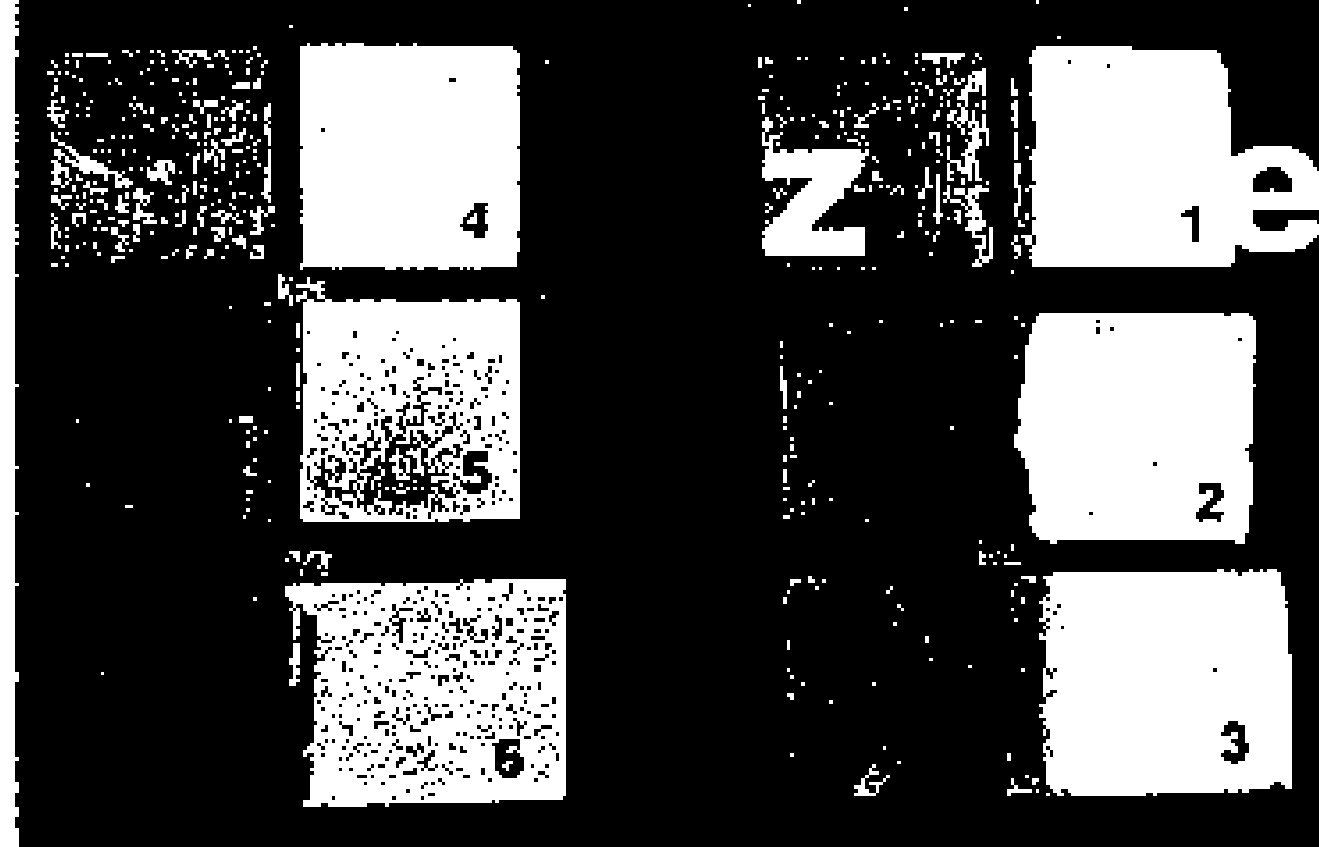


Conservator - Restorers' Bulletin

Biuletyn

Informacyjny Konserwatorów  Dzieł Sztuki





Targi SACROEXPO

– największa wystawa sakralna w 2002 roku w Europie

46

Wpływ redyspersyjnych żywic proszkowych na właściwości zapraw budowlanych do celów prac konserwatorskich

The Effect of a Redispersible Emulsion Powder Environment
on the Properties of Mortars for Conservation

Elżbieta Borna, Małgorzata Jędrzej, Beata Mielniczak, Agnieszka Szustrowicz

50

Tuczno. Historia budowy miast

Włodzisław Baryczko i in.

56

Konserwacja dziedzictwa archeologicznego w Polsce: niektóre aktualne kwestie (część I)

Conservation of the Archaeological Heritage in Poland – Some Current Issues (Part I)

Paul M. Bartoloni

66

Zagadnienie konserwacji i restauracji nowo odkrytego szkicu Józefa Chelmońskiego

Bożena M. J. Rucińska

72

SPRAWOZDANIA – ESEJE

US/ICOMOS International Summer Intern Program 2001

Maria GRESZCZAK

76

Aufbaustudium Denkmalpflege – Bamberg

Jolanta MISIŃCZAK

85

Wykład

Stefan PARZYBOCZKA

87

Z przeprowadzonych badań wynika, że różnice w składzie zapraw wynikające z proporcji spoiwa mineralnego do wypełniacza, jak też dodatkowo żywic redyspersyjnej wywołują znaczny wpływ na niektóre ich właściwości, zwłaszcza zaś na przyczepność do podłoża. W opracowaniu szczegółowo omówiono przeprowadzone badania porównawcze i scharakteryzowano właściwości zapraw modyfikowanych redyspersyjnymi żywicami. Artykuł jest szczególnie cenny dla konserwatorów przeprowadzających prace w zabytkowych budowlach.

Opracowanie omawiające historię Tuczno od czasów jego założenia, aż do dnia współczesnego. Artykuł jest niezwykle cenny dla wszystkich, którzy zajmują się planowaniem przestrzennym i zagospodarowaniem terenu, wskazując na potrzeby zachowania i ochrony wartości historycznych i kulturowych.

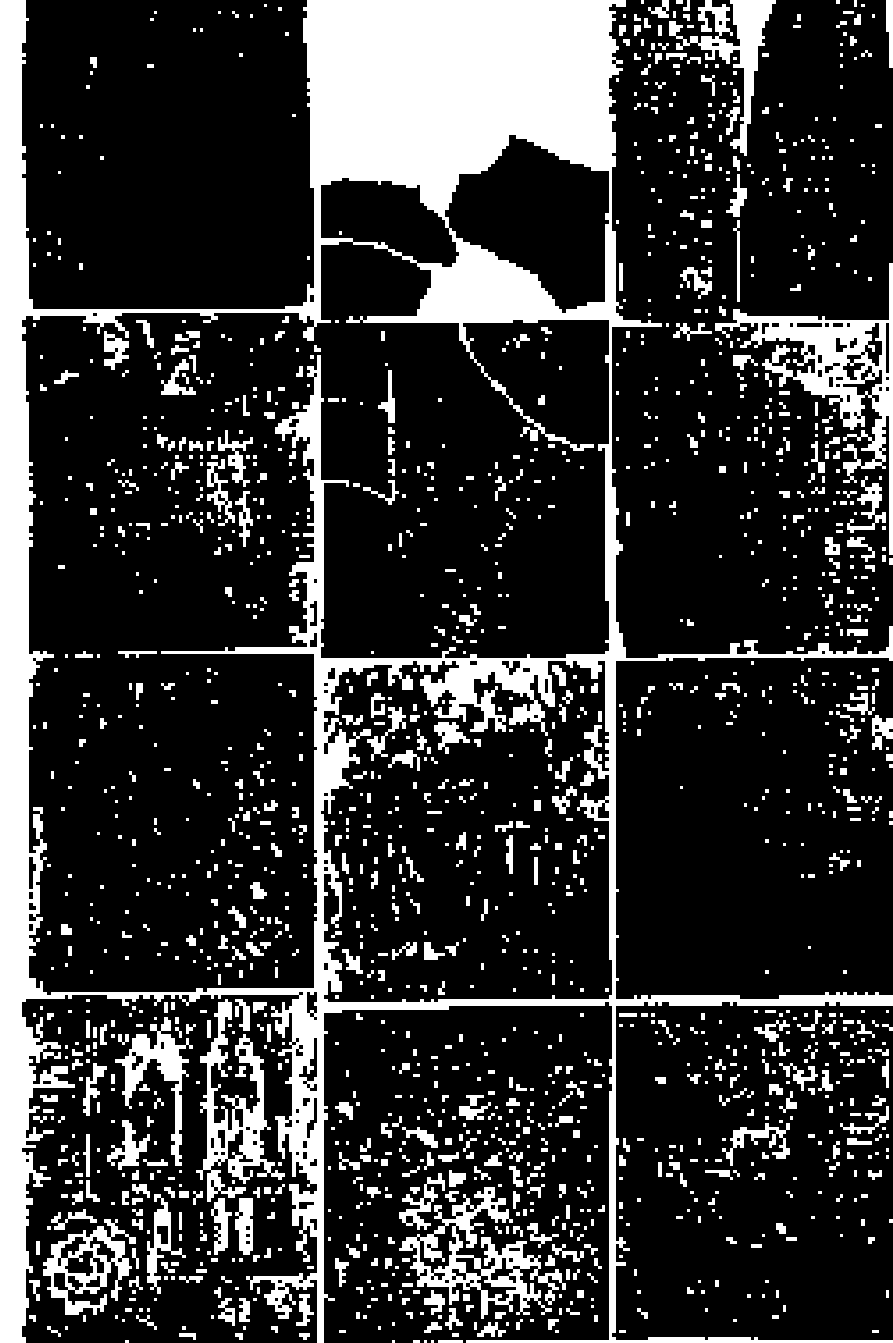
Autor charakteryzuje stanowiska archeologiczne oraz metody ich ochrony i eksploatacji, omawiając jednocześnie etyczne, prawne i administracyjne. Artykuł porusza istotne problemy prowadzenia badań wykopaliskowych zwracając szczególną uwagę na wykopaliska ratunkowe związane z pracami budowlanymi, jak również idee zachowania zabytków in situ i wynikające z tego kontrowersje.

Odnalezienie szkicu Józefa Chelmońskiego stało się pretekstem do omówienia zagadnień związanych z koncepcjami konserwacji zachowawczej i restauracji. Autorka zwraca uwagę na indywidualne traktowanie obiektu zabytkowego. Istotne jest również podkreślenie problemów etycznych związanych z odpowiedzialnym postępowaniem zarówno konserwatorów, jak i opiekunów.

Relacja z prac dokumentacyjnych prowadzonych przez Osrodek Badań Amerykańskiego Budownictwa Historycznego w Stanach Zjednoczonych

Omówienie podyplomowych rocznych studiów konserwatorskich prowadzonych na Uniwersytecie Otto-Friedricha w Bambergu

Bohaterem literackiej opowieści jest jeden z najwybitniejszych egyp-tologów – Jean Leclant, który był gościem honorowym obchodów stulecia profesor Kazimierza Michalowskiego



39 Translations Contents

Unia Europejska i Polska. Polityka i ochrona zabytków

The European Union and Poland. Politics and the Protection of Historic Monuments

Wiesław Tomaszewski

4

ZARZĄDZANIE ZABYTKAMI

Konserwacja mosiężnych obiektów zabytkowych o dużym stopniu zniszczenia na przykładzie gotyckich płyt nagrobnych Piotra II Nowaka i Rudolfa z Rüdeshheim

Conservation of Severely Damaged Historic Brass Objects – an Example of Gothic Tombstones of Peter II Nowak and Rudolf of Rüdeshheim

Justyna Jędrzejczyk, Anna Jędrzejewska, Michał

3

O istocie oraz morfologii korozyjnej rzymskich szkieł wykopaliskowych wydobytych na wschodnich rubieżach basenu Morza Śródziemnego

Chemical and Morphological Investigation of Ancient Glass Objects Excavated on the Eastern Margins of the Mediterranean Basin and Works of Art

Wojciech Jędrzejczyk, Ewa Szewczyk, Michał Jędrzejczyk

29

Wybrane żółte laki – rekonstrukcja technologiczna

Selected Yellow Laks – a Technological Reconstruction

Magdalena Chlebicka, Joanna Dziurawska, Natalia

25

Połączenie metody radiometrycznej z ultradźwiękową do diagnostyki stanu zachowania drewna zabytkowego

A Combination of Radiometric and Ultrasonic Methods for the Diagnosis of the State of Preservation of Ancient Wood

Przemysław Mielowski, Elżbieta Pająk-Płakowicz, Ewa Jędrzejczyk

34

KOMUNIKACJA

Konserwacja książek bez demontażu bloku – krótkie omówienie na przykładzie trzech realizacji

Conservation of Books without Disassembly of the Block – a Short Account Based on Three Examples

Małgorzata Pająk-Płakowicz

40

Artykuł omawiający konserwację dwóch gotyckich płyt nagrobnych pochwalających królową Wroclawca. Metalowe płyty w czasie działań wojennych w 1945 roku uległy poważnym uszkodzeniom mechanicznym, wiele zniszczeń spowodowanych było również korozją. Opracowanie zawiera opis bieżącej opieki i przeprowadzonych prac konserwatorskich.

Prezentują uszkodzenia szkła cyklopaliskowego w zależności od jego składu chemicznego i sposobu otrzymywania. Autorzy omawiają różne chemiczne zachodzące w szkło pod wpływem czynników środowiskowych (w tym wody i mikroorganizmów) oraz charakterystyczne postacie uszkodzenia widoczne na powierzchni szkła rzymskiego.

Autorka omawia cztery sposoby pozyskiwania laków z ósmiu roślin w oparciu o stare traktaty i naukowe opracowania, rekonstruuje metody ich otrzymywania. Przedstawiono ponadto wyniki badań porównawczych laków do celów malarskich i prac konserwatorskich – stosując spoiwa wodne: gumę arabską, żółtko jaja, oraz olejno-żwioczne.

W artykule porównano metody badawcze: pomiaru prędkości ultradźwięków i metodę radiometrycznego pomiaru gęstości drewna. Pierwsza metoda pozwala określić stopień wewnętrznego degradacji drewna w różnych częściach obiektu, może być również przydatna do badania stopnia przepuszczalności impregnacji. Drugi sposób oceny – pomiary radiometryczne pozwalają na określenie gęstości struktury drewna, a tym samym pozwalają określić jego stan zachowania.

Demontaż zabytkowej książki daje niewątpliwie konserwatorowi łatwiejszy dostęp do wszystkich kart i w związku z tym pełniejszej konserwacji, prowadzi on jednak naruszenie konstrukcji obiektu i nieodwracalne zmiany w jej autentycznej strukturze. Wielostronnie aspekty demontażu książek omówiono na przykładzie konserwacji trzech szesnastowiecznych średnioformatów.

Wydawca/Publisher

Wydawnictwo Konserwatorów Dzieł Sztuki
Firma Zajączkowska-Kłoda sp. z o.o.
Poland 90-055 Łódź, ul. Nawrota 30

Redakcja/Editors

90-055 Łódź, ul. Nawrota 30

tel./fax: +48 42 676 34 65 / tel: +48 42 676 35 99

e-mail: redakcja@kdkd.art.pl

www.kdkd.art.pl

Rada Naukowa/Honorary Science Committee

prof. Juliusz A. Chrościecki, prof. Władysław
Domasławski, prof. Andrzej Koss, prof. Wojciech
Kurpiak, prof. Bogumiła J. Roubá, prof. Iwona
Szmelter, prof. Władysław Zalewski

Komitet Redakcyjny/Advisory Committee

Joanna Arzyńska, Piotr Bialko, Dariusz Kacprzak,
Magdalena Kalicińska, Piotr Kłoda, Marcin
Kozarzewski, Andrzej Łojaszyk, Ewa Parandowska,
Piotr Parandowski, Janusz Smaza, Mieczysław
Stec, Grażyna Szumska-Józefiak, Ewa Święcka,
Marek Wawrzkiwicz, Joanna Zajączkowska-Kłoda

Zespół Redakcyjny/Editorial Group

Joanna Zajączkowska-Kłoda – redaktor naczelny,
Piotr Kłoda – dyrektor wydawnictwa, Sylwia
Zołotarew – redaktor techniczny, Ewa Różalska –
sekretarz redakcji, Marcin Podogrocki – marketing,
Dariusz Kacprzak – historia sztuki

Tłumaczenia/Translatore

Paul Barford, Mark Caudle, Maciej Gazicki-Lipman,
Anna Chmieleńska, Roman Kozłowski, Marcin
Podogrocki, Arkadiusz Rubajczyk

Współpraca przy opracowaniu zeszytu

Collaboration in issue

Wojciech Hempel, Marcin Kozarzewski, Roman
Kozłowski, Małgorzata Osiecka, Anna Pawlak,
Paulina Podogrocka, Zbigniew Rybotycki, Mariusz
Walczak, Joanna Zajączkowska-Kłoda

Projekt okładki/Cover design

Anna Pawlak

Na okładce /On the cover

Wykorzystano zdjęcia M. Głowackiego,
R. Szawczyk, A. Tomaszewskiej-Szewczyk

Skład/Pre-press

NAUTILUS/Sylwia Zołotarew, Anna Pawlak,
Ewa Różalska

Druk/Printing

Drukarnia „Pozkał”, Inowrocław

Warunki prenumeraty/Subscription terms

Prenumerata 4 numerów 75,00 zł (\$20 + shipping)

Opłata prenumeraty na konto

(payment to account):

Firma Zajączkowska-Kłoda sp. z o.o.

PKO BP 10 Łódź, nr 10203352-129197-270-1

Zrealizowano przy pomocy finansowej

Ministerstwa Kultury

oraz dzięki pomocy: Sybry i Krzysztofa
Derdacki, Andrzeja Walczaka, Bożeny i Marka
Grochowskich, Galerii 'Rynek Sztuki',
Stanisława Hempła, ks. Tadeusza Badnarka,
Janusza Smazy, Bogumili Rouby, Iwony
Szmelter, Piotra Niemcewicza, Piotra Bialki,
Zdzisławy i Władysława Kłodów, Jadwigi
i Władysława Zajączkowskich, PKO BP O/Zgierz

Artykuły przyjmowane są do druku
na podstawie recenzji specjalistów

JOANNA ZAJĄCZKOWSKA-KŁODA

Na kolejnym zakręcie reform odczuwamy dotkliwie kłopoty z materia – brak pieniędzy, a co za tym idzie swoisty marazm i oczekiwanie na ruch, który wyzwoli mechanizmy finansowe i pobudzi do działania. Polska konserwacja-restauracja dzieł sztuki zrodziła się z potrzeby ratowania resztek ocalałych z pożogi wojennej, ale walec historii szedł dalej - z jednej strony podnoszono z gruzów i z największym pietyzmem sklecano rzeźby i latało obrazy, z drugiej strony patrzono obojętnie, a nawet z radością jak obrastają w mech i giną zapomniane świadectwa niechcianej przeszłości. U podłoża takiego cynizmu dziejowego możemy znaleźć podobne motywy do tych, którymi się kierowali żołnierze ostrzeliwujący zabytkowy Dubrownik, Talibowie niszczący posągi Buddy w Afganistanie, czy zaślępieni konfliktem politycznym Izraelczycy i Palestyńczycy niszczący Jerozolimę. Moment, w którym ginie człowiek bądź efekt jego twórczości mijają bezpowrotnie i tylko od świadków owej historii i od tych, którzy się schylią i podniosą dokument przeszłości zależy czy będą anonimowym znakiem

w historii cywilizacji, czy też przypisane mu będą jakieś bliższe dane identyfikujące. Konserwator-restaurator dzieł sztuki jest tym człowiekiem, który obcuje z dziełem sztuki może odważyć w nim wartości dla innych odbiorców nieczytelne. Może, ale nie musi – to odbieranie bólem zależy od talentu konserwatora-restauratora, jak również od warunków w jakich pracuje: zaplecza badawczego, czasu i... pieniędzy. Gdy te trzy elementy zaistnieją w odpowiednich proporcjach i trafią do mądrego, obdarzonego pasją i wyobraźnią konserwatora-restauratora otrzymujemy dzieło sztuki o ogromnej wadze intelektualnej i estetycznej.

„Biuletyn” w momencie swego powstania miał pełnić rolę informatora o wykonywanych pracach, nowych metodach, ważnych wydarzeniach. Funkcję informacyjną przejmuje w coraz większym stopniu strona internetowa „Biuletynu”, pozostaje cała sfera zagadnień merytorycznych, wśród których coraz istotniejsza jest potrzeba przekazywania rzetelnie, przejrzystie i w miarę szybko dokonanych naukowych konserwatorów-restauratorów nie tracąc jednocześnie warto-

O istocie oraz morfologii korozyjnej rzymskich szkieł wykopaliskowych wydobytych na wschodnich rubieżach basenu Morza Śródziemnego

VASILIOS LAMPROPOULOS¹⁾, DOROTA NOWACKA, IOANNIS KARATASIOS

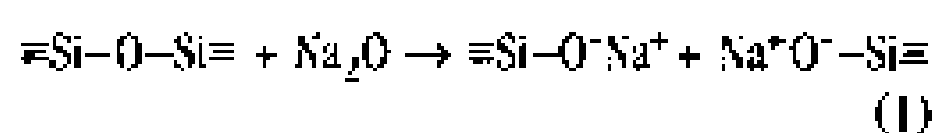
**Technological Educational Institution of Athens, Greece
Department of Conservation of Antiquities and Works of Artists**

Szko jest amorficznym materiałem stałym, uzyskiwanym na drodze topnienia minerałów krystalicznych. Zarówno struktura jak i nawet sama definicja szkła przez całe lata stanowiły wyzwanie dla badaczy zajmujących się dziedziną chemii fizycznej. Dla celów archeologicznych w zupełności wystarczająca jest jednak następująca definicja szkła, zaproponowana przez *Amerykańskie Towarzystwo Badań Materiałowych (American Society for Testing Materials – ASTM)*: „Szkło jest nieorganicznym produktem topnienia, który schłodzony został do zastygnięcia z omińnięciem procesu krystalizacji”. (Pollard M.A., Heron C., 1996).

Główna różnica pomiędzy stanem krystalicznym a stanem szklistym zawiera jest w samym przejściu ze stanu stałego w ciekły i spowrotem. O ile dla ciał krystalicznych przejście to zachodzi natychmiastowo w temperaturze, która jest bardzo dobrze zdefiniowana (temperatura topnienia), o tyle w szkło zmiana ta odbywa się progresywnie w pewnym zakresie temperatur, zwanym zakresem przejścia szklistego, w którym materiał ze stanu kompletnie sztywnego przechodzi w stan o coraz mniejszej lepkości (Verita M., 2000).

Szkło jest zazwyczaj zbudowane z krzemionki SiO₂ (budulec sieci), występującej w postaci statystycznej sieci jednostek, zbudowanych z tlenu oraz krzemu. Każdy atom tlenu sąsiaduje z dwoma atomami krzemu, zaś struktura szkła utworzona jest poprzez wspólny udział narożników sąsiadujących ze sobą „czworościanów tlenowych”. Struktura czystej krzemionki jest bardzo luźna i posiada ona wiele zagłębień, w które wprowadzić można zarówno jony tlenu metali alkalicznych, takich jak Na₂O lub K₂O (modyfikatory sieci), jak i jony tlenu metali ziem alkalicznych, takich jak CaO lub MgO (stabilizatory sieci).

W przypadku, kiedy do krzemionki dodany jest metal alkaliczny (sód, potas, etc.), ciągłość sieci zostaje częściowo przzerwana, a wiązania Si–O–Si ulegają modyfikacji z utworzeniem jednostek Si–O⁻:



Wiązania utworzone pomiędzy kationami a krzemem są słabsze niż wiązanie krzem-tlen. Przerwanie ciągłości sieci w wielu punktach osłabia ją,

zmieniając tym samym właściwości szkła. W szczególności zmniejsza się jego lepkość w wysokich temperaturach, co umożliwia topienie szkła w temperaturach niższych niż w przypadku czystej krzemionki (Verita M., 2000).

Dodatek ziemi alkalicznej do struktury szkła opisać można następującym schematem reakcji:



Wiązanie Ca–O jest silniejsze od wiązania Na–O. Stanowi to wynik wartościowości jonu wapnia wynoszącej 2 i powodującej, że z tym kationem związany jest nie jeden, lecz dwa nie mostkujące atomy tlenu. Zarówno w okresie rzymskim, jak i później produkcja szkła odbywała się w procesie składającym się z dwóch zasadniczych etapów. W pierwszym – drobno zmielona mieszanina surowców (krzemionka, węglany metali alkalicznych oraz węglany metali ziem alkalicznych) poddawana była procesowi kalcynowania w piecu płomiennym w temperaturze około 800°C, w celu uzyskania tak zwanej „fryty”. W etapie drugim, w oddzielnym piecu i w tempera-



*Fragment szklanego naczynia rzymskiego wykazujący takie zjawiska korozyjne jak zmatowienie i wżery.
Glass fragment of Roman vessel showing dulling and pitting corrosion phenomena.*



*Fragment szkła pokryty licznymi wżerami oraz opalizującą skorupą zwiętrzeniową.
Heavily pitted and iridescent weathering crust of glass fragment.*

Powierzchnia szkła pokryta wżerami oraz skorupą, wykazującą jednocześnie cechy zwiertzeniowej skorupy biologicznej oraz wietrzenia szklistego.

Pitted and crusted surface, presenting also biological and enamel like weathering crusts.



murze wynoszącej 1000-1100°C. odbywało się topienie fryty, zmieszanej ze związkami barwiącymi oraz substancjami zmetnającymi.

Główną cechą charakterystyczną szkieł rzymskich jest rodzaj dodanego metalu alkalicznego. Jako główny modyfikator sieci, szkła rzymskie zawierają bowiem sól, podczas gdy szkła średniowieczne potas.

Głównymi surowcami używanymi do produkcji szkieł rzymskich był piasek rzeczny lub morski oraz natron, czyli soda naturalna. Piasek, czyli substancja szklotwórcza, zawiera głównie krzemionkę (SiO_2) oraz pewne ilości węglanów metali ziem alkalicznych, takich jak węglan wapniowy (CaCO_3). Zarówno działanie węglanu wapniowego (stabilizator sieci), jak i korzyści dla właściwości szkła wynikające z jego użycia zostały jednak w pełni zrozumiane dopiero w ostatnich stuleciach.

Jak zostało dowiedzione za pomocą przeprowadzonych w ostatnich latach analiz piasku używanego jako surowca, zawiera on takie ilości węglanu wapnia, które są optymalne z punktu widzenia produkcji szkła. Natron, który zawiera głównie

węglan sodowy (Na_2CO_3), dodawano jako źródło metali alkalicznych. Inym możliwym źródłem sodu czy sody był popiół roślinny. Na obszarach śródziemnomorskich bogaty w sodę popiół wywarzany był zazwyczaj w procesie kalcynowania roślin rosnących na wybrzeżach, które to rośliny zawierały węglany sodowy oraz wapniowy, jak również niewielkie ilości potasu, magnezu, etc. (Vertita M., 2000).

Jednym z największych osiągnięć okresu rzymskiego było wynalezienie procesu dmuchania szkła. Dmuchiwanie szkła stanowiło wynik rozwoju technologii tego materiału i przyniosło ono rewolucję w dziedzinie wytwarzania naczyń oraz technik dekoracyjnych. Wprowadzenie tej nowej technologii spowodowało wzrost liczby, różnorodności oraz ilości różnych form obiektów szklanych.

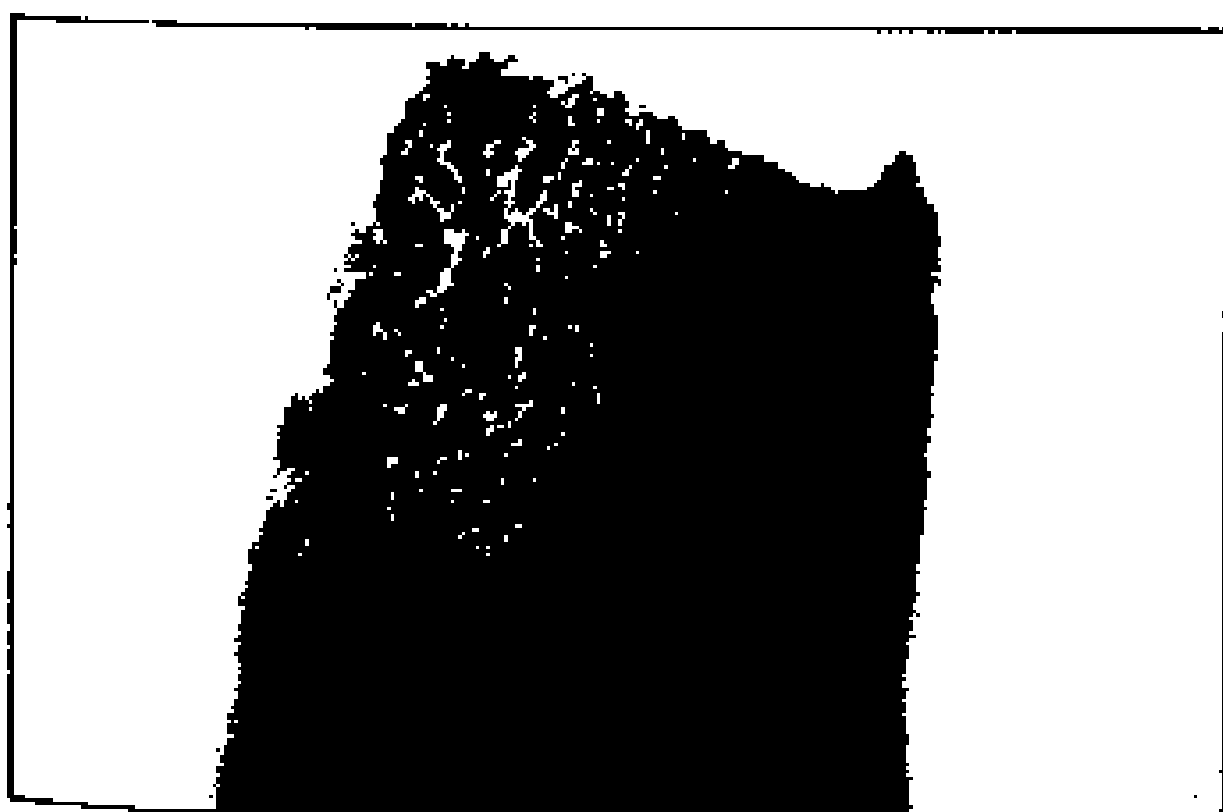
Deterioracja szkła

Pomimo, iż szkło uważane jest za produkt chemicznie stabilny, szklane wykopaliska wykazują

evidentne oznaki wpływu na nie środowiska. Deterioracja szkieł wykopaliskowych jest zjawiskiem niezwykle skomplikowanym. Głównymi czynnikami wpływającymi na warunki zachowania szkła są z jednej strony jego skład (czynnik endogenny), z drugiej zaś warunki zalegania (czynnik egzogenny), takie jak temperatura, wilgotność względna (RH%), odczyn pH gleby, ilość szkła na jednostkę objętości cieczy oraz obecność mikroorganizmów (Newton, 1985; Wronowa E.; Stoch L.; 1996).

Zasadniczym czynnikiem powodującym deteriorację szkła, który ma wpływ na warunki jego przechowywania jest woda. W czasie, kiedy szkło zalega w ziemi, pomiędzy wodami gruntowymi a powierzchnią szkła zachodzą skomplikowane reakcje powodujące istotne zmiany na jego powierzchni. Głównymi czynnikami, wpływającym na odporność powierzchni szkła na działanie wody lub też innych roztworów wodnych (kwasowych czy zasadowych), są: skład chemiczny różnych rodzajów szkła oraz odczyn pH roztworu korozyjnego.

Przedstawione poniżej oddziaływania pomiędzy szkłem a wodą badała i usiłowała opisać już wielu badaczy (Lyle, 1943; Rana i Douglas, 1961;



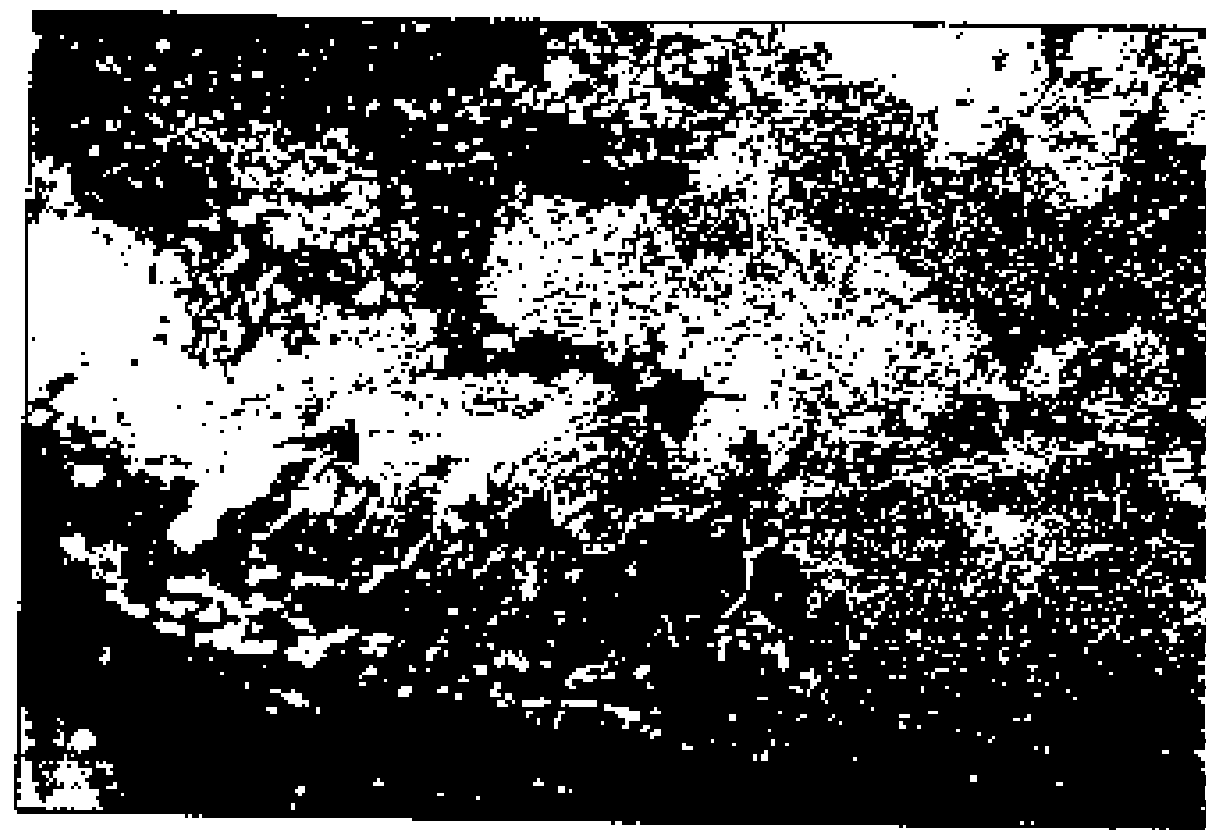
Powierzchnia szkła pokryta wżerami oraz skorupą.
Pitted and crusted glass surface.



Szczegół naczynia rzymskiego, wykazujący ciemną zwiertzeniową skorupę zewnętrzną oraz różnorodne warstwy zarówno opalizujące, jak i typu wżerowego.
Detail of Roman vessel, presenting an external dark weathering crust and a variety of iridescent and pitted layers.



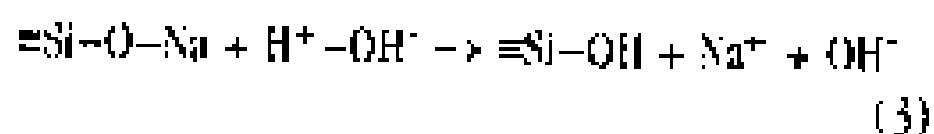
Fragment szkła z lokalnie zachowaną grubą skorupą zwiertzeniową złożoną z warstw opalizujących.
Glass fragment locally preserving a thick weathering crust of iridescent layers.



Opalizujące warstwy zwiertzeniowe oglądane pod mikroskopem stereoskopowym.
Iridescent weathering layers under stereomicroscope.

El Shamy i współpracownicy, 1972; Charles, 1958; Ernsberger, 1980). I mimo, iż wszyscy zgodnie twierdzą, że model opisujący deteriorację szkła nie jest prosty, to za podstawę szeroko dziś akceptowanego mechanizmu opisującego oddziaływania szkła z roztworami wodnymi, powszechnie uznawany jest schemat reakcji zaproponowany w roku 1958 przez Charles'a.

Doszedł on do wniosku, że reakcja ataku wody na szkło uważana może być za reakcję wymiany jonowej (tęgowania) pomiędzy strukturą alkalicznych ugrupowań końcowych w szkło, a jonami H^+ wody (spójrz schemat reakcji 3):



Powyższy schemat prezentuje typ reakcji hydrolyzy soli słabego kwasu. Prędkość reakcji tęgowania stopniowo ulega zmniejszeniu z powodu tworzenia się, jako powłoki ochronnej, warstwy bogatej w uwodnioną krzemionkę.

Jony hydroksylowe, powstające w przedstawionej powyżej reakcji, podwyższają odczyn pH roztworu atakującego. Wraz ze wzrostem pH jony hydroksylowe mogą zacząć atakować i niszczyć wiązania $Si-O-Si$, zamieniając mostkujące atomy tlenu

w ugrupowania niemoskujące i naruszając tym samym całą sieć (Pollard M.A., Heron G., 1996; Verita M., 2000):



W tym przypadku nie tworzy się warstwa ochronna, zaś roztwór alkaliczny może penetrować sieć i reagować z nią bez zakłóceń. Utworzony w powyższej reakcji niemoskujący jon tlenowy może następnie powodować dysocjację kolejnej cząsteczki wody (reakcja 5):



Wyrzucane w powyższej reakcji jony hydroksylowe ulegają akumulacji w warstwie korozyjnej, podwyższając tym samym odczyn pH roztworu atakującego i przyspieszając proces rozwarzania sieci, zgodnie z równaniem reakcji (4). Przedstawione powyżej równania reakcji wyjaśniają, dlaczego korozja szkła przebiega szybciej w roztworach zasadowych.

Innym ważnym czynnikiem powodującym deteriorację szkieł wykopaliskowych jest powszechnie występujące porastanie mikroorganizmami takimi jak mchy, porosty czy algi, które na powierzchni

szkła tworzą powłokę biologiczną. Ich obecność poza efektem estetycznym, wpływa na warunki zachowania obiektów, zatrzymując lokalnie wilgoć wraz ze zwiększoną ilością dwutlenku węgla, będącego produktem oddychania mikroorganizmów. Dodatkowo produkty eliminacji, które zazwyczaj mają odczyn zasadowy, przyspieszają proces chemicznego rozkładu powierzchni szkieł. (Krumbein W. i współpracownicy, 1995).

Dwie główne kategorie szkieł, rozróżnialne na podstawie swego składu, stanowią szkła rzymskie oraz szkła średniowieczne. Wiadomo doskonale, że trwałość czy odporność obiektów szklanych na działanie korozyjnych roztworów wodnych jest ściśle związana z ich składem, w szczególności zaś z rodzajem i zawartością różnych składników alkalicznych. Rana i Douglas (Rana M.A. i Douglas R.W., 1961a, 1961b) badali szybkość ekstrakcji poszczególnych składników ze szkieł typu sodowo-wapniowego oraz typu potasowo-wapniowego i stwierdzili, że szybkość ekstrakcji potasu ze szkieł potasowych jest zawsze większa niż szybkość ekstrakcji sodu z odpowiadających im szkieł sodowych.

Morfologia korozji wykopaliskowych szkieł rzymskich

W przypadku szkieł archeologicznych, proces ich niszczenia znany jest powszechnie jako „wietrzenie”, zaś zniszczone obszary określa się terminem „natłotów zwiertzeniowych” (Cronyn J., 1990). Wpływ wietrzenia na zachowanie szkła odbywać się może w dwóch, zasadniczo różniących się od siebie stanach: w stanie dynamicznym lub w stanie statycznym. Pierwszy z tych stanów faworyzuje reakcje tęgowania, oddziaływujące z całą powierzchnią, podczas gdy w drugim, na pierwszy plan wysuwają się reakcje korozji, które rozpoczynają się w mikrodefektach powierzchni. (Clark D. oraz współpracownicy, 1979).

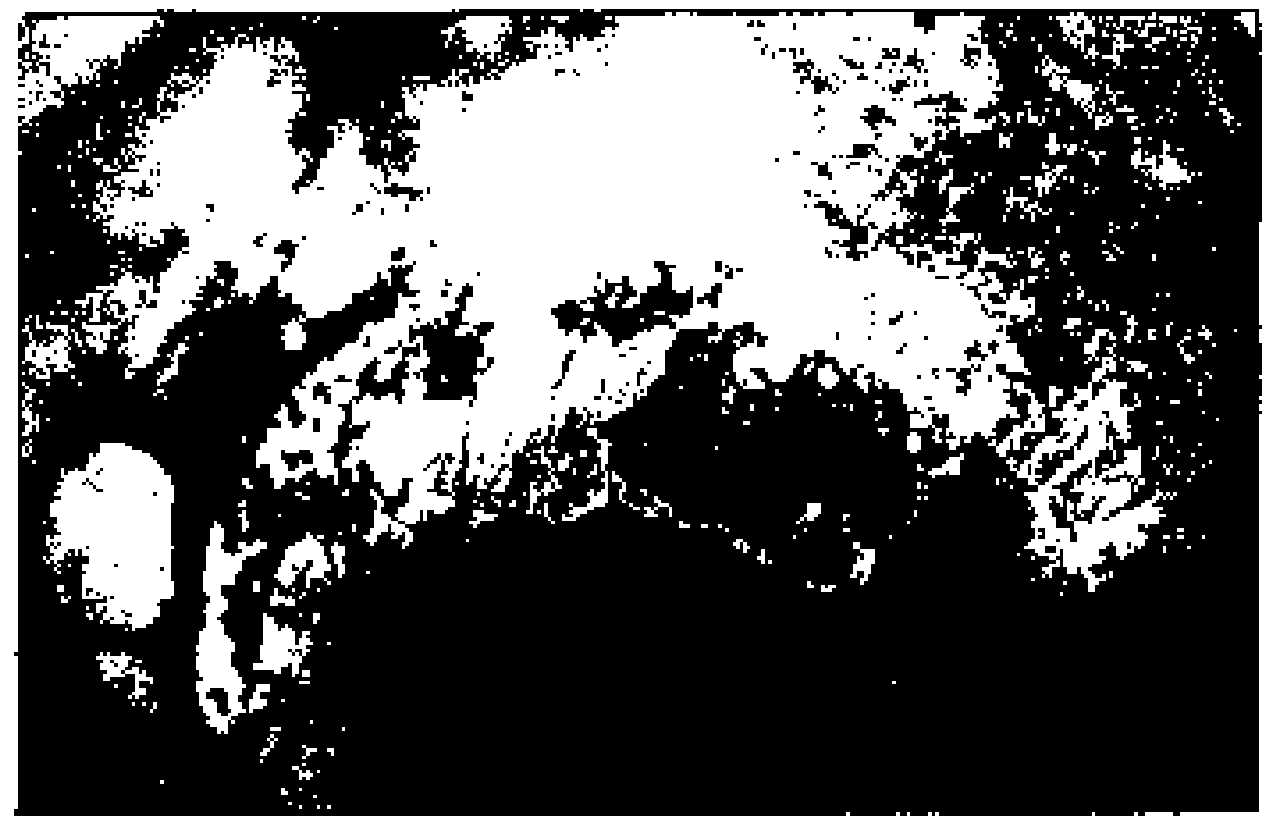
W następnych ustępach zostanie przedstawiona, a także szeroko przedyskutowana, morfologia korozji oraz podstawowe odmiany wizualne powierzchni



Opalizująca oraz rozwarstwiona skorupa zwiertzeniowa.
Iridescent and laminated weathering crust.



Fragment całkowicie zwiertzonego i rozwarstwionego naczynia szklanego, lokalnie wykazującego skorupę biologiczną.
Glass vessel fragment totally weathered and laminated, presenting locally biological crust.



Rozwarstwiona oraz opalizująca, zniszczona powierzchnia szklanego naczynia, charakteryzująca się eksfoliacją zwiertzalych warstw.
Laminated and iridescent decayed surface of glass vessel, presenting exfoliation of weathering layers.

typowych rzymskich naczyń szklanych, odkopanych w Grecji. Mimo, iż szkła rzymskie (szkła typu sodowo-wapniowego) wydają się być trwałe, to jednak w zależności od technologii ich wytworzenia, historii termicznej, warunków oraz czasu przebywania pod ziemią wykazują one wielką różnorodność stanu zachowania, zaś morfologia ich „nadotów zwiertzeniowych” jest całkiem różna.

Podstawowym efektem oddziaływania środowiska na „zakładające się pod ziemią” obiekty szklane jest **zmatowienie** ich pierwotnej powierzchni. Jak już zostało to przedstawione powyżej, ze szkła pozostającego w kontakcie z wilgotną glebą wylugowywane zostają jony alkaliczne. Na powierzchni tworzy się bardzo cienka warstwa uwodniona, a w wyniku jej działania szkło traci swą przezroczystość i staje się półprzezroczyste. Szkła o dużej zawartości metali alkalicznych i o małej zawartości tlenku wapniowego, choć też w ogóle nie zawierające tego tlenku, wykazują dużą podatność na lugowanie.

Rysy na powierzchni szkła mogą spowodować podobny efekt, mimo iż stanowią one zupełnie inne zjawisko. Zarówno drobne rysy jak i pęknięcia naprężeniowe mają wielki wpływ na właściwości optyczne szkła i mogą w znacznym stopniu obniżyć jego przezroczystość. Pierwotna klarowność obiektów szklanych znika, zaś w jej miejsce pojawia się wygląd zmatowiały. Taką sieć drobnych zadrapań łatwo jest zobaczyć pod mikroskopem.

Samo określenie „**pęknięcie naprężeniowe**” odnosi się do wielkiej liczby małych pęknięć, biegnących przez szkło we wszystkich kierunkach, które nadają szkłu „cukrowaty” wygląd, docelowo zaś powodują dezintegrację naczynia. Zjawisko to może być prawdopodobnie tłumaczone odwodornieniem szkła zawierającego wodór (Newton R., Davison S., 1989).

Oprócz defektów optycznych, początkowo drobne zmatowienia mogą również prowadzić do dalszych procesów korozyjnych, takich jak tworzenie się głębokich rowków lub też samoistne pęknięcie szkła. Samoistne pęknięcie rzymskich szkieł wykopaliskowych stanowi rzadkie, lecz dobrze znane zjawisko, na które wydają się składać trzy, co najmniej, oddzielne przyczyny. **Rowki** powstają w wyniku przyspieszonej korozji pod powierzchnią rys, które

penetrują zazwyczaj objętość szkła. W tych rejonach powierzchnia szkła oglądana pod mikroskopem wygląda tak, jakby była popękana. Geilmann (1960) wykazał, że stare rysy na powierzchni szkła zapoczątkowują głębszą postać korozji, która nie występuje w szkło pozbawionym zniszczeń.

Mimo, iż najczęściej występującym zjawiskiem wietrzenia jest tworzenie się wżerów, zarówno przyczyny jak i mechanizm ich powstawania nie są do tej pory całkowicie poznane. Różne teorie dotyczące tworzenia się na powierzchni szkła obszarów zawierających wżery odwołują się do procesów dewitryfikacji, różnych rodzajów wtrąceń (ziarenka piasku, bąbelki powietrza, zanieczyszczenia, etc.), defektów powierzchniowych, a także do charakterystyki składu szkła. Jak dotąd nie istnieje jednak żadna teoria, która mogłaby w pełni wyjaśnić mechanizm tworzenia się wżerów, powody, dla których posiadają one kształt cylindryczny, różnorodność ich rozmiarów jak również wiele innych, związanych z nimi faktów. Jeżeli chodzi o rozmiary wżerów, łatwo można je podzielić na następujące kategorie: mikrowżery występujące w dużym nagromadzeniu o bardzo małych rozmiarach (o średnicy do 0,2 mm), wżery małe o wymiarach 0,5 do 2,0 mm, wżery duże o wymiarach 2,0 do 4,0 mm oraz wżery bardzo duże o wymiarach powyżej 4,0 mm. Utworzone wżery mogą być całkowicie puste, mogą też zawierać produkty rozkładu, jak również mogą być związane z obszarami zeskorupiałymi.

Obszary **zeskorupiałe** stanowią wynik naniesienia na powłokę wietrzeniową szkła, a następnie zeskorupienia, nierozpuszczalnych soli, głównie lugowanego ze szkła tlenku wapniowego, powodujących jego kompletnie zmatowienie. Do niedawna jeszcze procesy deterioracji szkła, odbywające się na drodze tworzenia wżerów oraz zeskorupienia uważane były za zupełnie nie związane ze sobą zjawiska. Dziś wydaje się prawdopodobne, że tworzenie wżerów posiada ścisły związek z procesami skorupienia oraz że poprzedza ono te procesy (Newton R. i Davison S., 1989).

Ciemną barwę powstałej w ziemi „**skorupy wietrzeniowej**” tłumaczyć można wytrącaniem się w skorupie związków żelaza oraz manganu. Dodatkowo, odbarwienie szkieł wykopaliskowych

może być spowodowane utlenieniem zawartych w nich związków, głównie tlenków metali, stosowanych jako substancje barwiące. Dla przykładu, utlenienie tlenku żelazowego do trójtlenku żelaza może spowodować zmianę zabarwienia szkła z zielonkawej na żółtawą lub brązową.

Opalizacja szkła odnosi się do zmiennej barwy powierzchni szkła zniszczonej w taki sposób, że składa się ona z dużej liczby bardzo cienkich zwiertzalych warstewek, dających w sumie efekt barwny zarówno w świetle odbitym, jak i w świetle przechodzącym (Caley R., 1962).

Tam, gdzie zjawisko to występuje samodzielnie, jest ono najpierw obserwowane w postaci występujących obszarów warstwowych. W bardziej zaawansowanym stanie obszary te zaczynają się złuszczać, by w fazie końcowej przejść do całkowitej dezintegracji aż do postaci proszku (Newton R. i Davison S., 1989).

Typowy proces wietrzenia szkła prowadzi zazwyczaj do powstania zniszczonych obszarów na powierzchni szkła, utworzonych przez pewną liczbę warstw zwiertzeniowych (laminacja szkła). Dokładne badanie tych warstw wykazuje, że składają się one z większej liczby cieńszych warstewek, które mogą do siebie przylegać, penetrując całą objętość materiału, mogą też występować na powierzchni i złuszczać się (Caley R., 1962).

Ponieważ warstwy te są wysoce uwodnione, przy zmianach wilgotności mogą one kurczyć się i rozszerzać, powodując tym samym eksfoliację (Gronyn J., 1990).

Określenie wietrzenie **mleczne** lub **szkliste** odnosi się do białych, nieprzezroczystych plam czy też smug na powierzchni szkła, stopniowo wnikających w jego głąb. W swych bardziej zjadliwych postaciach może ono przybierać barwę ciemną (brązową lub czarną), a nawet wygląd wielobarwny. Na etapie początkowym ma ono wygląd przypominający drobne plamki czy też kreski i może łatwo być pomyłone z kamieniem. Zasadniczą różnicę pomiędzy tymi dwoma defektami stanowi fakt, że plamy wietrzeniowe zawsze biorą swój początek na powierzchni, zaś grudki kamienia mogą występować zarówno wewnątrz, jak i na zewnątrz materiału.

W swej najbardziej ekstremalnej postaci, wietrze-

nie szkliste pojawia się jako gruba powłoka barwy od białej do brązowej, zalegająca duże pole powierzchni obiektu. Wykazuje ono również tendencję do tworzenia opalizujących wgłębień, zaś w przypadkach krańcowych może ulec pękaniu, tworząc wzór w postaci moziki (Newton R. i Davison S., 1989).

Wreszcie w przypadkach ekstremalnych, w znacznym stopniu zniszczone szkło przetrwać może w postaci kredowatej masy żelu krzestionkowego, trudnej do zidentyfikowania jako szkło (utrata charakteru szklistego).

Dyskusja

Podsumowując powyższe rozważania stwierdzić można, że wpływ różnych czynników powodujących deteriorację szkła jest ściśle związany z jego składem. Ogromne znaczenie, jeżeli chodzi o trwałość szkła i procesy ługowania metali alkalicznych, mają zarówno rodzaj jak i ilości zawartych w szkłe tlenków alkalicznych, obecność ziem alkalicznych oraz zawartość krzemionki w jego sieci. Głównym czynnikiem środowiska naturalnego, wpływającym na korozję szkła, jest zaś obecność wody lub roztworów wodnych.

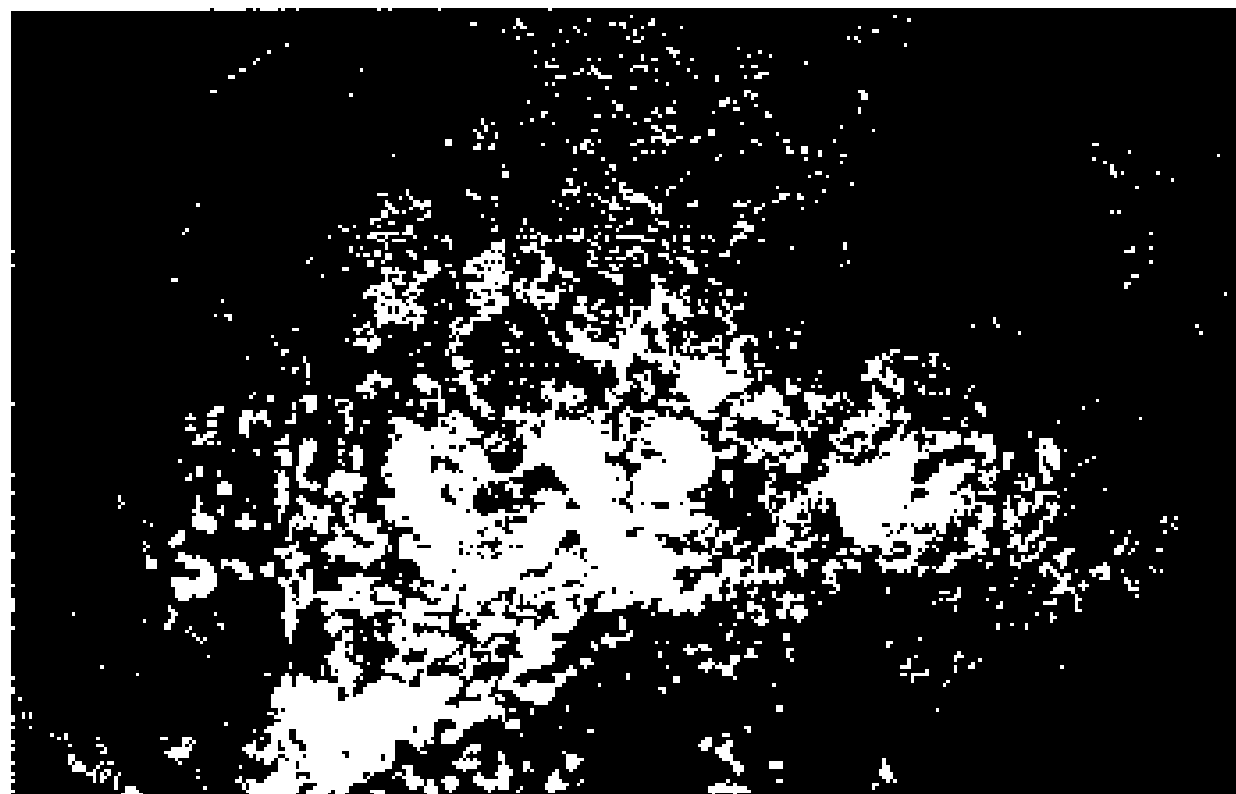
W zależności od technologii wytwarzania i zdobienia obiektów, jak również od czynników środowiskowych i czasu ich oddziaływania na te obiekty, powierzchnia przedmiotów szklanych wykazuje różne typy morfologii korozyjnej.

Najbardziej typowymi zjawiskami wietrzenia szkła są jego laminacja warstwowa oraz powstawanie wżerów. Zarówno w pierwszym, jak i w drugim przypadku mechanizmy ich tworzenia nie są jeszcze dostatecznie poznane.

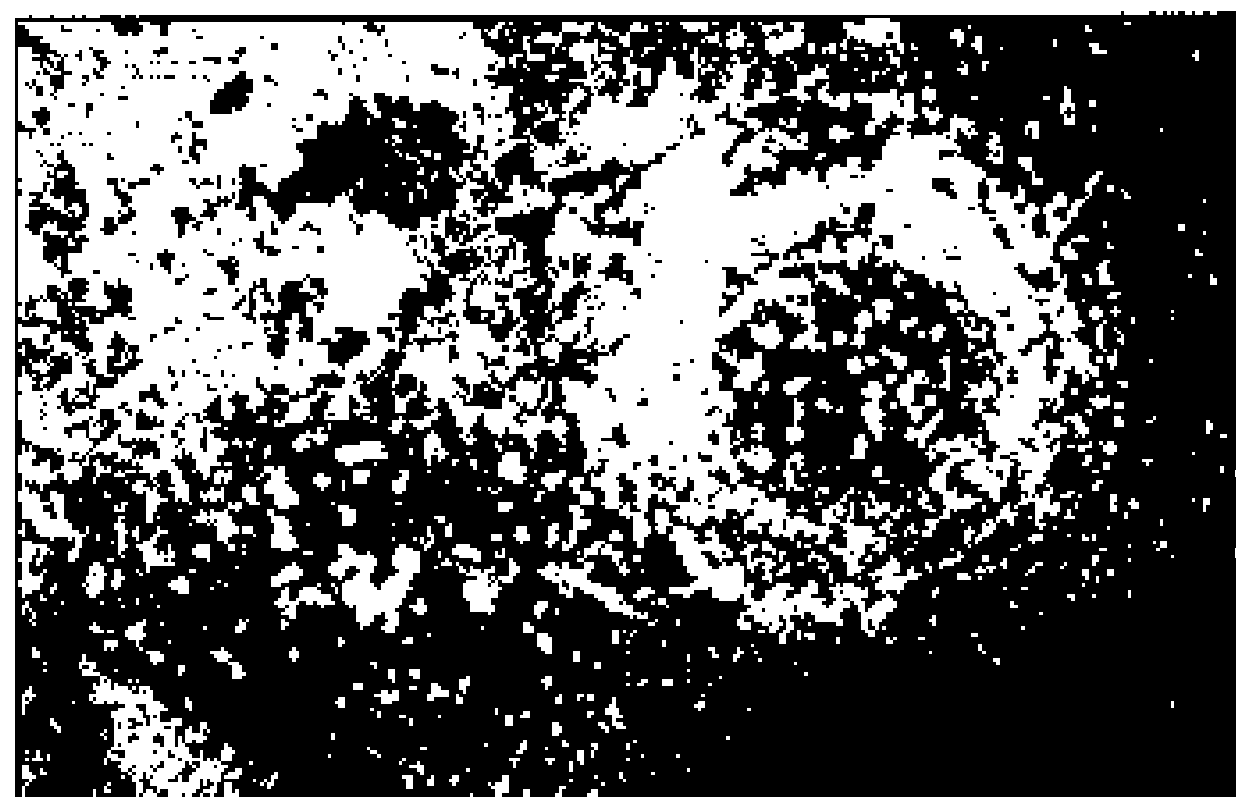
Na zakończenie należy podkreślić, że procesy deterioracji szkła nie ustają po jego wykopaniu i konserwacji i mogą postępować dalej nawet w warunkach muzealnych. Z tego właśnie powodu osoby odpowiedzialne za konserwację szkła muszą zwracać szczególną uwagę na warunki środowiska, zarówno na ekspozycjach, jak i w pomieszczeniach magazynowych.

Literatura

1. Charles, 1958, Static fatigue in glass, I (Zmęczenie statyczne w szkłe, D), *Journal of Applied Physics*, 29, s. 1549-1553.
2. Clark D.E., Pantano C.G., Hench L.L., 1979, Corrosion of glass (Korozja szkła), *Magazines for Industry Inc.*, New York, s. 1-52; Caley E.R., Analysis of Ancient Glass 1790-1975 (Analiza szkła zabytkowego 1790-1975), tom 1, Corning Museum of Glass.
3. El-Sikaily T.M., Lewins J., Douglas R.W., 1972, The dependence on the pH of decomposition of glass by aqueous solutions (Zależność dekompozycji szkła przez roztwory wodne od ich odczynu pH), *Glass Technology*, 13, s. 81-87.
4. Ernsberger E.M., 1980, The role of molecular water in



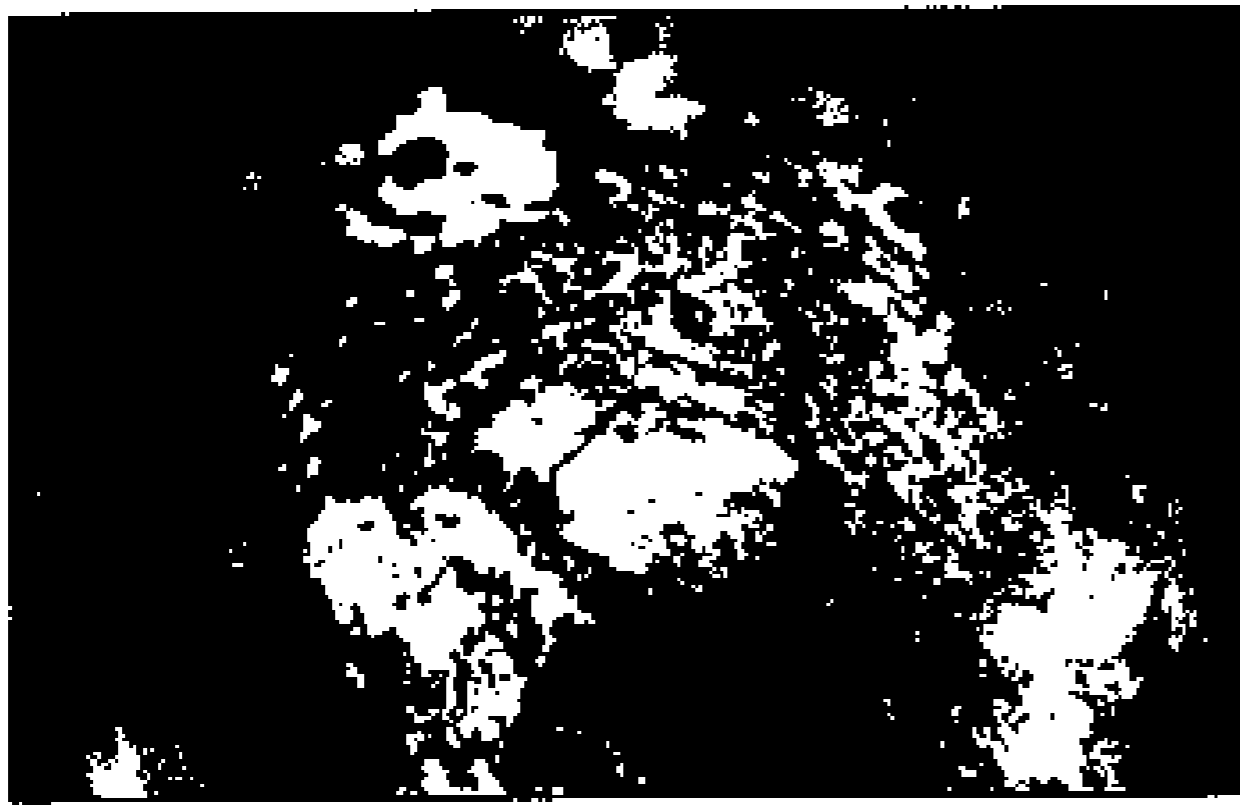
Opalizująca powierzchnia szkła z wżerami.
Pitted and iridescent glass surface.



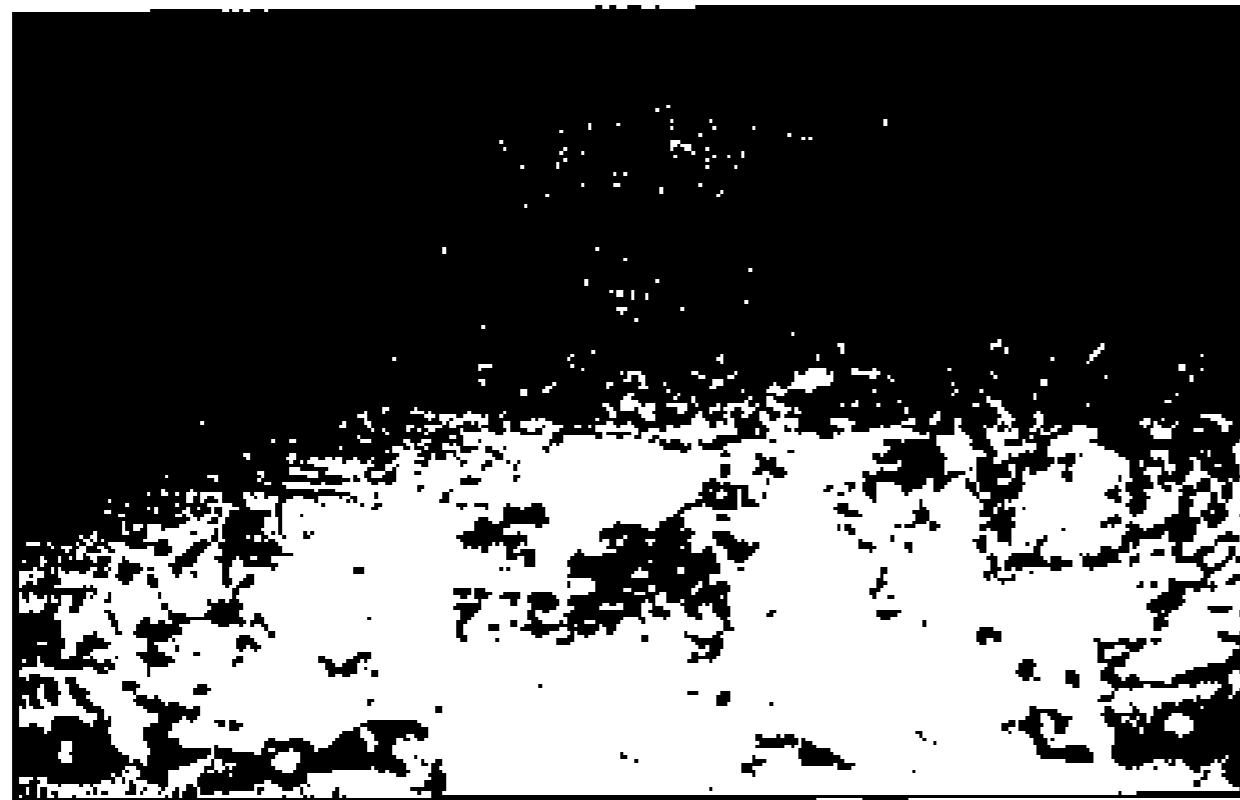
Powstawanie wżerów w skorupie zwietrzeniowej.
Pits formation in weathering crust.



Powstawanie wżerów i skorupy biologicznej na powierzchni szkła.
Pits formation and biological crust in glass surface.



*Wykazujące opalizację oraz zeskorupienie warstwy zwiertzeniowe na rzymskim naczyniu szklanym.
Weathering layers of roman glass vessel, showing iridescence and encrustation.*



*Mleczne i opalizujące warstwy zwiertzeniowe.
Milky and iridescent weathering layers.*



*Mleczne i opalizujące warstwy zwiertzeniowe, lokalnie wykazujące powstawanie skorupy.
Milky and iridescent weathering layers, preserving locally crust formations.*

the diffusive transport of protons in glass (Rola cząsteczek wody w procesie dyfuzyjnego transportu protonów w szkle), *Physics and Chemistry of Glasses*, 21, s. 146-149

5. Greiner-Wronowa E., Stock L., Influence of environment on the surface of the ancient glasses (Wpływ środowiska na powierzchnię zabawkowych szkieł), *Journal of Non-Crystalline Solids*, 196, s. 118-127.

6. Ilavac J., 1983, *The technology of glass and ceramics* (Technologia szkła i ceramiki) Wyd. Elsevier.

7. Krumboltz W.E., Urzi C.E., Germann C., 1995, Biocorrosion and biodeterioration of antique and medieval glass (Biokorozja i biodeterioracja szkieł antycznych i średnio-wiecznych), *Geomicrobiology Journal*, 9, s. 136-160.

8. Lyle A.K., 1943, Theoretical aspects of chemical attack on glass by water (Teoretyczne aspekty ataku wody na szkło), *Journal of American Ceramic Society*, 26, s. 201-204.

9. Newton R., Davison S., 1989, Conservation of glass (Konservacja szkła), wyd. Butterworths

10. Newton R.G., 1985, The durability of glass: a review (Trwałość szkła, przegląd literatury), *Glass Technology*, 26, s. 21-38

11. Newton R.G., Wenter V.E., 1974, Definition of the term "devitrification" (Definicja terminu „dewityfikacja”), materiały okolicznościowe Brytyjskiej Akademii CMA

12. Paul A., 1977, Chemical durability of glass: Thermodynamic approach. (Trwałość chemiczna szkła. Podręcznik termodynamiczny), *Journal of Materials Science*, 12, s. 2246-2268

13. Paul A., 1982, *Chemistry of glasses* (Chemia szkła), wyd. Chapman and Hall.

14. Pollard Mark A., Heron C., 1996, The chemistry and corrosion of archaeological glass (Chemia i korozja szkła w archeologii) [w:] *Archaeological Chemistry* (Chemia w archeologii), wyd. Royal Society of Chemistry, str. 140-195.

15. Rana M.A. i Douglas R.W., 1961a, The reaction between glass and water. Part 1. Experimental methods and observations (Reakcja szkła z wodą. Część 1. Metody doświadczalne oraz obserwacje), *Physics and Chemistry of Glasses*, 2, s. 179-195.

16. Rana M.A. i Douglas R.W., 1961b, The reaction between glass and water. Part 2. Discussion of the results (Reakcja szkła z wodą. Część 2. Dyskusja wyników), *Physics and Chemistry of Glasses*, 2, s. 196-205.

17. Chlmann D.R. i Kolbeck A.G., 1976, Phase separation and the revolution in concepts of glass structure (Separacja faz oraz rewolucja w poglądach na strukturę szkła), *Physics and Chemistry of Glasses*, 17, str. 147-157

18. Verita M., 2000, Technology and deterioration of vitreous mosaic tesserae (Technologia oraz deterioracja szklanych mozaik turyjskich), *Reviews in Conservation*, 1, s. 65-76.

19. Kontou E., Kotzamani D., Lampropoulos V., 1995, *Glass, Technology, Deterioration and Conservation* (Szkło, jego technologia, deterioracja oraz konserwacja), Ateny

20. Lampropoulos V., Kalgari A., Valsamis L., 2001, An attempt to face the problem of iridescence on archaeological glass (Próba zmierzenia się z problemem opalizacji szkieł archeologicznych), w materiałach konferencyjnych pierwszej międzynarodowej konferencji zajmującej „Hyalos – Vitrum – Glass. History, Technology and Conservation of Glass and Vitreous Materials in the Hellenic Area” („Hyalos – vitrum – szkło, historia, technologia oraz konserwacja szkła i materiałów szklanych na obszarze helleńskim”), Rodos 1 – 4 kwietnia (w druku) □

In the Nature and Corrosion Morphology of Excavated Roman Glass from the East Mediterranean Basin

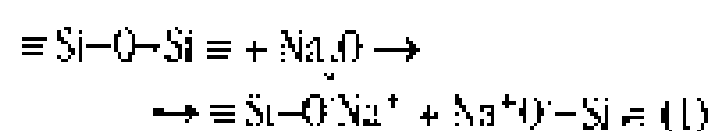
BY VASILIOS LAMPROPOULOS¹
 DOROTA NOWACKA, IOANNIS KARATASIOS

Glass is an amorphous, solid material, obtained by melting crystalline minerals. The structure and the definition of glass has been for many years a challenging area of research for physical chemists. The definition of glass given for by the American Society for Testing Materials (ASTM): „Glass is an inorganic product of fusion which has cooled to a rigid condition without crystallizing“ is sufficient enough for the archaeological purposes (Pollard M. A., Heron C., 1996).

The main difference between a crystalline and a vitreous solid is in the transition from the solid to the liquid state and vice versa. In a crystalline solid it occurs instantaneously at a well-defined temperature (melting temperature), whereas in glass it occurs progressively in a range of temperatures called the glass transition range, where the material changes from complete rigidity to a state of decreasing viscosity (Verita M., 2000).

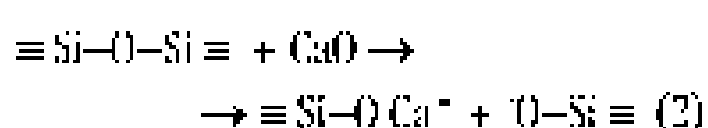
Glass is usually composed of silica, SiO₂ (network former), in the form of a random network of units composed of oxygen and silicon. Each oxygen atom is shared by two silicon atoms and the glass is built up by the sharing of the corners by pairs of „oxygen tetrahedra“. The structure of the pure silica is very open and has many „holes“ which the ions of alkalis oxides, Na₂O and K₂O (network modifiers), and alkaline earth oxides, CaO and MgO (network stabilisers), can fill.

When an alkali (sodium, potassium, etc.) is added to silica, the network continuity partially breaks down and the Si-O-Si bonds are modified into two Si-O- units:



The bonds formed now between cations and silicon are weaker than the silicon oxygen bond. The breakdown of the network at several points weakens it and affects the properties of the glass. In particular, viscosity at high temperatures decreases, thus allowing the glass to be melted at lower temperatures than those of pure silica (Verita M., 2000).

The addition of an alkaline earth into the glass structure can be described as follows:



The Ca-O bond is stronger than the Na-O bond because of the valence 2 of the calcium ion, as the two non-bridging oxygen atoms are both linked to the cation.

During the Roman period and up to recent centuries, glass production was carried out in two main phases. Firstly, a finely grounded mixture of the raw materials (silica, alkaline and alkaline earth carbonates) was calcinated in a reverberation furnace around 800°C to obtain the „frit“. Secondly, the melting of the frit was carried out in another furnace, where the frit was mixed with coloring compounds and/or opacifiers, at about 1000-1100°C.

The main characteristic of Roman glasses is the type of alkali contained. Roman glasses contain sodium (Na) as main network modifier, while Medieval glasses contain potassium (K) instead of sodium.

The main raw materials used for the production of Roman glass were river or sea sand and natron. Sand, the vitrifying agent, consisted mainly of silica (SiO₂) and some quantities of alkaline earths like calcium carbonate (CaCO₃). The effects and benefits of calcium carbonate to the properties of glass (network stabilizer) were fully understood only during recent centuries.

As it is proved by recent analysis of the sand used as raw material, it contains calcium carbonate in optimum quantities for glass making. Natron was added as a source of alkalis, as it mainly consists of sodium carbonate (Na₂CO₃). Another possible source of sodium or soda was vegetable ash. In the Mediterranean area soda-rich ash was usually obtained by calcination of coastal plants, which contained sodium and calcium carbonate in addition to some small quantities of potassium, magnesium etc. (Verita M., 2000).

One of the most important inventions of the Roman period was the technique of glass blowing. Glass blowing was the result of the development of glass production and brought a revolution in manufacture and decoration techniques. The new technique caused an increase in the variety, shape and number of glass artefacts.

Glass Deterioration

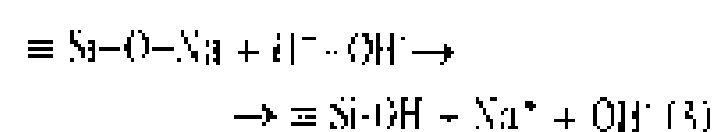
Even though glass is regarded as

a chemically stable product, excavated glass artefacts show clear evidence of environmental influence. The deterioration of archaeological glasses is a complex phenomenon. The main factors affecting glass preservation condition are the composition (exogenous) and the burial conditions (exogenous) such as temperature, relative humidity (RH%), the pH of the soil, the glass per unit volume of the liquid and the presence of micro-organisms (Newton, 1985, Wronowa E. and Such L., 1996).

Water is the primary deterioration agent that affects the preservation condition of glass. During the burial period of glass, a complicated chemical interaction between groundwater and glass surface takes place causing surface alterations and transformations. The main factors that affect the resistance of the glass surface to the attack of water and other aqueous (acidic or basic) solutions, are the chemical compositions of different types of glass and the pH of the corrosive solution.

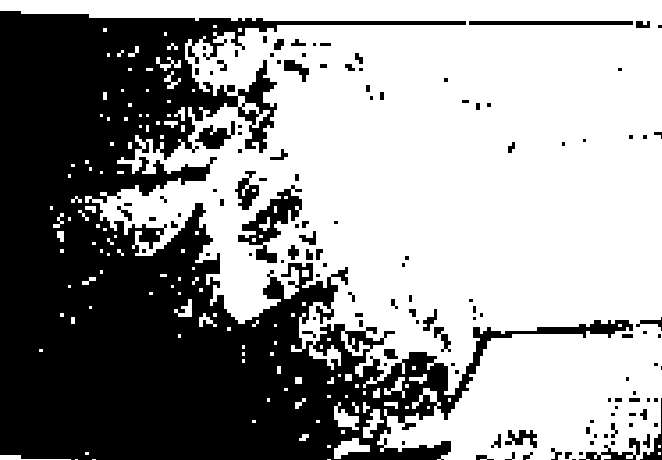
Many researchers have studied and tried to describe the above reactions taking place between glass and water (Eyle, 1945, Rana and Douglas, 1991, El Shami, et al., 1972, Charles, 1958, Emsberger, 1980). Even though all researchers agree that the model which describes the deterioration of glass is not at all simple, the basis of the currently accepted mechanism, which describes how glass is attacked by aqueous solutions, was proposed by Charles in 1958.

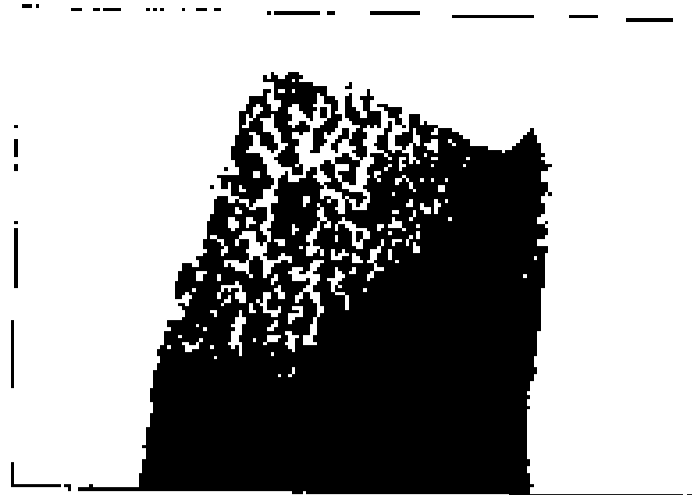
He concluded that glass being attacked by water can be regarded as a reaction of ion exchange (leaching) between the „terminal structure“ of alkalis in the glass and H⁺ ions in water (see reaction 3)



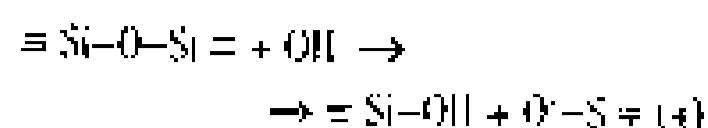
This reaction represents the hydrolysis of the salt of a weak acid. The velocity of the leaching reaction gradually slows down, due to the formation of a hydrated, silica rich layer as a protective coating.

Hydroxyl ions, which are produced during the above reaction, increase the pH of the attacking solution. As pH increases, hydroxyl ion can then attack and destroy Si-O-Si bonds, converting a bridging oxygen into a non-bridging site, thus

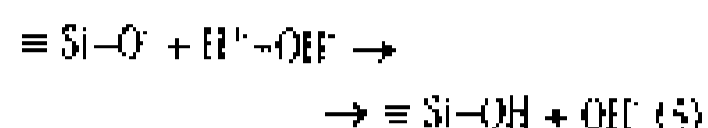




disrupting the network (Pollard M. A., Heron C., 1999; Verita M., 2000):



In this case, no protective layer is formed and the alkaline solution can penetrate and react undisturbed. Thus, the non-bridging oxygen ion produced is now capable of dissociating another water molecule (reaction 5):



Hydroxyl ions produced during the above reaction accumulate in the corrosion layer, increasing the pH of the attacking solution and accelerating the dissolution of the network, according to the reaction (4). The above reactions explain why the corrosion of glass proceeds faster in basic solutions.

Organic growth is another deterioration agent that is very commonly apparent in excavated glasses. Microorganisms such as mosses, lichens, liverworts and algae form a biological crust on the glass surface. Their presence, apart from the aesthetic results, influences the preservation condition of artifacts as they can cause localized retention of moisture, with an increased concentration of carbonic acid as a result of the microorganisms' respiration. Additionally, excretion products, which are usually basic, accelerate chemical decomposition of the glass surface (Krumbein W. et al., 1995).

The two main categories of glasses, according to their composition, are Roman and Medieval.

It is well known that the durability or the resistance of glass artefacts to corrosive aqueous solutions is closely related to their composition and particularly to the type and the content of different alkalis. Rana and Douglas (1961a, 1961b), studied the rates of extraction of all components from soda-lime-silica and potash-lime-silica glasses in water and found that the rate of extraction of potash from potash glasses was always greater than the extraction rate of soda from the equivalent soda glass.

Corrosion morphology of excavated Roman glasses

In archaeological glasses the decay process is generally known as „weathering” and

the decayed areas as „weathering crusts” (Cronyn J., 1990). The effect of weathering on glass preservation occurs in two main states: dynamic and static. The first condition is conducive to leaching reactions and affects the whole surface, while the second promotes corrosion reactions, which begin in surface microdefects (Clark D. et al., 1979).

In the next paragraphs, the corrosion morphology and the main visual varieties appearing in some typical Roman glass vessels which were found in Greece, are presented and discussed. Even though Roman glasses (soda-lime-silica glasses) seem to be durable, depending on their production technology, firing history and burial environment and duration, they present a wide variety in their preservation condition, and the morphology of their weathering crusts differs.

The primary effect of the burial environment on glass artifacts is the **dulling** of their original surface. As has already been described, when glass is in contact with soil moisture, the alkali ions are leached out. An initial, very thin, hydrated layer is formed on the surface and, as a result, the glass loses its natural transparency and becomes merely translucent. Glasses with a great amount of alkalis and small or no content of calcium oxide have a great tendency to leaching.

Scratches on the glass surface may also cause a similar result but these have a completely different cause. Slight and very fine scratches as well as strain cracks have a great influence on the optical properties of glass and they are able to diminish glass transparency. The original clarity of glass objects disappears and a lustreless appearance is displayed. This network of small scratches can be easily seen under the microscope.

The term „**strain cracking**” describes a condition where an infinite number of small cracks running right through the glass in all directions finally give it a sugary appearance and cause the vessel to disintegrate. This can probably be attributed to the dehydration of hydrogen glass (Newton R. and Davison S., 1989).

Apart from the optical defects, initial slight cracks may also result in further corrosion phenomena, such as deep grooves and spontaneous fracturing of glasses. The

spontaneous fracturing of Roman excavated glasses is a rare but well-known phenomenon, where at least three separate effects seem to be involved. **Grooves** derive from the accelerated corrosion beneath surface scratches, which usually penetrate the glass body. In those areas, the glass surface, under a microscope, looks like as if it had been fractured. Geilmann (1960) showed that old cracks in a glass surface form the starting point for a deep form of corrosion which cannot occur on undamaged glass.

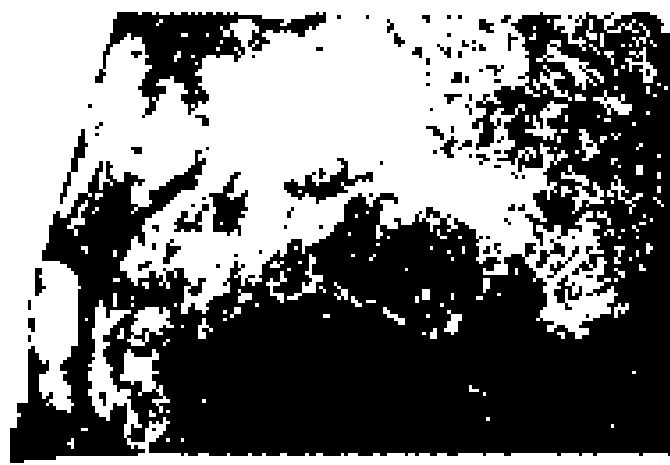
Although **pitting** seems to be the most frequently appeared weathering phenomenon the reasons and the mechanism of pit formation are not yet clearly determined. Different theories concerning the development of pitted areas in glass surface refer to devitrification phenomena, different types of inclusions (sand grains, air bubbles, impurities, etc.), surface defects and glass compositional characteristics. Today there is no theory that can fully describe the mechanism of pit formation, the reasons for the cylindrical shape of the pits, the variations in their size and many more features.

According to their size, pits may easily be divided into the following categories: Micropitting, where pits are very small (up to 0.2mm in diameter) and very crowded, small pits in the range 0.5-2.0mm, large pits in the range 2.0-4.0mm, and very large pits, larger than 4.0mm. The pits may be quite empty or contain deterioration products and very often they are linked to crusted areas.

Crusted areas result from the deposit and encrustation of insoluble salts, mainly of calcium oxide leached out of the glass on the glass weathering crust, which has become obscured. Until recently, the deterioration of glass by pitting and crusting was regarded as caused by two different phenomena. Now, it seems likely that pit development is closely related to crust formation and that pitting precedes crusting (Newton R. and Davison S., 1989).

The dark color of „weathering crusts” in soil can be attributed to the precipitation of iron and manganese compounds in the crusts. Additionally, discoloration of excavated glasses may be caused by the oxidation of their compounds, mainly of the metallic oxides used as coloring agents. For example, the oxidation of iron





oxide (FeO) to iron trioxide (Fe₂O₃) may cause a change in glass color from greenish to brownish or yellowish.

Iridescence refers to a variegated coloration of a decayed area of glass surface, which consists of a large number of very thin weathered layers, giving a polychrome effect both in reflected and transmitted light (Caley R., 1962).

When found alone it is first visible in filmy patches. In more advance state it begins to flake off and, finally, it causes a powdery disintegration of the fragment owing to the continual flaking of the surface (Newton R. and Davison S., 1989).

The typical weathering process of glass usually leads to the formation of a decayed surface which is composed by a number of weathering layers (**lamination**). A closer examination of those layers shows that they consist of a greater number of thinner layers, which may adhere to one another and may penetrate the entire material or they may be laminated and superficial (Caley R., 1962).

Since these layers are highly hydrated, if the humidity in the deposits fluctuates, they may shrink and expand, causing exfoliation (Cronyn J., 1990).

Milky or enamel-like weathering refers to white opaque patches or streaks on the glass surface, gradually penetrating into the glass core. In its more virulent forms it may have a dark color (brown or black) or even a "polychrome" appearance. In the initial stage, it looks like small spots or streaks; it is defined as milky weathering and may sometimes be confused with stone. The main difference between the two is that weathering patches always start on the surface, whereas blobs of stone may occur both internally and externally.

The most extreme form, the enamel-like weathering, appears as a thick coating varying in color from white to

brownish, over a large part of the entire surface of an object. This has also a tendency to create iridescent pits and in extreme cases, can crumble in a mosaic-like manner (Newton R. and Davison S., 1989).

Finally, in some extreme cases, in badly deteriorated glasses may be preserved as a chalky mass of silica gel and be difficult to identify as glass (loss of vitreous nature).

Conclusion

Summarising the above, it is clear that a survey of the effects of various deterioration agents on excavated glass reveals that they are closely related to the glass composition. The type and the amount of alkali oxides contained, the presence of alkaline earths and the ratio of silica in the glass network are of great importance to glass durability and the leaching process of alkalis. The main environmental factor affecting glass corrosion is the presence of water or any other aqueous solution.

Depending on the manufacture and decoration techniques of artifacts as well as the environmental factors and duration affecting glass objects, their surface presents different types of corrosion morphology.

Lamination and pitting are the most typical corrosion phenomena apparent on weathering crusts, although, the mechanism of their formation is not yet clearly defined.

Finally, it is important to notice that glass deterioration process can continue after its excavation and conservation, even in a museum environment. Thus, people involved in glass conservation should pay much attention to the environmental conditions both in exhibition and storage rooms.

Literature

1. Charles, 1958. Static fatigue in glass. I, Journal of Applied Physics, 29, pp. 1549-1553.
2. Clark D.E., Pantano C.G. and Hench L.L., 1979, Corrosion of glass, Magazines for Industry Inc., New York, pp. 4-52; Caley E.R., 1962, Analysis of Ancient Glasses, 1790-1975, Vol. I, Corning Museum of glass.
3. El-Shamy T. M., Lewins J. and Douglas R. W., 1972, The dependence on the pH of decomposition of glass by aqueous solutions, Glass Technology, 13, pp. 81-87.
4. Emsberger F.M., 1980, The role of molecular water in the diffusive transport of protons in glass, Physics and Chemistry of Glasses, 21, pp. 146-149.
5. Greiner-Wronowa E., Stoch L., 1996, Influence of environment on the surface of

the ancient glasses, Journal of Non-Crystalline Solids, 196, pp. 118-127.

6. Ilavac J., 1983, The technology of glass and ceramics, Ed. Elsevier.
7. Krumbeln W. E., Urzi C. E. and Germann C., 1995, Biocorrosion and biodeterioration of antique and medieval glass, Geomicrobiology Journal, 9, pp. 136-160.
8. Lyle A. K., 1943, Theoretical aspects of chemical attack of glass by water, Journal of American Ceramic Society, 26, pp. 201-206.
9. Newton R. and Davison S., 1989, Conservation of glass, Ed. Butterworths.
10. Newton R. G., 1985, The durability of glass: a review, Glass Technology, 26, pp.21-38.
11. Newton R.G., Werner A.E., 1974, Definition of the term "devitrification", British Academy CMA, Occasional papers.
12. Paul A., 1977, Chemical durability of glass: Thermodynamic approach, Journal of Materials Science, 12, pp. 2246-2268.
13. Paul A., 1982, Chemistry of glasses, Ed. Chapman and Hall.
14. Pollard Mark A., Heron C., 1996, The chemistry and corrosion of archaeological glass, in Archaeological Chemistry, ed. The Royal Society of Chemistry, pp. 149-195.
15. Rana M. A. and Douglas R. W., 1961a, The reaction between glass and water, Part 1. Experimental methods and observations, Physics and Chemistry of Glasses, 2, pp. 179-195.
16. Rana M. A. and Douglas R. W., 1961b, The reaction between glass and water, Part 2. Discussion of the results, Physics and Chemistry of Glasses, 2, pp. 196-205.
17. Chlmann D.R. and Kolbeck A.G., 1976, Phase Separation and the revolution in concepts of glass structure, Physics and Chemistry of Glasses, 17, pp. 147-157.
18. Verita M., 2000, Technology and deterioration of vitreous mosaic tesserae, Reviews in Conservation, 1, pp.65-76.
19. Kontou E., Kotzamani D., Lampropoulos V., 1995, "Glass, Technology Deterioration and Conservation", Athens.
20. Lampropoulos V., Kalagri A., Valsamis L., 2001, An attempt to face the problem of iridescence on archaeological glass, in proceedings of the 1st International Conference "Hyalos - Vitrum - Glass, History, Technology and Conservation of Glass and Vitreous Materials in the Hellenic area", Rhodes 1-4 April (in press). □

