την παρουσία άλλων ιόντων.

Πηλοί με Ca^{2+} ιόντα έχουν μεγαλύτερη μη-υγρή ή μικροκρυσταλλική ζώνη πέριξ των σωματιδίων απ' ότι πηλοί με ιόντα Na^{1+} , καθώς και μια περισσότερο απότομη μετάβαση σε υγρό νερό (παράγων επίσης ανάπτυξης πηλαστικότητας-πρόσθεση οργανικών σε πηλό γενικά αυξάνει την πηλαστικότητα). Τα παραπάνω είναι σημαντικές παράμετροι στο σύστημα *πηλός-νερό* διότι υγροί πηλαστικοί πηλοί αποτελούν μοναδικά σωματίδια περιβαλλόμενα από υμένιο νερού. Τέλος, οι πηλοί πλούσιοι σε νάτριο απαιτούν λιγότερο νερό για πηλαστικότητα απ' ότι οι ασβεστούχοι πηλοί, αν και τα δυο (Na , Ca) έχουν ίδια ακτίνα ιόντος 0.98 Å, όμως το Na^{1+} είναι μονοθενές και το Ca^{2+} διθενές.

Το Σχ. 14 παρουσιάζει την ανταλλαγή κατιόντων με ενδοαλλαγή μεταξύ ενός κατιόντος σε διάλυμα και ετέρου κατιόντος σε επιφάνεια πηλού. Το μέγεθος ανταλλαγής κατιόντος είναι το άθροισμα των ανταλλαξιμίων κατιόντων που μπορεί να απορροφήσει ένας πηλός.



Σχήμα 14. Εικονογραφημένη ανταλλαγή κατιόντων με ενδοαλλαγή μεταξύ ενός κατιόντος σε διάλυμα (κύκλος) και ετέρου κατιόντος σε επιφάνεια πηλού (ορθογώνιο)

ΧΡΩΜΑΤΙΣΜΟΙ ΠΗΛΩΝ ΚΑΤΑ ΤΗ ΘΕΡΜΑΝΣΗ

Οι περισσότεροι πηλοί και κοιλίνες κιτρινίζουν ως καφετίζουν σε οξειδωτική ατμόσφαιρα. Κοιλίνες με χαμηλό σίδηρο το κιτρινωπό χρώμα εξασθενεί αθλά είναι ακόμη αισθητό. Σε θερμοκρασίες πάνω από 1000 °C το κίτρινο των οξειδίων του σιδήρου ουδετεροποιείται από το ανοικτό μπλε-πράσινο των παραγόμενων σιδηροπυριτικών ενώσεων. Στη πράξη αυτό το μπλε-πράσινο χρώμα δεν είναι αισθητό και σίγουρα παρατηρείται λιγότερο απ' ότι ο κιτρινωπός χρωματισμός που παράγεται από ισοδύναμο ποσό Fe_2O_3 . Αυτό έρχεται σε αντίθεση με τα τηκόμενα γυαλιά που είναι βαθύ πράσινο για την ίδια ποσότητα σιδήρου. Τέτοιο παράδειγμα τετηκυίας κατάστασης, υαλώδους μορ-

φής, σε κλίβανο, με πράσινο χρώμα, παρατηρήθηκε στους Μινωικούς κλιβάνους της Κρήτης στη Φαιστό και Κάτω Ζάκρο (Liritzis, 1984). Γενικά η ποσότητα του FeO ελαττώνεται μέχρι τους 1000 °C ενώ αυτή του Fe_2O_3 αυξάνει. Πάντως το περιεχόμενο του Fe_2O_3 χαμηλώνει πάνω από 1000 °C ακόμη και σε οξειδωτική ατμόσφαιρα, αφού αρχίζει να χάνει οξυγόνο.

Το άσπρισμα (λευκάνση) των κεραμικών οφείλεται στη μετάβαση από το Fe_2O_3 στο FeO κατά την αύξηση της θερμοκρασίας. Σε περιπτώσεις υψηλών ποσοτήτων σιδήρου όπως π.χ. στα τούβλα δαπέδου, τότε εμφανίζεται σκούρο χρώμα.

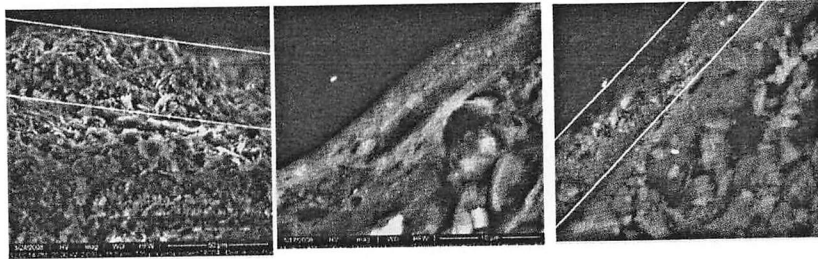
Η πρόσθεση Al_2O_3 παράγει ανοιχτόχρωμα κεραμικά, ασβέστης και μαγνήσιο επίσης παράγουν ανοικτό χρώμα στα κοκκινόχρωμα τούβλα.

Το χρώμα πάντως των κεραμικών εξαρτάται σαφώς από την παρουσία οξειδωτικής ή αναγωγικής ατμόσφαιρας στο φούρνο κατά την διάρκεια πτώσης της θερμοκρασίας, αφού εξαρτάται από την κατάσταση οξείδωσης του σιδήρου στα εξωτερικά στρώματα του τέχνεργου.

Η ατμόσφαιρα που επικρατεί μέσα στο φούρνο έχει πολύ μεγάλη σημασία. Όταν το καύσιμο καίγεται με λαμπερή φλόγα και με περίσσεια αέρα, τότε επικρατεί οξειδωτική ατμόσφαιρα. Εδώ καίγεται τελείως ο άνθρακας του καυσίμου αθλά και κάθε οργανική ύλη που υπάρχει μέσα στον πηλό, καθώς επίσης προκαλείται οξείδωση των μετάλλων στο μεγαλύτερο σθένος τους με αποτέλεσμα τον χρωματισμό του πηλού. Αντίθετα, όταν το καύσιμο είναι υγρό και επικρατεί άπνοια και υγρασία, τότε μέσα στο φούρνο δημιουργείται αναγωγική ατμόσφαιρα. Εδώ η οργανική ύλη που ενδεχόμενα υπήρχε στον πηλό παραμένει, ενώ στην επιφάνεια και τους πόρους επικάθεται καπνιά. Σε τέτοιες συνθήκες στηρίζεται η τεχνική των ερυθρόμορφων και μελανόμορφων αγγείων στην αρχαιότητα (βλ. Tang et al., 2001; Maniatis et al., 2007).

Η μελανόμορφη λεπτή επίστρωση στα αττικά αγγεία αποδείχθηκε με διόξυμετρία, και ηλεκτρονική μικροσκοπία ότι αποτελείται από αιματίτη, και μαγνητίτη/ μαγκεμίτη και ερκυνίτη, ενώ στερεά διαλύματα από σπινέλιους εμφανίζονται στο μελανό στρώμα αυτό σε άθλα δείγματα κεραμικής που εξετίθησαν. Το μέγεθος των κρυσταλλιτών και του πλέγματος των ορυκτών στο μελανό στρώμα μετρήθηκαν με ακρίβεια και βρέθηκαν με πάχος περίπου 20 μm αθλά με μεταβολές μέχρι και 5 μm. Ενώ η ανάλυση στον αιματίτη απέκλυσε τάξη μεγέθους των σωματιδίων σε 0.027 μm.

Στο Σχ. 15 δίνονται παραδείγματα διαφορετικών ποιοτήτων ερυθράς ψημένης διακόσμησης αρχαϊκής κεραμικής από την πόλη της Θήβας (Γ. Μαστροβεδωρός, 2009).



Σχήμα 15. Μικροφωτογραφίες SEM διακοσμημένης κεραμικής. Αριστερά: μικροφωτογραφία «θαμπής» ερυθρής χρωστικής. Μη υαλοποιημένη, κοκκώδης μικροδομή: αριστερά τομή όπου η χρωστική σημειώνεται με λευκή γραμμή. Μέσον: Η ερυθρή χρωστική διατηρεί πορώδη μικροδομή (μέτρια ποιότητα). Δεξιά: καλής ποιότητας κοκκώδης ερυθρή χρωστική (σημειώνεται εντός λευκών γραμμών, διακρίνεται και υποκείμενο υαλοποιημένο στρώμα καστανής χρωστικής (μεγέθυνση x 4000).

Προηγμένη Κεραμική Τεχνολογία

Οι τρεις κατηγορίες της κεραμικής παρασκευής περιλαμβάνουν, την *χειροποίητη*, την *τροχήλατη* και την *χυτευτή*. Συχνά τα τροχήλατα κεραμικά ολοκληρώνονται δια χειρός.

Στον 20^ο αι. και ιδιαίτερα στα τελευταία 70 χρόνια επιπλέον της παραδοσιακής κεραμικής έχει αναπτυχθεί νέα κατηγορία κεραμικών των προηγμένων κεραμικών. Έτσι η κεραμική τεχνολογία αναπτύχθηκε ραγδαία στην παρασκευή προηγμένων τύπων κεραμικής από βιοτεχνίες υψηλής τεχνολογίας κατασκευάζοντας διάφορους τύπους κεραμικών εξαρτημάτων όπως οξείδιο αλουμινίου (αλουμίνα Al_2O_3), νιτρίδια του αλουμινίου, ζirkόνια (ZrO_2) (οι κυψελίδες καύσης που μπορεί να αντικαταστήσουν τις μηχανές εσωτερικής καύσης στα αυτοκίνητα έχουν κεραμικά από ζirkόνια που δρουν ως ηλεκτρολύτες να παράγουν ισχύ από καύσιμα χωρίς καύση), υάλος (εύθραυστο μεν αλλά γίνεται σκληρό όταν μετατρέπεται σε ίνες διαστάσεων μικρομέτρου προστατευμένες από περίβλημα πολυμερούς (ηλιαστικού) – γυάλινη ίνα με ενισχυμένο ηλιαστικό -glass fibre reinforced plastic GFRP- ένα ισχυρό, σκληρό, ελαφρύ υλικό με πολλές εφαρμογές στα οικιακά έπιπλα μέχρι τα αεροπλάνα), ανθρακικό πυρίτιο (SiC), νιτρικό πυρίτιο, πορσελάνη, σιδηρούχα (τα πιο ευαίσθητα σιδηρούχα που χρησιμοποιούνται σε ευαίσθητες ραδιοκράτες και μετασχηματιστές, ενώ τα πιο ανθεκτικά σε μικρούς ηλεκτρικούς μότερες, ηλεκτρικές κλειδαριές), μολύβη, ζαφύρι, κ.α. (αγγλισι: *aluminum oxide*,

aluminum nitride, zirconia, glass, ferrites, silicon carbide, silicon nitride, sapphire, mullite) (Shigeyuki et al., eds, 2003)

Τα προηγμένα κεραμικά υλικά διακρίνονται από υψηλή χημική καθαρότητα, προσεγγισμένη επεξεργασία και υψηλούς δείκτες σε ιδιαίτερες και χρήσιμες ιδιότητες

Οι ανάγκες σε πολλές εφαρμογές για κεραμικά εξαρτήματα συνεχίζει να αυξάνουν στη τεχνολογία του διαστήματος και της αεροναυπηγικής, στους υπολογιστές, μηχανές καύσης, τα παιδικά παιχνίδια, τους φούρνους, και στη βιομηχανική αγορά με πλεονεκτήματα το αβαρές, η μακρά διάρκεια ζωής τους, η χαμηλή πυκνότητα, η χημική αδράνεια και η λειτουργία τους σε υψηλές θερμοκρασίες. Ενώ στους περιορισμούς ανήκει η εύθραυστη συμπεριφορά (καταστροφή σε σημείο σκληρότητας θραύσης), και φυσικά σε όλες τις εφαρμογές και την παραγωγή νέων υλικών απαραίτητος είναι η ποιοτικός έλεγχος και τα πιστοποιητικά ποιότητας (ISO).

Περίπου 90% των 'προηγμένων κεραμικών' σήμερα χρησιμοποιούνται σε ηλεκτρονικές ή σχετικές εφαρμογές που καλούνται ηλεκτρονικά κεραμικά ή ηλεκτροκεραμικά. Εφαρμογές αυτών περιλαμβάνουν το πιεζοηλεκτρικό τιτανικό ζirkονιούχου μοθύβδου -piezoelectric lead zirconate titanate (PZT) – εξάρτημα για νήμα γκαζιού, σε τηλέφωνα και αυτοεστιαζόμενες κάμερες, σε πυκνωτές από κεραμικό βαριούχο τιτάνιο σε τηλεοράσεις, ραδιόφωνα, και σε αεζόν όλες τις ηλεκτρονικές συσκευές, σε διηλεκτρικά κεραμικά μικροκυμάτων που χρησιμοποιούνται σε πολύ ευαίσθητα φίλτρα στα κινητά τηλέφωνα και συστήματα επικοινωνίας με δορυφόρους. Οι μονωτικές, διηλεκτρικές, πιεζοηλεκτρικές, μαγνητικές, οπτικές, και ακόμη τελευταίως οι υπεραγωγίμες ιδιότητες των κεραμικών έχουν οδηγήσει σε ευρεία χρήση σε ηλεκτρικές συσκευές. Ενώ σε ευρεία έρευνα σήμερα σε εργαστήρια χρησιμοποιούν σιδηροηλεκτρικά υμένα (φίλμς) ως 'μη πτητικές μνήμες' σε ηλεκτρονικούς υπολογιστές (computers). Γενικά στην τεχνολογία αυτή απαιτείται η παρασκευαστική-προετοιμασία ομοιόμορφης σκόνης πολύ μικρού μεγέθους – νανοκλίμακας που επιτυγχάνεται με υγρή χημεία και sol-gel τεχνικές, με αποτέλεσμα τα υπερμικρά σωματίδια να παράγουν κεραμικά και συνθέσεις με υπέροχες ιδιότητες (Smothers ed , 1987)

Το υπόλοιπο 10% των προηγμένων κεραμικών απαρτίζει τα 'δομικά κεραμικά' στα οποία οι μηχανικές ιδιότητες όπως αντοχή, σκληρότητα, ανθεκτικότητα κ.τ.λ. αποτελούν το κύριο ενδιαφέρον. Τέλος, ανάπτυξη υφίσταται και η βιοκεραμική που χρησιμοποιεί υλικά εντός του ανθρώπινου σώματος όπως η ενδοσκευση οστών και μηρού, σε συσκευές ορθοπεδικές, ως υποστηρικτές

για κατευθυνόμενη δέσμη ακτινοβολίας ορισμένης δόσης στις αρρωστημένες περιοχές, αλλιά ακόμη και ως εξαρτήματα σε ενσωματωμένες συσκευές όπως οι βηματοδότες. Τα κεραμικά είναι αδρανή στα υγρά του σώματος που μαζί με την επαρκή μηχανική ισχύ τα κάνει ιδανικά σε τέτοιες εφαρμογές.

Συμπερασματικά, αρχίζοντας από την ταπεινή προέλευση των γήινων σκευών και τούβλων, τα κεραμικά πέρασαν από μια μεγάλη διαδρομή ως σήμερα που φαίνεται σαν να 'μοιούνται' προς την εικονική επανάσταση του σύγχρονου βίου. Υπεραγωγοί υψηλής θερμοκρασίας, δομικά κεραμικά για μηχανές και ηλεκτρολυτικά κεραμικά για αποθήκευση μπαταριών και κυψελίδες καύσης, από τις μερικές εφαρμογές, συντείνουν σε μια πλέον αισθητή μεταβολή στον κόσμο μας όταν πραγματοποιούνται οι δυνατότητες τους. Στις επόμενες δυο δεκαετίες μάλλον θα δούμε αυτά τα επαναστατικά νέα υλικά που θα μας οδηγήσουν σε μια *Νέα Εποχή του Λίθου!*

Συμπέρασμα

Ο πηλός είναι από τα σπουδαιότερα περιβαλλοντικά λίθινα (ιζηματογενή) προϊόντα στην υπηρεσία του ανθρώπου και από την νεολιθική περίοδο απαντάται σε πληθώρα σε κάθε αρχαιολογική ανασκαφή. Η σχηματοποίησή του σε διαφορετικά τέχνεργα (σκεύη, ειδώλια) από την παλαιολιθική εποχή αντανακλά μια εξελικτική τεχνολογία η οποία χαρακτηρίζει την πολιτιστική φάση των λαών, και η τεχνολογία αυτή που συμπεριλαμβάνει την θερμοκρασία ψήσιματος, τις εσκεμμένες προσμίξεις, την ατμόσφαιρα φούρνου, την διακόσμηση, το σχήμα, την κοκκομετρία, αποτελεί εργαλείο ευρείας χρήσης στην σχετική ως απόλυτη χρονολόγησή (τυπολογική ανάλυση). Με το υλικό αυτό ο άνθρωπος αναπαράστησε εν τω γίνεσθαι τα τέσσερα βασικά εμπειρόκλεια στοιχεία της φύσης – γη, αέρας, φωτιά, νερό. Σήμερα και στο μέλλον η δυναμική του πηλού υπόσχεται περισσότερα, εκτός των ήδη πολλών προηγμένων κεραμικών αντικειμένων που έχουν κατασκευασθεί στην υπηρεσία του ανθρώπου και των εξερευνησέων του.

Ευχαριστήρια: Ευχαριστώ τον Ν. Ζαχαριά για την ανάγνωση του κειμένου και τις εύστοχες παρατηρήσεις.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

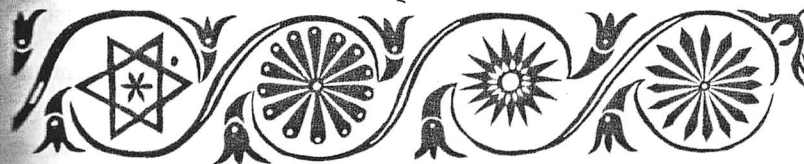
Bellotto, M., Gualtieri, A., Artioli, G., and Clark, S.M. (1995). "Kinetic study of the kaolinite-mullite reaction sequence. Part I: kaolinite dehydroxylation". *Phys. Chem. Minerals* 22: 207-214

- Deer, W.A, Howie, R.A, Zussman, J. (1992) *An introduction to the rock-forming minerals* (2 ed.), Harlow, Longman, London
- Grimshaw, R. W (1971) *The Chemistry and physics of clays and other ceramic materials*. 4th ed., John Wiley, New York
- Holleman, A. F.; Wiberg, E. (2001) *Inorganic Chemistry*. Academic Press: San Diego
- Helm, L. and Merbach, A. E., (2005) Inorganic and Bioinorganic Solvent Exchange Mechanisms. *Chem. Rev.*, 105, 1923-1959
- Hedges & McLellan, (1976) On the cation exchange capacity of fired clays and its effect on the chemical and radiometric analysis of pottery. *Archaeometry* 18, 2, 203-206
- Holliday, V.T (2004) *Soils in archaeological research*. Oxford University Press, Oxford
- Kendrick, D.M (1995) *Jomon of Japan: The World's oldest pottery*, New York, Columbia University Press
- Lawrence, W.G and West, R.R (1982) *Ceramic science for the potter*. 2nd ed., Radnor, Pa. Chilton
- Leitzis, I (1984) Reappraisal of Minoan kilns by thermoluminescence and neutron activation/ XRF analyses. *Revue d' Archaeometrie*, 8, 7-20
- Λυριτζής, Ι (2007) *Φυσικές επιστήμες στην αρχαιολογία*. 2^η Έκδοση, Εκδ. Τυπωθήτω- Γ. Δαρδανός, Αθήνα
- Maniatis, Y, Aloupi, E, and Stalios, A.D (2007) New evidence for the nature of the Attic black gloss. *Archaeometry*, 35, 1, 23-34
- Μαστροθεόδωρος, Γ. (2009) Μελέτη διακοσμητικών χρωστικών αρχαϊκής κεραμικής από τη Θήβα, Πτυχιακή Εργασία ΔΠΜΣ Χημεία και Τεχνολογία Υλικών, Παν/μιο Ιωαννίνων
- Norton, F.H (1970) *Fine ceramics, technology and applications*. New York, McGraw Hill
- Neumann, B.S (1977) Thermal techniques. In *Physical Methods in Determinative mineralogy*, 2nd ed., ed. J.Zussman, 605-662, Academic Press, London
- Rice, P.M (1987) *Pottery analysis: a source book*. The University of Chicago Press
- Simang, H (1961) *Ceramics. Physical & chemical fundamentals*. Transl. M.Francis, Butterworths, London
- Shigezaki, S et al (eds.) (2003) *Handbook of advanced ceramics*, Academic Press
- Smothers, W (ed.) (1987) *Composites & Advanced ceramic materials: ceramic*

- engineering & science, Proceedings 11th Annual Conference (2008 on line), The American Ceramic Society, USA
- Tang, C.C et al (2001) The study of Attic black gloss sherds using synchrotron X ray diffraction. *J. Archaeological Science*, 28, 10, 1015-1024
- Vandiver, P.B., Soffer, O., Klima, B., and Svoboda, J., (1989) The Origins of Ceramic Technology at Dolni Vestonice, Czechoslovakia. *Science*, Vol. 246, Nov. 24., 1002-1008
- White, R., The Upper Paleolithic: A Human Revolution. (1989) *Yearbook of Science and the Future* (D. Calhoun et al., eds). Chicago: Encyclopaedia Britannica, Inc., 1988, pp. 30-49
- Wilson, M.A et al., (2009) Dating fired-clay ceramics using long term power law rehydroxylation kinetics. *Proc. Royal Soc., A*, doi:10.1098/rspa.2009.0117)
- Ζαχαριάς, Ν., 2008, Φωταύγεια. Απόλυτες Χρονολογήσεις και Δοσιμετρία Υλικών, εκδ. TIME Heritage, Αθήνα

ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ – ΑΠΑΝΤΗΣΕΙΣ

1. Ποια είναι η βασική δομική μονάδα στους πηλούς? > 4εδρο
2. Σχεδίασε ένα τετράεδρο με το χημικό τύπο SiO_4 > ένα από τα σχήματα του παρόντος κεφαλαίου ...
3. Ποια η μεταβολή σε καθαρό φορτίο αυτής της δομής αν ένα Al αντικατασταθεί από ένα Si > 8εδρα
4. Ποιο ιόν συνήθως καταλαμβάνει το μεσοδιάστημα μεταξύ δυο στρώσεων στον ιλλίτη? > 4εδρο- 8εδρο- 4εδρο > περίσσεια αρνητικού φορτίου > έηκει Κάλιο
5. Σχεδίασε ένα οκτάεδρο με τον χημικό τύπο AlO_6 > $Al + 3 O \text{ άνω} + 3 O \text{ κάτω}$



Ανάλυση αρχαίας κεραμικής: Χαρακτηρισμός, προέλευση, τεχνολογία

Ελένη Νοδάρου

Ινστιτούτο Μελέτης Προϊστορικού Αιγαίου Ανατολικής Κρήτης (INSTAP),
Παχειά Άμμος Ιεράπετρας, 72200 Κρήτη

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η κεραμική είναι ένα σύνθετο, ανόργανο, ανθρωπογενές υλικό που συνδυάζει τα τέσσερα βασικά στοιχεία της φύσης και της αρχαίας ελληνικής φιλοσοφίας: γη και νερό (για την διαμόρφωση της αργίλου σε πηλό και τη δημιουργία τεχνέργων), φωτιά και αέρα (για την όπτηση). Αποτελεί το πολυτιμότερο εύρημα των αρχαιολογικών ανασκαφών, γιατί η παραγωγή κεραμικών υπήρξε διαδεδομένη και συνεχής για χιλιάδες χρόνια παντού στον κόσμο και γιατί, ενώ θραύεται (τα θραύσματα των αρχαίων κεραμικών ονομάζονται *όστρακα*), δεν καταστρέφεται κατά την παραμονή στο χώμα και δεν υπήρξε αντικείμενο εκτεταμένης σύλληψης ούτε κατά το παρελθόν ούτε στη σύγχρονη εποχή.

Η προερχόμενη από αρχαιολογικές θέσεις κεραμική περιλαμβάνει αγγεία οικιακής χρήσης, όπως μαγειρικά, σκεύη προετοιμασίας, σερβιρίσματος και κατανάλωσης φαγητού και ποτού, αγγεία αποθήκευσης (πίθιοι) και μεταφορικούς (αμφορείς), ιατρευτικά σκεύη και ειδώλια αθλή και αντικείμενα βιοτεχνικής δραστηριότητας όπως κεραμικοί τροχοί, υφαντικά βάρη και αγνύθες, μεσολιθικές χοάνες και μήτρες, καθώς και οικοδομικά υλικά όπως πλίνθοι και κεραμίδια. Η κεραμική έτυχε συστηματικής μελέτης και από διαφορετικές επιστημονικές γωνίες: μεμονωμένα αντικείμενα για την αισθητική και καλλιτεχνική