

Лидија РОБЕВА ЧУКОВСКА

НУ Национален конзерваторски центар - Скопје

Билјана ЈАНКУЛОВСКА ПЕЕВА

Национална установа Стоби

Тена ШИЈАКОВА ИВАНОВА

Факултет за природни и технички науки, Универзитетот „Гоце Делчев“ - Штип

ФИЗИЧКО - ХЕМИСКИ ИСПИТУВАЊА СО ПРИМЕНА НА SEM-EDS И КОНЗЕРВАЦИЈА НА ПЕТ СТАКЛЕНИ САДОВИ ОД АРХЕОЛОШКИОТ ЛОКАЛИТЕТ СТОБИ

Клучни зборови: *археолошко стакло, SEM-EDS, конзервација*

Апстракт: *Во трудот се презентирани резултатите од физичко-хемиските анализи изведени во рамките на конзерваторските истражувања на пет стаклени садови, како и конзерваторската процедура спроведена за нивна непосредна заштита. Анализираниите садови се откриени со ископувањата на Западната некропола на археолошкиот локалитет Стоби и истите се дел од една поголема група предмети вклучена во проектот „Конзервација и реставрација на керамички и стаклени садови од збирката на НУ Стоби“ (2015 – 2018 година). Четири од предметите имаат хоронолошка определба прва половина на III до втора половина на IV век од н.е., а еден предмет е датиран во I век од н.е.*

Анализите се спроведени со цел да се определи причинско-последичната врска помеѓу хемискиот состав и деградацијата на стаклото манифестирана со различни физички промени, во форма на пукнатини, влалбнатини (јами), раслојувања и иридизација.

Истражувањата се изведени со примена на оптичка микроскопија и SEM-EDS недеструктивната аналитичка техника, која овозможи несомнена карактеризација на состојбата на алтерираното стакло. Хемиските анализи определуваат променлив состав, голем степен на деалкализација, присуство на формирани соли, како и депозити од непосредната околина каде што било погробано стаклото.

Конзервацијата на стаклените садови е детално опишана со сите методи, постапки и конзерваторски материјали кои беа употребени. Успешноста на проектот може да се види од крајната презентација на предметите.

1. Вовед

Во трудот се презентирани резултати од физичко-хемиските анализи на пет стаклени садови кои беа спроведени согласно потребите на непосредната заштита, а со цел да се разбере причинско-последичната поврзаност помеѓу хемискиот состав на стаклото и физичките промени појавени во форма на помали или поголеми јами, пукнатини, раслојување на стаклото (познато како деламинација) и иридизација. Оттука, стратешка цел на анализите беа алтерираните подрачја, односно површините каде што беше констатирана деградација на стаклениот материјал, видлива на макроскопско или микроскопско ниво. Следствено на истражувачките работи, во трудот се презентирани конзерваторските методи и постапките кои беа применети за непосредната заштита на стаклените садови.

Анализите на овие садови се изведени во рамките на Основен проект „Конзервација и реставрација на керамички и стаклени садови од збирката на НУ Стоби“ изработен во 2018/19 година,¹ а конзервацијата на стаклените садови е извршена според „Основниот проект за конзервација и реставрација на стаклени предмети од збирка на НУ Стоби“ кој се реализираше во период од 2015 – 2018.² Анализираниите садови се откриени со ископувањата на Западната некропола на археолошкиот локалитет Стоби, во периодот од 1992 – 2014 година. Четири предмети имаат хоронолошка

¹ „Основен проект за Конзервација и реставрација на керамички и стаклени предмети од Стоби“ НУ Стоби бр. 03 292/2 од 04.03.2020г.

² „Основен проект за конзервација и реставрација на стаклени предмети од збирка на НУ Стоби“ бр. 09-91/4 од 20.02.2015г.

определба прва половина на III до втора половина IV век од н.е., а еден предмет е датиран во I в.н.е.

Хемискиот состав на стаклото е одреден со примена на неструктивна аналитичка техника SEM-EDS (Scanning Electron Microscopy - Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy), која овозможи микроскопска анализа на површините од фрагментите и симултано мерење на концентрацијата на поголем број хемиски елементи.³

Предметното стакло досега не било предмет на хемиски анализи и затоа овој труд го сметаме како иницијатива за понатамошни истражувања со идеја истите да се надградат со поголем број предмети, но и со испитувања кои освен од конзерваторски аспект ќе покријат прашања поврзани со технологијата и потеклото на стаклото.

2. Хемиски и конзерваторски аспекти на археолошко стакло

2.1 Хемиски аспекти

Во однос на суровините и технологијата на производство на античкото стакло постојат голем број студии каде може да се најдат детални информации.⁴ Сепак, во интерес на интерпретацијата на резултатите од експерименталните истражувања згодно е да се даде кус осврт на елементите коишто се определени во хемискиот состав на стаклото.

Римското стакло често пати се изразува како систем од три компоненти SiO_2 - CaO - Na_2O (K_2O) што соодветствува со главните состојки кои ја сочинуваат суровинската смеса, кварцен песок, вар и сода од минерално потекло или од органско/растително потекло (пепел). Стаклото може да се сфати како цврст силикатен раствор во кој се распределени јони на алкалните и земноалкалните метали (Ca, Mg, Na, K) кои потекнуваат од модификаторите на стаклената маса, како што е варта во улога на стабилизатор на стаклото и флуксирачките агенци способни да ја намалат температурата на топење на кварцот.

³ Анализите се спроведени во Факултетот за природни и технички науки на Универзитетот „Гоце Делчев“ во Штип.

⁴ P. Degryse, R. B. Scott, and D. Brems, 'The Archaeometry of Ancient Glassmaking: Reconstructing Ancient Technology and the Trade of Raw Materials', *Perspective. Actualité En Histoire de l'art*, no. 2 (2014): 224–38; D. Brems and P. Degryse, 'Trace Element Analysis in Provenancing Roman Glass-Making', *Archaeometry* 56, no. S1 (2014): 116–36; Th. Rehren and I. C. Freestone, 'Ancient Glass: From Kaleidoscope to Crystal Ball', *Journal of Archaeological Science* 56 (2015): 233–41; J. Henderson, *Ancient Glass: An Interdisciplinary Exploration*, Cambridge University Press, 2016.

Кварцот претставува основна компонента, бидејќи тој е примарен извор на SiO_2 (силициум диоксид) кој всушност го формира стаклото. Процесот на стакло образување започнува со самото ладење на стопениот кварц благодарение на способноста на SiO_2 да образува тридимензионални -Si-O-Si- структурни мрежи.⁵ Варта е основен извор на CaO (калциум оксид), но и MgO (магнезиум оксид). Концентрацијата на овие оксиди во стаклото зависи од минералошкиот состав на варта, бидејќи може да има калцитно и/или доломитско потекло. Флуксирачките агенци, од минерално или од органско потекло, претставуваат главни извори на алкалните метали, *натриум и калиум* (Na и K).

Согласно досегашни истражувања, идентификацијата на флуксот и класификацијата на сода-вар-силикатните стакла се заснова на % K_2O и % MgO.⁶ Стакло со голем процент на K_2O и MgO (над 2 % од секој оксид) е податок кој сугерира сода од растително потекло (пепел), додека помалите проценти од овие оксиди индицираат минерална сода, што е карактеристика на римското стакло. Минералната сода всушност алудира на терминот „натрон“ кој се користи генерички, а подразбира смеса од разни видови на натриумови соли меѓу кои главен е натриум карбонат (Na_2CO_3), а вообичаено содржи натриум хлорид (NaCl) и натриум сулфат (Na_2SO_4). Според ова, големата содржина на Na_2O и мала на K_2O и MgO во составот на стаклото дава индикација за минерална сода т.е натрон. Дополнителен податок за дискриминацијата на типот на флуксот е P_2O_5 , стакло со голем процент на овој оксид сугерира растителен пепел.⁷

⁵ S. Davison, *Conservation and Restoration of Glass*, Second Edition (London & New York: Routledge, 2011); R. Zanini et al., 'A Review of Glass Corrosion: The Unique Contribution of Studying Ancient Glass to Validate Glass Alteration Models', *Npj Materials Degradation* 7, no. 1 (2023): 1–17.

⁶ E. V. Sayre and R. W. Smith, 'Compositional Categories of Ancient Glass', *Science* 133, no. 3467 (1961): 1824–26; Ian C. Freestone, 'The Provenance of Ancient Glass through Compositional Analysis', *MRS Proceedings* 852 (2004): OO8.1; K. H. Wedepohl, K. Simon, and A. Kronz, 'Data on 61 chemical elements for the characterization of three major glass compositions in late antiquity and the middle ages: Data on Chemical Characterization of Three Major Glass Compositions', *Archaeometry* 53, no. 1 (2011): 81–102.

⁷ Freestone, 'The Provenance of Ancient Glass through Compositional Analysis'; Wedepohl, Simon, and Kronz, 'Data on 61 chemical elements for the characterization of three major glass compositions in late antiquity and the middle ages'.

Освен горенаведените елементи, во составот на стаклото се среќаваат и други елементи кои обично се природно содржани во самите суровини и може да претставуваат сигнатури на нивниот геолошки извор, на пр. Al, Fe, Mn, Ti и сл.⁸ Дополнително, во составот може да се сретнат елементи кои намерно биле додадени во суровинската смеша во својство на обезбојувачи или колоранти (на пр. Sb, Mn, Cu, Co).

2.2 Конзерваторски аспекти

Првите систематски студии поврзани со деградацијата на археолошкото стакло се започнати уште во 1960-тите за што вреди да се истакнат истражувањата на Brill,⁹ кој за прв пат го има воведено терминот „incipient crizzling“ што може да се преведе како „почетно крцкање“. Со овој термин авторот соопштува прогресивен феномен кој може да вклучи различни развојни фази. Терминологијата која вообичаено се среќава во релевантната литература за да се дефинираат симптомите на „болест“ на стаклото (на пример „потење“, „солзење“, „цветање“, „изглед на пајакова мрежа“ и т.н..) е детално разработена од страна на Kunicki-Goldfinger.¹⁰

Моделот за дијагностицирање на степенот на деградација поставен од Кооб е општо прифатен помеѓу научно-конзерваторската заедница.¹¹ Авторот дефинира пет фази на промена во правец на прогрес на процесот, од непроменета состојба до сериозно влошена состојба. Првиот стадиум се препознава преку *замаглениот изглед* на стаклената површина заради појавата на искристализирани соли; вториот и третиот стадиум се поврзани со почетна и понапредна *иреверзибилна деградација* со појава на микро-пукнатини и нивно вмрежување формирајќи помалку или повеќе „крцкав“ слој (анг. „crizzling“ и „exipient crizzling“); четврти стадиум, иницираните распукувања кулминираат со *раслојување* (деламинација) на површината во форма на тенки микронски слоеви и петти стадиум кога стаклото е во

⁸ Brems and Degryse, ‘Trace Element Analysis in Provenancing Roman Glass-Making’; Wedepohl, Simon, and Kronz, ‘Data on 61 chemical elements for the characterization of three major glass compositions in late antiquity and the middle ages’.

⁹ R. H. Brill, ‘Crizzling – A Problem in glass conservation’, *Studies in Conservation* 20, no. sup1 (1975): 121–34.

¹⁰ J. J. Kunicki-Goldfinger, ‘Unstable Historic Glass: Symptoms, Causes, Mechanisms and Conservation’, *Studies in Conservation* 53, no. sup2 (2008): 47–60.

¹¹ S. P. Koob, *Conservation and Care of Glass Objects*, Archetype Publications (2006).

состојба на распаѓање и обично резултира со неповратно губење на површните микро-слоеви.

2.3 Причини за физичко-хемиските промени на стаклото

Механизмот на деградација и корозијата на стаклото се досега сериозно проучувани, а концизен преглед на најрелевантните студии се соопштени од страна на авторот Zanini.¹² Заеднички став од досегашните истражувања е дека степенот на деградација е диктиран не само од составот на самото стакло туку и од животната средина на стаклото. Интеракцијата помеѓу почвата и погребаното стакло е условена од рН на земјата (кисела или алкална средина), температурата, влажноста и составот на земјата.¹³ Важни фактори кои влијаат на корозијата на стаклените предмети кои се чуваат во амбиентални услови (музеи и приватни збирки) е релативната влага, температурата и атмосферските гасови.¹⁴ Во секој случај се работи за сложени механизми, каде клучни процеси се: *хидратација* – во влажна средина молекулите од водата се врзуваат на стаклената површина и образуваат т.н. хидратиран гел слој; последователно, долготрајното присуство на слој од влага доведува до зголемување на рН на контактната површина и локално *растворање на стаклото* т.н. корозија, при што се формираат јами, дупчиња; *деалкализација* – исцрпување на алкалните јони (Na⁺, K⁺) од составот на стаклотовозможен преку *јонската размена* со водородните јони (H⁺) од хидратираниот слој; *хидролиза* – кинење на Si-O-Si врските и притоа *деполимеризација* на силикатната структурна мрежа што се манифестира во форма на пукнатини и раслојување; *солна ефло-*

¹² Zanini et al., ‘A Review of Glass Corrosion’.

¹³ Teresa Palomar, ‘Effect of Soil pH on the Degradation of Silicate Glasses’, *International Journal of Applied Glass Science* 8, no. 2 (2017): 177–87; K. Friedrich and P. Degryse, ‘Soil vs. Glass: An Integrated Approach towards the Characterization of Soil as a Burial Environment for the Glassware of Cucagna Castle (Friuli, Italy)’, *STAR: Science & Technology of Archaeological Research* 5 (2019): 1–19; N. Zacharias et al., ‘Archaeological glass corrosion studies: Composition, environment and content’, 2020; S D McLoughlin et al., ‘The Long Term Corrosion of Glasses: Analytical Results after 32 Years of Burial at Ballidon’, *Glass Technology* 47, no. 3 (2006).

¹⁴ Odile Majerus et al., ‘Glass Alteration in Atmospheric Conditions: Crossing Perspectives from Cultural Heritage, Glass Industry, and Nuclear Waste Management’, *Npj Materials Degradation* 4, no. 1 (2020): 27; F. Alloteau et al., ‘Evidence for Different Behaviors of Atmospheric Glass Alteration as a Function of Glass Composition’, *Npj Materials Degradation* 4, no. 1 (2020): 36.

ресценција – соли на површината кои се формираат со реакција помеѓу јоните што се исцрпуваат од стаклото и атмосферските гасови како што се сулфур триоксид (SO₃) и јаглерод диоксид (CO₂). Кај погребаното стакло може да се сретнат секундарни фази кои потекнуваат од земјата, наталожени или дифундирани во пукнатините, но и како резултат на јонска размена со јоните од стаклото или нивна меѓусебна реакција.

Специфичен феномен на деградираното стакло е оптичкиот ефект *иридизација* кој се препознава со металниот сјај и мешањето на бои во стил на виножито, а се должи на интеракција на светлината со микроструктурите присутни на површината и распластените слоеви.¹⁵

Интересен е податокот дека без разлика на хемискиот состав дестабилизираното стакло секогаш манифестира ист специфичен вид на физички промени. Стабилното и нестабилното стакло имаат различен состав, но сè уште не се утврдени хемиски критериуми кои ќе бидат одлучувачки во разграничувањето на хемиски стабилно и нестабилно стакло.¹⁶

3. Основни податоци за стаклените предмети

Предмет на анализа се вкупно пет стаклени предмети. Сите предмети се најдени со ископувањата на Западната некропола на археолошкиот локалитет Стоби, во периодот од 1992 – 2014 година. Четири предмети, со тер. инв. бр.¹⁷ СТ-95-99, СТ-14-1, СТ-95-74 и СТ-92-78 потекнуваат од прва половина на III до втора половина на IV век од н.е., а предметот со тер. инв. бр. СТ-92-87 е датиран во I век од н. е.

Кај стаклените садови СТ-95-99, СТ-92-87 и СТ-95-74 се констатирани претходни конзерваторски интервенции, додека кај садовите СТ-92-78 и СТ-14-1 не се забележани траги од претходни конзерваторски зафати.

За садот СТ-95-99 постои податок дека бил пронајден во фрагментирана состојба, но конзерваторските работи не се документирани. Од анализата на состојбата заклучивме дека присутните

¹⁵ Davison, *Conservation and Restoration of Glass*; Mohammadamin Emami et al., 'Iridescence in Ancient Glass: A Morphological and Chemical Investigation', *International Journal of Applied Glass Science* 7, no. 1 (2016): 59.

¹⁶ Kunicki-Goldfinger, 'Unstable Historic Glass'; Allosteau et al., 'Evidence for Different Behaviors of Atmospheric Glass Alteration as a Function of Glass Composition'.

¹⁷ тер.инв.бр. – теренски инвентарен број

наслаги од земја и соли не се третирани, туку е извршено само лепење на фрагментите.

Садовите СТ-92-87 и СТ-95-74 се делумно стабилизирани, интервенциите најверојатно биле извршени во функција на превентивна заштита за да се спречи понатамошна дезинтеграција на стаклениот материјал.

Конзерваторските работи на садовите СТ-92-78 и СТ-14-1 се започнати во рамките на овој проект.

4. Експериментални истражувања

4.1 Применети аналитички техники

• **Оптичка микроскопија** со примена на Levenhuk DTX 500 Моби дигитален микроскоп, со можност за зголемување до 500x. Микроскопијата беше применета за опсервација на површините од фрагментите, без претходна специфична подготовка на примероците.

• **SEM-EDS** со користење на SEM VEGA3 LMU TESCAN инструментот што во една целина обединува две недеструктивни аналитички техники: скенирачки електронски микроскоп (SEM) кој произведува микрофотографии со висока резолуција и енергетско дисперзивен спектрометар (EDS) кој овозможува семи-квантитативно определување на елементарниот состав, со граница на детекција 0.2 wt%. Моќноста на SEM анализите е што може да се набљудуваат површини под големо зголемување, а во овие анализи зголемувањето се движеше до 250x.

4.2 Аналитичка процедура

Истражувањата на стаклениот материјал се одвиваше по претходно утврдена процедура:

1. Најнапред беше спроведена *макроскопска анализа* и прелиминарна селекција на фрагменти за понатамошни истражувања. За анализа беа избрани фрагменти кај кои беа констатирани макроскопско видливи промени;

2. *Оптичка микроскопија* за попрецизно согледување на алтерираниите површини. Оваа опсервација овозможи утврдување и фото-документирање на затекнатата состојба на микроскопско ниво;

3. Следствено на макро и микроскопската опсервација, за секој стаклен предмет беа издвоени од еден до три фрагменти (0.5 – 1 cm);

4. *SEM-EDS анализа*. Со помош на електронската микроскопија секој фрагмент беше анализиран од двете спротивни страни, предна и задна страна, што соодветствува со надворешната и внатрешната страна на садот. Потоа, на секое

разгледувано подрачје беа избрани позиции за определување на хемискиот состав.

5. *Обработка на аналитичките податоци.* Измерените концентрации од елементите сте-

хиометриски се претворени во форма на оксиди и хемискиот состав е изразен како 100 % збир од соодветните оксиди;

Табела 1. Основни податоци за стаклените предмети.

 <p>СТ-95-99</p>	<p>Откриен: 1995 г. гроб бр. 1446 Техника: Изработен во техника дување. Има широко овално тело со краток врат кој во пределот на рамото и околу дното има по едно пластично ребро. Датација: III - IV в.н.е. Затекната состојба: Залепен со претходни конзерваторски интервенции. Остатоци од земја и други депозити.</p>
 <p>СТ-92-78</p>	<p>Откриен: 1992 г., гроб со кремација бр. 976 Техника: Техника дување, а декориран со техника на врежување. Има топчесто тело и врат, богата врежана декорација од концентрични кругови и кругови кои се пресекуваат, исклучително прецизно изведена. Датација: III - IV в. н.е. Затекната состојба: Фрагментиран, не бил предмет на претходна конзервација.</p>
 <p>СТ-95-74</p>	<p>Откриен: 1995 г., гроб бр. 1630 Техника: Изработен е во техника дување, декориран во техника врежување. Богатата врежана декорација која се состои од ромбови и елипси организирани во два појаса. Датација: III - IV в. н.е Затекната состојба: Во најголем дел е фрагментиран. Делумно е стабилизирани со претходни конзерваторски интервенции.</p>
 <p>СТ-14-1</p>	<p>Откриен: 2014 г., гроб бр. 2714 Музејски инвентар: НУС-А-СТ-2552 Техника: Изработен е во техника слободно дување, дното е втиснато во калап. Има конусен врат и несиметрично топчесто тело. Датација: IV в.н.е.³² Затекната состојба: Фрагментиран, досега не бил предмет на конзерваторски работи.</p>
 <p>СТ-92-87</p>	<p>Откриен: 1992 г. Техника: Садот е со сина боја и припаѓа на познатиот тип Сидонско стакло. Изработен е во техника дување во калап³³. Датација: I в.н.е³⁴. Затекната состојба: Во најголем дел е фрагментиран. Делумно е стабилизирани со претходни конзерваторски интервенции.</p>

6. *Дескриптивна статистика* на податоците и визуелна презентација на резултатите, извршена со примена на XLSTAT 2023 1.6 статистичкиот софтвер.

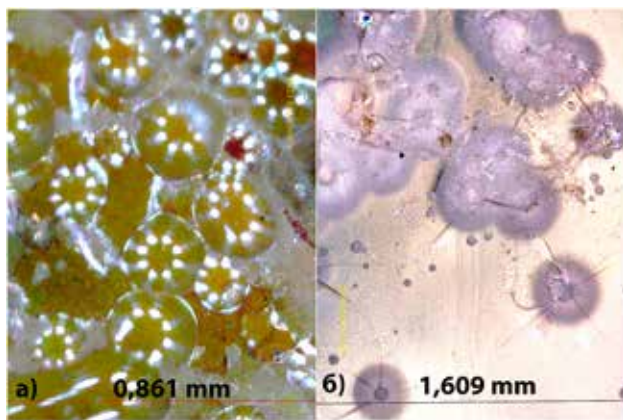
По завршувањето на аналитичкиот дел се пристапи кон утврдување на конзерваторска процедура за непосредна заштита на стаклените садови.

5. Резултати

5.1 Макроскопска анализа и оптичка микроскопија

Од микрофотографиите кои ја одразуваат состојбата на стаклените површини може да се констатира дека заедничка карактеристика за сите стаклени садови е понапредната фаза на иридизација на надворешниот ѕид во однос на внатрешниот.

За садот СТ-95-99, на Слика 1а е претставен сегмент од надворешната страна на анализираниот фрагмент каде што јасно е видлива големата концентрација на ерозивни центри, како и појавата на иридизација која може да се препознае преку мешањето на бои налик на виножито.¹⁸ За разлика од надворешната страна, внатрешната страна на фрагментот бележи почетна фаза на деградација претставена преку заматување на стаклениот ѕид и појава на *искристализирани соли*. Овде се видливи и *ерозивни центри*, јами проследени со концентрични кугови (Сл. 1б).



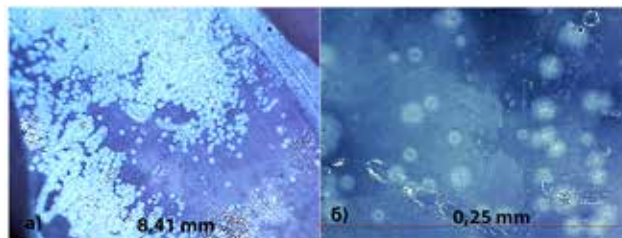
Слика 1. Микрофотографии од сегменти од површината на садот СТ-95-99:

(а) надворешен ѕид каде се гледа концентрација на ерозивни центри и мешање на бои налик на виножито (472x); (б) внатрешен ѕид со густо поставени ерозивни центри (252x).

Визуелните опсервации на сегменти од ѕидовите на сатовите СТ-92-78 (Сл.2) и СТ-14-1 (Сл.3) констатираат нееднакво оштетување на надво-

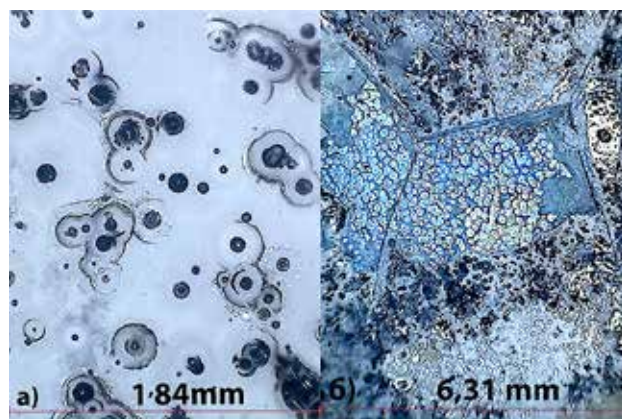
¹⁸ Појавата на бели точки околу ерозивните центри е настаната како резултат од интеракцијата на светлината од лед диодите на дигиталната микроскопска камера и деламинираните слоеви стакло.

решните стаклени површини (Сл.2а, сл.3а). Овде, само наместа е видлива голема концентрација на ерозивни центри на мала површина и постоење на *деламинирани слоеви* стакло,¹⁹ со млечно бела боја кај СТ-92-78 (Сл.2а) и со темна боја кај СТ-14-1(Сл.3б). Одредени делови од надворешните ѕидови на овие садови се прозачни и укажуваат на стабилни делови стакло (Сл. 2а, долна половина).²⁰



Слика 2. Микрофотографии од сегменти од површината на садот СТ-92-78:

а) надворешен ѕид со густо поставени ерозивни центри и дел прозачно стакло (40x); б) внатрешен ѕид, заматување на стаклен ѕид и ерозивни центри (220x).



Слика 3. Микрофотографии од сегменти од површината на садот СТ-14-1:

(а) надворешен ѕид, ерозивни центри со темно обојување поради присуството на Mn (185x); б) надворешен ѕид каде се гледаат густо поставени ерозивни центри и деламинирана стаклена површина (40x).

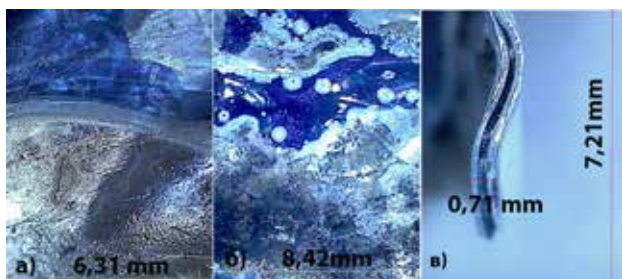
Кај садот СТ-14-1 концентричните кругови околу ерозивните центри се темни (црни) (Сл.3а,б) за што хемиската анализа одреди дека

¹⁹ V. Lampropoulos, M. Kontonikoli, A. Karampotsos., Study of corrosion patterns and Conservation procedures of Roman glass vessels of 1st century AD from Rhodes Island Greece, *Biuletyn - Journal of Conservation – Restoration*, Vol 20 No 1-4 (76-79) 2009 p.48-67; Kunicki-Goldfinger, 'Unstable Historic Glass'; Alloteau et al., 'Evidence for Different Behaviors of Atmospheric Glass Alteration as a Function of Glass Composition.

²⁰ V. Lampropoulos., Study of corrosion patterns and Conservation procedures of Roman glass vessels, p.65

бојата се должи од присуството на манган (Mn), појава која често се забележува на археолошкото стакло.²¹ Внатрешните сидови кај овие два сада бележат иницијална фаза на деградација – *заматување* на стаклениот сид.

За разлика од претходните предмети, кај садот СТ-92-87 и надворешниот и внатрешниот сид бележат прогресивна фаза на деградација на стаклото. Од микрофотографијата (Сл. 4в) може јасно да се види дека деламинацијата се случува од обете страни на стаклениот сид. Но, кога ги споредуваме, сепак може да се констатира дека внатрешноста од садот не е комплетно деламинирана, затоа што постојат изолирани ерозивни центри (Сл. 4б) околу кои може да се види стабилно стакло обоено во сина боја. Овој податок е комплетно прикриен од деламинираните слоеви стакло кои имаат сребрена боја со наместа светлокафеаво и жолтеникаво обојување (Сл.4а).

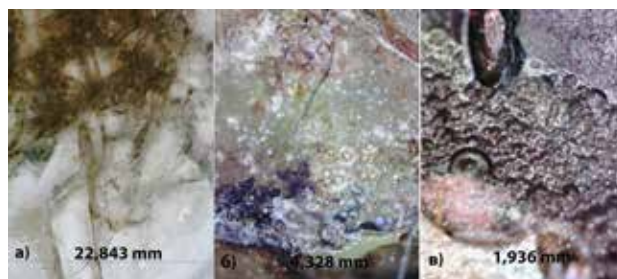


Слика 4. Микрофотографии од сегменти од површината на садот СТ-92-87:

(а) надворешен сид, деламинирана стаклена површина (40x); (б) внатрешен сид, изолирани ерозивни центри и деламинирана стаклена површина во долниот дел од фотографијата (30x); (в) пресек на фрагмент, деламинација на надворешен и внатрешен сид (50x).

Стаклениот сад СТ-95-74 е физички дестабилизан во многу голема мера што може да се заклучи од присуството на голем број пукнатини формирани хаотично (Сл. 5а). Пукнатините наместа предизвикале комплетна дезинтеграција на стаклениот сид. Оваа физичка дестабилизација на стаклото се должи на *спонтаното пукање* на стаклениот сид, феномен кој детално е објаснет во студијата на Davison.²² Од микрофотографијата (Сл.5б) која претставува сегмент од надворешниот сид на садот може да се забележат и формирани

ерозивни центри и деламиниран површински слој со темна горна површина само на еден изолиран дел од надворешната страна од садот (Сл. 5в).



Слика 5. Микрофотографии од сегменти од површината на садот СТ-95-74:

(а) внатрешен сид каде се забележуваат спонтанни пукнатини (35x); (б) внатрешен сид со појава на ерозивни центри (185x); (в) надворешен сид, деламинирана стаклена површина со темна боја (200x)

Интересно е да се спомене дека уште еден стаклен сад кој е пронајден во истиот гроб заедно со овој сад манифестира ист начин на деградација на стаклениот сид. Овој податок потврдува дека условите во кои се наоѓало стаклото со векови несомнено влијаеле на сочуваноста на артефактите и состојбата во која се наоѓаат.

5.2 SEM-EDS анализа

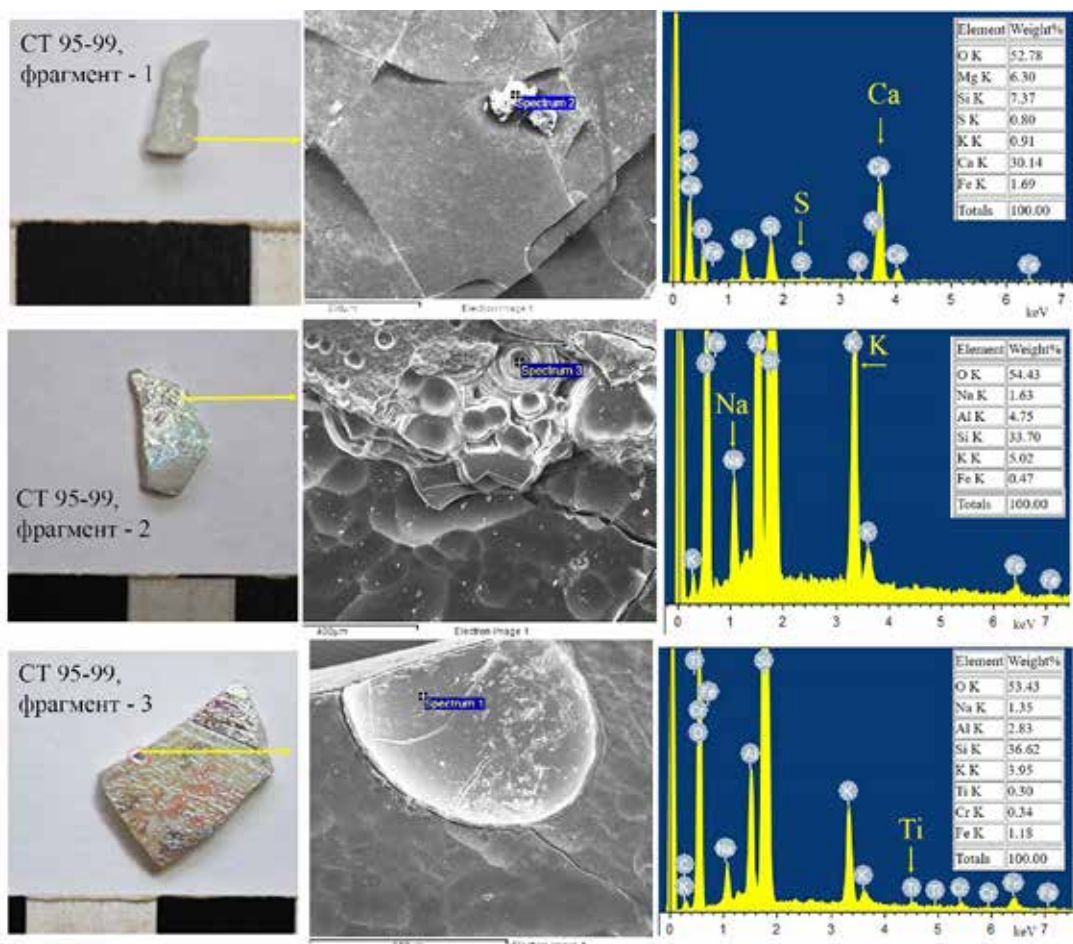
SEM-EDS анализите беа изведувани на различни подрачја од стаклото: на постабилните површини, на места каде има појава на јами (вдлабнатини), пукнатини, искристализирани соли и иридисација. Во продолжение се презентирани само дел од добиените резултати, издвоени како специфични наоди од анализите.

На Слика 6 се презентирани дел од SEM-EDS резултатите за садот СТ-95-99. SEM снимката на првиот фрагмент ги потврдува согледувањата од оптичката микроскопија. Попрецизно може да се види деламинацијата и пукнатините кои формирале крцкава површина, како и формацијата на соли. Во EDS спектарот снимен на солната формација доминира пикот на Ca (30.14%) што укажува дека се работи за калциумови соли како што е калцит (CaCO_3). Присуството на сулфур ($\text{S} = 0.8\%$) укажува дека во составот има мал процент на сулфатни соли, како што е гипсот ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Кај вториот фрагмент, на макроскопската фотографија се забележува појава на иридисација. Слично како и со оптичката микроскопија, SEM анализата открива присуство на поплитки и подлабоки јами кои формираат концентрични кругови што е карактеристика на кородирано стакло. Во споредба со претходниот случај, EDS мерењата покажаа поголема концентрација на K (5.02%),

²¹ O. Schalm, K. Proost, K. De Vis, S. Cagno, K. Janssens, F. Mees, P. Jacobs and J. Caen, Manganese staining of archaeological glass the characterization of Mn – rich inclusions in leached layers and hypothesis of its formation, *Archaeometry* 53, 1 (2011) 103–122.

²² S. Davison, *Conservation and Restoration of Glass*, Elsevier Science Ltd., Second Edition, Burlington, 2003. p.183



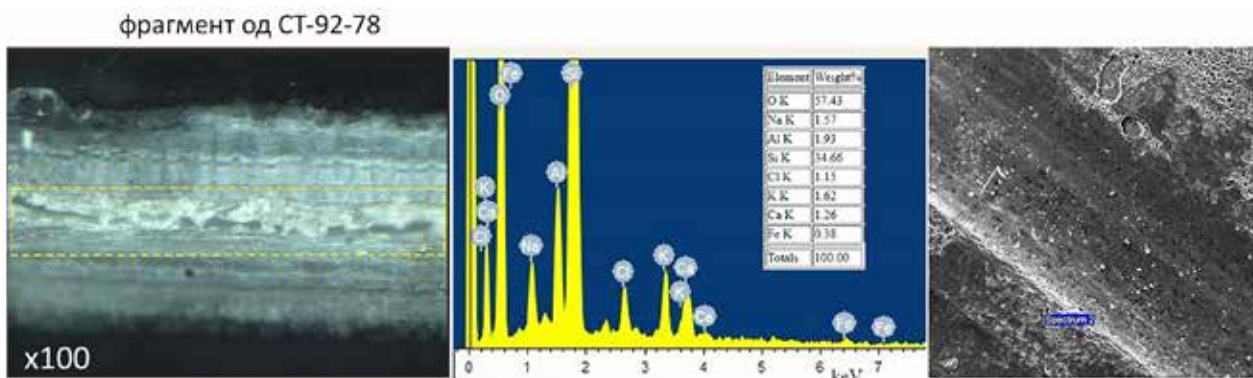
Слика 6. Фрагменти издвоени од стаклениот предмет CT 95-99 со приказ на SEM фотографии од подрачја каде што во одредени позиции се снимени EDS спектри.

како и поголема концентрација на Si (33.70 %) и Na (1.63 %).

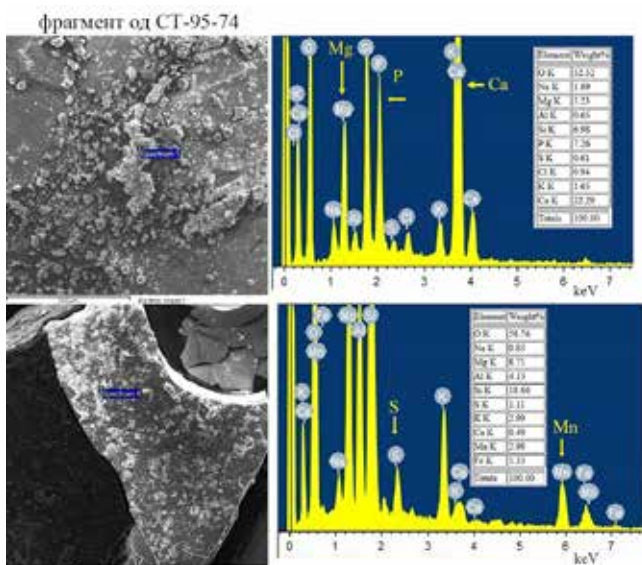
Третиот фрагмент, SEM сликата соодветствува со подрачје на ивицата од фрагментот. EDS анализата во овој регион одреди нешто поголем процент на Si (36.62 %) и помала концентрација на Na и K (1.35 % и 3.95 %). Интересен податок е детекцијата на титан (Ti = 0.30 %) и хром (Cr = 0.34 %). Мерењата изведени на белите кристали коишто можат да се забележат на SEM сликата индицираат калцитни соли (спектарот не е прикажан).

Од предметот CT-92-78 еден примерок беше издвоен за анализа на напречниот пресек со оптичка микроскопија (Сл. 7). Од микроскопската снимка може да се забележи слоевитата структура на површината, но и физичко раздвојување (маркиран дел). SEM сликата демонстрира дупчиња на површината, како и ситни бели зрнца од соли. EDS спектарот определи присуство на Si, Al, K, Na, Ca, Fe и Cl.

Кај садот CT-95-74 (Сл. 8), топографијата на фрагментите се карактеризира со хетерогена и



Слика 7. Напречен пресек на примерок од садот CT-92-78 анализиран со оптички микроскоп; EDS спектар и соодветна SEM фотографија.

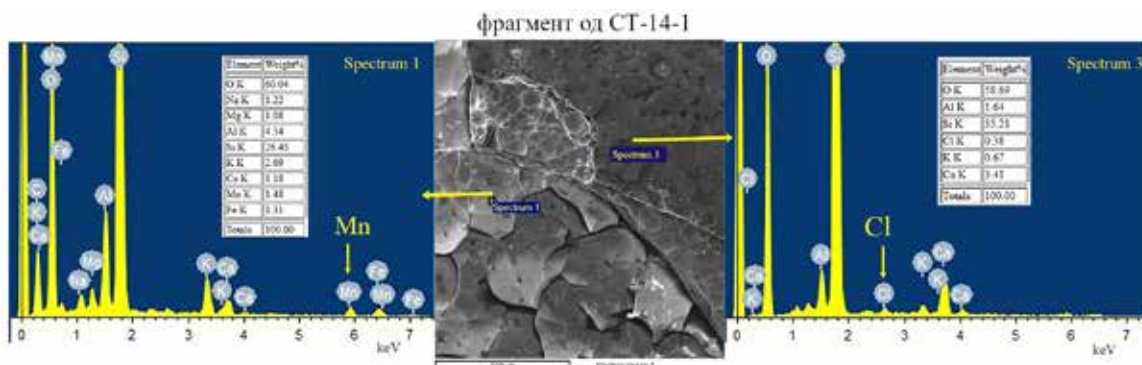


Слика 8. SEM фотографии и EDS спектри снимени на фрагменти од садот СТ-95-74.

%) и Ca (22.29 %) што може да се види во резултатите од анализата на првиот фрагмент. EDS мерењата на вториот фрагмент од СТ 95-74 демонстрираат голема застапеност на Mn (2.98 %), S (1.11%), K (2.99 %) и Al (4.13 %).

Електронската микроскопија на примерокот од предметот СТ-14-1 ја потврдува прогресивната деструкција на стаклената маса, изразена со значителни распукувања, раслојување и појава на јами заради растворање на стаклото (Сл. 9). Хемиската анализа на црните флеку кои претходно беа констатирани со оптичката микроскопија (Сл. 3), покрај другите елементи одреди присуство на манган (Mn = 1.48 %). Хемискиот состав презентирани на вториот спектар открива значителна деалкализација, бидејќи не е детектирано присуство на Na.

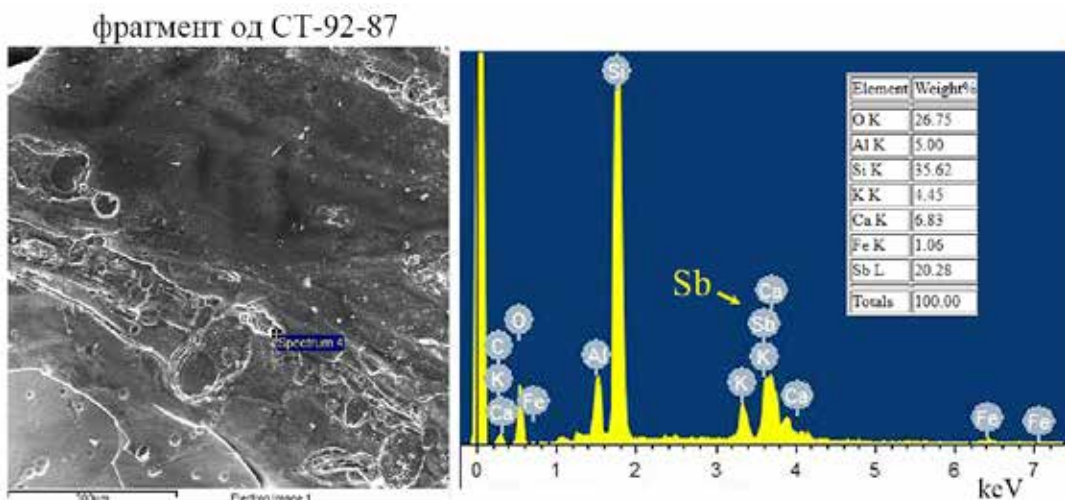
На Слика 10 се претставени SEM-EDS резултатите од предметот СТ-92-87. Присуството на јами и концентрични кругови на стаклената површина



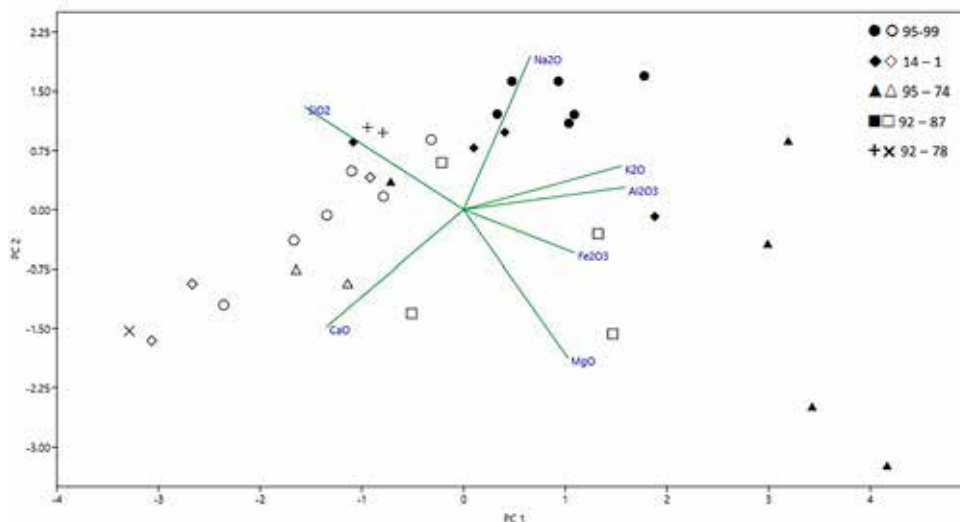
Слика 9. SEM фотографија од стаклениот предмет СТ-14-1 со ознаки на позициите каде што се снимени EDS спектрите.

рељефна површина заради наталожени супстанции и искристализирани соли. Од анализата на депозитите карактеристична е детекцијата на фосфор (P = 7.26 %) и големата застапеност на Mg (5.23

ја потврдуваат дестабилизацијата на стаклото. Од хемиската анализа специфичен податок е идентификацијата на антимоно, но мора да се напомене дека изненадува големиот процент (Sb = 20.28 %).



Слика 10. SEM фотографија и EDS спектар снимени на фрагмент од садот СТ-92-87.



Слика 11. PCA дијаграм. Со иста фигура се означени мерењата изведени на фрагменти од ист предмет. Полните фигури означуваат позиции на едната страна, додека празните означуваат мерења на спротивната страна од соодветните фрагменти.

5.3 Статистичка обработка на податоците

Со примена на соодветни пресметки на EDS податоците, хемискиот состав е изразен во форма на оксиди од соодветните елементи. За да се види структурата на податоците применета е анализа на главни компоненти (анг.: PCA-Principle Component Analysis)²³ прикажана на Слика 11.

PCA анализата разоткрива неколку важни карактеристики на податоците:

- во повеќето случаи хемискиот состав мерен на едната страна на фрагментот има помала концентрација на Na₂O и поголема на SiO₂ и CaO, во споредба со спротивната страна (најизразено е кај предметот СТ 95-99);

- хемискиот состав варира, односно на различни подрачја од фрагментите има различни концентрации на соодветните елементи;

Табела 2. Хемиски состав (wt %) определен со EDS анализата.

Хемиски карактеристики		Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	SO ₃	Fe ₂ O ₃	Cl	TiO ₂	MnO	Sb ₂ O ₃	P ₂ O ₅
СТ 95-99														
Деалкализиран слој, Si-богат	SiO ₂ > 80.0 % Na ₂ O < 2.7 % CaO < 4.6 %	avg	1.86	0.69	5.42	85.45	4.06	1.17	0.60	1.38	0.46	0.53	n.d.	n.d.
		std	± 0.53	± 1.11	± 2.33	± 2.56	± 1.64	± 1.55	± 0.04	± 0.39	± 0.23	± 0.02	n.d.	n.d.
Формирани соли	Голем удел CaO и MgO	avg	n.d.	14.14	n.d.	21.33	1.49	57.08	2.71	3.28	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
СТ 92-78														
Деалкализиран слој, Si-богат	SiO ₂ > 86.0 % Na ₂ O < 2.5 % CaO < 4.6 %	avg	1.88	n.d.	4.14	88.34	2.07	2.61	n.d.	0.32	1.15	n.d.	n.d.	n.d.
		std	± 0.58	-	± 1.78	± 1.44	± 0.98	± 1.83	-	± 0.45	± 0.29	-	-	-
СТ 95-74														
Деалкализиран слој, Si-богат	SiO ₂ > 71.0 % Na ₂ O < 2.0% CaO < 4.6 %	avg	1.60	2.06	4.78	81.20	5.10	4.48	n.d.	0.23	0.55	n.d.	1.02	n.d.
		std	± 0.50	± 0.55	± 5.00	± 7.71	± 2.98	± 0.13	-	0.45	± 0.18	-	± 0.01	-
Формирани соли; контам.	Голем уд. CaO и MgO; P ₂ O ₅	avg	3.20	10.89	1.54	18.75	2.50	39.15	1.91	n.d.	1.18	n.d.	n.d.	20.88
Депозити на површината или во пукнатините	Al ₂ O ₃ > 8 % K ₂ O > 4.5 % MgO > 6 % MnO > 1 %	avg	1.36	14.28	9.09	61.05	6.29	0.30	1.20	2.01	n.d.	0.19	4.23	n.d.
СТ 14-1														
Деалкализиран слој, Si-богат	SiO ₂ > 72.8 % Na ₂ O < 2.1% CaO < 4.9 %	avg	1.51	0.55	6.23	84.96	2.78	2.21	n.d.	1.26	0.50	n.d.	1.28	n.d.
		std	± 0.39	± 0.85	± 2.64	± 5.57	± 1.48	± 2.06	-	± 0.77	± 0.04	n.d.	± 0.84	n.d.
СТ 92-87														
Деалкализиран слој, Si-богат	SiO ₂ > 79.0 % Na ₂ O < 1.6 % CaO < 1.5 %	avg	1.40	0.65	8.40	82.64	3.70	1.31	n.d.	1.92	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
		std	± 0.28	± 0.92	± 2.04	± 5.25	± 1.22	± 0.35	-	± 1.00	-	-	-	-
Депозити на површината или во пукнатините	Al ₂ O ₃ > 7.0 % K ₂ O > 5.0 % Sb ₂ O ₃ > 10 %	avg	n.d.	1.76	7.35	73.21	5.13	4.24	n.d.	2.93	n.d.	n.d.	6.96	n.d.

„>“ – најмали и „<“ – најголеми измерени вредности; avg – средна вредност; std – стандардна девијација; n.d – не е детектиран

- одредени мерења демонстрираат состав со голема содржина на SiO₂ и мала на Na₂O што може да се поврзе со појавата на деалкализација на стаклото;

²³ M. Baxter et al., ‘Compositional Data Analysis of Archaeological Glass: Problems and Possible Solutions’, 2003.

- состав кој се карактеризира со голема концентрација на CaO што соодветствува со формираните соли (калцит и гипс);

- состав со голем процент на MgO што укажува на минерални фази формирани како секундарни продукти или депозити;

- позитивна корелација помеѓу K₂O и Al₂O₃, при што одредени позиции се карактеризираат со значително голема концентрација на овие оксиди, што исто така индицира фази со потекло од земјата каде што било погребано стаклото.

Врз основа на PCA класификацијата, во Табела 2 е прикажан просечниот хемиски состав мерен на површинските слоеви од фрагментите од секој предмет, како и составот кој укажува присуство на соли и секундарни продукти.

6. Дискусија на резултатите

Оптичката и SEM микроскопија откриваат различни форми на физички промени на стаклото и истите се во релација со хемискиот состав одреден на соодветните деградирани површини.

стакло кое датира I - IV век од н.е. објавени од Nenna²⁴ и истите се соопштени во повеќе трудови меѓу кои е Foster.²⁵ Во втората колона се прикажани ранг вредности од анализата на голема збирка стаклени предмети од III – IV век од н.е. од Viminacium и Egeta (Србија), објавени во студијата на Balvanovic²⁶.

Во третата и четвртата колона се прикажани резултатите од овие анализи. Во презентираниите мин - макс ранг на вредности не се вклучени податоците од мерењата изведени на кристалите од солната ефлоресценција и оние кои реално индицираат присуство на секундарни продукти. Тие се напишани во заграда како специфични наоди за соодветните оксиди.

Прво што паѓа во очи при споредбата на резултатите со референтните податоци презентирани во Табела 3 е:

1. помал % Na₂O; во анализираните стаклени фрагменти се движи во граници 0.85 – 2.65 %, наспроти очекуваните, > 16 %;

Табела 3. Споредба на резултатите (wt/%) со литературни податоци кои реферираат типичен состав на сода-вар-силикатно стакло од римски период.

	Литературни податоци		Податоци од овие истражувања	
	Просечен состав на стакло I – IV в.н.е. ^{24,25}	Мин – макс просечни вредности на стакло III – IV в.н.е. Viminacium ²⁶	Мин – макс измерени вредности во садовите: 95 – 99; 14 – 1; 95 – 74 и 95 – 78 (III – IV в.н.е.)	Мин – макс вредности во садот: 95 – 87 (I в.н.е)
SiO ₂	69.54 (std 2.53)	63.38 – 70.36	70.98 - 89.79	78.92 – 86.35
Al ₂ O ₃	2.59 (std 0.38)	1.85 – 3.30	1.94 – 12.27 ^a	6.95 – 9.84
CaO	7.48 (std 1.18)	5.95 – 6.58	0.0 – 4.92 (>39.0) ^b	1.06 – 1.55
Na ₂ O	16.63 (std 1.50)	16.20 – 19.49	0.85 – 2.65	1.20 – 1.60
K ₂ O	0.75 (std 0.24)	0.50 – 0.88	0.76 – 9.53	2.83 – 4.56
MgO	0.59 (std 0.29)	0.66 – 1.43	0.0 – 2.99 (>10.0) ^a	0.0 – 1.30
Fe ₂ O ₃	0.62 (std 0.48)	0.41 – 3.05	0.0 – 2.41	1.21 – 2.62
MnO	0.73 (std 0.74)	0.07 – 2.33	0.65 – 2.47 ^b	n.d
TiO ₂	0.13 (std 0.14)	0.09 – 0.58	0.51 – 0.57 ^b	n.d

^a - има удел на минерални фази од околината; ^b – кристализирани Ca - соли; в - идентификуван само во садовите 14-1 и 95-74

Земајќи предвид дека хемиските анализи се изведени на алтерираниите површински слоеви, а не на внатрешната силикатна матрица која сигурно пореално може да го одрази оригиналниот состав на стаклото, трендот на хемиските промени е проценет врз основа на споредба на податоците од овие анализи со литературни податоци кои реферираат типичен состав на сода-вар-силикатно стакло од римски период (Табела 3). Во првата колона во табелата се внесени просечни концентрации добиени врз основа на анализи на

²⁴ M. D. Nenna, M. Vichy, and M. Picon, 'L'atelier de verrier de Lyon, du Ier siècle apr. J.-C, et l'origine des verres « romains »', *ArchéoSciences, revue d'Archéométrie* 21, no. 1 (1997): 81–87.

²⁵ H. E. Foster and C. M. Jackson, 'The Composition of "Naturally Coloured" Late Roman Vessel Glass from Britain and the Implications for Models of Glass Production and Supply', *Journal of Archaeological Science* 36, no. 2 (2009): 189–204.

²⁶ R. Balvanović et al., 'Late Roman Glass from Viminacium and Egeta (Serbia): Glass-Trading Patterns on Iron Gates Danubian Limes', *Archaeological and Anthropological Sciences* 14 (2022):79.

2. поголем % SiO_2 ; со овие анализи е одредено минимум 70.98 % до максимум 89.79 %, а во референтните вредности се обично е помалку од 70.0 %;

3. помал % CaO наспроти очекуваните > 5 %; во предметите датирани III – IV в.н.е. е одредено до максимум 4.92 % и 1 – 1.5 % во предметот од I в.н.е;

4. широк ранг на вредности за % Al_2O_3 , % K_2O и % MgO ;

5. % TiO_2 и % MnO се одредени само кај одредени предмети.

Хемиската состојба дефинирана со горенаведените карактеристики подразбира неколку сознанија за предметното стакло:

- Помалите или поголемите концентрации од очекуваните (литературните) ја докажуваат хемиската алтерација на стаклото која следствено има предизвикано дестабилизација на материјалот и соодветни физички промени (пукнатини, раслојување вглабнатини и сл.).

- Како доказ за хемиските промени е *деалкализацијата* на стаклото, потврдена со малиот % Na_2O и големиот % SiO_2 . Согласно предложениите модели за корозијата или т.н. растворање на стаклото оваа состојба претставува последица од долготрајната интеракција на стаклото и влагата во почвената средина, што посочува на долготрајен процес на хидратација и јонска размена. Со други зборови, промената на оригиналниот хемиски состав може да се припише на комбинација од повеќе фактори, како што се pH, температурата, количеството вода и составот на земјата.²⁷ Следствено на исцрпувањето на Na од стаклената матрица е формиранiot *Si – богат слој*.

- Помалата концентрација на CaO (< 4.92 %) во однос на литературните податоци индицира *нестабилно стакло*.²⁸ Ca - осиромашувањето не е неочекувана појава, бидејќи миграцијата на Ca јоните може да биде многу поизразена од Na јоните.²⁹ Од друга страна, големите концентрации на CaO, како што се на пример 57 % и 39 % кај фрагментите од садот СТ 95-99 и СТ 95-74, соодветно, ја докажуваат појавата на *калцимови соли* (Сл. 6).

- Големата концентрација и позитивната корелација на % K_2O и % Al_2O_3 , но и случајниот наод на % TiO_2 и % MnO укажуваат на присуството

²⁷ Palomar, 'Effect of Soil pH on the Degradation of Silicate Glasses'; Friedrich and Degryse, 'Soil vs. Glass'.

²⁸ Brill, 'Crizzling – a problem in glass conservation'. Според Brill, состав со < 4.0 % CaO сугерира нестабилно стакло

²⁹ Alloteau et al., 'Evidence for Different Behaviors of Atmospheric Glass Alteration as a Function of Glass Composition', 4.

на *минерални фази* кои потекнуваат од непосредната околина и со тек на време се исталожиле на површината или дифундирале во пукнатините на стаклото. Оваа интерпретација е најочигледна кај топографијата на фрагментите од предметот СТ 95-74 (Сл. 8). Дополнително, кај овој предмет е детектирано големо присуство на фосфор (P) што повторно индицира контаминација од околината.

Како што може да се види во презентираниите резултати, Fe е детектиран со сите мерења и се движи приближно до 2.6 % односно во граници на референтните вредности. Fe е вообичаено природно содржан во песокот и претставува одговорен елемент за сино-зеленкастата нијанса на стаклото. Сепак, во оваа првична фаза на истражувањата, со фокус на алтерацијата, не може да се дискутира за оригиналната концентрација, бидејќи не е исклучено одредена содржина да потекнува од минерални фази од почвената средина каде што било погребано стаклото.

Овој коментар важи и за други елементи детектирани со овие анализи, на пример Cl, Mn и Sb, кои може да дадат информации во однос на технологијата на стаклото. Имено, Cl го идентификува минералот халит (NaCl) кој претставува главна компонента во солните депозити употребувани како флуксирачки агенси. Фактот дека хлорот е испарлив, неговата концентрација во стаклото може да биде показател за времетраењето и температурата на топење. Од друга страна, Mn и Sb говорат за нивната употреба во улога на оксиданти на железото (од Fe^{2+} во Fe^{3+}) со цел да се обезбои стаклената маса. Во мерењата на СТ 95 – 87 со овие анализи е откриен Sb_2O_3 (>20%) кој не може да се припише на оригиналниот состав на стаклото, бидејќи според литературните податоци концентрацијата на овој оксид е обично од ред на величина на ppm.

Концентрацијата на елементите кои зависат од минералошкиот состав на песокот (фелдспати, пироксени, филосиликати итн) може да дадат индикација за геолошкото потекло на песокот.³⁰ Сепак, овие прашања се планира да бидат предмет на интерес во наредната фаза од истражувањата.

7. Конзерваторски методи и постапки

Конзерваторските интервенции кои се тука презентирани следеа по завршувањето на истражувачките работи и истите се извршени во

³⁰ N. Schibille, A. Sterrett-Krause, and Ian C. Freestone, 'Glass Groups, Glass Supply and Recycling in Late Roman Carthage', *Archaeological and Anthropological Sciences* 9, no. 6 (2017): 1223–41.

периодот 2015 - 2018 година во рамките на конзерваторскиот проект.³¹

Како што е наведено во воведниот дел, кај садовите СТ: 95-99, 92-87 и 95-74 беа констатирани претходни конзерваторски интервенции, додека садовите СТ: 92-78 и 14-1 прв пат се конзервирани во рамките на овој проект.

Конзерваторската процедура којашто беше спроведена вклучи низа методи кои во принцип се засноваат на чистење и на спојување на фрагментите со примена на различни методи коишто се веќе докажани во конзерваторската пракса.

I. Чистење на стаклото

1. *Отстранување на конзерваторските материјали* (лепилата). Оваа постапка беше применета само кај садовите СТ- 95-99, 92-87 и 95-74, и тоа со примена на следниве методи:

- Раздвојување на залепените фрагменти. За таа цел беа употребени памучни тампони натопени во ацетон и нанесени врз споевите на фрагментите, со намера да се постигне омекнување на старото лепило. Ацетонот се покажа како успешен агенс кој обезбеди доволно омекнување на лепилото и лесно раздвојување на фрагментите (Сл.12 и Сл.13б). Имајќи предвид дека ацетонот е лесно испарлив органски растворувач, за да се спречи брзото испарување и продолжи неговото делување, процесот беше изведен во услови на затворена средина, односно фрагментите беа покриени со пластична кеса.

- Детално чистење на ивиците и површините на раздвоените фрагментите, исто така, со памучни тампони натопени во ацетон (Сл. 12).



Слика 12. Чистење на фрагментите со памучен тампон натопен во ацетон.

³¹ „Основен проект за конзервација и реставрација на стаклени предмети од збирка на НУ Стоби“ бр. 09-91/4 од 20.02.2015г.



Слика 13. Фази на конзервација на стаклен сад СТ-95-99.

- Кај садот СТ-95-74 овие постапки се одвиваа етапно, поради тоа што овој сад беше комплетно физички дестабилизиран со ризик за комплетна дезинтеграција на стаклениот ѕид. Затоа се работеше во етапи (Сл.14а): прво, отстранување на претходно употребеното лепило, а потоа спојување на фрагментите со Magic scotch трака и омега куки со цел да се задржи нивниот ред.



Слика 14. Фази на конзервација на стаклен сад СТ-95-74

2. *Чистење и отстранување на депозитите* од земја и соли, како и остатоци од претходно употребените конзерваторски материјали. Сите садови беа подложени на овој процес, базиран на тампонирање на површините со примена на различни растворувачи:

- Со дестилирана вода, како најмалку агресивен растворувач. Наслагите од земја на овој начин беа успешно отстранети, но не и наслагите од кристализираните соли. Ова беше очекувано, бидејќи со анализите беа идентификувани калциумови соли во форма на CaCO_3 и CaSO_4 кои се тешко растворливи соединенија.

- Со воден раствор на EDTA (етилендиаминетраоцетна киселина) (Kraemer & Martin GmbH), и тоа со различни концентрации од 1 до 5% раствор.³² Третманот даде успешни резултати, бидејќи на овој начин беа отстранети цврстите депозити.

- Со т.н. „3А“ (три А) раствор, комбинација од три растворувачи, алкохол, ацетон и вода (Acetone:Alcohol:Aqua) со кој се постигна целосно чистење на површините, вклучувајќи ги и остатоците од конзерваторските материјали.

3. *Неутрализација* на површините со дестилирана вода, а на крај сушење.

II Спојување на фрагментите

4. Во насока на спојување на фрагментите најнапред беше спроведена *консолидација* на деламинираните површини. Консолидацијата беше изведена со примена на термопластичната акрилатна смола Paraloid B72 (C.T.S.), 5% раствор во ацетон.³³

5. *Спојување и фиксирање* на фрагментите. За спојување беше употребена Magic scotch трака,³⁴ по што следуваше втора фаза за нивно фиксирање со нанесување на метални куки во форма на грчката буквата омега (Сл.15, 16б). Со оглед на тоа што кај сите садови надворешната страна бележи попрогресивна фаза на деградација, за да се избегне оштетување на деламинираните сидови, металните куки беа аплицирани главно на внатрешните сидови од садовите. За таа цел беше

употребено цијанакрилатно лепило со комерцијален назив Loctite (Henkel).³⁵ По стабилизирање со овие куки, беше извршено комплетно отстранување на претходно употребената Magic scotch леплива трака.



Слика 15. Стабилизирање на стаклен сад со метални куки: а) апликација на цијанакрилатно лепило; б) изглед на металните куки со форма на буквата омега.



Слика16. Фази на конзервација на стаклен сад CT-92-78.

6. *Лепење на стаклените садови* (Сл. 17). Лепењето е извршено со примена на епоксидна смола со комерцијален назив Araldite 2020 (Huntsman), наменета за лепење на стакло и кера-

³² R. Abd-Allah, Chemical cleaning of soiled deposits and encrustations on archaeological glass: A diagnostic and practical study, *Journal of Cultural Heritage* 14 (2013): 97–108; S. P. Koob, *An experimental treatment for severely Crizzled Glasses*, Interim Meeting of the ICOM-CC Working Group, October 3–6, Corning, New York, U.S.A, 2010, 128-132.

³³ Ibid; J. Kunicki-Goldfinger, Unstable historic glass: symptoms, causes, mechanisms and conservation, p. 54; V. Lampropoulos, A., *Study of corrosion patterns and Conservation procedures of Roman glass vessels of 1st century AD* p.48-67; M. Petrović, *Očuvanje arheološkog stakla*, *Histria arheologica* 44/2013, 122 -124.

³⁴ J. Barton, Andrew Meek and Paul Roberts, *Examination and experimentation: conservation of an archaeological glass unguentarium for display*, Technical Research Bulletin Volume 7, The British Museum, 2013

³⁵ S. Perović, *The Museum of Ancient Glass in Zadar (Croatia)*, Zadar 75-81. S. Davison, *A review of adhesives and consolidants used on glass antiquities*, *Studies in Conservation* 29 (sup 1) 1984, 191-194.

мика.³⁶ Лепакот се наносуваше директно врз споевите од фрагментите. Методот се покажа како многу успешен, бидејќи не само што обезбеди доволна кохезија помеѓу фрагментите туку даде и задоволувачки визуелен ефект. Ова се должи на фактот што епоксидната смола има висок индекс на рефракција ($n=1.553$) сличен како и на стаклото ($n = 1.5 - 1.6$),³⁷ при што спојувањата помеѓу фрагментите дури и да не се забележуваат.



Слика 17. Нанесување на епоксидната смола Araldite 2020 врз споевите од фрагментите.

7. *Отстранување на куките.* Куките беа острани после сушењето на смолата кое траеше 16 - 20 часа на собна температура од 20 до 22 °C.³⁸ За оваа цел, стаклената површина прво беше третирана со ацетон за да се раствори цијанакрилатното лепило, а потоа куките беа отстранети без сила и притисок.

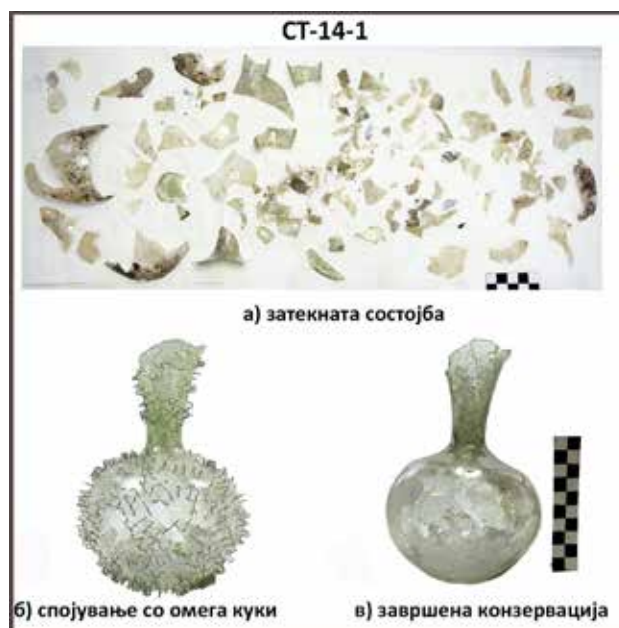
8. *Финално чистење.* На крај беше извршено чистење на стаклените површини од вишокот смола и остатоците од лепило кое се користеше за лепење на омега куките.

Сликите 13г, 14в, 16в, 18в и 20б ја илустрираат финалната состојбата на овие стаклени садови по извршената конзервација.

³⁶ Технички податоци и инструкции за користење за Araldite 2020, <https://www.farnell.com/data-sheets/1640467.pdf>? (посетена на 24 октомври 2023); М. Petrovic *Experience in the conservation and restoration of archaeological glass at the Archaeological Museum of Istria in Pula*, Roman Pottery and glass manufactures, Archaeopress 2022, 362–366.

³⁷ Koob, S., 2006, *Conservation and care of glass objects*, Archetype publications, New York, 48.

³⁸ Ibid, 48.



Слика 18. Фази на конзервација на стаклен сад СТ-14-1.



Слика 19. Фази на конзервација на стаклен сад СТ-92-87.

8. Заклучок

Аналитичката и конзерваторската процедура покажаа доследно истражување и успешна конзервација на стаклените садови. Микроскопската дијагностика овозможи несомнена карактеризација на физичката состојба на стаклото и дефинирање на степенот на деградација согласно критериумите предложени од Koob³⁹.

Хемиските анализи ги комплентираа микроскопските согледувања и дадоа објаснување за причинско-последичната поврзаност помеѓу хемиските и физичките промени на стаклениот материјал. Од хемиски аспект, алтерираниите површини се карактеризираат со променлив состав, голем степен на деалкализација и присуство на секундарни продукти, солна ефлоресценција и

³⁹ Koob, *Conservation and Care of Glass Objects*.

Табела 4. Карактеризација на состојбата на алтерираното стакло.

Стадиуми на деградација дефинирани согласно критериумите предложени од Кооб ³⁹		
	Надворешна страна	Внатрешна страна
	<i>Петти стадиум</i>	<i>Прв стадиум</i>
СТ-95-99	Деламинација (раслојување) и неповратно губење на површински микрослоевни.	Замаглен изглед поради појава на кристализирани соли.
	<i>Втор стадиум</i>	<i>Прв стадиум</i>
СТ-92-78	Локализирана појава на деламинација.	Замаглен изглед поради појава на кристализирани соли
	<i>Петти стадиум</i>	<i>Четврти стадиум</i>
СТ 95-74	Спонтани пукнатини Локално – деламинација на површината.	Спонтани пукнатини.
	<i>Трет - четврти стадиум</i>	<i>Прв стадиум</i>
СТ-14-1	Изолирани ерозивни центри; Преовладува деламинација на поголем дел од телото на садот.	Замаглен изглед поради појава на кристализирани соли;
	<i>Петти стадиум</i>	<i>Четврти стадиум</i>
СТ-92-87	Деламинација со неповратно губење на површински микрослоевни стакло.	Напредната фаза на деламинација.

контаминација од непосредната средина каде што било погребано стаклото.

Конзерваторската процедура, методите и материјалите коишто беа употребени дадоа позитивни резултати што може да се види од презентацијата на садовите по реализираната конзервација.

По успешно реализираниот проект, истражувањата се продолжени со вклучување поголем обем на стаклени садови, но и со поширок аналитички аспект, во смисла анализа и на здравата стаклена матрица која пореално може да го одрази оригиналниот состав на стаклото.

Lidija ROBEVA ČUKOVSKA
NI National conservation center of cultural heritage – Skopje,
Josif Mihajlovic br.7, 1000 Skopje, R. N. Macedonia
Biljana JANKULOVSKA PEEVA
National Institution Stobi,
Archaeological site Stobi, 1420 Gradsko, R. N. Macedonia
Tena ŠIJAKOVA IVANOVA
„Goce Delchev” University, Faculty of Natural and Technical Science,
Goce Delcev 89, 2000 Stip, R. N. Macedonia

PHYSICO-CHEMICAL EXAMINATIONS USING SEM-EDS AND CONSERVATION OF FIVE GLASS VESSELS FROM THE ARCHAEOLOGICAL SITE STOBI IN R.N. MACEDONIA

Summary

This paper presents the results of physico-chemical analyses conducted within the framework of conservation research on five glass vessels. These vessels are part of a huge collection of glass objects from the archaeological site of Stobi, with a chronological attribution ranging from the first half of the 3rd to the second half of the 4th century AD, and one object dating to the 1st century AD.

The analyses aimed to investigate the relationship between the chemical composition of the glass and the physical changes manifested in various forms of degradation, including cracks, delamination, iridescence, and salt efflorescence.

The research was carried out using optical microscopy and the SEM-EDS non-destructive analytical technique, which provided a comprehensive characterization of the state of the altered glass. Chemical analyses revealed a variable composition, a high degree of dealkalization, as well as the presence of

formed salts and deposits from the immediate environment.

The conservation of the glass vessels is detailed, including all methods, procedures, and conservation materials used. The conservation procedure involved a detailed cleaning and stabilization process. The success of the project is evident from the final presentation of the objects.

The paper cites a wide range of literature related to the scientific research of archaeological glass, as well as related to the conservation treatment of glass, such as case studies, technical reports, and guidelines.

The authors conclude that the physico-chemical analyzes are a valuable tool for understanding the cause-and-effect relationship between the chemical composition of glass and its degradation. They also suggest that further research is needed to investigate the technology and origin of the glass vessels.

Литература

- Abd-Allah, R., *Chemical cleaning of soiled deposits and encrustations on archaeological glass: A diagnostic and practical study*, Journal of Cultural Heritage 14, 2013, 97-108. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2012.03.010>.
- Alloteau, F. et al., *Evidence for Different Behaviors of Atmospheric Glass Alteration as a Function of Glass Composition*. Npj Materials Degradation 4 (1), 2020, 36. <https://doi.org/10.1038/s41529-020-00138-1>.
- Balvanović, R. et al., *Late Roman Glass from Viminacium and Egeta (Serbia): Glass-Trading Patterns on Iron Gates Danubian Limes*, Archaeological and Anthropological Sciences 14, 2022 <https://doi.org/10.1007/s12520-022-01529-y>.
- Barton J. et al., *Examination and experimentation: conservation of an archaeological glass unguentarium for display*, Technical Research Bulletin Volume 7, The British Museum, 2013, 69-78.
- Baxter, M. J. and Heyworth, M. P., *Principal Components Analysis of Compositional Data in Archaeology*, In Computer Applications and Quantitative Methods in Archaeology, Rahtz, S. (ed.), 226–40. CAA89 (BAR International Series 548). B.A.R., Oxford, 1989.
- Brems, D., and Degryse P., *Trace Element Analysis in Provenancing Roman Glass-Making*. Archaeometry 56 (S1), 2014, 116–36. <https://doi.org/10.1111/arcm.12063>.
- Brill, Robert H. *Crizzling – a problem in glass conservation*, Studies in Conservation 20, (sup1), 1975, 121–34. <https://doi.org/10.1179/sic.1975.s1.021>.
- Davison, S., *A review of adhesives and consolidants used on glass antiquities*, Studies in Conservation 29 (sup 1) 1984, 191-194.
- Davison, S., *Conservation and Restoration of Glass*, Second Edition [Digital Print]. London & New York: Routledge, 2011.
- Degryse, P. et al., *The Archaeometry of Ancient Glassmaking: Reconstructing Ancient Technology and the Trade of Raw Materials*, Perspective. Actualité En Histoire de l'art, 2, 2014, 224–38. <https://doi.org/10.4000/perspective.5617>.
- Emami, M. et al., *Iridescence in Ancient Glass: A Morphological and Chemical Investigation*. International Journal of Applied Glass Science 7 (1), 2016, 59.
- Foster, H. E., and Jackson, C. M., *The Composition of "Naturally Coloured" Late Roman Vessel Glass from Britain and the Implications for Models of Glass Production and Supply*, Journal of Archaeological Science 36 (2), 2009, 189–204. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2008.08.008>.
- Freestone, Ian C. *The Provenance of Ancient Glass through Compositional Analysis*, MRS Proceedings 852 (2004): OO8.1. <https://doi.org/10.1557/PROC-852-OO8.1>.
- Friedrich, K. and Degryse, P., *Soil vs. Glass: An Integrated Approach towards the Characterization of Soil as a Burial Environment for the Glassware of Cucagna Castle (Friuli, Italy)*, STAR: Science & Technology of Archaeological Research 5, 2019, 1–19. <https://doi.org/10.1080/20548923.2019.1688492>.
- Henderson, J., *Ancient Glass: An Interdisciplinary Exploration*, Cambridge University Press, 2016.
- Koob, S. P., *Conservation and Care of Glass Objects*, Archetype Publications, 2006.
- Koob, S. P., *An experimental treatment for severely Crizzled Glasses*, Interim Meeting of the ICOM-CC Working Group, October 3–6, Corning, New York, U.S.A, 2010, 128-132.
- Kunicki-Goldfinger, J. J., *Unstable Historic Glass: Symptoms, Causes, Mechanisms and Conservation*, Studies in Conservation 53, no. (sup2), 2008, 47–60.
- Lampropoulos, V. et al., *Study of corrosion patterns and conservation procedures of Roman glass vessels of 1st century AD*, International Journal of Conservation Science 8 (1), 2007, 48-67.
- Majérus, O. et al., *Glass Alteration in Atmospheric Conditions: Crossing Perspectives from Cultural Heritage, Glass Industry, and Nuclear Waste Management*, Npj Materials Degradation 4, (1), 2020. 27. <https://doi.org/10.1038/s41529-020-00130-9>.

- McLoughlin, S. D. et al., *The Long Term Corrosion of Glasses: Analytical Results after 32 Years of Burial at Ballidon*, *Glass Technology* 47 (3), 2006, 59–67.
- Nenna, M. D. et al., *L'atelier de verrier de Lyon, du Ier siècle apr. J.-C, et l'origine des verres « romains »*, *ArchéoSciences, revue d'Archéométrie* 21 (1), 1997, 81–87.
- Palomar, T., *Effect of Soil pH on the Degradation of Silicate Glasses*, *International Journal of Applied Glass Science* 8 (2), 2017, 177–87. <https://doi.org/10.1111/ijag.12226>.
- Perović, Š. (2015). The Museum of Ancient Glass in Zadar (Croatia). In *Proceedings of the 9th International Symposium on Archaeometry, 2015, 91-96*, Institute of Archaeology, University of Zagreb. https://www.academia.edu/13534809/The_Museum_of_Ancient_Glass_in_Zadar_Croatia
- Petrović M., *Očuvanje arheološkog stakla*, *Histria arheologica* 44, 2013, 122 -124.
- Petrović M., *Experience in the conservation and restoration of archaeological glass at the Archaeological Museum of Istria in Pula, Roman Pottery and glass manufactures*, *Archaeopress* 2022, 362–366. <https://doi.org/10.2307/j.ctv2x8v66p.33>
- Rehren, Th. and Freestone, I. C., *Ancient Glass: From Kaleidoscope to Crystal Ball*, *Journal of Archaeological Science* 56, 2015, 233–41. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2015.02.021>.
- Sayre E. V. and Smith, R. W. , *Compositional Categories of Ancient Glass*, *Science* 133 (3467), 1961, 1824–26. <https://doi.org/10.1126/science.133.3467.1824>.
- Schalm, O. et al., *Manganese staining of archaeological glass the characterization of Mn – rich inclusions in leached layers and hypothesis of its formation*, *Archaeometry* 53 (1), 2011, 103–122. <https://doi.org/10.1111/j.1475-4754.2010.00534.x>
- Schibille, N. et al., *Glass Groups, Glass Supply and Recycling in Late Roman Carthage*, *Archaeological and Anthropological Sciences* 9 (6), 2017, 1223–41.
- Wedepohl, K. H. et al., *Data on 61 chemical elements for the characterization of three major glass compositions in late antiquity and the Middle Ages: Data on Chemical Characterization of Three Major Glass Compositions*, *Archaeometry* 53 (1), 2011, 81–102.
- Zacharias, N. et al., *Archaeological glass corrosion studies: composition, environment and content*, *SCIENTIFIC CULTURE* 6 (3), 2020, 53–67.
- Zanini, R. et al., *A Review of Glass Corrosion: The Unique Contribution of Studying Ancient Glass to Validate Glass Alteration Models*, *Npj Materials Degradation* 7 (1), 2023, 1–17. <https://doi.org/10.1038/s41529-023-00355-4>.

