



ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ
ΤΟΜΕΑΣ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ - ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑΣ -
ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑΣ



ΧΡΙΣΤΙΝΑ ΜΗΤΣΙΑ
ΑΕΜ 4805

ΟΙ ΟΡΥΚΤΕΣ ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΤΟΥ ΓΥΑΛΙΟΥ ΚΑΙ ΟΙ ΧΡΗΣΕΙΣ ΑΥΤΟΥ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ



ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ
2023





ΧΡΙΣΤΙΝΑ ΜΗΤΣΙΑ

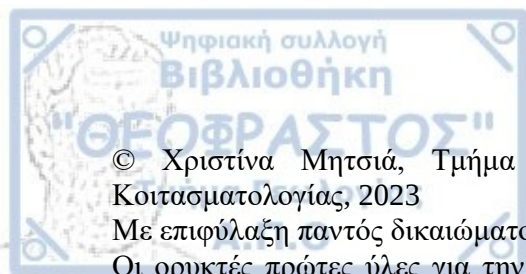
ΟΙ ΟΡΥΚΤΕΣ ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΤΟΥ ΓΥΑΛΙΟΥ ΚΑΙ ΟΙ
ΧΡΗΣΕΙΣ ΑΥΤΟΥ

Υποβλήθηκε στο Τμήμα Γεωλογίας
Τομέας Ορυκτολογίας - Πετρολογίας - Κοιτασματολογίας

Επιβλέπων Καθηγητής

Βασίλης Μέλφος, Καθηγητής

© Χριστίνα Μητσιά, 2023
Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All right reserved.



© Χριστίνα Μητσιά, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ., Τομέας Ορυκτολογίας, Πετρολογίας, Κοιτασματολογίας, 2023

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος.

Οι ορυκτές πρώτες ύλες για την κατασκευή του γυαλιού και οι χρήσεις αυτού – *Διπλωματική Εργασία*

© Christina Mitsia, School of Geology, Department of Mineralogy, Petrology, Economic Geology, 2023

All rights reserved.

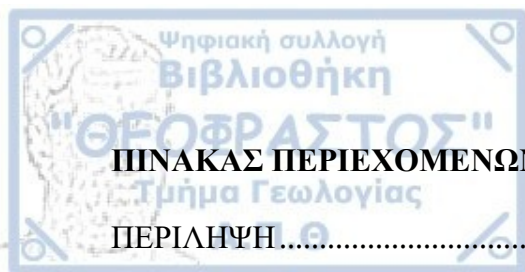
Mineral raw materials for the construction of glass and its uses – *Bachelor Thesis*

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν το συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευτεί ότι εκφράζουν τις επίσημες θέσεις του Α.Π.Θ.

Εικόνα Εξωφύλλου: <https://www.youtube.com/watch?v=dtxrtKd-Vao>





ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	1
ABSTRACT.....	2
ΠΡΟΛΟΓΟΣ	3
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	4
2. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΚΑΙ ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ.....	5
2.1 Χαλαζιακή άμμος.....	6
2.2 Ανθρακικό νάτριο	8
2.3 Ασβεστόλιθος	10
2.4 Μόλυβδος.....	12
2.5 Δευτερεύοντα στοιχεία	14
3. ΠΑΡΑΓΩΓΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ.....	15
4. ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ.....	17
5. ΧΡΩΜΑΤΙΣΤΕΣ, ΑΠΟΧΡΩΜΑΤΙΣΤΕΣ ΚΑΙ ΑΔΙΑΦΑΝΟΠΟΙΗΤΕΣ.....	18
5.1 Χρωματιστές.....	18
5.1.1 Κοβάλτιο.....	19
5.1.2 Χαλκός.....	20
5.1.3 Μπρούτζος.....	21
5.1.4 Σίδηρος.....	22
5.1.5 Μαγγάνιο	23
5.1.6 Νικέλιο.....	24
5.2 Αποχρωματιστές	24
5.3 Αδιαφανοποιητές	25
6. ΙΣΤΟΡΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ.....	27
7. ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗ	35
8. ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ.....	41
9. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	44
10. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	45





ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οι ορυκτές πρώτες ύλες για την κατασκευή του γυαλιού και οι χρήσεις αυτού

Χριστίνα Μητσιά

Το γυαλί αποτελούσε ανέκαθεν ένα υλικό υψίστης σημασίας, τόσο για τον τομέα της βιομηχανίας όσο και για την κατασκευή χειροποίητων αντικειμένων με πολιτιστική και εθνολογική αξία. Το συναντάμε διαρκώς στην καθημερινότητα μας, από τον βασικό εξοπλισμό ενός νοικοκυριού και τις ηλεκτρονικές συσκευές έως τα ανεκτίμητα εκθέματα ενός μουσείου και το διάκοσμο ιστορικών μνημείων. Εκατομμύρια τόνοι γυαλιού παράγονται ετησίως για να ανταποκριθούν στις ανάγκες της σημερινής αγοράς. Για να φτάσουμε όμως έως τη σημερινή εποχή, έχουν περάσει αιώνες άοκνων προσπαθειών ως προς την κατανόηση των ιδιοτήτων του γυαλιού και τις διαρκείς βελτιώσεις των τεχνικών παραγωγής του. Στη συγκεκριμένη εργασία, θα εξεταστούν τα κυριότερα υλικά για την κατασκευή του γυαλιού, οι συνθήκες που συνετέλεσαν στην ανάπτυξη του τομέα της υαλουργίας καθώς και οι χαρακτηριστικότερες εφαρμογές του.

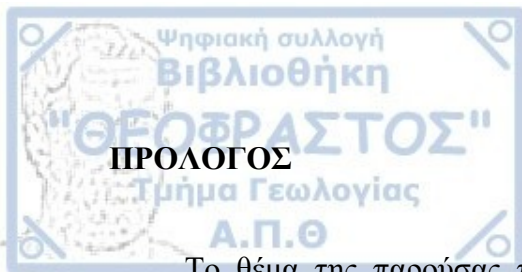


ABSTRACT

Mineral raw materials for the construction of glass and its uses

Christina Mitsia

Glass has always been a material of the utmost importance, both for the industrial sector and for the manufacture of handmade objects with cultural and ethnological value. We constantly encounter it in our daily lives, from the basic equipment of a household and electronic devices, to the priceless exhibits of a museum and the decoration of historical monuments. Millions of tons of glass are produced annually to meet the needs of today's market. However, in order to reach the present day, centuries of tireless efforts have passed in terms of understanding the properties of glass and the constant improvements of its production techniques. In this paper, the main materials for the manufacture of glass, the conditions that contributed to the development of the glass sector as well as its most characteristic applications will be examined.



ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Το θέμα της παρούσας πτυχιακής διπλωματικής εργασίας μου ανατέθηκε από τον Καθηγητή του Τομέα Ορυκτολογίας – Πετρολογίας – Κοιτασματολογίας του Τμήματος Γεωλογίας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης, κ. Βασίλειο Μέλφο το Νοέμβριο του 2022.

Σκοπός της διπλωματικής εργασίας είναι η παρουσίαση των ορυκτών πρώτων υλών που είναι απαραίτητες για την κατασκευή του γυαλιού, οι μέθοδοι επεξεργασίας του καθώς και κυριότερες χρήσεις του στις τέχνες και τις εμπορικές συναλλαγές, από την αρχαιότητα έως σήμερα.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Καθηγητή κ. Β. Μέλφο, που ήταν ο επιβλέπων της πτυχιακής αυτής εργασίας, για την αμέριστη βοήθεια και συμπαράσταση που μου προσέφερε κατά την εκπόνησή της.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η κατασκευή του γυαλιού καθόρισε σε σημαντικό βαθμό την εξέλιξη της κοινωνίας και συνετέλεσε στην ανάπτυξη του ανθρώπινου πολιτισμού. Η ιστορία του έχει ρίζες στην αρχαιότητα, με τα παλαιότερα ευρήματα γυαλιού να τοποθετούνται χρονικά περίπου στο 3500 π.Χ. Ωστόσο, το γυαλί ως υλικό υπήρχε ανέκαθεν στη φύση, με τη μορφή του οψιδιανού, που αποτελεί σκούρο ηφαιστειακό γυαλί και σχηματίζεται από την ταχύτατη ψύξη της ηφαιστειακής λάβας.

Η πρώτη χώρα που θεωρείται πως εφηύρε το μηχανισμό κατασκευής του είναι η Αίγυπτος, ωστόσο έχουν ανακαλυφθεί δείγματα ανεξάρτητης παραγωγής από χώρες όπως η Ελλάδα και η Κίνα. Η εκτεταμένη παραγωγή του γυαλιού στο παρελθόν ξεκίνησε γύρω στο 1500 π.Χ., με την κατασκευή κυρίως δοχείων και κυπέλλων. Η μέθοδος που ακολουθούσαν οι υαλουργοί απαιτούσε την ύπαρξη ενός πυρήνα από άμμο και άργιλο που λειτουργούσε ως καλούπι, γύρω από το οποίο σχηματιζόταν το γυάλινο αντικείμενο με τη διαδικασία της χύτευσης. Η μεγάλη επανάσταση όμως στην υαλουργία παρατηρείται κατά τον 1^ο αι. π.Χ., με την εφεύρεση της τεχνικής του φουσητού γυαλιού στην περιοχή της Συρίας, κατά την οποία ο υαλουργός χρησιμοποιούσε έναν σωλήνα και με την παροχή αέρα έδινε στο γυαλί το επιθυμητό σχήμα. Η καινοτομία του φουσητού γυαλιού για εκείνη την εποχή, οδήγησε στη ραγδαία αύξηση της παραγωγής κατά τη Ρωμαϊκή περίοδο, καθώς διευκόλυνε την κατασκευή αντικειμένων σε λιγότερο χρόνο και με μικρότερο κόστος. Παράλληλα με την εξέλιξη των τεχνικών κατασκευής, η διάδοση του γυαλιού γινόταν ολοένα και μεγαλύτερη σε περιοχές της Ευρώπης και της Ασίας.

Αρκετά δείγματα έχουν διατηρηθεί από τη Βυζαντινή εποχή, κατά την οποία αναπτύχθηκε ιδιαίτερα η δημιουργία ψηφιδωτών και βιτρώ για το διάκοσμο εκκλησιών. Κατά τη Μεσαιωνική περίοδο, αναδείχθηκαν σημαντικά κέντρα παραγωγής στην Ευρώπη, με χαρακτηριστικότερα εκείνα του Μουράνο στην Ιταλία και της Βοημίας στην Τσεχία. Ακολούθως, κατά τον 19^ο αιώνα παρουσιάστηκε από τον Karl Wilhelm Siemens η κάμινος ανοιχτής εστίας, που συνδέεται με τη συνεχόμενη παραγωγή μεγάλης κλίμακας και με την εισαγωγή της χρήσης μηχανημάτων (Conradt 2019). Η έλευση του 20^{ου} αιώνα καθορίζεται από δύο πολύ σημαντικά γεγονότα. Αρχικά, από τη διαδικασία αυτοματοποιημένης παραγωγής φιαλών κατά τη δεκαετία του 1920 και στη συνέχεια από την πρωτοποριακή εφεύρεση του Alastair Pilkington το 1952, για την κατασκευή επίπεδου γυαλιού με τη διαδικασία επίπλευσης (Nascimento 2014, Furszyfer Del Rio et al. 2022).

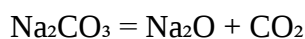
2. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΚΑΙ ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ

Παρά τη μεγάλη διαδρομή που διέγραψε το γυαλί από την αρχαιότητα έως σήμερα, τα βασικά χαρακτηριστικά του δεν έχουν αλλάξει. Αποτελεί ένα δύσκαμπτο υλικό υψηλής αντοχής και σκληρότητας, το οποίο μπορεί μεν να σπάει σε δυσμενείς συνθήκες αλλά πολύ δύσκολα παραμορφώνεται. Είναι ιδιαίτερα ανθεκτικό στις χημικές επιθέσεις και μπορεί να διαβρωθεί μόνο σε ελάχιστες περιπτώσεις, όπως π.χ. από φωσφορικό ή υδροφθορικό οξύ. Επιπλέον, είναι ένα καλό μονωτικό υλικό, με υψηλή ηλεκτρική αντίσταση και χαμηλή θερμική διαστολή (Axinte 2011, Furszyfer Del Rio et al. 2022).

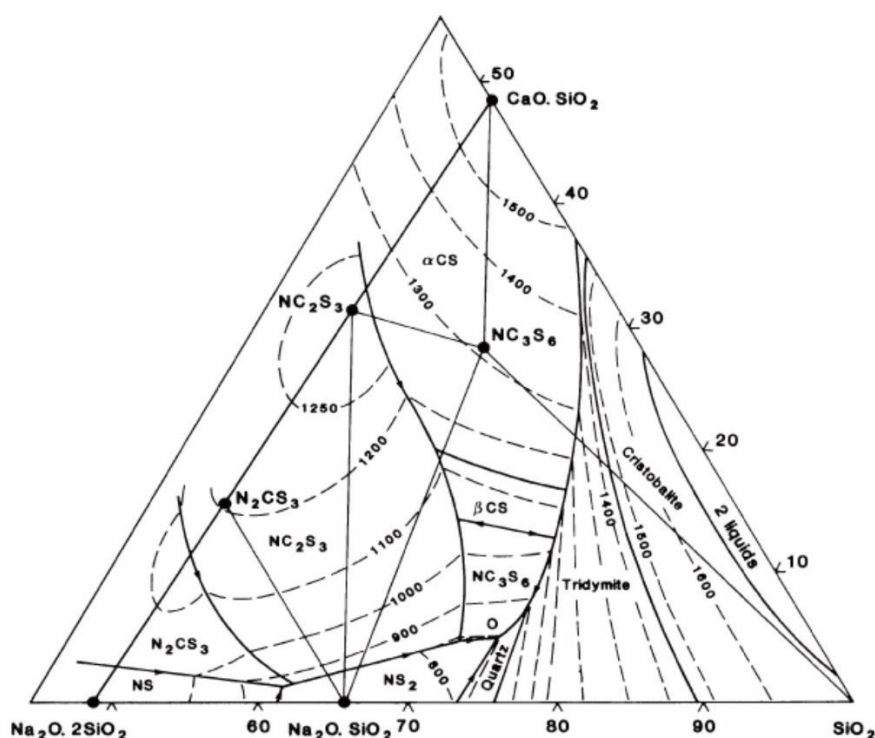
Τρία είναι τα κύρια συστατικά που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή του γυαλιού: οξείδιο του νατρίου (Na_2O), οξείδιο του ασβεστίου (CaO) και διοξείδιο του πυριτίου (SiO_2). Οι πρώτες ύλες που απαιτούνται για την παραλαβή τους είναι αντίστοιχα το ανθρακικό νάτριο, ο ασβεστόλιθος (ή κατά περίπτωση δολομίτης) και η χαλαζιακή άμμος. Η αναλογία των παραπάνω υλικών στο μίγμα για την παραλαβή του επιθυμητού αποτελέσματος, καθορίζεται από το τριμερές διάγραμμα υγρού (Σχ.1), το οποίο εξυπηρετεί στην εύρεση της βέλτιστης θερμοκρασίας (τριαδική ευτηκτική) για την έναρξη της διαδικασίας τήξης. Στο Σχήμα 1 δίνεται προσοχή κυρίως στην πλούσια σε πυρίτιο γωνία του τριαδικού διαγράμματος, καθώς εκεί προβάλλονται οι περισσότερες συστάσεις γυαλιού (Manning 1995).

Κατά τη θέρμανση του συστήματος, η θερμοκρασία φτάνει τους 1600°C , έτσι ώστε να εξασφαλιστεί η τήξη και διάλυση όλων των συστατικών αλλά και για να επιτευχθεί χαμηλό ιξώδες για τη διαφυγή των αερίων από το μίγμα. Σε περίπτωση που το μίγμα έχει μεγάλη περιεκτικότητα σε πυρίτιο, η θερμοκρασία αυξάνεται κατακόρυφα με αποτέλεσμα να εντοπίζονται στο γυαλί εναπομείναντες κρύσταλλοι πυριτικών ορυκτών ή φυσαλίδες που αλλοιώνουν την όψη του. Για την αποφυγή των παραπάνω πριν από την παραγωγή αλλά και για τον εντοπισμό προβλημάτων στο γυαλί μετά τη δημιουργία του, είναι αναγκαία η χρήση ανάλογων διαγραμμάτων (Manning 1995).

Καθώς τα οξείδια του νατρίου και του ασβεστίου δεν εντοπίζονται αυτούσια στη φύση ως ορυκτές ύλες, είναι απαραίτητο να προηγηθεί η αποσύνθεση των υλικών από τα οποία προέρχονται, δηλαδή της ανθρακικής σόδας και του ασβεστόλιθου. Αυτό επιτυγχάνεται με τη θέρμανση και τη διάσπαση των δύο υλικών σύμφωνα με τις παρακάτω εξισώσεις:



Από την παραπάνω διαδικασία προκύπτουν τα δύο επιθυμητά οξείδια και ταυτόχρονα απελευθερώνεται διοξείδιο του άνθρακα (CO_2). Για να εξασφαλιστεί η επιτυχημένη διαφυγή των αερίων του μίγματος, χρειάζεται να δοθεί ιδιαίτερη προσοχή στη θερμοκρασία και τα συστατικά του συστήματος. Παράλληλα, πρέπει να υπολογιστεί η μεταβολή της ποσότητας των συστατικών λόγω της διαφυγής των αερίων και να γίνουν οι απαραίτητες διορθώσεις, έτσι ώστε να μην επηρεαστεί η σύσταση του τελικού προϊόντος (Manning 1995).



Σχ. 1. Σχέσεις μεταξύ των φάσεων ενός μέρος του συστήματος SiO_2 - CaO - Na_2O , σε ατμοσφαιρική πίεση (w%). Το σημείο O είναι η τριαδική ευτηκτική, στους 725°C , με σύσταση 5.2% CaO , 21.3% Na_2O και 73.5% SiO_2 . Η σύσταση εκφράζεται σε w% (Manning 1995).

2.1 Χαλαζιακή άμμος

Η χαλαζιακή άμμος είναι ένα από τα πιο κοινά και χαρακτηριστικά υλικά στη γεωλογία και αποτελεί το βασικό συστατικό του γυαλιού, καθώς παρέχει το απαραίτητο ποσοστό πυριτίου για την παραγωγή του.

Για να χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά η άμμος στην υαλουργία, πρέπει να έχει υψηλή περιεκτικότητα σε SiO_2 , αγγίζοντας ιδανικά το 99,99% (Manning 1995). Στην αρχαιότητα ήταν αρκετά δύσκολο να βρεθούν άμμοι με υψηλή καθαρότητα, με τα ποσοστά

να κυμαίνονται σε πιο χαμηλά επίπεδα. Ωστόσο, η πρόοδος της σημερινής εποχής προσφέρει την απαραίτητα τεχνολογία για να βελτιστοποιηθεί η εκάστοτε άμμος στο βαθμό που χρειάζεται. Αυτό επιτυγχάνεται με τις διαδικασίες της διαλογής, πλύσης, ταξινόμησης, τριβής και μαγνητικού διαχωρισμού που εφαρμόζονται στις χαλαζιακές άμμους. Ιδιαίτερα αποτελεσματικές για την απομάκρυνση ανεπιθύμητων προσμίξεων από τις άμμους είναι και οι χημικές μέθοδοι όπως χημική επίθεση (chemical attack), βιοαπόπλυση και ηλεκτροχημικός διαχωρισμός (Aripova et al. 2021).

Καθοριστικός παράγοντας για την αξιοποίηση της άμμου είναι τα φυσικά χαρακτηριστικά των κόκκων της. Το μέγεθος τους πρέπει να είναι ίδιο (μεταξύ των 125μm-500μm), καθώς συντελεί σημαντικά στην ταχύτητα με την οποία πραγματοποιείται η τήξη των στερεών υλικών. Οι κόκκοι μικρότερης διαμέτρου τήκονται πολύ πιο γρήγορα διότι η συνολική επιφάνεια τους είναι μεγαλύτερη και αυξάνεται η αντιδραστικότητά τους (Manning 1995).

Οι άμμοι περιέχουν συχνά προσμίξεις στοιχείων που επηρεάζουν το χρώμα και τις ιδιότητες του γυαλιού, με πιο χαρακτηριστικά το σίδηρο, το χρώμιο και το αργίλιο. Ο σίδηρος βρίσκεται συνήθως με τη μορφή του αιματίτη, προσδίδοντας κόκκινο χρώμα στην άμμο, ή με τη μορφή οξυ-υδροξειδίων που δίνουν κίτρινο ή καφέ χρώμα, καθώς και ως συστατικό σε πυριτικά ορυκτά (Manning 1995).

Αντίστοιχα το χρώμιο βρίσκεται με τη μορφή του χρωμίτη, ο οποίος προέρχεται από βασικά ή υπερβασικά πετρώματα και παραμένει ιδιαίτερα ανθεκτικός στις διεργασίες που μπορεί να υποστεί η άμμος στη φύση, όπως η διάβρωση και η αποσάθρωση. Ωστόσο, διατηρεί την ανθεκτικότητά του και κατά τη διαδικασία της τήξης, παραμένοντας συχνά με τη μορφή εγκλεισμάτων και αυξάνοντας την ευθρυπτότητα του γυαλιού, το οποίο σε ορισμένες περιπτώσεις μπορεί να φέρει επιφανειακά ταινιωτές αλλοιώσεις. Η οπτική καταμέτρηση των κόκκων χρωμίτη σε ένα δείγμα άμμου γνωστού βάρους μπορεί να εξυπηρετήσει στο να αξιολογηθεί η καταλληλότητά της για την παραγωγή γυαλιού, χωρίς να χρειαστεί εκτενής χημική ανάλυση (Manning 1995).

Το αργίλιο στις άμμους οφείλεται κυρίως στην παρουσία ορυκτών όπως οι άστριοι, οι μαρμαρυγίες και τα αργιλικά ορυκτά και κυμαίνεται από 0,4% έως 1,2% Al_2O_3 . Όσο αυξάνεται το ποσοστό αργιλίου, τόσο μειώνεται η θερμοκρασία τήξης του μίγματος, διευκολύνοντας την παραγωγή χωρίς να επηρεάζεται το χρώμα ή άλλα φυσικά χαρακτηριστικά του γυαλιού (Manning 1995).

Η διαθεσιμότητα χαλαζιακών άμμων υψηλής ποιότητας και καθαρότητας είναι σπάνια αλλά αναγκαία για να εξασφαλιστεί η παραγωγή γυαλιού σε βιομηχανική κλίμακα.

Μερικές από τις περιοχές με αποθέματα κατάλληλης για τη βιομηχανία άμμου βρίσκονται στη Βρετανία, τη Γαλλία, το Βέλγιο και τη Βόρειο Αμερική. Αναγνωρίζονται με ευκολία στην ύπαιθρο εξαιτίας του λαμπρού λευκού χρώματος τους, ενώ σε περίπτωση που προέρχονται από ψαμμίτη, δεν πρέπει να περιέχουν τσιμέντο, εκτός αν αυτό απομακρύνεται εύκολα με τη διαδικασία της έκπλυσης. Εάν οι χαλαζιακές άμμοι δεν πληρούν τα παραπάνω χαρακτηριστικά, μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε χυτήρια για την παραγωγή καλουπιών χύτευσης μετάλλων (Manning 1995).

2.2 Ανθρακικό νάτριο

Το δεύτερο σε αναλογία συστατικό που χρησιμοποιείται στην κατασκευή του γυαλιού είναι το Na_2O (ή κατά περίπτωση το K_2O). Το νάτριο διευκολύνει σε μεγάλο βαθμό την παραγωγική διαδικασία καθώς με τη διάλυση του στο μίγμα μειώνεται η ελάχιστη θερμοκρασία τήξης των χαλαζιακών κόκκων. Σύμφωνα με ιστορικές πηγές, οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν κατά την αρχαιότητα για την εξασφάλιση του απαραίτητου Na_2O ήταν νάτρο και τέφρα από φυτά. Το νάτρο ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) είναι ένας φυσικός εβαποριτικός σχηματισμός που αποτελείται κυρίως από ανθρακικό νάτριο μαζί με μικρότερες ποσότητες χλωριούχου και θειικού νατρίου. Τα μεγαλύτερα κοιτάσματα νάτρου βρίσκονταν στην περιοχή Wadi Natrun της Αιγύπτου (Σχ.2), όπου και αναπτύχθηκε ένα σημαντικό κέντρο υαλουργίας. Η εξόρυξη του ήταν ιδιαίτερα εύκολη και θεωρείται ως πιθανή πηγή Na_2O για την κατασκευή γυάλινων αντικειμένων τόσο στην Ευρώπη όσο και σε περιοχές της Ανατολής (Henderson 1985).

Εκτός από το νάτρο, οι υαλουργοί της αρχαιότητας ενδέχεται να αξιοποιούσαν την τέφρα φυτών για να προμηθευτούν το αναγκαίο Na_2O . Φυτά της οικογένειας *Salicornia*, τα οποία αναπτύσσονται συνήθως σε παραθαλάσσιες ή ελώδεις περιοχές, πιστεύεται ότι χρησιμοποιήθηκαν στην υαλουργία ως πηγή αλκαλικών στοιχείων. Η χημική σύνθεση των παραπάνω φυτών εξαρτάται σημαντικά από το περιβάλλον ανάπτυξης τους, τον τρόπο καύσης, ακόμα και τα μέρη του φυτού που χρησιμοποιήθηκαν, όπως π.χ. τα φύλλα ή οι μίσχοι (Forbes 1957, Brill 1970, Besborodov 1975, Henderson 1985).

Για να εντοπιστεί εάν το νάτρο ή η τέφρα φυτών χρησιμοποιήθηκε ως πρώτη ύλη για το εκάστοτε αντικείμενο, αποτέλεσε χρήσιμο κριτήριο η αυξημένη περιεκτικότητα της τέφρας σε οξείδια του μαγνησίου και του καλίου. Με βάση αυτό το στοιχείο προκύπτει ότι κατά την περίοδο 1500 – 800 π.Χ., η κύρια πηγή προέλευσης ανθρακικού νατρίου ήταν η

τέφρα φυτών, η οποία σταδιακά αντικαταστάθηκε με το νάτρο (Taylor and Hill 2002, Rasmussen 2012).



Σχ.2. Η περιοχή Wadi El Natrun της Αιγύπτου με τα κοιτάσματα νάτρου (landiustravel.com).

Στη σύγχρονη εποχή, και ειδικότερα από τα μέσα του 19^{ου} αιώνα και μετά, η παραγωγή του ανθρακικού νατρίου γινόταν με τη χρήση ασβεστόλιθου και αλίτη (διαδικασία Solvay), όπου μέσω μιας σειράς αντιδράσεων παραλαμβάνονταν ανθρακικό νάτριο και χλωριούχο ασβέστιο. Η ανακάλυψη και αξιοποίηση φυσικών κοιτασμάτων ανθρακικού νατρίου περιόρισε σημαντικά την παραπάνω μέθοδο, ωστόσο εξακολουθεί να χρησιμοποιείται σε ένα βαθμό σε περιοχές όπου υπάρχει έλλειψη φυσικού ανθρακικού νατρίου. Πλέον, το ανθρακικό νάτριο παράγεται κυρίως από εβαποριτικά κοιτάσματα ή από αλκαλικές άλμεις ή λίμνες, εντός των οποίων εντοπίζονται χαρακτηριστικά ορυκτά ανθρακικού νατρίου όπως νάτρο, τρόνα, θερμονατρίτης κ.α. (Manning 1995).

Τα μεγαλύτερα κοιτάσματα ανθρακικού νατρίου βρίσκονται στο Wyoming των ΗΠΑ, με περίπου 100 δις τόνους αποθεμάτων Ηωκαινικής ηλικίας. Τα κοιτάσματα αποτελούνται κυρίως από το ορυκτό τρόνα ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), το οποίο σχηματίζει στρώματα υψηλής καθαρότητας, με πάχος έως και 11m και έκταση έως και 2250km², μεταξύ των οποίων εντοπίζονται αλίτης, πετρελαϊκοί σχιστόλιθοι και άλλα κλαστικά ιζήματα. Υπάρχουν περισσότερα από 42 οριζόντια στρώματα δίχως την ύπαρξη ρηγμάτων, τα οποία αποτελούν αντικείμενο οικονομικής εκμετάλλευσης. Η δημιουργία τους έλαβε χώρα σε μια ενδοηπειρωτική αλκαλική λίμνη, όπου τα στρώματα του ορυκτού τρόνα τοποθετούνται επάνω σε ένα στρώμα πετρελαϊκού σχιστόλιθου. Επιπλέον, η ανάπτυξη αλκαλικών συνθηκών στις αλμυρές λίμνες ευνοεί τη δημιουργία φυκιών. Ο σχηματισμός των

κοιτασμάτων θεωρείται ότι προκύπτει από τη διαδικασία της εξάτμισης που πραγματοποιείται στην αλκαλική λίμνη, με την απόθεση του ανθρακικού νατρίου και στη συνέχεια του αλίτη, ο οποίος βρίσκεται με τη μορφή φακών επάνω στα στρώματα τρόνα. Η εξόρυξη γίνεται σε βάθος περίπου 520km με τη χρήση συμβατικών υπόγειων τεχνικών (Manning 1995).

Εξίσου αξιόλογες περιοχές με κοιτάσματα ανθρακικού νατρίου βρίσκονται στη Σιέρρα Νεβάδα της Ισπανίας καθώς και στη μεγάλη ρηξιγενή κοιλάδα της Αφρικής. Η δημιουργία των παραπάνω κοιτασμάτων γίνεται σε περιβάλλον αλκαλικών πηγών, με αυτά της Αφρικής να σχετίζονται με ανθρακική ηφαιστειότητα. Τα στρώματα τρόνα έχουν πάχος έως και 35m, ενώ ο ρυθμός με τον οποίο σχηματίζονται σήμερα είναι περίπου 3-8cm κάθε χρόνο. Η διαδικασία της εξόρυξης γίνεται με πλωτές δράγες ή ως εξόρυξη διαλύματος με άντληση φυσικών ή εγχυόμενων άλμεων (Manning 1995).

2.3 Ασβεστόλιθος

Ο ασβεστόλιθος είναι ένα από τα πιο διαδεδομένα πετρώματα και η συμβολή του στην υαλουργία είναι καθοριστική, καθώς παρέχει το απαραίτητο CaO κατά τη διαδικασία τήξης και επιπλέον συνεισφέρει στην παραγωγή του ανθρακικού νατρίου. Σε αρκετές περιπτώσεις αντί του ασβεστόλιθου χρησιμοποιείται δολομίτης, ειδικότερα όταν απαιτείται μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε MgO (Manning 1995). Το ασβέστιο έχει σταθεροποιητική δράση στη δομή του γυαλιού και αποτρέπει τη διάβρωση του. Ωστόσο, η αυξημένη ποσότητα ασβεστίου στο σύστημα αυξάνει την απαιτούμενη θερμοκρασία τήξης (Henderson 1985).

Η χρήση του ασβεστίου στην υαλουργία έχει τις ρίζες της στην αρχαιότητα, γεγονός που επιβεβαιώνεται από τις αναλύσεις που έχουν πραγματοποιηθεί σε γυαλί προϊστορικής ηλικίας. Αρχικά, οι ιστορικές πηγές επισημαίνουν ότι ως πηγή ασβεστίου χρησιμοποιήθηκαν πιθανότατα θραύσματα κοχυλιών που βρίσκονταν ως εγκλείσματα στη χαλαζιακή άμμο. Σύμφωνα με τον Matson (1951), σε αναλύσεις όπου διαπιστώθηκε ότι ο λόγος CaO/MgO πλησιάζει τη μονάδα, πιθανολογείται ότι χρησιμοποιήθηκε δολομίτης ή δολομιτικός ψαμμίτης για την παραγωγή του γυαλιού (Henderson 1985).

Το κύριο κριτήριο με το οποίο επιλέγεται ένας ασβεστόλιθος στην παραγωγή γυαλιού είναι, όπως και στη περίπτωση της χαλαζιακής άμμου, η καθαρότητα τους ως προς την παρουσία προσμειξέων. Συγκεκριμένα, πρέπει να έχει πολύ χαμηλά επίπεδα σιδήρου και η συγκέντρωση του MgO να είναι γνωστή και ελεγχόμενη, ιδιαίτερα όταν προστίθεται αμιγής

μορφή δολομίτη για την αύξηση του MgO στο γυαλί. Τα δύο οξείδια ασβεστίου και μαγνησίου μειώνουν την αναμειξιμότητα στο τήγμα, με το κενό αναμειξιμότητας $\text{SiO}_2 - \text{MgO}$ να είναι μεγαλύτερο από εκείνο του $\text{SiO}_2 - \text{CaO}$ (Manning 1995).

Οι ασβεστόλιθοι εντοπίζονται κυρίως με τη μορφή στρωμάτων που εκτείνονται σε μεγάλες αποστάσεις καθώς και ως ύφαλοι σε τοπικές συσσωρεύσεις που προέρχονται από κοραλλιογενείς υφάλους και υφάλους φυκιών. Στην πρώτη περίπτωση, το πάχος κάθε στρώματος μπορεί είναι να μικρό ή μεγάλο, από δεκάδες εκατοστά έως δεκάδες μέτρα. Η διαμόρφωση αυτών των στρωμάτων καθορίζεται από τη συμμετοχή αργιλικών, κλαστικών ή ηφαιστειακών υλικών, τα οποία επηρεάζουν τα ποιοτικά χαρακτηριστικά ενός ασβεστόλιθου. Παρομοίως, στην περίπτωση των υφάλων, οι υψηλής ποιότητας ασβεστόλιθοι ενδεχομένως να περιβάλλονται από υλικό επιβαρυντικό για την ποιότητα τους. Ειδικότερα, οι προσμίξεις αργιλικών ή άλλων κλαστικών υλικών κατά την απόθεση εμπλουτίζουν τον ασβεστόλιθο σε ανεπιθύμητα στοιχεία όπως το πυρίτιο, το αργίλιο και ο σίδηρος. Ακόμη, η τέφρα που οφείλεται σε ηφαιστειακή δραστηριότητα μπορεί να λειτουργήσει ως μολυσματικός παράγοντας για την ποιότητα του ασβεστόλιθου, με το σχηματισμό ενδιάμεσων στρωμάτων ηφαιστειακής τέφρας που αποτελούνται από αργιλικά και υπολειμματικά πυριτικά ορυκτά (Manning 1995).

Εξίσου σημαντικές είναι και οι διαδικασίες της διαγένεσης και αλλοίωσης λόγω ορυκτογένεσης, που οδηγούν στην ανακατανομή στοιχείων και στη δημιουργία νέων προσμίξεων. Συγκεκριμένα, εξαιτίας της διαγένεσης που επηρεάζει το πυρίτιο, μπορεί να δημιουργηθούν συσσωματώματα πυριτόλιθων και εν συνεχεία ακανόνιστα στρώματα αυτών, παράλληλα στη στρώση του πετρώματος. Ακόμη, η δολομιτοποίηση ενός ασβεστόλιθου που οφείλεται σε διαγενετικούς παράγοντες μπορεί να οδηγήσει στην ολική μετατροπή της αρχικής δομής του πετρώματος και στη δημιουργία του ορυκτού δολομίτη αντί του αναμενόμενου ασβεστίτη. Επιβαρυντική μπορεί να είναι και η υδροθερμική αλλοίωση που σχετίζεται με μεταλλογένεση, εξαιτίας της ακανόνιστης διασποράς στοιχείων όπως π.χ. το φθόριο, που είναι ανεπιθύμητο στους ασβεστόλιθους. Η μεταμόρφωση επαφής μπορεί επίσης να οδηγήσει σε δημιουργία ασβεστοπυριτικών ορυκτών στο πέτρωμα (Manning 1995).

Για να αποφευχθούν οι συνέπειες όλων των παραπάνω παραγόντων, πρέπει να γίνεται ενδελεχής εξέταση των στρωμάτων μέσω γεωτρήσεων και χημικών αναλύσεων, ώστε να διαπιστωθεί η ποιότητα του ασβεστόλιθου. Σημαντική είναι επίσης η εξασφάλιση των απαραίτητων αποθεμάτων για τη βιομηχανική παραγωγή, όπως και στην περίπτωση της χαλαζιακής άμμου (Manning 1995).

2.4 Μόλυβδος

Ο μόλυβδος, και ειδικότερα το οξείδιο του μολύβδου, παρ' ότι δεν ανήκει στα τρία βασικά συστατικά για την κατασκευή του γυαλιού, αποτελεί ωστόσο ένα στοιχείο το οποίο έχει χρησιμοποιηθεί στην υαλουργία κατά κόρον, τόσο στην αρχαιότητα όσο και στη σύγχρονη εποχή. Η πρώτη εμφάνιση σκόπιμης προσθήκης μολύβδου παρατηρείται στην Αίγυπτο, μεταξύ 15^{ου} και 13^{ου} αι. π.Χ., σε αντικείμενα αδιαφανούς κίτρινου γυαλιού (Turner and Rooksby 1959, Sayre 1964). Η συνεισφορά του μολύβδου στις ιδιότητες του γυαλιού είναι μεγάλη, καθώς ενεργεί ως παράγοντας μείωσης της θερμοκρασίας τήξης, ενώ επίσης ευνοεί και τη διάλυση συστατικών όπως το αντιμόνιο, ο κασσίτερος και ο χαλκός, που λειτουργούσαν ως αδιαφανοποιητές του γυαλιού (Sayre and Smith 1967). Σε περιοχές όπου έχουν βρεθεί γυάλινα αντικείμενα με υψηλές συγκεντρώσεις μολύβδου, έχουν παράλληλα εντοπιστεί μεταλλικός μόλυβδος και γαληνίτης, που πιθανότατα λειτούργησαν ως πρώτη ύλη για την κατασκευή γυαλιού. Οι συγκεντρώσεις του μολύβδου στο γυαλί έφταναν έως και το 44%, ποσοστό που επιβεβαιώνει τη σκόπιμη προσθήκη του. Η χρήση του μολύβδου συνεχίζεται έως και τη Μεσαιωνική περίοδο, με χαρακτηριστικές αναφορές όπως αυτή του Ηράκλειου που αναφέρεται στη διαδικασία κατασκευής του γυαλιού με προσθήκη μολύβδου (Henderson 1985).

Μία άξια αναφοράς περίπτωση χρήσης του μολύβδου σε συνδυασμό με βάριο προέρχεται από την Κίνα, όπου πρωτοεμφανίστηκε το σύστημα $PbO-BaO-SiO_2$. Η ιδιαιτερότητα του συγκεκριμένου γυαλιού οφείλεται στο γεγονός ότι δεν έχει εντοπιστεί σε άλλες περιοχές εκτός της Κίνας (Beck & Seligman 1934). Τα πρώτα αντικείμενα που κατασκευάστηκαν με αυτή τη σύσταση είναι ημιδιαφανείς χάντρες από την περίοδο 6^{ου} – 5^{ου} αι. π.Χ. Η παραγωγή συνεχίστηκε με στοιχεία διακόσμησης, όπως διακοσμητικά σπαθιών, ωστόσο το πιο χαρακτηριστικό δείγμα αυτού του συστήματος είναι η κατασκευή αντικειμένων δισκοειδούς μορφής (Bi wares)(Σχ.3). Οι συγκεκριμένοι δίσκοι είναι αδιαφανείς ή ημιδιαφανείς, με γαλακτώδες λευκό ή μπλε χρώμα, λεία επιφάνεια και κογχοειδή εμφάνιση. Η μεγάλη ομοιότητα του υλικού με εκείνο του νεφρίτη, που κατείχε ιδιαίτερη θέση σε αντικείμενα θρησκευτικής σημασίας, ενέτεινε την παραγωγή του «συνθετικού νεφρίτη» από γυαλί στην Κίνα. Εκτός από την κατασκευή γυαλιού, το σύστημα $PbO-BaO-SiO_2$ εφαρμόστηκε στην εφυσωμένη κεραμική και σε χάντρες από φαγεντιανή, κατά την ίδια περίπου περίοδο (Brill et al. 1995, Fu and Gan 2006, Gan et al. 2006, Gan et al. 2010, Quin et al. 2016).

Από τις χημικές αναλύσεις που έχουν πραγματοποιηθεί στα παραπάνω αντικείμενα, προκύπτει ότι η σύσταση τους καθορίζεται κυρίως από το SiO_2 , το PbO και το BaO . Ο μόλυβδος, ο οποίος λειτουργεί σαν παράγοντας ροής κατά την παραγωγή του γυαλιού, βρίσκεται κατά μέσο όρο σε ποσοστό 27,5%, αναδεικνύοντας έτσι τη σημαντικότητα του ως πρώτη ύλη. Το βάριο λειτουργεί σαν αδιαφανοποιητής και βρίσκεται σε ποσοστό περίπου 12%. Σε αντίθεση με τα περισσότερα είδη γυαλιού, τα CaO , K_2O και Na_2O βρίσκονται σε πολύ μικρό ποσοστό (< 5%), πιθανότατα ως προσμίξεις των πρώτων υλών, και δεν έχουν σημαντικό ρόλο στην κατασκευή του γυαλιού. Τα κύρια υλικά που χρησιμοποιήθηκαν είναι φυσικά ορυκτά, όπως ο βιθερίτης, ο βαρίτης, ο γαληνίτης, ο μαλαχίτης, ο χαλαζίτης και ο κερουσίτης. Ως πρώτη ύλη για την παραλαβή βαρίου χρησιμοποιήθηκαν πιθανότατα κοιτάσματα βιθερίτη, τα οποία βρίσκονται σε αφθονία στην Κίνα (Qin et al. 2016).



Σχ.3. Bi-wares. Στα αριστερά, bi-ware κατασκευασμένο από γυαλί (Quin et al. 2016). Στα δεξιά, bi-ware νεφρίτη (©Firedrop).

Στις μέρες μας, ο μόλυβδος έχει εφαρμογές κυρίως στην παραγωγή υψηλής ποιότητας ειδών κρυστάλλων, όπως ποτήρια, κούπες, κύπελλα, βάζα κ.α., με ποσοστό PbO έως και 35%. Η κατασκευή τους απαιτεί την εξασφάλιση μιας ιδιαίτερα στιλπνής και διάφανης επιφάνειας, αποτέλεσμα το οποίο επιτυγχάνεται με τη χρήση ενός ειδικού διαλύματος οξέων. Συγκεκριμένα, το διάλυμα αποτελείται από υδροφθορικό οξύ το οποίο διαβρώνει το γυαλί, θειικό οξύ για την απελευθέρωση των διαβρωμένων σωματιδίων και την ενίσχυση της λάμψης του γυαλιού, και νερό ως παράγοντα διάλυσης. Η διαδικασία κατασκευής περιλαμβάνει αρχικά την πλύση του γυαλιού με το διάλυμα οξέων. Μετά τη δράση του διαλύματος, ακολουθεί η έκπλυση των περιττών σωματιδίων με ένα μη ισχυρό υγρό. Επειδή το νερό που χρησιμοποιείται κατά την πλύση του γυαλιού εμπλουτίζεται σε μόλυβδο, με το

πέρασμα των χρόνων αναπτύχθηκαν μέθοδοι καθαρισμού και ανακύκλωσης του νερού ώστε να μειωθεί το περιβαλλοντικό αποτύπωμα στο ελάχιστο (Lee et al. 1997).

2.5 Δευτερεύοντα στοιχεία

Εκτός από τις κύριες πρώτες ύλες που είναι απαραίτητες για την κατασκευή του γυαλιού, υπάρχουν αρκετά δευτερεύοντα στοιχεία τα οποία συνήθως προστίθενται στο γυαλί για να αποκτήσει τις επιθυμητές ιδιότητες. Δύο από αυτά τα στοιχεία που χρησιμοποιούνται εκτεταμένα στη βιομηχανία γυαλιού είναι το λίθιο και το βόριο.

Το λίθιο ως στοιχείο βρίσκεται σε αρκετά ορυκτά και η πρώτη ύλη που συνήθως χρησιμοποιείται για την παραλαβή LiO_2 είναι το ανθρακικό λίθιο. Οι ποσότητες που απαιτούνται για την υαλοποιία είναι πολύ μικρές, περίπου 1-4%. Η προσθήκη του λιθίου στο γυαλί έχει αρκετά πλεονεκτήματα, όπως τη μείωση της θερμοκρασίας τήξης και τη βελτίωση των ιδιοτήτων χύτευσης, εξαιτίας της ελάττωσης του ιξώδους. Επιπλέον, ενισχύει την αντοχή και τα θερμικά χαρακτηριστικά του γυαλιού, κάνοντας το κατάλληλο για χρήση σε οικιακά σκεύη, όπως πυρέξ και κεραμικές εστίες (Manning 1995).

Το βόριο με τη μορφή οξειδίου (B_2O_3) προστίθεται στο γυαλί ως πενταένυδρος βόρακας (borax pentahydrate), βορικό οξύ ή ως κολεμανίτης. Το B_2O_3 έχει την ικανότητα να μειώνει το συντελεστή διαστολής στο γυαλί και να αυξάνει την αντοχή του στην απότομη αύξηση της θερμοκρασίας. Χρησιμοποιείται κυρίως για την παραγωγή υαλοβάμβακα, σε ποσοστό 77% από τις συνολικές εφαρμογές του στην υαλοποιία. Από αυτό, το 54% αξιοποιείται ως μονωτικό υλικό και το 23% ως υαλοϋφάσματα. Το B_2O_3 προσφέρει στον υαλοβάμβακα μηχανική και χημική αντοχή και επιτρέπει την εύκολη προσαρμογή του στις επιθυμητές διαστάσεις. Η κατασκευή σκευών χαμηλής θερμικής αγωγιμότητας, όπως τα πυρέξ, απορροφά περίπου το 18%, ενώ τα κεραμικά και τα επισμαλτωμένα αντικείμενα αντιστοιχούν στο 5%. Ακόμη, χρησιμοποιείται σε μικρές ποσότητες για τη στεγανοποίηση, τα οπτικά γυαλιά, το γυαλί Vycor και τα υαλοποιημένα πυρηνικά απόβλητα (Smith 1986, Woods 1994).

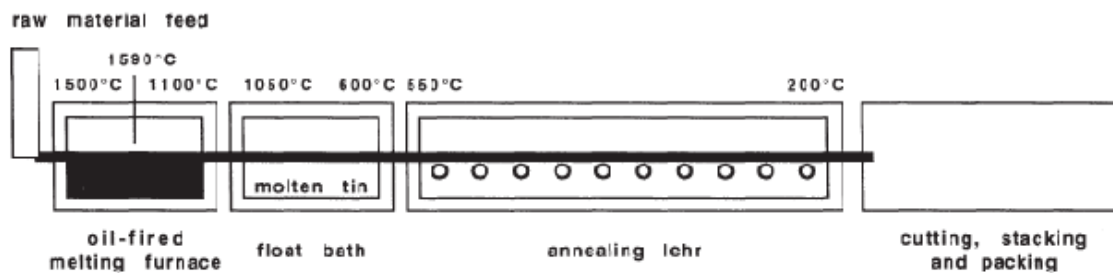
3. ΠΑΡΑΓΩΓΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Κατά την αρχαιότητα, το γυαλί αποτελούσε προϊόν είτε συμπτωματικής είτε ηθελημένης παραγωγής. Στην πρώτη περίπτωση, η τυχαία σύντηξη πυριτικών και αλκαλικών υλικών, όπως π.χ. άμμος και φυτά πλούσια σε πυρίτιο, τέφρα φυτών ή εβαπορίτες, είχε ως αποτέλεσμα την συμπτωματική κατασκευή υαλώδους υλικού. Η δημιουργία γυαλιού ως υποπροϊόν είναι πιθανό να σχετίζεται με τη γενική επεξεργασία μετάλλων, την παραγωγή νομισμάτων, τις αποτεφρώσεις ή τη συμπτωματική καύση φυτών πλούσια σε πυρίτιο, όπως το σιτάρι (Biek and Bayley 1979, Folk and Hoops 1982, Tournaire et al. 1982, Henderson et al. 1987). Στην περίπτωση της ηθελημένης παραγωγής γυαλιού, χρησιμοποιούνταν άμμος, συστατικά με υψηλή περιεκτικότητα σε αλκάλια και ασβέστιο και αρκετές φορές οξείδιο του μολύβδου. Η διαδικασία που ακολουθείτο περιελάμβανε την πύρωση των υλικών με σκοπό τη ροή του πυριτίου, η οποία συντελούσε στη μείωση της θερμοκρασίας τήξης του γυαλιού. Σύμφωνα με τον Turner (1956b), το ανθρακικό νάτριο και η άμμος αντιδρούσαν μεταξύ τους σε θερμοκρασία 600°C, πριν πραγματοποιηθεί η διαδικασία της τήξης. Τα στερεά συστατικά βρίσκονταν με τη μορφή σκόνης κάτω από τους 700°C, ενώ πυροσυσσωμάτωνονταν μόνο σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 750°C (Henderson 1985).

Στη σύγχρονη εποχή, η τήξη των πρώτων υλών γίνεται σε θερμοκρασία 1600°C, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός ιδιαίτερα ρευστού τήγματος και τη διαφυγή αερίων, όπως π.χ. CO₂, που οφείλεται στην παρουσία ανθρακικών πρώτων υλών. Η επεξεργασία συνεχίζεται με την παραγωγή των απαραίτητων συστατικών του συστήματος στους 1000°C και ακολουθεί η διαδικασία της ανόπτησης στους 500-600°C, με σκοπό την επίτευξη της μέγιστης αντοχής του γυαλιού και την ελάττωση της ευθρυπτότητας του (Manning 1995).

Η παραπάνω μέθοδος χρησιμοποιείται για την παραγωγή γυαλιού επίπλευσης και ιδιαίτερα για τις επίπεδες επιφάνειες γυαλιού (όπως π.χ. για παράθυρα), η κατασκευή των οποίων στο παρελθόν ήταν αρκετά απαιτητική. Συγκεκριμένα, είτε επιλέγονταν επιφάνειες πεπλατυσμένου γυαλιού για να οδηγηθούν προς λείανση και στίλβωση μέσω μιας ιδιαίτερα επίπονης διαδικασίας, είτε γινόταν κάθετη άντληση μιας λωρίδας γυαλιού από το θάλαμο τήξης (Austin 1984). Η διαδικασία που ακολουθείται για το γυαλί επίπλευσης πλεονεκτεί, καθώς το επίπεδο φύλλο γυαλιού σχηματίζεται πάνω σ' ένα στρώμα λιωμένου κασσίτερου, κάτω από αναγωγικές συνθήκες, χωρίς να απαιτείται επιπλέον στίλβωση και λείανση του υλικού. Η διαμόρφωση του πάχους του γυαλιού γίνεται κατά την απομάκρυνση του λιωμένου γυαλιού από το θάλαμο τήξης, μεταβάλλοντας επιτόπου το ποσοστό του και καταλήγοντας στην κοπή των επιθυμητών επιφανειών (Σχ.4)(Manning 1995).

Η προεργασία των πρώτων υλών για την παραγωγή του γυαλιού είναι καθοριστική για την επίτευξη του επιθυμητού αποτελέσματος. Ειδικότερα, το μέγεθος των κόκκων τους πρέπει να είναι μικρό, έτσι ώστε να αυξάνεται ο λόγος της επιφάνειας τους προς τον όγκο, ο οποίος σχετίζεται με την επικάθηση, τη ροή και την τήξη του μίγματος. Επιπλέον, η αναγκαιότητα του μικρού μεγέθους των κόκκων σχετίζεται με το πυριτικό υλικό (άμμο ή χαλαζία) που περιέχεται στο μίγμα και καθορίζει την ελάχιστη θερμοκρασία τήξης του συστήματος, γεγονός που υποστηρίζεται και από τον Stoch et al. (1978), σύμφωνα με τον οποίο το σχήμα, η υφή και οι ατέλειες των κόκκων άμμου επηρεάζουν ισχυρά την ταχύτητα τήξης του μίγματος. Η επιτάχυνση της παραγωγικής διαδικασίας έχει και οικονομικά οφέλη, καθώς μειώνεται ο χρόνος που απαιτείται για την παραλαβή του τελικού προϊόντος, όπως επίσης και η κατανάλωση καυσίμου (Henderson 1985).



Σχ.4. Διάγραμμα της διαδικασίας κατασκευής επίπεδου γυαλιού, όπου μία συνεχόμενη λωρίδα γυαλιού αντλείται από το θάλαμο τήξης, διαμορφώνεται επιφανειακά (float bath), υφίσταται απόπτηση και τελικώς ψύχεται (Manning 1995).

4. ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ

Σε αρκετές περιπτώσεις είναι αναγκαία η εξακρίβωση της χημικής σύστασης ενός γυαλιού, ιδίως όταν πρόκειται για αντικείμενα ιστορικής αξίας, με σκοπό την εύρεση της προέλευσής τους. Ο προσδιορισμός των χημικών στοιχείων που συμμετέχουν στη σύσταση ενός γυαλίνου αντικειμένου γίνεται με την εφαρμογή μεθόδων, επεμβατικών και μη, με πλεονεκτήματα αλλά και μειονεκτήματα κατά της χρήση τους. Για περιπτώσεις δειγμάτων με μεγάλο μέγεθος, προτείνεται η διάλυση του υλικού σε ισχυρά οξέα ($\text{HF-H}_2\text{SO}_4/\text{HCL}/\text{HNO}_3$) και στη συνέχεια η χημική του ανάλυση, κατά την οποία υπολογίζεται το βάρος συγκεκριμένων ιζημάτων σε συνδυασμό με τεχνικές ενόργανης ανάλυσης, όπως η φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης (AAS) ή φασματοσκοπία οπτικής εκπομπής επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-OES). Η ανάλυση με την ενεργοποίηση νετρονίων (NAA) δεν απαιτεί δειγματοληψία, ωστόσο η ραδιενέργεια καθυστερεί να αποβληθεί από το γυαλί. Για τη δειγματοληψία μικρής ή μικροκλίμακας χρησιμοποιούνται μέθοδοι όπως ο φθορισμός ακτίνων X (XRF), το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης μαζί με φασματοσκοπία διασποράς ενέργειας (SEM-EDS), η φασματοσκοπία διεγερμένης δέσμης ιόντων (IBS: PIXE, PIGE), η φασματοσκοπία ατομικών μαζών με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (LA-ICP-MS) και η φασματοσκοπία διάσπασης με λέιζερ (LIBS). Η LA-ICP-MS είναι η πιο δημοφιλής μέθοδος στην αρχαιολογία για τις αναλύσεις σε θραύσματα γυαλιών, καθώς παρέχει μετρήσεις υψηλής ακρίβειας σε υλικό μικρού μεγέθους. Αποτελεί, όμως, μία επεμβατική τεχνική που εξαιτίας της υψηλής θερμότητας του λέιζερ, μπορεί να προκαλέσει ρωγμές στο υπό εξέταση αντικείμενο, γι' αυτό και η χρήση της δεν ενδείκνυται για επισμαλτωμένες κατασκευές. Η φορητή μέθοδος XRF εμφανίζει αδυναμία ως προς την ανάλυση του ίδιου όγκου για τη μέτρηση κάθε στοιχείου όπως και για τη μέτρηση ελαφρών στοιχείων (π.χ. Na). Παρ' όλα αυτά, αποτελεί μία μη επεμβατική μέθοδο, γεγονός που εξυπηρετεί στην επιτόπια εφαρμογή της σε ανεκτίμητης αξίας μνημεία και έργα τέχνης. Για ανάλογες περιπτώσεις ειδικού σκοπού μπορεί να χρησιμοποιηθεί επιτοπίως και η φασματοσκοπία Raman. (Janssens 2013, Colomban et al. 2021)

5. ΧΡΩΜΑΤΙΣΤΕΣ, ΑΠΟΧΡΩΜΑΤΙΣΤΕΣ ΚΑΙ ΑΔΙΑΦΑΝΟΠΟΙΗΤΕΣ

Η χρήση συγκεκριμένων χημικών στοιχείων στην υαλουργία γίνεται πολλές φορές με σκοπό τη μεταβολή ιδιοτήτων που σχετίζονται με την όψη του γυαλιού, όπως η παρουσία χρώματος ή η προσαρμογή της διαφάνειας του υλικού.

5.1 Χρωματιστές

Ως χρωματιστές ορίζονται οι χρωστικές ουσίες που προστίθενται σε άχρωμο ή ελαφρώς χρωματισμένο γυαλί και προσδίδουν σε αυτό έναν επιθυμητό χρωματικό τόνο. Οι χρωματιστές μπορεί να εντοπίζονται ως συστατικό σε διάφορα υλικά, μερικά από τα οποία είναι τα εξής:

α. Ακατέργαστα μεταλλεύματα ορυκτών που περιέχουν μια ορισμένη ποσότητα της χρωστικής ουσίας μαζί με άλλα στοιχεία.

β. Μεταλλεύματα ορυκτών τα οποία, όπως και στην περίπτωση των σιδηρομεταλλευμάτων, ακολουθούν μια διαδικασία προετοιμασίας και καθαρισμού και στη συνέχεια υπόκεινται σε θραύση, πλύση και ψήσιμο πριν την χρήση τους.

γ. ένα χρωστικό μίγμα από θραύσματα γυαλιού (frit), το οποίο επειδή βρίσκεται μαζί με άλλα υλικά, περιέχει το οξείδιο του χρωστικού στοιχείου σε διαλυμένη μορφή, διευκολύνοντας έτσι τον έλεγχο του επιθυμητού χρώματος σε αντίθεση με τη χρήση ενός ακατέργαστου ορυκτού. Ως frit ορίζεται το ασβεστοποιημένο μίγμα άμμου και παραγόντων που ρυθμίζουν τη ροή του μίγματος και χρησιμοποιούνται στην κατασκευή του γυαλιού.

δ. ένα μίγμα απορριμμάτων γυαλιού (cullet), είτε σε θραύσματα είτε σε ολόκληρα κομμάτια, ή έτοιμο γυαλί με υψηλή περιεκτικότητα χρώματος, σε μορφή ράβδου ή σφαίρας, που επιτρέπει τον έλεγχο του χρωματικού αποτελέσματος (Henderson 1985).

Το τελικό χρώμα του γυαλιού καθορίζεται σημαντικά από τις συνθήκες που επικρατούν στην κάμινο κατά την τήξη, οι οποίες περιλαμβάνουν την αέρια ατμόσφαιρα, το χρόνο καύσης καθώς και τον τύπο καυσίμου που χρησιμοποιείται. Οι μεταβολές που μπορεί να συμβούν στις παραπάνω συνιστώσες, επιφέρουν αλλαγές στην δομή των ατόμων του γυαλιού και κατά συνέπεια μπορεί να επηρεαστεί ο χρωματισμός του εξαιτίας μιας διαφορετικής διάταξης ατόμων στο κρυσταλλικό πλέγμα (Newton 1978, Biek and Bayley 1979, Sellner et al. 1979, Henderson 1985).

Παρακάτω θα αναφερθούν τα κυριότερα χημικά στοιχεία που έπαιξαν σημαντικό ρόλο ως παράγοντες χρωματισμού του γυαλιού, ιδίως κατά την αρχαιότητα.

5.1.1 Κοβάλτιο

Το πιο δημοφιλές στοιχείο που λειτούργησε ως χρωματιστής του γυαλιού στο παρελθόν είναι το κοβάλτιο. Η παρουσία του στο γυαλί εκδηλώνεται με τη δημιουργία ενός χαρακτηριστικού μπλε χρώματος, το οποίο οφείλεται στη διάλυση των ιόντων Co^{2+} κατά τη διαδικασία τήξης. Για το χρωματισμό του γυαλιού δεν απαιτούνται μεγάλες ποσότητες κοβαλτίου καθώς τα ιόντα Co^{2+} έχουν ιδιαίτερα υψηλή χρωματική απόδοση. Ειδικότερα, σε ποσοστό 0,05% επιτυγχάνεται ένα πολύ καλό χρωματικό αποτέλεσμα στο γυαλί, ενώ για τη δημιουργία μίας έντονης μπλε απόχρωσης απαιτείται ποσοστό 0,5%-1%. Αρκετά συχνά, η ανίχνευση του κοβαλτίου στο γυαλί με εργαστηριακές αναλύσεις αποτελεί μια δύσκολη διαδικασία, εξαιτίας της πολύ χαμηλής συγκέντρωσης που παρουσιάζει. Επιπλέον, σε αρκετές περιπτώσεις, αντί για κοβάλτιο, χρησιμοποιείται το ορυκτό λαζουρίτης, λόγω του παρόμοιου κυανού χρώματος του (Colomban et al. 2021).

Οι πηγές προέλευσης του κοβαλτίου διακρίνονται σε πρωτογενείς, δευτερογενείς και τριτογενείς, ανάλογα με τον τύπο κοιτάσματος:

α. Πρωτογενείς πηγές αποτελούν τα κοιτάσματα που έχουν σχηματιστεί στον πυθμένα του ωκεανού κι έχουν υποστεί διεργασίες μεταμόρφωσης με αποτέλεσμα τη δημιουργία νέων γεωλογικών στρωμάτων, τα οποία είναι εκμεταλλεύσιμα κι έχουν οικονομικό ενδιαφέρον. Χαρακτηριστικά παραδείγματα βρίσκονται στην ευρύτερη περιοχή της οροσειράς των Ιμαλαίων.

β. Δευτερογενείς πηγές θεωρούνται τα κοιτάσματα που οφείλονται σε υδροθερμικές διαδικασίες και στα οποία έχουν δημιουργηθεί νέες ορυκτές φάσεις που αποτελούνται από φλέβες και γεώδη, όπως π.χ. στις Ερκύνιας ηλικίας οροσειρές της Ευρώπης

γ. Τριτογενείς πηγές αποτελούν τα δευτερογενή κοιτάσματα που έχουν υποστεί αλλοίωση, όπως π.χ. κοιτάσματα εβαποριτών σε αλμυρές λίμνες της Αιγύπτου (Colomban et al. 2021).

Όσο λιγότερες προσμίξεις υπάρχουν στις παραπάνω πηγές, τόσο καλύτερη είναι η ποιότητα του χρωματικού αποτελέσματος του κοβαλτίου. Ωστόσο, το κοβάλτιο βρίσκεται συχνά μαζί με άλλα στοιχεία, τα οποία μπορεί να επηρεάσουν τον τελικό χρωματικό τόνο του γυαλιού. Μερικά από αυτά είναι το νικέλιο, ο ψευδάργυρος, το αρσενικό, το μαγγάνιο, ο σίδηρος και ο χαλκός. Ειδικότερα, το μαγγάνιο σε συνδυασμό με το κοβάλτιο δημιουργεί ένα

σκούρο μπλε-πράσινο χρώμα στο γυαλί. Παρομοίως το νικέλιο προσδίδει έναν ανεπιθύμητο σκούρο μπλε χρωματικό τόνο, ενώ από την άλλη μεριά η παρουσία αρσενικού μπορεί να βελτιώσει την όψη του μπλε χρώματος κάνοντας το πιο φωτεινό (Colomban et al. 2021).

Η ικανότητα χρωματισμού του κοβαλτίου εκμεταλλεύτηκε στο μέγιστο βαθμό από τους περισσότερους λαούς της Μεσογείου. Το αρχαιότερο γυαλί που έχει εντοπιστεί και φέρει χρωματισμό που οφείλεται στο κοβάλτιο προέρχεται από την Αίγυπτο, μεταξύ 16^{ου} και 11^{ου} αι. π.Χ. Σε γενικές γραμμές, η Εγγύς και Μέση Ανατολή έδωσαν ιδιαίτερη έμφαση εκείνο την περίοδο στο χρωματισμό του γυαλιού με μπλε απόχρωση. Επιπλέον, αρκετά δείγματα στον Ελλαδικό χώρο φανερώνουν τη χρήση κοβαλτίου, όπως αντικείμενα του Μυκηναϊκού πολιτισμού. Χαρακτηριστική είναι ακόμη η εφαρμογή του κοβαλτίου στην Κίνα, με πλήθος αγγείων που φέρουν κυανούς χρωματισμούς (Σχ.5)(Colomban et al. 2021).



Σχ.5. Χρωματισμός με χρήση κοβαλτίου. Αριστερά: Γυάλινο δοχείο αρώματος, Αλεξάνδρεια, 3^{ος} αι. π.Χ. Δεξιά: Βάζο κινεζικής προέλευσης, 18^{ος} αι. μ.Χ. (πηγή: The Met Museum)

5.1.2 Χαλκός

Το κόκκινο χρώμα που προσδίδει ο χαλκός στο γυαλί δημιουργείται με τη χρήση οξειδίου του χαλκού (Cu_2O) ή συνδυασμού Cu_2O με/ή μεταλλικό χαλκό σε εναιώρημα. Η διαδικασία χρωματισμού γίνεται κάτω από αναγωγικές συνθήκες, έτσι ώστε να γίνει διαχωρισμός των αδιαφανοποιητικών στοιχείων. Σε περίπτωση έκθεσης του θερμού γυαλιού σε οξειδωτικό περιβάλλον, οι αδιαφανοποιητές διαλύονται, επομένως είναι αναγκαίο ένα αναγωγικό περιβάλλον. Ευνοϊκό παράγοντα για την καθίζηση του Cu_2O αποτελεί η παρουσία

οξειδίου του μολύβδου, σε ποσοστό $\geq 1\%$. Το μέγεθος των κρυστάλλων Cu_2O , το οποίο καθορίζεται σε μεγάλο βαθμό από τη θερμοκρασία και τη διάρκεια έκθεσης του μίγματος στη θερμότητα, καθορίζει με τη σειρά του το χρώμα του γυαλιού. Αποχρώσεις του αδιαφανούς κόκκινου, κίτρινου ή πορτοκαλί στο γυαλί εξαρτώνται απόλυτα από το μέγεθος των κρυστάλλων (Ahmed and Ashour 1981, Henderson 1985).

Οι πρώτες ιστορικές αναφορές για χρήση του χαλκού στην παραγωγή γυαλιού προέρχονται από τον 15 αι. π.Χ. στην περιοχή του Ιράκ (Vandiver 1983) και συνεχίζονται στην Αρχαία Αίγυπτο, όπου παρατηρείται αξιοσημείωτη αλλαγή στο ποσοστό του PbO με την πάροδο του χρόνου. Συγκεκριμένα, πριν το 9 αι. π.Χ., το αδιαφανές κόκκινο γυαλί περιέχει περίπου 1% PbO , ενώ κατά την περίοδο μεταξύ 9^{ου} και 6^{ου} αι. π.Χ. το ποσοστό αυξάνεται σε 3%. Η αύξηση είναι ακόμα μεγαλύτερη κατά την περίοδο μεταξύ 6^{ου} και 3^{ου} αι. π.Χ., με ποσοστά που κυμαίνονται από 15 έως 30% (Brill 1970, Henderson and Warren 1983). Αυτή η αυξητική τάση συνεχίστηκε μέχρι και τον 1^ο αι. μ.Χ., όπως προκύπτει από αναλύσεις του Hughes (1972). Επιπλέον, φαίνεται να υπήρχε μια συσχέτιση μεταξύ της σύστασης του κόκκινου γυαλιού και του ύφους διακόσμησης που ακολουθούσαν τα εργαστήρια ανάλογα την εποχή, δικαιολογώντας έτσι τις μεταβολές σε στοιχεία όπως ο μολύβδος (Henderson 1985).

Η χρήση του χαλκού στην οξειδωμένη του μορφή (CuO) προσδίδει στο γυαλί ένα χαρακτηριστικό τυρκουάζ χρώμα, το οποίο με την παρουσία PbO αποκτά πρασινωπή χροιά. Παρ' όλα αυτά, υπάρχουν δείγματα προϊστορικού γυαλιού στην Ευρώπη, με μικρές αλλά και μεγαλύτερες συγκεντρώσεις PbO , τα οποία διαθέτουν τυρκουάζ χρώμα. Αξίζει να σημειωθεί ότι προσμίξεις χαλκού μπορεί να εντοπιστούν και σε ημιδιαφανές μπλε γυαλί που έχει χρωματιστεί με κοβάλτιο, γεγονός το οποίο συνδέεται με την παρουσία κοιτάσματος χαλκού πλούσιο σε κοβάλτιο (Henderson 1985).

5.1.3 Μπρούτζος

Η παρουσία χαλκού, μολύβδου και κασσίτερου υποδεικνύει την προσθήκη επιμολυβδωμένου μπρούτζου για το χρωματισμό του γυαλιού με τυρκουάζ-πράσινο χρώμα, το οποίο επιβεβαιώνεται και από τις μεταβολές στις συγκεντρώσεις του μολύβδου στο μπρούτζο ανάλογα με την περιοχή που εξετάζεται (Sayre and Smith 1967, Henderson 1985).

5.1.4 Σίδηρος

Ο σίδηρος προσδίδει στο γυαλί πρασινωπό χρώμα (Σχ.6), το οποίο προκύπτει από ένα συνδυασμό ανηγμένων και οξειδωμένων ιόντων, με τη συμμετοχή των Fe^{2+} ιόντων να υπερτερεί (Weyl 1953). Ανάλογα με τις συνθήκες που επικρατούσαν στην κάμινο κατά την κατασκευή του γυαλιού, τα χρώματα κυμαίνονταν από πράσινο έως καφέ-μωβ και μπλε (Sellner et al. 1979). Παρ' όλα αυτά, κατά την εποχή του σιδήρου στην Ευρώπη (Henderson 1982), το γυαλί εμφανίζεται ως πράσινο, καφέ και πολύ σκούρο καφέ με όψη μαύρου, εξαιτίας του μεγάλου ποσοστού σιδήρου που περιείχε. Ιδιαίτερα στην τελευταία περίπτωση, για να επιτευχθεί το έντονο καφέ έως μαύρο χρώμα, πρέπει να έγινε επιπλέον προσθήκη σιδήρου κατά την παραγωγική διαδικασία (Henderson 1985).



Σχ.6. Ρωμαϊκό αγγείο μεταξύ 1^{ου} – 2^{ου} αι. μ.Χ. που φέρει χρωματισμό εξαιτίας της παρουσίας σιδήρου (CC0 Public Domain Designation)

Επιπλέον, ο σίδηρος σε ποσοστό 4%-5% λειτουργεί με τρόπο παρόμοιο με το μόλυβδο και τον αντιμονίτη, διευκολύνοντας τη διαδικασία διάλυσης ενός μετάλλου στο γυαλί, όπως π.χ. ο χαλκός (Sayre and Smith 1967). Αξιόλογη είναι ακόμη η συμμετοχή των σουλφιδίων του σιδήρου για την κατασκευή γυαλιού κίτρινου χρώματος κατά την αρχαιότητα (Schreurs and Brill 1984). Αν και υπάρχουν αναφορές για μπλε γυαλί που

οφείλει το χρώμα του στο σίδηρο, ωστόσο είναι εμφανές ότι κατά την εποχή του σιδήρου δόθηκε μεγαλύτερη έμφαση στην κατασκευή μπλε γυαλιού από κοβάλτιο (Henderson 1985).

5.1.5 Μαγγάνιο

Η χρήση του μαγγανίου για το χρωματισμό του γυαλιού δεν είναι ιδιαίτερα συνηθισμένη και σχετίζεται με την ισορροπία των ιόντων Mn^{2+} και Mn^{3+} που βρίσκονται στο γυαλί. Ειδικότερα, το Mn^{3+} , το οποίο είναι αρκετά σταθερό στο γυαλί, είναι εκείνο που καθορίζει σε μεγάλο βαθμό το μωβ χρώμα χρωματισμού (Σχ.7) (Weyl 1937). Ποσοστό οξειδίου του μαγγανίου μεγαλύτερο του 1% στο γυαλί, υποδεικνύει τη σκόπιμη προσθήκη του με τη χρήση πλούσιου σε μαγγάνιο μίγματος (Henderson 1985).



Σχ.7. Αποχρωματισμός βάζου με χρήση μαγγανίου (πηγή: czechchandeliers.com)

Είναι γνωστό ότι τα κοιτάσματα μαγγανίου μπορεί να σχετίζονται με εκείνα του κοβάλτιου, σχηματίζοντας έτσι ένα μεγαλύτερο τύπο κοιτάσματος πλούσιο σε κοβάλτιο. Ωστόσο, σε περιπτώσεις όπου το γυαλί οφείλει το μωβ χρώμα του στο μαγγάνιο, όπως π.χ. σε προϊστορικό ευρωπαϊκό γυαλί με τη χρήση πυρολουσίτη, το κοβάλτιο δεν ανιχνεύεται κατά τον προσδιορισμό της χημικής σύστασης. (Hahn-Weinheimer 1955, Hahn-Weinheimer 1960, Henderson 1982), γεγονός το οποίο αποδεικνύει την ύπαρξη κοιτασμάτων μαγγανίου με υψηλή καθαρότητα υλικού σε σχέση με εκείνα που σχετίζονται με το κοβάλτιο. Ιδιαίτερη

περίπτωση αποτελεί η συμπτωματική προσθήκη μαγγανίου από την τέφρα ξύλου οξιάς κατά τη Μεσαιωνική περίοδο (Geilmann and Bruckbauer 1954), με το τελικό χρώμα του γυαλιού να είναι καθαρά θέμα τύχης σύμφωνα με τον Newton (1978) (Henderson 1985).

5.1.6 Νικέλιο

Το νικέλιο προσδίδει γκρι χρώμα στο γυαλί και εντοπίζεται συνήθως ως πρόσμιξη (Goerk 1977), ωστόσο υπάρχουν περιπτώσεις μπλε γυαλιού από την περιοχή των Βαλκανίων με μεγαλύτερες συγκεντρώσεις νικελίου, εξαιτίας της παρουσίας κοιτάσματος κοβαλτίου πλούσιο σε νικέλιο (Henderson 1982, Henderson 1985).

5.2 Αποχρωματιστές

Αν και ως χρωματιστής το μαγγάνιο δε βρίσκει σημαντική εφαρμογή στον τομέα της υαλουργίας, ωστόσο έχει χρησιμοποιηθεί εκτεταμένα για τον αποχρωματισμό του γυαλιού, με τη διαδικασία της οξειδωσης των πράσινων ιόντων σιδήρου που περιέχονται στο γυαλί. Καθοριστικό ρόλο εκτός από το μαγγάνιο έχει και το αντιμόνιο, το οποίο προσφέρει στο γυαλί περισσότερη λαμπρότητα σε σχέση με το μαγγάνιο (Henderson 1985).

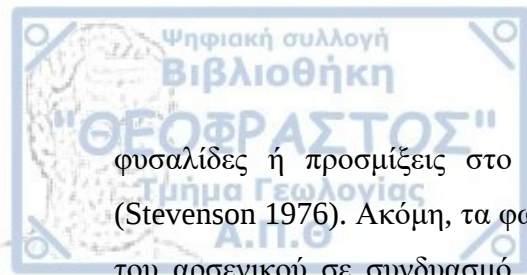
Η πρώτη εμφάνιση αποχρωματισμένου γυαλιού εντοπίζεται στην Εγγύς Ανατολή κατά τον 7^ο αι. π.Χ., με κύριο αποχρωματιστή το πεντοξείδιο του αντιμονίου, έως και το τέλος του 1^{ου} αι. π.Χ., όπου αντικαθίσταται σταδιακά από το οξείδιο του μαγγανίου (Sayre and Smith 1967). Έχει παρατηρηθεί όμως και συνδυαστική χρήση των δύο αποχρωματιστών, κατά τη Ρωμαϊκή περίοδο, μεταξύ 2^{ου} και 4^{ου} αι. μ.Χ. (Sayre 1963), γεγονός το οποίο μπορεί να αποδοθεί σε δύο περιπτώσεις. Είτε έγινε σκόπιμη προσθήκη αντιμονίου εξαιτίας της καλύτερης αποτελεσματικότητας του στον αποχρωματισμό και της λαμπρότητας που προσφέρει στο υλικό, είτε προστέθηκαν θραύσματα απορριμμάτων γυαλιού με περιεκτικότητα σε αντιμόνιο, στο πλούσιο σε μαγγάνιο γυαλί. Υπάρχει όμως και η άποψη του Sanderson et al. (1984), σύμφωνα με την οποία η συνύπαρξη των δύο στοιχείων στο γυαλί προκύπτει από τυχαία χρήση, καθώς η χρήση απορριμμάτων γυαλιού στην υαλοποιία ήταν συνηθισμένη στην Αρχαία Ρώμη. Κάτι τέτοιο όμως δε φαίνεται να ισχύει, διότι με βάση τα στοιχεία που παραθέτει ο Sayre (1963), οι διαφορές στις συγκεντρώσεις του αντιμονίου και του μαγγανίου είναι ιδιαίτερα έντονες και ευδιάκριτες με το πέρασμα των χρόνων, το οποίο πιθανότατα οφείλεται στις διαφορετικές τεχνικές κατασκευής που χρησιμοποιούνταν σε κάθε περιοχή (Henderson 1985).

Για την αδιαφανοποίηση του γυαλιού χρησιμοποιούνται κυρίως το αντιμόνιο και ο κασσίτερος, στοιχεία τα οποία βρίσκονται συχνά μαζί με μόλυβδο. Κατά τη Ρωμαϊκή περίοδο, η προσθήκη του αντιμονίου στο μίγμα για την κατασκευή του γυαλιού γινόταν είτε με τη χρήση στιβνίτη, που αποτελεί σουλφίδιο του αντιμονίου, είτε μπιντχαϊμίτη, ενός αντιμονικού μολύβδου (Hahn-Weinheimer 1954, Turner 1954, Rooksby 1964). Από τη διαδικασία θέρμανσης του μίγματος, προέκυπτε αντίδραση μεταξύ των στοιχείων του μολύβδου και του αντιμονίου, με αποτέλεσμα τη δημιουργία μολυβδαινούχου πυροαντιμονίτη που προσέδιδε αδιαφανές κίτρινο χρώμα στο γυαλί. Εναλλακτική περίπτωση αποτελεί η προσθήκη αντιμονίου στο γυαλί και η αντίδραση του με το ασβέστιο που περιέχεται, παράγοντας έτσι αντιμονικό ασβέστιο (Turner and Rooksby 1961, Henderson 1985).

Όσον αφορά τον κασσίτερο, η προσθήκη του γίνεται με τη μορφή οξειδίου του κασσίτερου (SnO_2), με διάλυση του στο μίγμα σε συγκέντρωση από 10% έως 15% και θερμοκρασία 1050°C (Turner and Rooksby 1961). Με τη μορφή οξειδίου του κασσίτερου (SnO_2), το γυαλί αποκτά ένα αδιαφανές λευκό χρώμα, ενώ όταν βρίσκεται σε κυβικούς ή ορθορομβικούς κρυστάλλους οξειδίων μολύβδου-κασσίτερου, προσδίδει στο γυαλί κίτρινο χρώμα. Όταν οι ποσότητες του κασσίτερου είναι υπεραρκετές για τη δημιουργία ορθορομβικού Pb_2SnO_4 , τότε ο κασσίτερος βρίσκεται σε περίσσεια μέσα στο γυαλί ως ελεύθερο SnO_2 , όπως συμβαίνει σε ορισμένα προϊστορικά γυαλιά στην Ευρώπη (Henderson 1982, Henderson and Warren 1983). Ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να επιδεικνύεται κατά τη θέρμανση του γυαλιού, τόσο στην περίπτωση του κασσίτερου όσο και σε εκείνη του αντιμονίτη, καθώς σε θερμοκρασίες πάνω από 1000-1100°C το χαρακτηριστικό της αδιαφανοποίησης μπορεί να καταστραφεί (Henderson 1985).

Εξαιτίας της διαδεδομένης χρήσης του κασσίτερου κατά την περίοδο μεταξύ 2^{ου} και 5^{ου} αι. μ.Χ, η χρήση του αντιμονίου περιορίστηκε αρκετά (Turner and Rooksby 1961). Παρ' όλα αυτά, έχουν βρεθεί γυαλιά στην Ευρώπη που χρονολογούνται μεταξύ 2^{ου}-1^{ου} αι. π.Χ., για τα οποία χρησιμοποιήθηκε ως αδιαφανοποιητής ο κασσίτερος, όπως επίσης έχουν εντοπιστεί αδιαφανή γυαλιά με χρήση αντιμονίου από τον 9^ο αι. μ.Χ. (Henderson 1982, Henderson and Warren 1983, Henderson 1985).

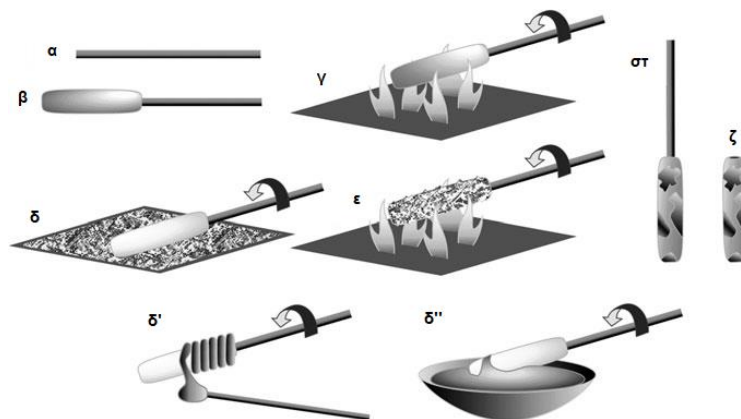
Η αδιαφανοποίηση του γυαλιού μπορεί να προκύψει και από άλλους παράγοντες, όπως δημιουργία κρυστάλλων εξαιτίας ημιτελούς υαλοποίησης ή μεταγενέστερης αποϋαλοποίησης. Επιπλέον, ορισμένες ποσότητες αερίων μπορεί να δημιουργήσουν



φυσαλίδες ή προσμίξεις στο γυαλί προσδίδοντας του έτσι μια αδιαφανή λευκή όψη (Stevenson 1976). Ακόμη, τα φωσφορικά άλατα, οι φθοριούχες ενώσεις καθώς και τα οξείδια του αρσενικού σε συνδυασμό με μόλυβδο, επηρεάζουν καθοριστικά την αδιαφανοποίηση (Turner and Rooksby 1961, Turner and Rooksby 1963, Werner and Bimson 1963, Besborodov 1975, Henderson 1985).

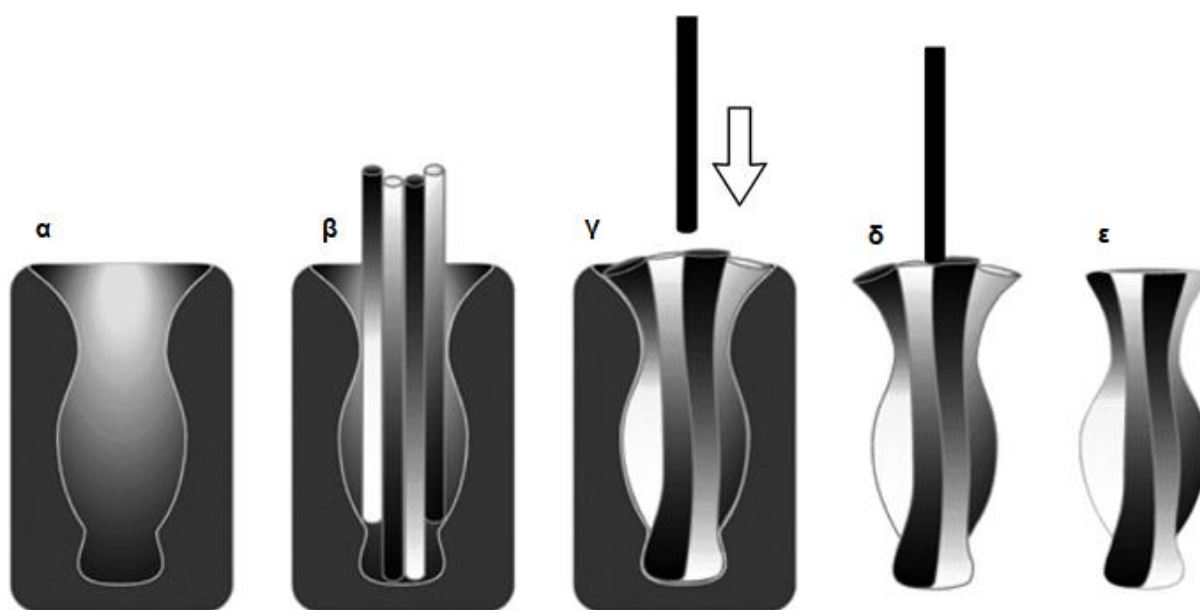
6. ΙΣΤΟΡΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

Τα πρώτα γυάλινα αντικείμενα της αρχαιότητας κατασκευάστηκαν με την τεχνική του πυρήνα (Σχ.8) και χρονολογούνται περίπου στο 1500 π.Χ.. Η μέθοδος αυτή πρωτοεμφανίστηκε στην περιοχή της Μεσοποταμίας και στη συνέχεια της Αιγύπτου, με τη χρήση της οποίας κατασκευάστηκε εύρος γυάλινων αγγείων, κυπέλλων, δοχείων κτλ. Για την παραπάνω τεχνική ήταν αναγκαία η διαμόρφωση ενός πυρήνα στον οποίο τοποθετείτο μία ξύλινη ή μεταλλική ράβδος. Ο πυρήνας κατασκευαζόταν με βάση τον πηλό ή άλλο πυρίμαχο υλικό, έτσι ώστε να είναι αρκετά εύκαμπτος για την εφαρμογή του υλικού, να διαθέτει σταθερότητα ώστε να μπορεί να διαμορφωθεί το σχήμα του αντικειμένου και ταυτόχρονα να είναι σχετικά αδύναμος ώστε να μπορεί να αφαιρεθεί με ασφάλεια κατά την ολοκλήρωση της διαδικασίας. Στη συνέχεια, ο πυρήνας βυθιζόταν σε λιωμένο γυαλί και κατά την απομάκρυνση του θερμαινόταν ώστε να δημιουργηθεί ένα ομοιόμορφο στρώμα γυαλιού γύρω του. Ακολούθως, μετά την ψύξη του, επανατοποθετείτο στο λιωμένο γυαλί αρκετές φορές για να διαμορφωθούν επιπλέον στρώσεις, μέχρις ότου να επιτευχθεί το επιθυμητό πάχος του αγγείου. Έπειτα, περιστρεφόταν σε μια πλάκα από πέτρα, με σκοπό τη λείανση της επιφάνειάς του και την προσθήκη διακόσμησης. Μετά την περάτωση της παραπάνω διαδικασίας και την ψύξη του αντικειμένου, ακολουθούσε αρχικά η αφαίρεση της ράβδου και εν συνεχεία του πυρήνα, ολοκληρώνοντας έτσι τη δημιουργία του γυάλινου αγγείου (Lambert and Harbottle 1998, Cummings 2002, Rasmussen 2012).



Σχ.8. Στάδια κατασκευής γυαλιού με την τεχνική του πυρήνα. α) αρχική μεταλλική ράβδος, β) σχηματισμός πυρήνα πάνω στη ράβδο, γ) πύρωση για να σταθεροποιηθεί ο πυρήνας, δ) επικάλυψη με γυαλί μέσω κύλισης σε θρύμματα γυαλιού, ε) πύρωση του εφαρμοσμένου στρώματος, στ) ολοκληρωμένο αντικείμενο, ζ) αφαίρεση ράβδου και πυρήνα. Τα στάδια δ' και δ'' είναι εναλλακτικές μέθοδοι εφαρμογής του γυαλιού με δ') περιέλιξη νημάτων ή μαλακού γυαλιού γύρω από το καλούπι και δ'') βύθιση του πυρήνα σε λιωμένο γυαλί (Rasmussen 2012).

Η μετέπειτα ανάπτυξη της μεθόδου χύτευσης σε ανοιχτό καλούπι (Σχ.9) διευκόλυνε την παραγωγή μεγαλύτερου εύρους αντικειμένων, όπως κύπελλα και πιάτα τα οποία δεν μπορούσαν να κατασκευαστούν με την τεχνική του πυρήνα. Η χύτευση περιελάμβανε την τήξη του γυαλιού (με τη μορφή ράβδων ή κόκκων) σ' ένα καλούπι που έφερε το επιθυμητό σχήμα του αντικειμένου προς κατασκευή. Εφόσον είχε ολοκληρωθεί η ψύξη του γυαλιού, το καλούπι μπορούσε να αφαιρεθεί με ασφάλεια (Philips 1941, Cummings 2002, Rasmussen 2012).



Σχ.9. Διαδικασία χύτευσης σε ανοιχτό καλούπι. α) κατασκευή καλουπιού, β) τοποθέτηση γυαλιού με τη μορφή ράβδων, θέρμανση και τήξη, γ) τοποθέτηση μεταλλικής ράβδου, δ) αφαίρεση καλουπιού, ε) στίλβωση αντικειμένου (Rasmussen 2012).

Η μεγαλύτερη καινοτομία στην κατασκευή του γυαλιού κατά την αρχαιότητα ήρθε με την εφεύρεση της τεχνικής του φυσητού γυαλιού, περίπου τον 1^ο αι. π.Χ., στην περιοχή της Συρίας. Εξαιτίας της προσάρτησης της περιοχής από τους Ρωμαίους, η τεχνική αναπτύχθηκε ταχύτατα σε όλη τη Ρωμαϊκή Αυτοκρατορία, καθιερώνοντας έτσι το γυαλί ως το κύριο υλικό για την κατασκευή ειδών οικιακής χρήσης, όπως δοχεία αποθήκευσης, κύπελλα αλλά και τεφροδόχους για την ταφή των νεκρών. Είναι πολύ πιθανό το φυσητό γυαλί να ανακαλύφθηκε τυχαία, κατά την προσπάθεια κατασκευής γυάλινων σωλήνων. Η τεχνική απαιτεί τη θέρμανση του γυαλιού σε υψηλή θερμοκρασία (>1000°C), αρκετά μεγαλύτερη απ' ότι στην τεχνική του πυρήνα και στη χύτευση σε ανοιχτό καλούπι, έτσι ώστε το γυαλί να είναι ιδιαίτερα ρευστό. Με τη χρήση ενός μεταλλικού σωλήνα που βυθιζόταν στο λιωμένο γυαλί και την εμφύσηση από τον τεχνίτη, προέκυπτε ένα γυαλί σφαιρικού σχήματος, που με

την κατάλληλη επεξεργασία διαμορφωνόταν στο εκάστοτε αντικείμενο. Οι νέες κατασκευές υπερτερούσαν ως προς το πάχος του γυαλιού, το οποίο μπορούσε πλέον να είναι ιδιαίτερα λεπτό, συγκριτικά με τις πιο ογκώδεις μορφές των προηγούμενων αιώνων. Το χαρακτηριστικό αυτό συνέβαλε καθοριστικά στη αύξηση της παραγωγής και στην ανακάλυψη νέων δυνατοτήτων και χρήσεων του γυαλιού (Rogers and Beard 1948, Brill 1963, Macfarlane and Martin 2002, Rasmussen 2012).

Δύο από τις πιο διαδομένες τεχνικές διακόσμησης που εφαρμόζονταν στο παρελθόν ήταν ο επιχρωματισμός του γυαλιού και η επισμάλτωση κεραμικών προϊόντων (Σχ.10). Ο επιχρωματισμός του γυαλιού (enamelling) αποτελεί εν συντομία το χρωματισμό της επιφάνειας του γυαλιού με υαλώδες σμάλτο. Εφαρμοζόταν τόσο σε γυάλινα όσο και σε κεραμικά και μεταλλικά αντικείμενα και είχε αρχικά ως σκοπό την προσομοίωση των προϊόντων με πετράδια και πολύτιμους λίθους. Ειδικότερα, ο συνδυασμός της επεξεργασίας γυαλιού, μετάλλων και κεραμικών χαρακτηρίζει ουσιαστικά την πρακτική του επιχρωματισμού. Μερικά από τα πρώτα αντικείμενα που κατασκευάστηκαν με την παραπάνω τεχνική εντοπίστηκαν στις περιοχές της Κύπρου και της Κρήτης και αποτελούν κοσμήματα από χρυσό ή ασήμι, τα οποία διακοσμούνταν επιφανειακά με υαλώδες σμάλτο. Η τεχνική του επιχρωματισμού εμπλουτίστηκε σταδιακά, με την προσθήκη επιπλέον στρώσεων σμάλτου διαφορετικής σύστασης και την παραγωγή μεγαλύτερων σε μέγεθος αντικειμένων, καθώς και με τη χρήση υλικών όπως ο χαλκός και ο μπρούτζος, που ήταν εύκολα στην επεξεργασία τους (Campbell 1983, Gaultier 1985, Ward 2008, Speel 2018, Colomban et al. 2021).

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η δημιουργία ειδικών τεχνικών επιχρωματισμού από λαούς όπως οι Κέλτες και οι Ρωμαίοι. Μία από αυτές είναι η τεχνική *champlevé*, κατά την οποία το υαλώδες σμάλτο διοχετεύεται στα κοιλώματα ενός μεταλλικού αντικειμένου ως λιωμένο γυαλί και στη συνέχεια στερεοποιείται. Παρόμοιας φύσεως είναι και η τεχνική *cloisonné*, όπου τα *cloisons* αποτελούν μεταλλικά φύλλα ή κλωστές που τοποθετούνται με τέτοιο τρόπο στο μεταλλικό υπόστρωμα ώστε να δημιουργηθούν τοιχώματα που θα διευκολύνουν τη ροή του λιωμένου γυαλιού και τη στερεοποίηση του. Η τελευταία τεχνική γνώρισε μεγάλη ανάπτυξη στο Βυζάντιο, από τον 8^ο αι. μ.Χ. κι έπειτα, κυρίως για την κατασκευή θρησκευτικών αντικειμένων από χρυσό. Επίσης, διαδόθηκε ευρύτατα σε όλη τη Δυτική Ευρώπη κατά τη Μεσαιωνική περίοδο και παράλληλα προς την Κίνα, πιθανότατα εξαιτίας των εμπορικών σχέσεων που είχαν δημιουργηθεί στο «Δρόμο του Μεταξιού» (Garner 1962, Buckton 1994, Quette 2011, Colomban et al. 2021).

Η επισμάλτωση (glazing) αποτελεί την εφύαλωση των κεραμικών, δηλαδή την επικάλυψη της επιφάνειάς τους με υαλώδες υλικό. Η διαδικασία περιλαμβάνει τη δημιουργία ενός πρωταρχικού υλικού που εναποτίθεται σε ένα πορώδες υπόστρωμα και στη συνέχεια θερμαίνεται ώστε να περιέλθει κατάσταση τήξης. Το πάχος του υλικού επικάλυψης μπορεί να κυμαίνεται από μερικές δεκάδες έως μερικές εκατοντάδες μμ, ενώ ταυτόχρονα η επικάλυψη πρέπει να είναι ομοιόμορφη και να προσδίδει στιλπνότητα στο αντικείμενο. Η επισμάλτωση μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε ταυτόχρονα με τη κατασκευή του κεραμικού προϊόντος, είτε μετά, αφού έχει στερεοποιηθεί και βρίσκεται σε πορώδη κατάσταση (Colomban et al. 2021).



Σχ.10. Αριστερά: Απεικόνιση του Αγίου Δημητρίου με την τεχνική cloisonné, 1100 μ.Χ. Δεξιά: Βραχιόλι διασκομημένο επιφανειακά με την τεχνική champlevé, 12^{ος} αι. μ.Χ. (©Marie-Lan Nguyen 2006)

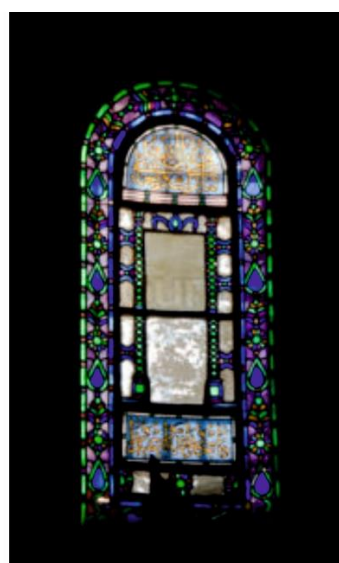
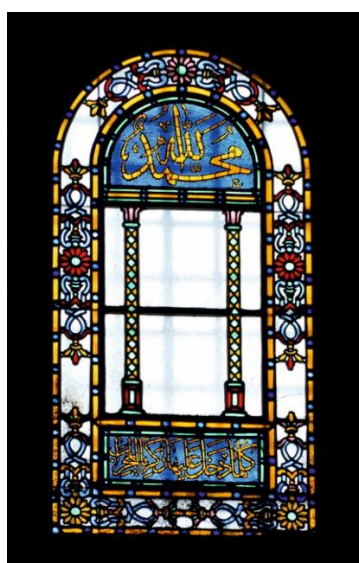
Αν και τα δείγματα γυαλιού από το Βυζάντιο είναι σχετικά περιορισμένα σε αριθμό, παρ' όλα αυτά επιβεβαιώνουν - σε συνδυασμό και με ιστορικές πηγές - την άνθηση της υαλουργίας εκείνη την περίοδο και την εκτεταμένη χρήση των τεχνικών του επιχρωματισμού και της επισμάλτωσης. Οι πολιτισμικές επιρροές που δέχθηκε η Βυζαντινή αυτοκρατορία από την Ανατολή είναι εμφανείς καθώς αποτυπώνονται στον τρόπο ανάπτυξης της υαλουργίας, ο οποίος διαφέρει αρκετά από εκείνο των Ρωμαίων. Τα αντικείμενα που παράγονταν ήταν συνήθως υψηλής αξίας, όπως π.χ. κοσμήματα, καθώς και αντικείμενα θρησκευτικής χρήσης, όπως δισκοπότηρα και φιάλες με θρησκευτικά σύμβολα (Brill 1963, Cummings 2002, Rasmussen 2012).

Ειδικότερα, οι μεγαλύτερες ποσότητες γυαλιού χρησιμοποιούνταν για την παραγωγή κυπέλλων, ποτηριών, δοχείων και λύχνων. Ακόμη, το επίπεδο γυαλί και οι γυάλινες ψηφίδες

για τα μωσαϊκά κατείχαν ένα σημαντικό κομμάτι της παραγωγής. Τα μωσαϊκά της Βυζαντινής αυτοκρατορίας αποτελούν θεμέλιο λίθο του διακόσμου των εκκλησιών, όπως επίσης και τα βυζαντινά βιτρώ, όπου δινόταν χαρακτηριστική έμφαση στην εφαρμογή των χρωμάτων (Σχ.11,12) (Rasmussen 2012).



Σχ. 11. Μωσαϊκό 10^{ου} αι. μ.Χ. στο ναό της Αγίας Σοφίας στην Κωνσταντινούπολη (©Myrabella).



Σχ. 12. Βιτρώ από το εσωτερικό της Αγίας Σοφίας στην Κωνσταντινούπολη (πηγές: kevinkabeza.weebly.com, corianderstainedglass.co.uk)

Αναμφίβολα ένα από τα μεγαλύτερα κέντρα παραγωγής γυαλιού την περίοδο του Μεσαίωνα ήταν η Βενετία, όπου η τεχνική του φυσητού γυαλιού αναδείχθηκε στον υπέρτατο βαθμό. Η εκμετάλλευση της τεχνογνωσίας από την Ανατολή σε συνδυασμό με την ανάπτυξη που είχε προηγηθεί στην περιοχή της Ρώμης συνετέλεσαν ώστε να δημιουργηθεί ένα εύφορο έδαφος για την άνθηση της υαλουργίας στη Δύση κατά το Μεσαίωνα (Rasmussen 2012).

Οι τεχνίτες της εποχής έδιναν ιδιαίτερη προσοχή στην προμήθεια των πρώτων υλών, για να εξασφαλίσουν την υψηλή ποιότητα των τελικών προϊόντων. Από τον 12^ο έως και τον 14^ο αιώνα χρησιμοποιούσαν ως επί το πλείστον άμμους από τις αδριατικές ακτές (γνωστές και ως terra) για να εξασφαλίσουν το απαραίτητο πυρίτιο. Οι συγκεκριμένες άμμοι ήταν επιπλέον αρκετά πλούσιες σε αργίλιο, σίδηρο, ασβέστιο, μαγνήσιο και σε κάποιες περιπτώσεις σε μαγγάνιο. Καθώς η διαύγεια του γυαλιού εξαρτάται από την καθαρότητα και τη λευκότητα της πρώτης ύλης, οι παραπάνω άμμοι σταδιακά αντικαταστάθηκαν από βότσαλα πυριτόλιθων (Σχ.13) που βρίσκονταν στις κοίτες των ποταμών του Τιτσίνο και της Βερόνα. Πριν τη χρήση τους υφίσταντο πύρωση και στη συνέχεια ρίψη σε καθαρό νερό, έτσι ώστε να υποστούν θραύση εξαιτίας της απότομης μεταβολής θερμοκρασίας. Το υλικό που προέκυπτε κοσκινιζόταν για να παραχθεί όσο το δυνατόν περισσότερο λεπτόκοκκη χαλαζιακή σκονή. Το περιεχόμενο της σε πυρίτιο ήταν περίπου 98%, διαθέτοντας έτσι ελάχιστο αριθμό προσμίξεων που επηρέαζαν το χρωματισμό του γυαλιού (όπως π.χ. σίδηρο, χρώμιο κτλ.) (Verità 1985, Moretti 1985, Rasmussen 2012).



Σχ. 13. Βότσαλα πυριτόλιθων (πηγή: CED Stone)

Παρ' ότι μέχρι τότε στη Ρωμαϊκή αυτοκρατορία αξιοποιούσαν το νάτρο ως πηγή αλκαλίων, οι υαλουργοί της Βενετίας επέλεξαν τη χρήση τέφρας φυτών, με προέλευση κυρίως από την Ανατολική Μεσόγειο. Τα φυτά που χρησιμοποιούσαν ήταν συγκεκριμένα και αναπτύσσονταν σε αλατούχα εδάφη, όπως π.χ. παρυφές της ερήμου και θαλάσσιες ακτές.

Ειδικότερα, τα παραπάνω φυτά θεωρείται ότι ανήκουν στο είδος *Salsola kali* (Σχ.14), γνωστό και ως φραγκόσυκο. Η τέφρα τους είχε υψηλή περιεκτικότητα σε ανθρακικό νάτριο (έως και 30%-40%), καθώς και σε ανθρακικά άλατα του καλίου, ασβεστίου και μαγνησίου. Συνήθως οι υαλουργοί επέλεξαν να χρησιμοποιήσουν τέφρα φυτών από την περιοχή της Συρίας με έντονο μαύρο χρώμα, εξαιτίας της υψηλής περιεκτικότητας της σε άνθρακα. Το χαρακτηριστικό της αυτό συνεπάγεται την ύπαρξη μεγάλων ποσοτήτων ανθρακικών και διττανθρακικών τα οποία διασπώνται σχηματίζοντας οξείδια που χρησιμοποιούνταν απευθείας στην παραγωγή γυαλιού. Εκτός της Συρίας, αξιοποιήθηκαν αρκετά τα θαλάσσια φυτά του ίδιου γένους και από άλλα σημεία της Μεσογείου. Ένα από αυτά είναι η περιοχή Αλικάντε της Ισπανίας, όπου ευδοκimeί το είδος *Salsola sativa*. Ωστόσο, η παρουσία οξειδίου του σιδήρου στην τέφρα του τελευταίου, προσέδιδε μια ανεπιθύμητη κυανή χροιά στο γυαλί, με αποτέλεσμα να προτιμάται η χρήση τέφρας από τη Συρία (Zecchin 1997, Moretti 2001, Merrett and Cable 2003, Rasmussen 2012).



Σχ. 14. *Salsola kali*. Στα αριστερά, σχέδιο βοτανικής (1792). Στα δεξιά, φωτογραφία του Júlio Reis (2004) (Rasmussen 2012).

Ως παράγοντα σταθεροποίησης χρησιμοποιούσαν το μόλυβδο, κυρίως με τη μορφή του κόκκινου μολύβδου (Pb_3O_4) ή εναλλακτικά του λιθάργυρου (PbO) ή του λευκού μολύβδου ($Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$). Πηγές ασβεστίου όπως ο ασβεστόλιθος και ο δολομίτης, αν και ήταν διαθέσιμες, δεν αξιοποιούνταν ως σταθεροποιητές και ως εκ τούτου η

περιεκτικότητα του γυαλιού σε ασβέστιο προκύπτει από προσμίξεις των πυριτικών ή αλκαλικών πηγών (Moretti 1985, Moretti 2001, Rasmussen 2012).

Από τα προϊόντα που παρήχθησαν εκείνη την περίοδο, ξεχωρίζει κυρίως το υψηλής ποιότητας κρύσταλλο (Σχ.15), λόγω της καθαρότητας και σκληρότητας που το διέκριναν. Χαρακτηριζόταν από υψηλή ελατότητα που επέτρεπε την κατασκευή αντικειμένων με πολύ λεπτό πάχος. Η επεξεργασία του απαιτούσε αρκετό χρόνο έτσι ώστε να μην εντοπίζονται ελαττώματα στην επιφάνεια του και να είναι απαλλαγμένο από χρωματικούς παράγοντες. Ωστόσο, η διαύγεια του συγκεκριμένου κρυστάλλου δεν ήταν τόσο μεγάλη όσο αυτού της σημερινής εποχής (Cummins 2002, Macfarlane and Martin 2002, Rasmussen 2012).

Για την επίτευξη ενός άριστου αποτελέσματος, συνετέλεσε καθοριστικά ο συνδυασμός των πυριτόλιθων και της τέφρας φυτών, με την τελευταία να διέρχεται από διαδικασίες κοσκινίσματος και φιλτραρίσματος για την απομάκρυνση ανεπιθύμητων προσμίξεων σιδήρου ή αργιλίου. Από τις αναλύσεις που έχουν πραγματοποιηθεί προκύπτει ότι οι συγκεντρώσεις Fe_2O_3 και Al_2O_3 είναι ιδιαίτερα χαμηλές, όπως επίσης και του MnO_2 , γεγονός που υποδεικνύει ότι δεν ήταν αναγκαία η χρήση του για τον αποχρωματισμό του κρυστάλλου. Ωστόσο, οι διαδικασίες καθαρισμού των πρώτων υλών απαιτούσαν προσοχή, καθώς συχνά απομάκρυναν στοιχεία ωφέλιμα για τη δομική σταθερότητα του κρυστάλλου, όπως π.χ. το ασβέστιο. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα τη δημιουργία επιφανειακών ρωγμών και την όψη μιας κολλώδους επίστρωσης στην επιφάνεια του κρυστάλλου (crizzling) (Σχ.15) (Moretti 1985, Kurkjian and Prindle 1998, Rasmussen 2012).



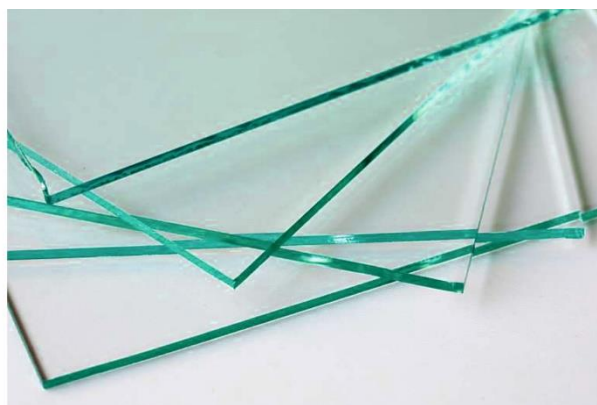
Σχ. 15. Αριστερά: Ποτήρι κρασιού από κρύσταλλο, κατασκευασμένο στη Βενετία τέλη 16^{ου}-αρχές 17^{ου} αι. μ.Χ., Δεξιά: Ποτήρι με εμφάνιση επιφανειακών ρωγμών (crizzling) (πηγές: The Met Museum, theriedelshop.co.uk).

7. ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗ

Η κατασκευή γυαλιού για βιομηχανικούς σκοπούς, καλύπτει το μεγαλύτερο μέρος της σημερινής παραγωγής, με ένα εύρος χρήσεων σε πολλούς και διαφορετικούς τομείς. Τα κυριότερα είδη περιλαμβάνουν το επίπεδο γυαλί, το γυαλί που προορίζεται για δοχεία, για μονωτική χρήση και το γυαλί για ειδικούς σκοπούς (Furszyfer Del Rio et al. 2022).

7.1 Επίπεδο γυαλί

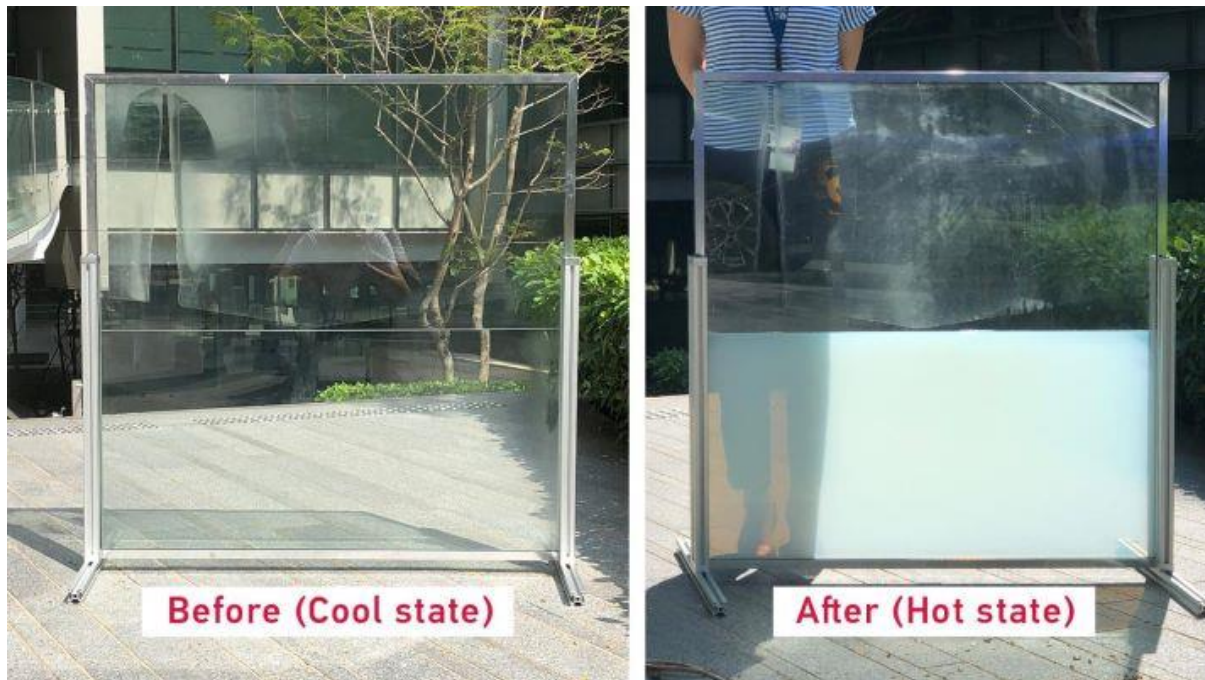
Το επίπεδο γυαλί διακρίνεται σε γυαλί έλασης και φύλλο γυαλιού (Σχ.16). Το γυαλί έλασης μπορεί να φέρει επιφανειακά μοτίβα ή να είναι ενισχυμένο με σύρματα, ενώ το φύλλο γυαλιού χρησιμοποιείται για τζαμαρίες, παράθυρα, θερμοκήπια κ.α. Η διαδικασία παραγωγής και των δύο είναι αρκετά απαιτητική καθώς πρέπει να διαθέτουν υψηλές τεχνικές προδιαγραφές και να έχουν μεγάλη διάρκεια στο χρόνο (Furszyfer Del Rio et al. 2022).



Σχ. 16. Αριστερά: Γυαλί έλασης. Δεξιά: Φύλλο γυαλιού (πηγές: glasstips.blogspot.com, siccode.com)

Το γυαλί χρησιμοποιείται πλέον ευρύτατα ως οικοδομικό στοιχείο στον σύγχρονο κτιριακό σχεδιασμό, αναβαθμίζοντας την ενεργειακή τους απόδοση και λειτουργώντας ως στοιχείο μοντέρνας αρχιτεκτονικής. Έτσι, η απορρόφηση του ηλιακού φωτός από τα παράθυρα και τις προσόψεις κτιρίων και η μετατροπή του σε ηλεκτρική ενέργεια, μειώνει τις ανάγκες θέρμανσης κατά τη διάρκεια του χειμώνα και ψύξης κατά το καλοκαίρι. Άλλη μια ενδιαφέρουσα εφαρμογή είναι εκείνη των παραθύρων που ενσωματώνουν ένα υγρό με βάση την υδρογέλη, γνωστά και ως liquid windows (Σχ.17). Τα παράθυρα αυτά εμποδίζουν την είσοδο του ηλιακού φωτός και διατηρούν το κτίριο δροσερό, επιτυγχάνοντας τη μείωση

κατανάλωσης ενέργειας πάνω από 45% σε σύγκριση με τα παραδοσιακά παράθυρα (Furszyfer Del Rio et al. 2022).



Σχ. 17. Φωτογραφία των liquid windows, τα οποία αποκτούν αδιαφανή όψη έπειτα από έκθεση σε θερμότητα, εμποδίζοντας έτσι το ηλιακό φως, και με τη μείωση της θερμοκρασίας επανέρχονται στην αρχική διαφανή τους μορφή.

Ιδιαίτερη είναι η συμβολή του γυαλιού στις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, όπως φωτοβολταϊκά πάνελ και ανεμογεννήτριες (Σχ.18). Τα φωτοβολταϊκά πάνελ αποτελούνται από 67%-76% γυαλί, το οποίο χρησιμοποιείται για την κατασκευή της επιφάνειάς τους και συνεισφέρει στη δημιουργία μιας σταθερής δομής που δεν επηρεάζεται από τις περιβαλλοντικές συνθήκες (Giurco et al. 2019). Επιπλέον, το γυαλί έχει και λειτουργική σημασία, καθώς αναμεταδίδει την ηλιακή ακτινοβολία για την παραγωγή ενέργειας. Στις ανεμογεννήτριες το γυαλί συναντάται με τη μορφή πλαστικού ενισχυμένου με ίνες γυαλιού ή αλλιώς GFRP (glass fibre-reinforced plastics). Τα GFRP αποτελούν περίπου το 60%-70% του υλικού κατασκευής των περυγίων μιας ανεμογεννήτριας και συντελούν στη διατήρηση της σταθερότητας του στροβίλου. Η ολοένα και μεγαλύτερη στροφή του ανθρώπου στις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας πιθανότατα να αυξήσει στο μέλλον τη ζήτηση γυαλιού που διοχετεύεται για τις παραπάνω περιπτώσεις (Jensen and Skelton 2018, Furszyfer Del Rio et al. 2022).



Σχ.18. Φωτοβολταϊκά πάνελ και ανεμογεννήτριες για την παραγωγή ενέργειας (πηγές: copernicus.eu, ©Can Stock Photo/ssuaphoto)

Επιπλέον, το γυαλί χρησιμοποιείται ευρύτατα στον τομέα της αυτοκινητοβιομηχανίας, όπου αντιστοιχεί περίπου στο 3% της μάζας ενός αυτοκινήτου. Εξαιτίας της αυξανόμενης κατασκευής οχημάτων, απαιτούνται αντίστοιχα ποσότητες γυαλιού για την παραγωγή παμπρίζ, τζαμιών και ηλιοροφών. Ακόμη, στο πλαίσιο της συνεχούς αναζήτησης εναλλακτικών καυσίμων, θεωρείται πολύ πιθανή η ενσωμάτωση φωτοβολταϊκών πάνελ στις οροφές αυτοκινήτων (Σχ.19), με σκοπό την παραγωγή ενέργειας (Furszyfer Del Rio et al. 2022).



Σχ. 19. Υβριδικό αυτοκίνητο με ενσωματωμένο φωτοβολταϊκό πάνελ στην οροφή για την παραγωγή ενέργειας(©Ford).

7.2 Δοχεία από γυαλί

Τα δοχεία από γυαλί περιλαμβάνουν τα περισσότερα αντικείμενα της καθημερινής μας ζωής. Γυαλί που προορίζεται για φιάλες ποτών, συσκευασία τροφίμων και σκεύη μαγειρικής χρήσης, δοχεία υψηλής ποιότητας για τα φαρμακευτικά προϊόντα, την

αρωματοποιία, τα καλλυντικά και τα διακοσμητικά αντικείμενα, είναι αντιπροσωπευτικά του εύρους χρήσης του. Χαρακτηρίζονται από υψηλή χημική αντοχή που τα καθιστά αδρανή, ώστε το περιεχόμενο τους (π.χ. υγρά ή τρόφιμα) να παραμένει ανέπαφο. Καθώς το γυαλί είναι ένα μη διαπερατό υλικό, καταφέρνει να διατηρήσει τα περιεχόμενα προϊόντα σε άριστη κατάσταση, χωρίς αυτά να επηρεάζονται από εξωτερικούς παράγοντες. Το γεγονός αυτό έχει καθιερώσει το γυαλί ως το υλικό που χρησιμοποιείται περισσότερο στην παραγωγή συσκευασίας τροφίμων παγκοσμίως, με ποσοστό 40% (Vinci et al. 2019, Furszyfer Del Rio et al. 2022).

7.3 Μονωτική χρήση

Το γυαλί που προορίζεται για μονωτική χρήση διοχετεύεται κυρίως στον κατασκευαστικό τομέα για θερμομόνωση τοίχων, δαπέδων και οροφών, ως υλικό πυροπροστασίας και ηχομόνωσης, σε εφαρμογές εξαερισμών και θέρμανσης, σε μονώσεις σωλήνων κτλ. Καλύπτει το μεγαλύτερο μέρος της σημερινής παραγωγής γυαλιού, σε ποσοστό περίπου 70%. Από τα πιο γνωστά υλικά που χρησιμοποιούνται για θερμομόνωση κτιρίων είναι ο υαλοβάμβακας, που περιέχει ίνες γυαλιού, και τα υαλότουβλα (Σχ.20). Ενδιαφέρον παρουσιάζει η περίπτωση αντικατάστασης του τσιμέντου τύπου Portland με κονιορτοποιημένα απορρίμματα γυαλιού (Shi and Zheng 2007). Η αντικατάσταση του τσιμέντου με σκόνη γυαλιού σε ποσοστό 20% βελτιώνει την αντοχή του τσιμέντου. Επιπλέον, αναβαθμίζονται οι φυσικές και μηχανικές του ιδιότητες, βελτιστοποιείται το κόστος παραγωγής και δημιουργείται ένα προϊόν που συμβάλλει στην κυκλική οικονομία, μέσω της αξιοποίησης του ανακυκλωμένου γυαλιού (Ferraro et al. 2016, Guo et al. 2020, Furszyfer Del Rio et al. 2022).



Σχ. 20. Υλικά μόνωσης με βάση το γυαλί. Αριστερά: Υαλοβάμβακας. Δεξιά: Υαλότουβλα (πηγές: nuclear-power.com, checkatrade.com).

7.4 Ειδικοί σκοποί

Το γυαλί μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για ειδικούς σκοπούς, όπως κατασκευή καθοδικών σωλήνων, για λάμπες και σωλήνες φωτισμού, για σωλήνες βοριοπυριτικού γυαλιού, για εργαστηριακές και τεχνικές εφαρμογές, στην ηλεκτρονική βιομηχανία, τις τηλεπικοινωνίες και τα οπτικά γυαλιά (Furszyfer Del Rio et al. 2022).

Ειδικότερα, η ηλεκτρονική βιομηχανία περιλαμβάνει συσκευές της καθημερινότητας μας, όπως τηλεοράσεις και οθόνες υπολογιστών. Οι παραπάνω συσκευές διαθέτουν πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων, για την κατασκευή των οποίων απαιτείται μονωτικό υλικό από γυαλί. Επιπλέον, τα προηγούμενα χρόνια, οι οθόνες κατασκευάζονταν με τη χρήση καθοδικών σωλήνων CRT. Ωστόσο, ακόμα και μετά τη μετάβαση σε οθόνες LCD, η παρουσία του γυαλιού συνεχίζεται με τη χρήση αλουμινο-βοριοπυριτικού γυαλιού και πάνελ ως συστατικά. Παράλληλα, η ταχύτατη ανάπτυξη της κινητής τηλεφωνίας με τη δημιουργία των smartphones έχει συντελέσει ως παράγοντας αυξημένης ζήτησης ποσοτήτων γυαλιού (Furszyfer Del Rio et al. 2022).

Στον τομέα της οπτικής, το γυαλί αποτελεί το κυριότερο μέρος των συστημάτων απεικόνισης, καθώς μέσω της διάθλασης του φωτός επιτυγχάνεται η πιστή αναπαράσταση ενός αντικειμένου. Τα συστήματα απεικόνισης απαιτούν συνδυασμούς διάφορων τύπων οπτικών γυαλιών για την κατασκευή φακών που έχουν ως σκοπό την αναπαραγωγή μιας εικόνας είτε σε σμίκρυνση, όπως π.χ. στον κινηματογράφο, τη φωτογραφία και την τηλεόραση, είτε σε μεγέθυνση, π.χ. στην αστρονομία, τα μικροσκόπια και τα τηλεσκόπια (Bach and Neuroth 1998).

Ο κλάδος της υαλοκεραμικής (ή βιτροκεραμικής) συγκεντρώνει επίσης αρκετό ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια, με πλήθος εφαρμογών σε διάφορους τομείς, όπως η κατασκευή ολοκεραμικών όψεων για την οδοντιατρική (Σχ.21). Τα υαλοκεραμικά παράγονται από την ελεγχόμενη κρυσταλλοποίηση συγκεκριμένων γυαλιών που προκαλείται από πυρηνοποιητικά πρόσθετα, όπως π.χ. ευγενή μέταλλα ή ιόντα φθορίου. Ανάμεσα στα πλεονεκτήματα που διαθέτουν είναι το μηδενικό ή ελάχιστο πορώδες, η υψηλή αντοχή και ανθεκτικότητα, η βιοσυμβατότητα και η χημική αντοχή. Πολύ δημοφιλής είναι επίσης η χρήση τους στις υαλοκεραμικές εστίες κουζινών (Σχ.21) (Zanotto 2010).

Η παραγωγή γυαλιών για ειδικούς σκοπούς διαθέτει μεγάλες προοπτικές ανάπτυξης στο μέλλον, κυρίως σε εφαρμογές που αφορούν την ιατρική τεχνολογία, τις βιοεπιστήμες, τις εφαρμογές με χρήση λέιζερ, τις οπτικές επικοινωνίες κ.α. (Furszyfer Del Rio et al. 2022).



Σχ. 21. Ολοκεραμικές όψεις για την οδοντιατρική και κεραμικές εστίες (πηγές: Onehigh Dental Lab, danielappliance.com).

8. ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

Ο αυξανόμενος ρυθμός εξορύξεων έχει περιορίσει αισθητά τον αριθμό πρώτων υλών που βρίσκονται στη φυσική τους μορφή, με αποτέλεσμα να κρίνεται αναγκαία η δημιουργία συνθετικών πρώτων υλών για το εμπόριο. Σε σύμπνοια με τη γενικότερη αξιοποίηση βιομηχανικών αποβλήτων, παρουσιάζει ενδιαφέρον η εκμετάλλευση της παραλιακής άμμου με σκοπό την παραγωγή γυαλιού και ειδών κεραμικής. Οι παραλιακές άμμοι που διαθέτουν σπάνιες γαίες, μπορούν μετά την εξαγωγή των τελευταίων να αξιοποιηθούν περαιτέρω στη βιομηχανία του γυαλιού. Ειδικότερα, αξίζει να αναφερθούν οι περιπτώσεις της άμμου με περιεκτικότητα σε σιλιμανίτη, ζirkόνιο και γρανάτη (Banerjee 1998).

Ο σιλιμανίτης ως ορυκτό είναι πλούσιος σε οξείδιο του αργιλίου και περιέχει προσμίξεις των οξειδίων του ζirkονίου, σιδήρου, τιτανίου, ασβεστίου και μαγνησίου. Σε θερμοκρασίες 1500°C-1650°C μετατρέπεται σε μουλίτη και διοξείδιο του πυριτίου, σύμφωνα με τη εξίσωση:



Ο μουλίτης είναι ένα αρκετά δημοφιλές ορυκτό στην κεραμοποιία εξαιτίας της κρυσταλλικής δομής του. Το οξείδιο του πυριτίου που απελευθερώνεται αντιδρά με τις προσμίξεις που βρίσκονται στο μίγμα, παράγοντας έτσι ένα υαλώδες υλικό που δεν είναι επιθυμητό στο τελικό προϊόν καθώς επηρεάζει αρνητικά την ποιότητα του. Για την αποφυγή αυτού του αποτελέσματος, προστίθεται διοξείδιο του αργιλίου έτσι ώστε να αντιδράσει με το εναπομείναν διοξείδιο του πυριτίου και να παραχθεί επιπλέον ποσότητα μουλίτη (Banerjee 1998).

Η άμμος πλούσια σε σιλιμανίτη επιλέγεται συχνά εξαιτίας του χαμηλού κόστους, της χαμηλής θερμικής αγωγιμότητας και της ικανοποιητικής ανθεκτικότητας που διαθέτει. Βρίσκει εφαρμογή σε βιομηχανίες που ειδικεύονται στη μεταλλουργία, την κατασκευή γυαλιού, τσιμέντου κτλ., με προϊόντα όπως οι αργιλοπυριτικές κεραμικές ίνες που χρησιμοποιούνται ως μονωτικό υλικό, τα μονωτικά τούβλα με αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες κ.α. (Banerjee 1998).

Το ζirkόνιο, με χημικό τύπο ZrSiO_4 , περιέχει προσμίξεις σε οξείδια του αργιλίου, τιτανίου και ασβεστίου και βρίσκεται στο εμπόριο ως άμμος ζirkονίου και σκόνη-αλεύρι ζirkονίου (zircon flour). Κατά τη θέρμανση της στου 1700°C, η άμμος ζirkονίου διασπάται σε οξείδια του ζirkονίου και του πυριτίου σύμφωνα με την αντίδραση:



Με την προσθήκη οξειδίου του αργιλίου και την αντίδραση του με το οξείδιο του πυριτίου που απελευθερώνεται, επιτυγχάνεται η παραγωγή μουλίτη σε θερμοκρασίες 1400-1600°C, κατά την εξίσωση:



Το τελικό μίγμα μουλίτη-ζirkονίας χρησιμοποιείται για την κατασκευή μορφοποιημένων ή μονολιθικών πυρίμαχων υλικών, όπως τούβλα, πυρότουβλα κτλ. Ωστόσο, πρέπει να αναφερθεί ότι η άμμος ζirkονίου χρησιμοποιείται εκτεταμένα και για την παραγωγή αποκλειστικά ζirkονίας ως πρώτη ύλη για την εξειδικευμένη παραγωγή πυρίμαχων υλικών και δομικών κεραμικών προϊόντων. Η διαδικασία γίνεται σε θερμοκρασίες των 2000°C, με τη χρήση μερικώς σταθεροποιημένης ζirkονίας και σταθεροποιητικών παραγόντων (π.χ. CaO ή MgO) (Banerjee 1998).

Ο γρανάτης στις άμμους εμφανίζεται κυρίως με τη μορφή αλμανδίνη [$\text{Fe}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$] και πυρωπού [$\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$] και προσδίδει σε αυτές υψηλή σκληρότητα της τάξεως των 6,4 με 7,5 βαθμών στην κλίμακα Mohs. Η παραπάνω ιδιότητα είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για τη διαδικασία στίλβωσης γυαλιού και σωλήνων τηλεοράσεων αλλά και για να κατασκευαστούν μονωτικά πλακάκια με ανθεκτικότητα στην τριβή. Επιπλέον, η ανάμιξη της άμμου γρανάτη με καλιούχο άσπριο και άργιλο σε συνδυασμό με χρωστικές ουσίες οξειδίων, βρίσκει εφαρμογή σε συνθετικά γρανιτικά πλακάκια, για την κατασκευή των οποίων απαιτούνται θερμοκρασίες 1200°C-1250°C. Η χρήση του συνθετικού γρανίτη γίνεται ολοένα και πιο δημοφιλής, εξαιτίας του ότι συχνά υπερτερεί σε ανθεκτικότητα έναντι του φυσικού γρανίτη αλλά και λόγω του αρκετά μικρότερου κόστους παραγωγής (Banerjee 1998).

Στο ίδιο πλαίσιο συμβαδίζει και η αξιοποίηση αποβλήτων της βιομηχανίας διακοσμητικών λίθων. Ο γρανίτης, το μάρμαρο και ο χαλαζίτης αποτελούν τα κυριότερα υλικά που χρησιμοποιούνται για τη διακοσμητική επένδυση τοίχων, δαπέδων, πάγκων κουζίνας κ.α. Η περιεκτικότητα του γρανίτη και του χαλαζίτη σε SiO_2 είναι πολύ μεγάλη όπως αντίστοιχα είναι και του μαρμάρου σε CaCO_3 . Η επεξεργασία τους περιλαμβάνει την κοπή μεγάλων μπλοκ πετρώματος από λεπίδες με επένδυση διαμαντιού, μια διαδικασία που αφήνει πίσω ένα σημαντικό ποσοστό αποβλήτων (περίπου 30% του αρχικού πετρώματος) (Calmon and Silva 2006, Gomes et al. 2020)

Στηριζόμενοι στο παραπάνω γεγονός, οι Gomes et al. (2020) πραγματοποίησαν μια έρευνα σχετικά με την πιθανή χρήση των παραπάνω αποβλήτων στη βιομηχανία γυαλιού, τα αποτελέσματα της οποίας είναι αρκετά ενθαρρυντικά. Η κατασκευή γυαλιού βασίστηκε στη χρήση αποβλήτων χαλαζίτη και γρανίτη, με περιεκτικότητα σε SiO_2 99,4% και 66,9% αντίστοιχα, όπως επίσης και αποβλήτου μαρμάρου που αποτελείται από ασβεστίτη και μαγνήσιο, με ποσοστό CaO 35,2% και MgO 18,3%. Το προϊόν που προκύπτει είναι ένα άμορφο γυαλί, με μετάδοση φωτός στο ορατό φάσμα πάνω από 60% και πυκνότητα παρόμοια με του κλασικού γυαλιού που δημιουργείται από χαλαζιακή άμμο, ανθρακική σόδα και ασβεστόλιθο (Gomes et al. 2020).

Με το πέρασμα των χρόνων, οι ολοένα και μεγαλύτερες απαιτήσεις του εμπορίου σε γυαλί επέφεραν τη μαζική παραγωγή του ανά τον κόσμο. Ως εκ τούτου, είναι αναπόφευκτη η επιβάρυνση του περιβάλλοντος με ατμοσφαιρικούς ρύπους εξαιτίας της έκλυσης μεγάλων ποσοτήτων CO_2 από τις βιομηχανικές μονάδες. Ενδεικτικά, μόνο στην Ευρώπη εκλύονται ετησίως 10 εκατομμύρια τόνοι CO_2 που σχετίζονται με την παραγωγή γυαλιού. Το παραπάνω φαινόμενο θα μπορούσε να ελαττωθεί σημαντικά με τη χρήση γυαλιού που προορίζεται για ανακύκλωση. Τα γυάλινα απορρίμματα έχουν χάσει ήδη διοξείδιο του άνθρακα κατά την αρχική τους κατασκευή, οπότε η προσθήκη τους στο μίγμα για την παραγωγή νέου γυαλιού δεν επιβαρύνει την ατμόσφαιρα με επιπλέον CO_2 . Ακόμη, η αξιοποίηση των απορριφθέντων γυάλινων προϊόντων συντελεί στην εξοικονόμηση ενέργειας, καθώς η ύπαρξη γυαλιού στο μίγμα που προορίζεται για τήξη, διευκολύνει τη διαδικασία διότι μειώνεται η λανθάνουσα θερμοκρασία σύντηξης. Συνεπώς, δεν απαιτούνται ιδιαίτερα υψηλά ποσά θερμότητας για τη δημιουργία του τήγματος. Επιπλέον, επιταχύνεται η τήξη των υπόλοιπων στερεών συστατικών, καθώς μόλις λιώσει το γυαλί μέσα στο μίγμα, διαλύει πολύ πιο γρήγορα και τα υπόλοιπα κρυσταλλικά υλικά. Με βάση τα παραπάνω, γίνεται εύκολα αντιληπτό το όφελος που έχει στην παραγωγική διαδικασία η χρήση γυάλινων απορριμμάτων, περιβαλλοντικά και ενεργειακά (Manning 1995).



9. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Αν αναλογιστεί κανείς τα χρόνια που έχουν περάσει από τη δημιουργία του γυαλιού έως σήμερα, αποδεικνύεται η διαχρονικότητα και η χρησιμότητά του προς το κοινωνικό σύνολο. Παρ' όλο που οι ανθρώπινες ανάγκες έχουν αλλάξει και τα νέα υλικά που εμφανίστηκαν αντικατέστησαν σε έναν βαθμό ορισμένες χρήσεις του, το γυαλί εξακολουθεί να αποτελεί ένα ιδιαίτερα διαδεδομένο υλικό λόγω της υψηλής αισθητικής του, των μηχανικών και χημικών ιδιοτήτων του και του μεγάλου εύρους εφαρμογών του. Ως εκ τούτου, παρουσιάζει ενδιαφέρον η μελλοντική του εξέλιξη ως μέρος της γενικότερης τεχνολογικής ανάπτυξης του ανθρώπινου πολιτισμού.

10. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

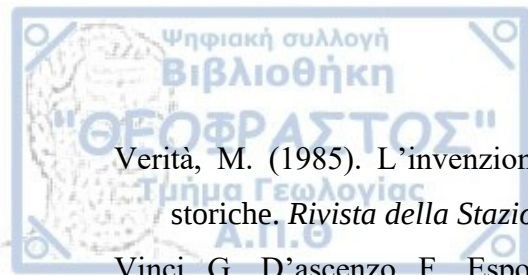
- Ahmed, A. A., & GM, A. (1981). Effect of heat treatment on the crystallisation of cuprous oxide in glass.
- Aripova, M. K., Mkrtychyan, R. V., & Érkinov, F. B. (2021). On the Possibility of Enriching Quartz Raw Materials of Uzbekistan for the Glass Industry. *Glass and Ceramics*, 78(3-4), 120-124.
- Axinte, E. (2011). Glasses as engineering materials: A review. *Materials & Design*, 32(4), 1717-1732.
- Bach, H., & Neuroth, N. (Eds.). (1998). *The properties of optical glass*. Springer Science & Business Media.
- Banerjee, G. (1998). Beach and minerals: a new material resource for glass and ceramics. *Bulletin of Materials Science*, 21, 349-354.
- Beck, H. C., & Seligman, C. G. (1934). Barium in ancient glass. *Nature*, 133(3374), 982-982.
- Bezborodov, M. A. (1975). Chemie und Technologie der antiken und mittelalterlichen Gläser.
- Biek, L., & Bayley, J. (1979). Glass and other vitreous materials. *World Archaeology*, 11(1), 1-25.
- Brill, R. H. (1963). Ancient glass. *Scientific American*, 209(5), 120-131.
- Brill, R. H. (1970). The chemical interpretation of the texts. In *Glass and glassmaking in ancient Mesopotamia* (pp. 105-128).
- Brill, R. H., Fenn, P. M., & Lange, D. E. (1995, October). Chemical analyses of some Asian glasses. In *Proceedings of XVII International Congress on Glass* (Vol. 6, pp. 463-468).
- Buckton, D. (Ed.). (1994). *Byzantium: treasures of Byzantine art and culture from British collections*. British Museum Publications Limited.
- Calmon, J. L., & Silva, S. D. (2006). Mármore e granito no Espírito Santo: problemas ambientais e soluções. *A gestão dos recursos hídricos e a mineração. Brasília. Agência Nacional das Águas e Instituto Brasileiro de Mineração. Capítulo*, 5, 199-231.
- Campbell, M. (1983). *An introduction to medieval enamels*. HM Stationery Office.
- Colomban, P. (2020). Glass, pottery and enamelled objects: identification of their technology and origin.
- Colomban, P., Kırmızı, B., & Simsek Franci, G. (2021). Cobalt and associated impurities in blue (and green) glass, glaze and enamel: Relationships between raw materials, processing, composition, phases and international trade. *Minerals*, 11(6), 633.

- Conradt, R. (2019). Prospects and physical limits of processes and technologies in glass melting. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 7(4), 377-396.
- Cummings, K. (2002). *A history of glassforming*. University of Pennsylvania Press.
- Del Rio, D. D. F., Sovacool, B. K., Foley, A. M., Griffiths, S., Bazilian, M., Kim, J., & Rooney, D. (2022). Decarbonizing the glass industry: a critical and systematic review of developments, sociotechnical systems and policy options. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 155, 111885.
- Ferraro, C. C., Paris, J. M., Townsend, T., & Tia, M. (2016). Evaluation of alternative pozzolanic materials for partial replacement of Portland cement in concrete.
- Folk, R. L., & Hoops, G. K. (1982). An early Iron-Age layer of glass made from plants at Tel Yin'am, Israel. *Journal of field archaeology*, 9(4), 455-466.
- Forbes, R. J. (1957). Glass, in studies in ancient technology.
- Fu, X., & Gan, F. (2006). Chinese faience and frit. *JOURNAL-CHINESE CERAMIC SOCIETY*, 34(4), 427.
- Gan, F., Cheng, H., & Li, Q. (2006). Origin of Chinese ancient glasses—study on the earliest Chinese ancient glasses. *Science in China Series E: Technological Sciences*, 49, 701-713.
- Gan, F., Zhao, H., Li, Q. H., Li, L., & Cheng, H. (2010). Technological analyses on ancient glass of the Warring States period in Hubei province. *Jiangnan Archaeol*, 2, 108-116.
- Garner, S. H. M. (1962). Chinese and Japanese cloisonné enamels.
- Gauthier, M. M. É. (1985). In *Encyclopédie Universalis. Encyclopædia Universalis: Paris, France*, 939-960.
- Geilmann, W., & Brueckbauer, T. (1954). Beitrage zur kenntnis alter glaeser ii. Der mangangehalt alter glaeser. *Glastechnische berichte*, 1954(12), 456-459.
- Giurco, D., Dominish, E., Florin, N., Watari, T., & McLellan, B. (2019). Requirements for minerals and metals for 100% renewable scenarios. *Achieving the Paris Climate Agreement goals: Global and regional 100% renewable energy scenarios with non-energy GHG pathways for + 1.5 C and + 2 C*, 437-457.
- Goerk, I. (1977). Glass raw materials and batch preparation. *Journal of Non Crystalline Solids*, 26(1), 38-111.
- Gomes, V. R., Babisk, M. P., Vieira, C. M. F., Sampaio, J. A., Vidal, F. W. H., & Gadioli, M. C. B. (2020). Ornamental stone wastes as an alternate raw material for soda-lime glass manufacturing. *Materials Letters*, 269, 127579.

- Guo, P., Meng, W., Nassif, H., Gou, H., & Bao, Y. (2020). New perspectives on recycling waste glass in manufacturing concrete for sustainable civil infrastructure. *Construction and Building Materials*, 257, 119579.
- Hahn-Weinheimer, P. (1954). *Über spektrochemische Untersuchungen an römischen Fenstergläsern*. Verlag d. Dt. Glastechn. Ges..
- Hahn-Weinheimer, P. (1956). *Spektrochemische und physikalische Untersuchungen an latènezeitlichen Glasfunden aus dem Oppidum von Manching, 1955*.
- Hahn-Weinheimer, P. (1960). Die spektrochemische Untersuchung von Glasarmringen und Ringperlen der Mittel-und Spätlatènezeit. *Die Glasarmringe und Ringperlen der Mittel- und Spätlatènezeit auf dem europäischen Festland, Bonn, R. Habelt Verlag*, 266-278.
- Henderson, J. (1982). *X-ray fluorescence analysis of iron age glass* (Doctoral dissertation, University of Bradford).
- Henderson, J. (1985). The raw materials of early glass production. *Oxford Journal of Archaeology*, 4(3), 267-291.
- Henderson, J., & Warren, S. E. (1983). Analysis of prehistoric lead glass. In *Proceedings of the 22nd International Symposium on Archaeometry, Bradford, UK* (pp. 168-180).
- Henderson, J., Janaway, R., & Richards, J. (1987). A curious clinker. *Journal of archaeological science*, 14(4), 353-365.
- Hughes, M. J. (1972, December). A technical study of opaque red glass of the Iron Age in Britain. In *Proceedings of the Prehistoric Society* (Vol. 38, pp. 98-107). Cambridge University Press.
- Janssens, K. H. (Ed.). (2013). *Modern methods for analysing archaeological and historical glass* (Vol. 1). John Wiley & Sons.
- Jensen, J. P., & Skelton, K. (2018). Wind turbine blade recycling: Experiences, challenges and possibilities in a circular economy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 97, 165-176.
- Kurkjian, C. R., & Prindle, W. R. (1998). Perspectives on the history of glass composition. *Journal of the American Ceramic Society*, 81(4), 795-813.
- Lambert, J. B., & Harbottle, G. (1998). Traces of the past: unraveling the secrets of archaeology through chemistry. *Physics Today*, 51(8), 60.
- Lee, S., Park, H., Lee, C. H., Lee, M., Pak, H., & Chung, K. (1997). Clean technology in the crystal glass industry. *Journal of Cleaner Production*, 5(3), 207-210.
- Macfarlane, A., & Martin, G. (2002). *Glass: a world history*. University of Chicago Press.
- Manning, D. A., & Decleer, J. G. M. (1995). *Introduction to industrial minerals*.

- Matson, F. R. (1951). The composition and working properties of ancient glasses.
- Merrett, C., & Cable, M. (2003). The World's Most Famous Book on Glassmaking 'The Art of Glass' by Antonio Neri. *Cable, M., Ed.*
- Moretti, C. (1985). Glass of the past. *Chemtech*, 15(6), 340-344.
- Moretti, C. (2001). Le materie prime dei vetrai veneziani rilevate nei ricettari dal XIV alla prima metà del XX secolo. II Parte: elenco materie prime, materie sussidiarie e semilavorati. *Rivista della Staz. Sper. del Vetro*, 31, 17-32.
- Nascimento, M. L. F. (2014). Brief history of the flat glass patent—Sixty years of the float process. *World Patent Information*, 38, 50-56.
- Newton, R. G. (1978). Colouring agents used by medieval glassmakers. *Glass Technology*, 19(3), 59-60.
- Phillips, C. J. (1941). Glass, the miracle maker.
- Qin, Y., Wang, Y., Chen, X., Li, H., Xu, Y., & Li, X. (2016). The research of burning ancient Chinese lead-barium glass by using mineral raw materials. *Journal of Cultural Heritage*, 21, 796-801.
- Quette, B. (2011). *Cloisonné: Chinese Enamels from the Yuan, Ming, and Qing Dynasties: Bard Graduate Center, New York, [January 26, April 17, 2011]*. Yale University Press.
- Rasmussen, S. C. (2012). *How glass changed the world: The history and chemistry of glass from antiquity to the 13th century*. Springer Science & Business Media.
- Rogers, F., & Beard, A. (1948). *Five Thousand Years of Glass*. Lippincott.
- Rooksby, H. P. (1964). Yellow cubic lead-tin oxide opacifier in ancient glasses. *Physics and Chemistry of Glasses (Section B of J. Soc. Glass Technol.)*, 5, 20-25.
- Sanderson, D. C. W., Hunter, J. R., & Warren, S. E. (1984). Energy dispersive X-ray fluorescence analysis of 1st millennium AD glass from Britain. *Journal of Archaeological Science*, 11(1), 53-69.
- Sayre, E. V. (1963). The intentional use of antimony and manganese in ancient glasses. In *Advances in glass technology. Part 2: history papers and discussions of the technical papers of the VI International Congress on glass* (pp. 263-282).
- Sayre, E. V. (1964). *Some ancient glass specimens with compositions of particular archaeological significance* (No. BNL-879). Brookhaven National Lab., Upton, NY.
- Sayre, E. V., & Smith, R. W. (1967). Some materials of glass manufacturing in antiquity. In *Archaeological chemistry* (pp. 279-312). University of Pennsylvania Press.
- Schreurs, J. W., & Brill, R. H. (1984). Iron and sulfur related colors in ancient glasses. *Archaeometry*, 26(2), 199-209.

- Sellner, C., Oel, H.J. and Camera, B. 1979: Untersuchung alter Glaser (Waidglas) auf Zusammenhang von Zusammensetzung, Farbe und Schmelzatmosphäre mit der Elektronenspektroskopie und der Elektronenspinresona
- Shi, C., & Zheng, K. (2007). A review on the use of waste glasses in the production of cement and concrete. *Resources, conservation and recycling*, 52(2), 234-247.
- Smith, R. A. (1986). Boron in glass and glass making. *Journal of non-crystalline solids*, 84(1-3), 421-432.
- Speel, E. (2018). *Dictionary of Enamelling: history and techniques*. Routledge.
- Stevenson, R. B. (1976). Romano-British glass bangles. *Glasgow Archaeological Journal*, 4(1), 45-54.
- Stoch, Z., Pakulska, M., & Stoch, I. (1978). The influence of the structure and shape of grains of mineral raw materials upon the melting speed of soda-lime batches. *Szklo Ceramic*, 29(9), 238-41.
- Taylor, M., & Hill, D. (2002). An experiment in the manufacture of Roman window glass. *ARA Bull*, 13, 19.
- Tournaire, J., Buchsensschutz, O., Henderson, J., & Collis, J. (1982). Iron Age coin moulds from France. In *Proceedings of the Prehistoric Society* (Vol. 48, No. 1, pp. 417-435). Cambridge University Press.
- Turner, E. P. W. (1956b). XIV.–Studies in Ancient Glasses and Glassmaking Processes. Part V. Raw Materials and Melting Processes. *Studies*, 4, 0.
- Turner, W. E. S. (1954). Studies of ancient glasses and glassmaking processes. Part II. The composition, weathering characteristics and historical significance of some Assyrian glasses of the Eighth to Sixth Centuries BC from Nimrud. *Journal of the Society of Glass Technology*, 38, 445-456.
- Turner, W. E. S., & Rooksby, H. P. (1959). A study of the opalising agents in ancient opal glasses through 3400 years. *Glastechnische Berichte*, 8(8), 17-28.
- Turner, W. E. S., & Rooksby, H. P. (1961). Further historical studies based on X-ray diffraction methods of the reagents employed in making opal and opaque glasses. *Jahrbuch des Römisch-Germanischen Zentralmuseums Mainz*, 8, 1-6.
- Turner, W. E. S., & Rooksby, H. P. (1963). A study of the opalizing agents in ancient glasses throughout 3400 years: Part II. In *Advances in glass technology. Proceedings. Part 2* (pp. 306-307).
- Vandiver, P. (1983). Glass technology at the mid-second-millennium BC Hurrian site of Nuzi. *Journal of Glass Studies*, 239-247.



- Verità, M. (1985). L'invenzione del cristallo muranese: una verifica analitica delle fonti storiche. *Rivista della Stazione Sperimentale del Vetro*, 15(1985), 17-29.
- Vinci, G., D'ascenzo, F., Esposito, A., Musarra, M., Rapa, M., & Rocchi, A. (2019). A sustainable innovation in the Italian glass production: LCA and Eco-Care matrix evaluation. *Journal of cleaner production*, 223, 587-595.
- Ward, G. W. (Ed.). (2008). *The Grove encyclopedia of materials and techniques in art*. Grove Encyclopedia Of.
- Werner, A. E., & Bimson, M. (1963). Some opacifying agents in oriental glass. In *Advances in glass technology. Proceedings. Part 2* (pp. 303-305).
- Weyl, W. (1937). The chemistry of colored glass. *Glass Ind*, 18, 73.
- Woods, W. G. (1994). An introduction to boron: history, sources, uses, and chemistry. *Environmental health perspectives*, 102(suppl 7), 5-11.
- Zanotto, E. D. (2010). Bright future for glass-ceramics. *American Ceramics Society Bulletin*, 89(8), 19-27.
- Zecchin, P. (1997). I fondenti dei vetrai muranesi. I parte: l'allume catino. *Rivista della Staz. Sper. del Vetro*, 27, 41-54.