



Πανεπιστήμιο Δυτικής Αττικής
Σχολή Εφαρμοσμένων Τεχνών και Πολιτισμού
Τμήμα Συντήρησης Αρχαιοτήτων και Έργων Τέχνης

Πτυχιακή Εργασία

**Ταυτοποίηση των υλικών κατασκευής
αρχαιολογικών ευρημάτων Πρωτοελλαδικής εποχής
από την ανασκαφή της αρχαίας Ελίκης,
μέσω φυσικοχημικών αναλύσεων.**

Φοιτήτρια:

Αναστασία Δελγιαννάκη
Α.Μ.: 16047

Επιβλέπων Καθηγητής:

Γεώργιος Φακορέλλης

Αθήνα, Ακαδημαϊκό Έτος 2022-23



Πανεπιστήμιο Δυτικής Αττικής
Σχολή Εφαρμοσμένων Τεχνών και Πολιτισμού
Τμήμα Συντήρησης Αρχαιοτήτων και Έργων Τέχνης

Πτυχιακή Εργασία

**Ταυτοποίηση των υλικών κατασκευής
αρχαιολογικών ευρημάτων Πρωτοελλαδικής εποχής
από την ανασκαφή της αρχαίας Ελίκης,
μέσω φυσικοχημικών αναλύσεων.**

Identification of construction materials of Proto-Helladic archaeological findings
from the ancient Helike excavation, using physicochemical analyses.

Φοιτήτρια:

Αναστασία Δεληγιαννάκη
Α.Μ.: 16047

Επιβλέπων Καθηγητής:

Γεώργιος Φακορέλλης

Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή:

Όνοματεπώνυμο	Βαθμίδα/Ιδιότητα	Ψηφιακή Υπογραφή
Φακορέλλης Γεώργιος	Καθηγητής	
Μπογιατζής Σταμάτιος	Καθηγητής	
Στεφανής Νικόλαος-Αλέξιος	Επίκουρος Καθηγητής	

Δήλωση Συγγραφέα Πτυχιακής/Διπλωματικής Εργασίας

Η κάτωθι υπογεγραμμένη
Δεληγιαννάκη Αναστασία του Εμμανουήλ
με αριθμό μητρώου 16047
φοιτήτρια του Πανεπιστημίου Δυτικής,
της Σχολής Εφαρμοσμένων Τεχνών και Πολιτισμού,
του Τμήματος Συντήρησης Αρχαιοτήτων και Έργων Τέχνης,
δηλώνω υπεύθυνα ότι:

«Είμαι συγγραφέας αυτής της πτυχιακής εργασίας και ότι κάθε βοήθεια την οποία είχα για την προετοιμασία της είναι πλήρως αναγνωρισμένη και αναφέρεται στην εργασία. Επίσης, οι όποιες πηγές από τις οποίες έκανα χρήση δεδομένων, ιδεών ή λέξεων, είτε ακριβώς είτε παραφρασμένες, αναφέρονται στο σύνολό τους, με πλήρη αναφορά στους συγγραφείς, τον εκδοτικό οίκο ή το περιοδικό, συμπεριλαμβανομένων και των πηγών που ενδεχομένως χρησιμοποιήθηκαν από το διαδίκτυο. Επίσης, βεβαιώνω ότι αυτή η εργασία έχει συγγραφεί από μένα αποκλειστικά και αποτελεί προϊόν πνευματικής ιδιοκτησίας τόσο δικής μου, όσο και του Ιδρύματος.

Παράβαση της ανωτέρω ακαδημαϊκής μου ευθύνης αποτελεί ουσιώδη λόγο για την ανάκληση του πτυχίου μου».

Η Δηλούσα

A. Δεληγιαννάκη



Περίληψη

Στην παρούσα έρευνα πραγματοποιήθηκε μελέτη πάνω σε 25 δείγματα που ανευρέθησαν στον Πρωτοελλαδικό οικισμό του Ριζόμυλου, στην περιοχή του Δέλτα της Ελίκης, στην Αχαΐα. Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε από το 2001 έως το 2011 από συμμετέχοντες στην ομάδα Helike Project, υπό την επίβλεψη της αρχαιολόγου Ντόρας Κατσωνοπούλου. Τα δείγματα είναι δομικά υλικά και χρηστικά αντικείμενα, και ειδικότερα: 16 ωμόπλινθοι από τις ανωδομές τοίχων κτιρίων, 4 κονιάματα (2 συνδετικά και 2 επιχρίσματα), 2 συγκεντρώσεις θραυσμάτων κεραμικής, ένα από κεραμικό σκεύος και ένα από μεγάλο πήθο και 3 περιπτώσεις δειγματοληψίας χώματος μέσα από κεραμικά σκεύη, μια εκ των οποίων αφορά το δέπας αμφικύπελλο.

Σε όλα τα δείγματα έγιναν οι κάτωθι αναλύσεις: Οπτική παρατήρηση με στερεομικροσκόπιο, παρατήρηση και στοιχειακή ανάλυση με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM/EDS), ορυκτολογική ανάλυση με περιθλασιμετρία ακτίνων Χ (XRD) και προσδιορισμός μοριακής δομής με φασματοσκοπία υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier (FTIR). Στα δείγματα HP-H43b, HP-H51a_P, HP-H65a και HP-H65d, πραγματοποιήθηκαν εγκιβωτισμοί σε ρητίνη και παρατήρηση με μεταλλογραφικό μικροσκόπιο.

Από τις αναλύσεις προέκυψαν τα παρακάτω ευρήματα: Πρόκειται για υλικά που έχουν κατασκευαστεί τοπικά, με αργιλοपुरιτικά υλικά και ασβεστιτικά και πυριτικά πρόσθετα. Βασικά συστατικά είναι ο μαγνησιακός ασβεστίτης και η χαλαζιακή άμμος, η οποία έχει στρογγυλεμένες ακμές, κάτι που υποδεικνύει την περισυλλογή της από παραποτάμιας ή παραθαλάσσιες περιοχές.

Οι ωμόπλινθοι έχουν κατασκευαστεί από αργιλοपुरιτική μήτρα, πλούσια σε μαγνησιακό ασβεστίτη. Ως πρόσθετα έχουν χρησιμοποιηθεί ασβεστιτικά και πυριτικά πετρώματα, κυρίως χαλαζιακή άμμος, καθώς και οργανικά πρόσθετα, πιθανώς ίνες από άχυρο. Σε κάποια από αυτά παρουσιάζονται ίχνη έκθεσης σε κάποια φωτιά.

Τα κονιάματα είναι συμβατικά ασβεστοπηλοκονιάματα, με συνδετική ύλη την υδράσβεστο, και αδρανή αργιλοपुरιτικής φύσης. Το δείγμα HP-H51a_P διαφέρει στη σύνθεση και φαίνεται να είναι ασβεστιτικό κονίαμα με πρόσθετα κυρίως ασβεστιτικής φύσης και λιγότερο αργιλοपुरιτικής, και τα δείγματα HP-H65a και HP-H65d έχουν ενδείξεις επαφής με φωτιά, πιθανώς κάποια πυρκαγιά.

Τα κεραμικά είναι κατασκευασμένα από ασβεστιούχο πηλό, έχουν κοκκινωπό χρώμα και η όπτησή τους έχει γίνει σε οξειδωτική ατμόσφαιρα. Το HP-H43a πιθανολογείται ότι είναι τμήμα μεγάλου πήθου που έχει ψηθεί σε θερμοκρασία κάτω των 500 °C. Το HP-H21a_F έχει ψηθεί σε θερμοκρασία 800-850 °C.

Στα δείγματα χώματος έχουν βρεθεί κεραμικά θραύσματα και ίχνη απανθρακωμένης οργανικής ύλης (κάρβουνο). Στα δείγματα HP-H22a και HP-H21a_S, υπάρχουν ενδείξεις παρουσίας εστέρων, οργανικής ύλης η οποία προέρχεται από αποικοδόμηση λιπαρών ουσιών. Το εύρημα αυτό μπορεί με επιφύλαξη να οδηγήσει στο συμπέρασμα ότι πρόκειται για υπολείμματα των υλών που αποθηκεύονταν στα σκεύη.

Abstract

The following research presents a study that was carried out on 25 samples found in the Proto-Helladic settlement of Rizomylos, in the area of the Eliki Delta, in Achaea. The sampling of the findings was done from 2001 to 2011, by participants in the Helike Project team, under the supervision of the archaeologist Dora Katsonopoulou. The samples are building construction materials and utilitarian objects, and in particular: 16 raw plinths from upper wall parts, 4 mortars (2 for binding plinths and 2 plasters), 2 pottery fragments, one from a vase and one from a large pithos and 3 soil samples from the interior of the ceramic vessels, one of which concerns the *depas amphikypellon* cup.

The following analytical techniques were performed on all samples: optical observation with a stereomicroscope, observation and elemental analysis with a scanning electron microscope (SEM/EDS), mineralogical analysis with X-ray powder diffraction (XRD) and molecular structure determination with Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR). On samples HP-H43b, HP-H51a_P, HP-H65a and HP-H65d, resin embedding and metallographic microscope observation were performed.

The following findings emerged from the analyses: All materials have been manufactured in situ, with aluminosilicate materials, including calcite and silicate additives. Their composition basically consists of magnesium calcite and quartz sand with rounded edges, indicating its provenance from riverside or coastal areas.

Plinths have been made of an aluminosilicate matrix, rich in magnesian calcite. Calcareous and silicate rocks, mainly quartz sand, as well as organic additives, possibly straw fibers, have been used as additives. Some of them show traces of exposure to fire.

Mortars have a conventional lime-clay composition, with quicklime as binder, and alumino-silicate aggregates. Sample HP-H51a_P differs in composition and appears to be a calcite mortar with additives of a predominantly calcite nature rather than aluminosilicate. HP-H65a and HP-H65d samples show signs of contact with fire.

Ceramics are made of calcium clay, have a reddish color and their firing has been done in an oxidizing atmosphere. Sample HP-H43a is possibly part of a large pithos, fired at a temperature below 500 °C. Sample HP-H21a_F has been fired at a temperature of 800-850 °C.

Ceramic fragments and traces of charred organic matter (charcoal) have been found in the soil samples. Samples HP-H22a and HP-H21a_S, show indications of esters presence, an organic matter which originates from the degradation of fatty substances. This finding may tentatively lead to the conclusion that these are remains of materials stored in the vessels.

Περιεχόμενα

1. Εισαγωγή/Ευχαριστίες	8
2. Σκοπός και στόχοι της εργασίας	9
3. Αποκαλύπτοντας την αρχαία Ελίκη	10
3.1 Αρχαία Ελίκη: Η πόλη και η καταστροφή	11
3.2 Οι αρχαιολογικές έρευνες στην περιοχή	13
3.2.1 Η πορεία προς την ανεύρεση της Αρχαίας Ελίκης.....	13
3.2.2 Οι έρευνες από το 1991 και μετά.....	15
3.3 Η κατοίκηση στο Δέλτα της Ελίκης.....	18
3.3.1 Η περιοχή κατά την Πρωτοελλαδική εποχή	21
3.3.2 Τα Γεωμετρικά ευρήματα στα Νικολαίικα	21
3.3.3 Η κλασική Ελίκη.....	23
3.3.4 Η ελληνιστική Ελίκη	24
3.3.5 Η ρωμαϊκή και βυζαντινή φάση.....	26
3.4 Ο Πρωτοελλαδικός οικισμός του Ριζόμυλου	28
3.4.1 Ιστορικό πλαίσιο: Οι Πρωτοελλαδικοί οικισμοί	28
3.4.2 Η ανακάλυψη του οικισμού	32
3.4.3 Πολεοδομική διάταξη και αρχιτεκτονικά στοιχεία.....	33
3.4.4 Το «Corridor House».....	35
3.4.5 Το εσωτερικό των κτιρίων - στοιχεία και ευρήματα	37
4. Γεωλογικά χαρακτηριστικά της περιοχής	40
4.1 Τοποθεσία περιοχής	41
4.2 Τα γεωλογικά χαρακτηριστικά της ευρύτερης περιοχής	42
4.3 Γεωλογικοί σχηματισμοί της περιοχής	43
5. Τεχνολογία υλικών προς ανάλυση	47
5.1 Πηλός	48
5.1.1 Πρώτες ύλες.....	48
5.1.2 Επεξεργασία πρώτης ύλης.....	50
5.2 Κεραμικά.....	51
5.2.1 Πρώτες ύλες.....	51
5.2.2 Όπτηση	52

5.2.3. Κατηγορίες κεραμικών	54
5.2.4. Τεχνικές κατασκευής και διακόσμηση.....	54
5.3 Κονιάματα	55
5.3.1 Συνδετικά υλικά (κονίες)	56
5.3.1.1 Πηλός.....	56
5.3.1.2 Γύψος	57
5.3.1.3 Ασβέστης	57
5.3.2 Αδρανή	59
5.3.3 Πρόσθετα	59
5.4 Ωμόπλινθοι.....	60
6. Μέθοδοι και υλικά	62
6.1 Η αρχαιομετρία στη συντήρηση.....	63
6.2 Μέθοδοι ανάλυσης	63
6.2.1 Οπτική μικροσκοπία	64
6.2.1.1 Αρχή μεθόδου	64
6.2.1.2 Εφαρμογές μεθόδου	65
6.2.2 Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM/EDS)	66
6.2.2.1 Αρχή μεθόδου	66
6.2.2.2 Εφαρμογές μεθόδου	67
6.2.3 Περιθλασιμετρία Ακτίνων Χ (XRD)	68
6.2.3.1 Αρχή μεθόδου	68
6.2.3.2 Εφαρμογές μεθόδου	69
6.2.4 Φασματοσκοπία Υπέρουθρου Μετασχηματισμού Fourier (FTIR)	70
6.2.4.1 Αρχή μεθόδου	70
6.2.4.2 Εφαρμογές μεθόδου	71
7. Παρουσίαση δειγμάτων προς ανάλυση	74
7.1 Πληροφορίες ανασκαφής.....	75
7.2 Αναλυτική παρουσίαση δειγμάτων	77
8. Αποτελέσματα αναλύσεων ωμόπλινθων	91
8.1 Συγκριτικά αποτελέσματα	171
9. Αποτελέσματα αναλύσεων κονιαμάτων	176
9.1 Συγκριτικά αποτελέσματα	198
10. Αποτελέσματα αναλύσεων κεραμικών.....	201
10.1 Συγκριτικά αποτελέσματα	215
11. Αποτελέσματα αναλύσεων χώματος από το εσωτερικό σκευών	217
11.1 Συγκριτικά αποτελέσματα	230
12. Συζήτηση/Συμπεράσματα	233
Βιβλιογραφία	236

1. Εισαγωγή/Ευχαριστίες

Η αρχαία Ελίκη, μέχρι και την αποκάλυψή της στις αρχές της δεκαετίας του '90, ήταν ένας τόπος σχεδόν μυθικός. Με σαφείς καταγραφές, όχι μόνο για την τοποθεσία της και την λειτουργία της ως σημαντικού εμπορικού και οικονομικού κέντρου, αλλά και για την σοκαριστική και απόλυτη καταστροφή της, που τελικά σημάδεψε και την υστεροφημία της, την περιέβαλε κάτι το απόκοσμο. Μία ισχυρή πρωτεύουσα που χάθηκε μέσα σε μία στιγμή, αφήνοντας ερείπια στους βάλτους, ένα αναδυόμενο από τα λασπωμένα νερά του Δέλτα άγαλμα του Ποσειδώνα και μετά, για εκατοντάδες χρόνια, σιωπή. Οι προσπάθειες για την ανεύρεσή της στη θάλασσα έπεφταν για χρόνια στο κενό.

Η αποκάλυψή της, τελικά όχι στη θάλασσα όπου είχαν στραφεί για χρόνια οι έρευνες, αλλά στη στεριά, από το ερευνητικό πρόγραμμα Αρχαίας Ελίκης, ήταν ένα συνταρακτικό γεγονός για τον αρχαιολογικό κόσμο στην Ελλάδα. Και μετά άρχισαν οι περαιτέρω αποκάλυψεις, αυτή τη φορά από τη συστηματική έρευνα επί των ευρημάτων. Αποκαλύφθηκε όχι απλώς μια θαμμένη πολιτεία, αλλά ένας γεωγραφικός ορίζοντας με εύρος κατοίκησης που χανόταν στο βάθος των αιώνων. Στη διερεύνηση αυτού του κόσμου λοιπόν εστιάζει και η παρούσα πτυχιακή εργασία. Μια Πρωτοελλαδική πολιτεία που ήταν άγνωστο ότι υπήρχε, μια πόλη με πλούσια ευρήματα και υψηλό επίπεδο διαβίωσης, που περιμένει να βρεθεί κάποιος να αφηγηθεί τις ιστορίες της.

Η μελέτη των υλικών που παρουσιάζονται, ωμόπλινθοι, κεραμικά, κονιάματα, χώμα από το εσωτερικό πίθων, αυτές τις ιστορίες θα προσπαθήσει να ερμηνεύσει. Το πώς πάσχιζαν οι άνθρωποι για να στήσουν τις ζωές τους, τι τρόπους είχαν βρει για να στηρίξουν τις κοινότητές τους, το πώς ο αρχαίος άνθρωπος, πολυμήχανος και εφευρετικός, με αφετηρία τα πιο απλά υλικά του κόσμου, το χώμα και το νερό, κατάφερε να στήσει οικισμούς, χωριά, πόλεις, να παράξει πολιτισμό και εν τέλει να μεγαλουργήσει.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου, Γεώργιο Φακορέλλη, για την αμέριστη υποστήριξή του και την καθοδήγησή του σε κάθε βήμα αυτής της εργασίας. Την αρχαιολόγο Ντόρα Κατσωνοπούλου για την παραχώρηση των δειγμάτων και την πολύτιμη παροχή πληροφοριών σε ό,τι τα αφορούσε. Τον καθηγητή του τμήματος Σταμάτη Μπογιατζή, για την βοήθεια στην ερμηνεία των φασμάτων FTIR. Την Ελένη Τζαμουράνη για την καθοδήγηση στη χρήση του εργαστηριακού εξοπλισμού. Τη φίλη και συνάδελφο Χριστίνα Τρουμπούκη για την στήριξη και τη βοήθεια καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου, αλλά και κατά τη συγγραφή της πτυχιακής. Την μητέρα μου που είναι πάντα εκεί, σε ό,τι και αν έχω κάνει στη ζωή μου. Τέλος, ευχαριστώ τον σύντροφό μου Γιάννη που μου στάθηκε, με ανέχτηκε και μου έκανε το καλύτερο δώρο κατά τη διάρκεια της συγγραφής αυτής της εργασίας, την κόρη μας, Μυρτώ.

2. Σκοπός και στόχοι της εργασίας

Στόχοι της παρούσας έρευνας είναι: Να διερευνηθεί η τεχνολογία κατασκευής υλικών που ανασύρθηκαν από οικιστικά σύνολα. Να εξεταστεί ποια ήταν η χρήση τους, ο τρόπος κατασκευής τους, καθώς και το κατά πόσον είχαν κατασκευαστεί στην Ελίκη από υλικά της ευρύτερης περιοχής ή ήταν προϊόντα εισαγωγής.

Για τα χωμάτινα συσσωματώματα θα διερευνηθεί η εκτίμηση του ότι πρόκειται για ωμοπλίνθους. Για τα κεραμικά θα εξεταστούν οι συνθήκες όπτησης και η τεχνολογία κατασκευής. Για τα κονιάματα θα εξεταστεί το αν ήταν συνδετικά ή αν ήταν επιχρίσματα σε τοίχους, καθώς και το αν πρόκειται για υδραυλικά κονιάματα. Για το χώμα από το εσωτερικό κεραμικών σκευών, θα γίνει απόπειρα να διερευνηθεί πιθανή παρουσία υπολειμμάτων των περιεχομένων τους.

Κεφάλαιο 3

Αποκαλύπτοντας την Αρχαία Ελίκη

3.1 Αρχαία Ελίκη: Η πόλη και η καταστροφή

Στην περιοχή της Αιγιαλείας, στην Αχαΐα, ανάμεσα στους ποταμούς Σελινούντα και Κερυνίτη βρίσκεται ο αρχαιολογικός χώρος της αρχαίας Ελίκης. Η πόλη ιδρύθηκε κατά τον 15ο αιώνα π.Χ. (Ανδρουτσόπουλος, 2003). Σύμφωνα με την παράδοση, ο βασιλιάς της περιοχής Σελινούντας πάντρεψε την μοναχοκόρη του Ελίκη με τον Ίωνα, ο οποίος στρατολογήθηκε εναντίον του και τον δέχτηκε ως γιο του ώστε να τον διαδεχτεί στην εξουσία. Ο Ίωνας ίδρυσε την πόλη, που την ονόμασε Ελίκη από τη σύζυγό του, ενώ τους κατοίκους της τους ονόμασε από τον εαυτό του, δηλαδή Ίωνες (Παυσανίας, Ελλάδος περιήγησης, βιβλίο VII, 1.3-4). Η Ελίκη αναφέρεται από τον Όμηρο ως μια από τις πόλεις που έδωσαν στόλο ώστε να πολεμήσει στο πλευρό του Αγαμέμνονα: «[...]και όσοι κατοικούσαν στο Αίγιο και σε όλη την έκταση του Αιγιαλού, και γύρω στην πλατιά Ελίκη, σ' αυτών τα εκατό καράβια αρχηγός ήταν ο βασιλιάς Αγαμέμνονας» (Ιλιάδα, Β' 574).

Η πόλη βρισκόταν σύμφωνα με τον Στράβωνα περίπου 12 στάδια (περίπου 2 χλμ) από τη θάλασσα (Γεωγραφικά, βιβλίο VIII, 7.2), ενώ ο Παυσανίας ο περιηγητής (110-180 μ.Χ.) την τοποθετεί σε απόσταση 40 σταδίων (περίπου 7 χλμ) από το Αίγιο. Πρέπει να ήταν χτισμένη κατά πλάτος στα νότια της πεδιάδας, ως είθισται πρέπει να είχε τείχιση, ενώ υπήρχε και ακρόπολη σε κοντινό λόφο, κατά πάσα πιθανότητα στον λόφο του αγ. Γεωργίου, νότια του σημερινού χωριού του Ριζόμυλου (Κατσωνοπούλου 1995). Ένα από τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά της πόλης ήταν το ιερό του Ελικώνιου Ποσειδώνα που την καθιστούσε ένα από τα βασικά λατρευτικά κέντρα της περιοχής. Ιδιαίτερη ανάπτυξη φαίνεται ότι είχε στην υστεροελλαδική εποχή, με τον Παυσανία να σημειώνει ότι επρόκειτο για σημαντικότερο κέντρο της εποχής. Ως αποτέλεσμα μετακινήσεων πληθυσμών κατά την κάθοδο των Δωριέων, στο τέλος της μυκηναϊκής περιόδου περί τα τέλη του 12ου αιώνα π.Χ., κατακλήθηκε από Αχαιούς, με τους Ίωνες να αποχωρούν από την πόλη και να εγκαθίστανται στην Αττική. Η ευρύτερη περιοχή ονομάστηκε Αχαΐα και μετά το 800 π.Χ. οι δώδεκα πόλεις της αποτέλεσαν την Α' αχαιϊκή συμπολιτεία (Κατσωνοπούλου 1991).

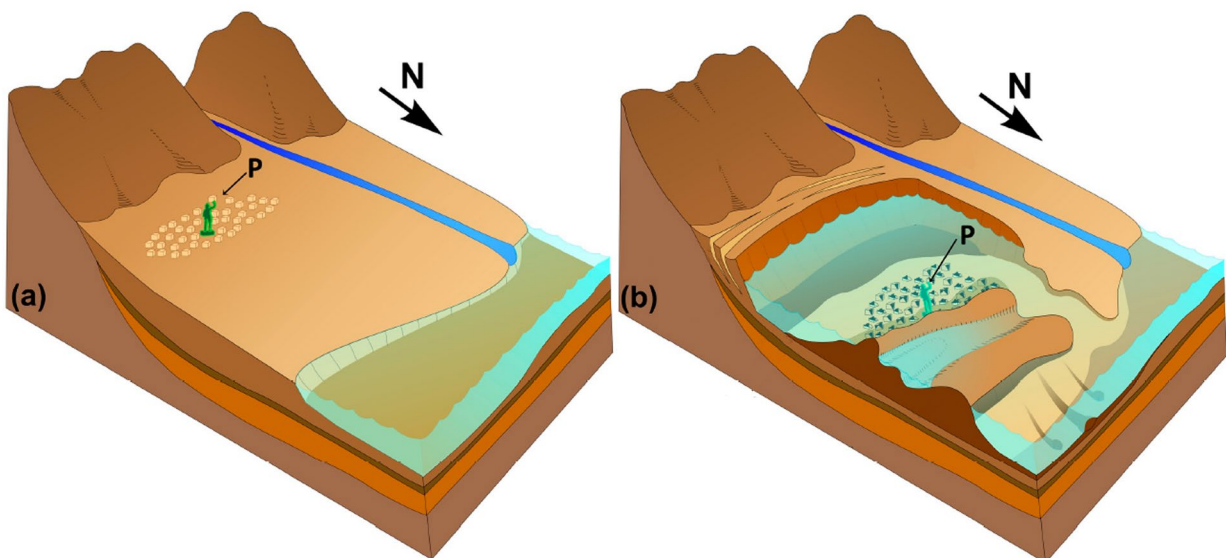
Η κατοίκηση της πόλης ήταν συνεχής μέχρι και την καταστροφή της το 373 π.Χ. από φυσικά φαινόμενα, με το συμβάν να καταγράφεται σε πολλές πηγές από αρχαίους χρονικογράφους. Όσον αφορά την



Εικ.3.1. Η τοποθεσία της Ελίκης στον νομό Αχαΐας

χρονική τοποθέτηση του συμβάντος, ο Στράβων αναφέρει ότι η πόλη καταστράφηκε δύο χρόνια πριν από τη μάχη στα Λεύκτρα (Γεωγραφικά, βιβλίο VIII, 7.2), ενώ ο Πausanias αναφέρει ότι έγινε όταν ήταν άρχοντας της Αθήνας ο Αστειός, τον 4ο χρόνο της 101ης Ολυμπιάδας, όταν νίκησε για πρώτη φορά ο Θούριος Δάμων (Ελλάδος περιήγησης, βιβλίο VII, 25.4).

Με βάση τα αρχαία κείμενα, η αιτία καταστροφής της Ελίκης ήταν ένας δυνατός σεισμός, ακολουθούμενος από μια πολύ μεγάλη πλημμύρα. Με βάση την εκ των υστέρων καταγραφή του γεγονότος από τον Πausanias (Ελλάδος περιήγησης, βιβλίο VII, 24.12), μετά το χτύπημα του σεισμού μια μεγάλη πλημμύρα περικύκλωσε την πόλη, η οποία ήταν τόσο εκτενής, που έμειναν μόνο οι κορυφές των δέντρων έξω από το νερό. Στη συνέχεια τα νερά αποσύρθηκαν, παρασύροντας ερείπια και όλους τους κατοίκους στη θάλασσα. Στην αρχαία ελληνική γραμματεία υπάρχουν αναφορές ότι ο σεισμός συνέβη χειμερινή νύχτα με επίκεντρο τον δυτικό Κορινθιακό κόλπο με καταστροφικά αποτελέσματα. Ο Στράβων αναφέρει στα Γεωγραφικά (βιβλίο VIII, 7.2) ότι η καταστροφή οφείλεται σε καθίζηση και καταποντισμό της παραλιακής ζώνης του Αιγίου. Αυτό αποδίδεται σε μαρτυρία του Ερατοσθένη 150 χρόνια μετά την καταστροφή, ο οποίος μετά από συνομιλίες με ψαράδες της περιοχής αναφέρει ότι στον πυθμένα της λιμνοθάλασσας που δημιουργήθηκε υπήρχαν απομεινάρια της πόλης με χαρακτηριστικότερο ένα όρθιο χάλκινο άγαλμα του Ποσειδώνα που έφερε ιππόκαμπο στο χέρι. Το άγαλμα αυτό αναφέρεται επειδή έσχιζε τα δίχτυα των ψαράδων, κάτι που μας επιτρέπει να συμπεράνουμε ότι δεν βρισκόταν σε μεγάλο βάθος. Αντίστοιχη μαρτυρία έχει συλλέξει και από τον σύγχρονο με την εποχή της καταστροφής Ηρακλείδη, ο οποίος αναφέρει ότι μετά την πλημμύρα έφτασαν στην πόλη 2.000 Αχαιοί προκειμένου να



Εικ. 3.2. Σχηματική αναπαράσταση του Δέλτα της Ελίκης (α) πριν και (β) μετά την καταβύθιση της πόλης λόγω της καταστροφής του 373 π.Χ. Στο σχήμα φαίνεται ο Σελινούς ποταμός, ενώ με 'Ρ' έχει σημειωθεί το σημείο που θα βρισκόταν το άγαλμα του Ποσειδώνα. Η λιμνοθάλασσα στο σχήμα (β) είναι μεγεθυμένη για λόγους ευκρίνειας (Ferentinos et al. 2015).

περισυλλέξουν τους νεκρούς, αλλά δεν τα κατάφεραν, αφού είχαν παρασυρθεί όλοι από τα νερά, κάτι που υποδεικνύει το μέγεθος της συμφοράς.

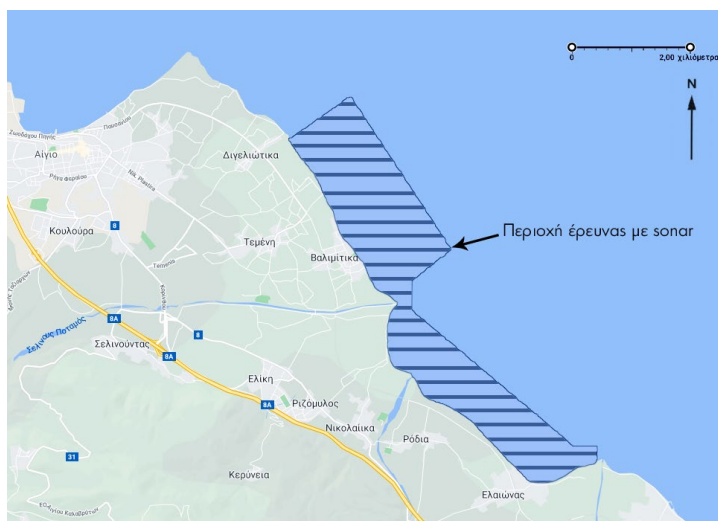
Μετά την ερήμωση της πόλης, η περιοχή προσαρτήθηκε στο Αίγιο και υπήρξε σταδιακή επανακατοίκισή της. Η τελευταία αυτή φάση κατοίκησης ξεκίνησε στο τέλος των κλασικών και την αρχή των ελληνοιστικών χρόνων και εκτάθηκε μέχρι τα βυζαντινά χρόνια (14ος-15ος αι. μ.Χ.) (Borstad, Garvie-Lok & Katsonopoulou 2018).

3.2 Οι αρχαιολογικές έρευνες στην περιοχή

3.2.1 Η πορεία προς την ανεύρεση της Αρχαίας Ελικής

Όπως προαναφέρθηκε, ο Στράβων αναφέρει πως 150 χρόνια μετά την καταστροφή, τα ερείπια της πόλης ήταν ορατά στον βυθό της θάλασσας (Γεωγραφικά, βιβλίο VIII, 7.2). Ο Πausανίας, 500 χρόνια μετά τον σεισμό, αναφέρει ότι τα ερείπια της πόλης ήταν ορατά στο νερό, φανερά διαβρωμένα από τη θάλασσα (Ελλάδος περιήγησης, βιβλίο VII, 24.6). Η αναφορά για ίχνη ερειπίων εντός του βυθού επιβεβαιώνεται από Ρωμαίους συγγραφείς όπως ο Οβίδιος και ο Πλίνιος, ενώ υπάρχει παρόμοια αναφορά και αρκετά αργότερα, κατά τον 8ο αι. μ.Χ. από τον βυζαντινό χρονογράφο Γεώργιο Σύγκελο (Κατσωνοπούλου 1991). Με δεδομένο όμως ότι, στην πιο σύγχρονη ιστορία, δεν αναφέρεται κάτι ανάλογο, ενώ κατά τον 20ο αιώνα δεν υπήρχαν ορατά απομεινάρια της πόλης στον βυθό της περιοχής, άρχισαν να εγείρονται ερωτηματικά για την ακριβή τοποθεσία της πόλης και κατά συνέπεια την επικέντρωση των ερευνών για την ανεύρεσή της.

Από την δεκαετία του 1950 και μετά, πραγματοποιήθηκε μια σειρά από συστηματικές έρευνες στην ευρύτερη θαλάσσια περιοχή όπου εικαζόταν ότι βρίσκονταν τα ερείπια. Η πρώτη αποστολή έγινε από την Γαλλική Αρχαιολογική Σχολή Αθηνών με συμβολή Γάλλων δυτών, υπό τη διεύθυνση του αρχαιολόγου R. Demangel τον Αύγουστο του 1950. Ακολούθησαν έρευνες από τους ακαδημαϊκούς Σπ. Δοντά το 1952 και Σπ. Μαρινάτο το 1966. Από το 1966 έως το 1974, μετά από πρόσκληση του Σπ. Μαρινάτου, πραγματοποιήθηκε μία σειρά ερευνών με χρήση sonar από τον Αμερικάνο καθηγητή του MIT H. Edgerton, με την συμβολή του ωκεανογράφου J.Y. Cousteau. Το 1973-74 διενεργήθηκαν τέσσερις ερευνητικές γεωτρήσεις από το ΙΩΚΑΕ. Πέρα από τις θαλάσσιες έρευνες, η E. Ralph του



Εικ. 3.3. Η θαλάσσια περιοχή στην οποία πραγματοποιήθηκαν έρευνες με sonar κατά το έτος 1988 (τα στοιχεία για τη δημιουργία του χάρτη ανακτήθηκαν από Κατσωνοπούλου 1991).

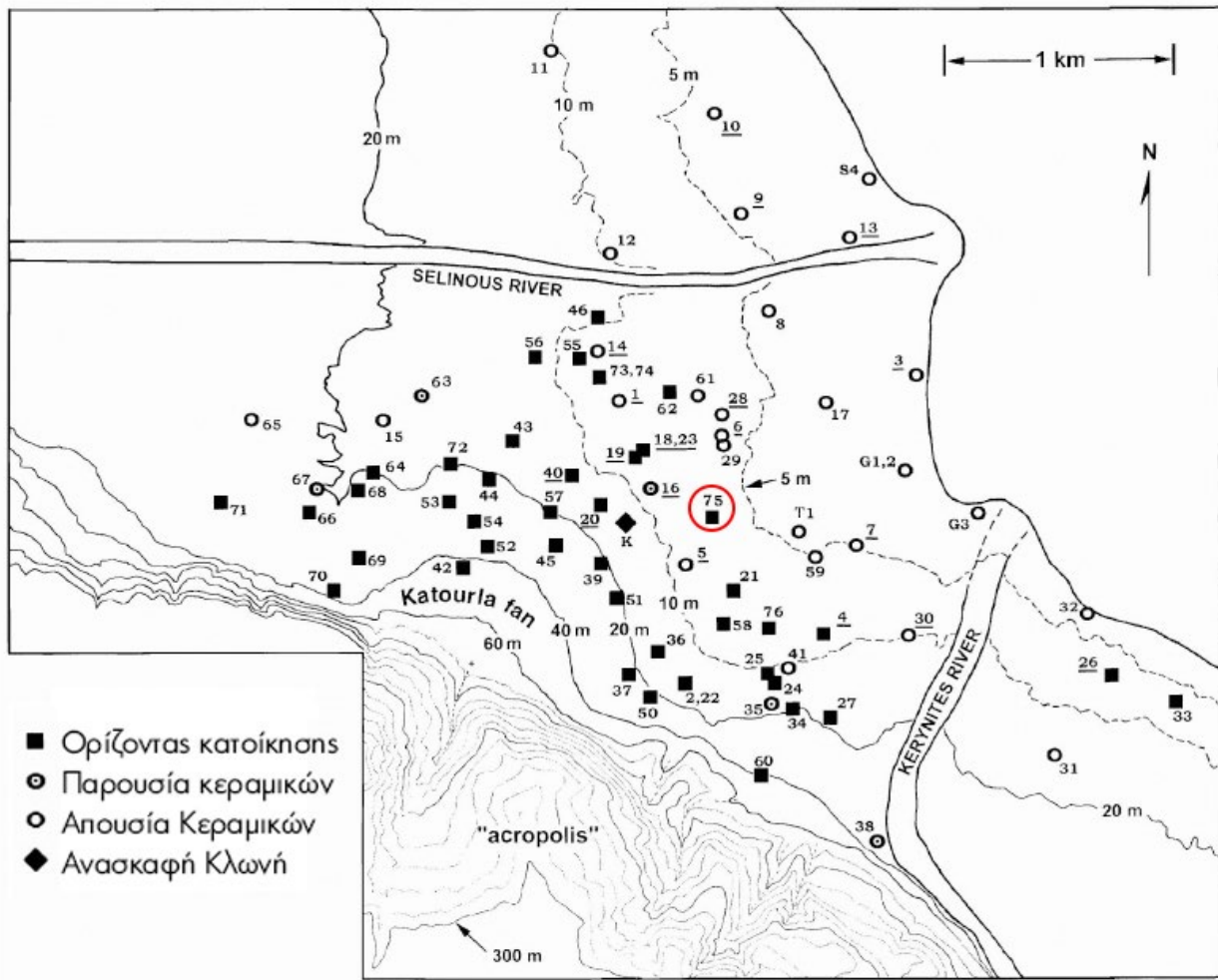
πανεπιστημίου της Πενσιλβάνια πραγματοποίησε έρευνες με μαγνητόμετρο σε χερσαίες εκτάσεις. Όλες οι παραπάνω έρευνες είχαν ασήμαντα ή μη αξιοποιήσιμα αποτελέσματα (Κατσωνοπούλου 1991, Ξανθοπούλου, 2012).

Προκειμένου να υπάρξει πιο οργανωμένη και συστηματική έρευνα, το 1982 ιδρύθηκε στο Αίγιο με πρωτοβουλία της Ντόρας Κατσωνοπούλου και άλλων τοπικών προσωπικοτήτων η Helike Society, ένας μη κερδοσκοπικός οργανισμός με στόχο την ενίσχυση της επιστημονικής έρευνας για την ανεύρεση της αρχαίας Ελίκης (Helike Project 2013). Η οργάνωση των προσπαθειών ξεκίνησε τον Σεπτέμβριο του 1988 μέσω του Helike Project, από την Αμερικάνικη Αρχαιολογική Σχολή Αθηνών, με τη συνεργασία της Ντόρας Κατσωνοπούλου και του φυσικού dr. Steven Soter του ιδρύματος Smithsonian. Η έρευνα έγινε με sonar σε συνεργασία με τον P. Kronfield και σαρώθηκε ολόκληρη η επίμαχη θαλάσσια έκταση. Τα αποτελέσματα απέκλεισαν την πιθανότητα εντοπισμού του αρχαίου οικισμού στην θάλασσα και έστρεψαν την κατεύθυνση της αναζήτησης των ερειπίων προς την ξηρά (Κατσωνοπούλου 1991).

Προς στήριξη της παραπάνω στροφής, η Ντόρα Κατσωνοπούλου (1995) επαναπροσέγγισε τις πηγές της αρχαίας ελληνικής γραμματείας και ερμήνευσε τις μαρτυρίες ώστε να αναδημιουργήσει ένα χρονικό των γεωλογικών ανακατατάξεων της περιοχής. Το χρονικό αυτό χωρίζεται σε τρεις φάσεις:

1. Μετά τον σεισμό του 373 π.Χ., ένα μεγάλο τμήμα της πεδιάδας υπέστη καθίζηση, με αποτέλεσμα την δημιουργία μιας λιμνοθάλασσας με εμβαδόν 2 km², η οποία περιελάμβανε το σημείο όπου βρισκόταν η πόλη αλλά και μέρος της ευρύτερης περιοχής. Όπως αναφέρεται από τον Στράβωνα 150 χρόνια μετά την καταστροφή, υπήρξε η ανάγκη δημιουργίας πορθμείων για την μετακίνηση.
2. Κατή την εποχή της μαρτυρίας του Πausanias δεν αναφέρονται πορθμεία. Σε αυτό το στάδιο, φαίνεται ότι λόγω εναποθέσεων από τα ποτάμια της περιοχής ένα μέρος της λιμνοθάλασσας έχει καλυφθεί, η ξηρά έχει επεκταθεί προς την θάλασσα και έχει κατασκευαστεί λεωφόρος για τις μετακινήσεις στην περιοχή. Το σημείο της περιοχής που παραμένει βυθισμένο είναι αυτό που περιλαμβάνει μέρος των ερειπίων. Η εικόνα αυτή παραμένει σχεδόν σταθερή μέχρι και τα βυζαντινά χρόνια, όπως διαπιστώθηκε και από την μαρτυρία του Γεωργίου Σύγκελου.
3. Στα χρόνια που ακολούθησαν και μέχρι την έλευση του 20ου αιώνα, οι εναποθέσεις και προσχώσεις από τα ποτάμια της περιοχής συνεχίστηκαν, με αποτέλεσμα να καλυφθεί ολόκληρη η περιοχή της λιμνοθάλασσας και η ακτογραμμή να επανέλθει περίπου στο ίδιο σημείο που ήταν πριν την καταστροφή.

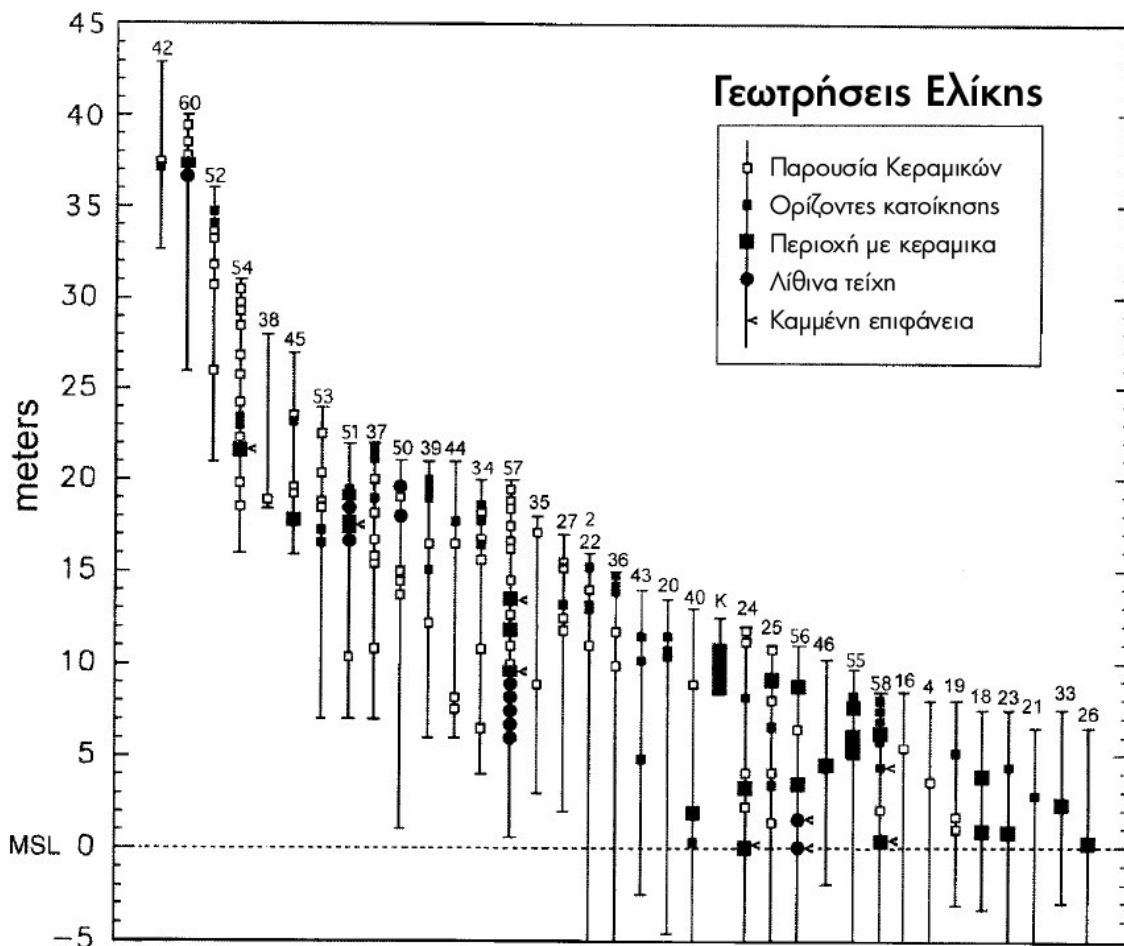
Με τις έρευνες να στρέφονται προς την ξηρά, επιλέχθηκε μια σειρά επιστημονικών μεθόδων, όπως το μαγνητόμετρο και η λήψη πυρήνων με γεωτρήσεις (πυρηνοληψίες). Την ιδέα είχε διατυπώσει αρχικά ο Σπ. Μαρινάτος το 1966, ενώ είχαν προηγηθεί τρεις γεωτρήσεις (μια παράκτια, μια υποθαλάσσια και μία χερσαία) το 1973 από το Ινστιτούτο Ωκεανογραφικών Μελετών και τρεις παράκτιες γεωτρήσεις το 1988 από τους Leonards et al. (Ξανθοπούλου 2012).



Εικ. 3. 4. Χάρτης με τις γεωτρήσεις που πραγματοποιήθηκαν την περίοδο 1991-1998. Σε κόκκινο κύκλο η γεώτρηση B75 που οδήγησε στην ανεύρεση του Πρωτοελλαδικού οικισμού (Soter et al. 2001).

3.2.2 Οι έρευνες από το 1991 και μετά

Προς επιβεβαίωση του παραπάνω σκεπτικού πραγματοποιήθηκε μία σειρά γεωτρήσεων στο Δέλτα της Ελίκης. Από το 1991 έως το 1993 πραγματοποιήθηκε από το Helike Project σειρά γεωτρήσεων με πυρηνοληψίες (21 στο σύνολο) στην επίμαχη χερσαία περιοχή, σε επτά από τις οποίες ανεβρέθηκαν θραύσματα κεραμικής. Οι έρευνες συμπεριελάμβαναν ένα εύρος επιστημονικών εφαρμογών, όπως χρήση μαγνητομετρίας, ραντάρ υπεδάφους (GPR) και μεθόδους χρονολόγησης. Οι έρευνες συνεχίστηκαν, και από το 1991 μέχρι το 2002 πραγματοποιήθηκαν συνολικά 99 γεωτρήσεις στην έκταση ανάμεσα στην Τεμένη και τη Ροδιά (Ξανθοπούλου 2012), σε μια περιοχή 20 km² στο Δέλτα της Ελίκης, ενώ υπήρξε επικέντρωση στην περιοχή ανάμεσα στον Κερυνίτη και τον Σελινούντα ποταμό. Οι γεωτρήσεις είχαν μέσο βάθος τα 20 m (με μεγαλύτερο τα 40 m) και διάμετρο περίπου 10 cm. Κύριος σκοπός των εργασιών ήταν η ανεύρεση οριζόντων κατοίκησης και η τοποθέτησή τους σε συγκεκριμένα χρονικά πλαίσια (Soter, Katsonopoulou 1999). Οι μισές περίπου από τις γεωτρήσεις περιείχαν θραύσματα κεραμικής, κυρίως σε μία περιοχή έκτασης 1,5 km² ανάμεσα στα δύο ποτάμια της έκτασης. Όλα τα θραύσματα εντοπίστηκαν σε βάθος



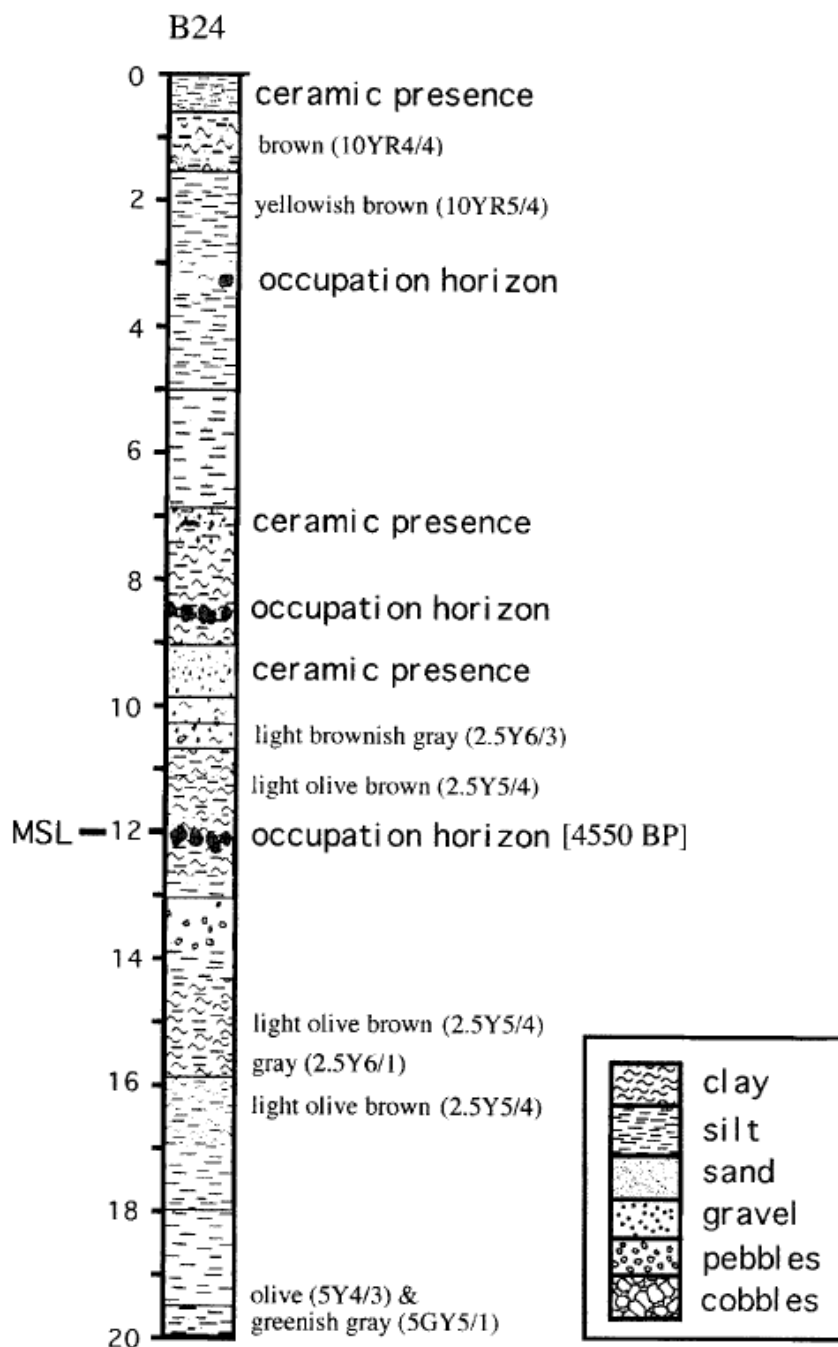
Εικ.3.5. Κάθετο προφίλ των γεωτρήσεων που έγιναν το διάστημα 1991-1997. Στα ευρήματα πραγματοποιήθηκαν διάφορες μέθοδοι χρονολόγησης (Soter & Katsonopoulou 1999).

μικρότερο των 13 m, ενώ όλα βρίσκονταν πάνω από το επίπεδο της επιφάνειας της θάλασσας.

Με δεδομένο ότι η Ελίκη είχε βυθιστεί το 373 π.Χ. σε συνδυασμό με γεωλογικές ενδείξεις, συμπεραίνεται ότι στην περιοχή πιθανόν να έχει υπάρξει τεκτονική ανύψωση (Liritzis, Katsonopoulou, Soter, Galloway 2001). Οι ριζικές αυτές αλλαγές στην τοπογραφία της Ελίκς εξηγούνται από το γεγονός ότι η περιοχή του Κορινθιακού κόλπου είναι μια από τις πλέον σεισμογενείς στην Ελλάδα και πλήττεται σε τακτά χρονικά διαστήματα από σεισμούς που σε πολλές περιπτώσεις είναι καταστροφικοί (Ambraseys, Jackson 1997). Ως αποτέλεσμα, το Δέλτα της Ελίκς μέσα στο πέρασμα των χρόνων αναδιαμορφώνεται διαρκώς μέσω των αποθέσεων από τα ποτάμια και των γεωλογικών ανακατατάξεων εξαιτίας των σεισμών. Ταυτόχρονα υπάρχει η ανά καιρούς κάλυψη τμημάτων της περιοχής από ιζήματα με αλμυρά, υφάλμυρα και γλυκά ύδατα. Η συμπεριφορά αυτή δημιουργεί μια περίπλοκη στρωματογραφία της περιοχής, με αποτέλεσμα να απαιτείται συστηματική έρευνα για την αποσαφήνισή της.

Για να προσδιοριστεί η ηλικία των στρωματογραφικών επιπέδων που αποκαλύφθηκαν από τις γεωτρήσεις, χρησιμοποιήθηκαν τρεις μέθοδοι χρονολόγησης:

1. Αρχαιολογική χρονολόγηση θραυσμάτων κεραμικής. Η μέθοδος μπόρεσε να εφαρμοστεί σε περιορισμένα θραύσματα κεραμικής και σε κάποια ρωμαϊκά θραύσματα γυαλιού (Soter, Katsonopoulou 1999).
2. Χρονολόγηση με οπτικά προτρεπόμενη φωταύγεια (OSL), τεχνική που εφαρμόστηκε σε θραύσματα κεραμικής μικρού μεγέθους (Liritzis et al., 1997).
3. Ραδιοχρονολόγηση με C-14, που εφαρμόστηκε σε οργανικά δείγματα από τις γεωτρήσεις όπως ξύλο, τύρφη και φύκια, αλλά και σε άμορφα οργανικά ιζήματα (Maniatis et al. 1995).



Εικ. 3.6. Η στρωματογραφία του πυρήνα από την γεώτρηση B24 στα Νικολαίικα. Υπάρχει παρουσία κεραμικών σε 6 επίπεδα, με χρονολόγηση από το 4550 ± 700 π.Χ. (Soter & Katsonopoulou 1999)

Η πυρηνοληψία έγινε με τη χρήση λιπαντικού με βάση τη σιλικόνη αντί για κάποιο με βάση τον άνθρακα, ώστε να αποφευχθεί η επιμόλυνση των δειγμάτων. Οι πυρήνες μεταφέρθηκαν σε εργαστήριο, και αποθηκεύτηκαν σε θερμοκρασία -27°C , για να μην υπάρξει βιολογική προσβολή από ανάπτυξη μικροοργανισμών, που θα αλλοίωναν τα αποτελέσματα των ραδιοχρονολογήσεων.

Τα αποτελέσματα των αναλύσεων, των γεωφυσικών ερευνών και των μεθόδων χρονολόγησης, αλλά και η γεωλογική μελέτη της περιοχής, οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι στο δέλτα της Ελίκης υπήρχε κατοίκηση από τη Νεολιθική εποχή και συνεχείς επανακατοικήσεις έκτοτε (Maniatis et al. 1995, Katsonopoulou 2011a). Καθορίστηκαν δύο τουλάχιστον ορίζοντες αρχαίας κατοίκησης που αφορούν την περίοδο ανάμεσα στην Γεωμετρική και τη Ρωμαϊκή εποχή, ενώ ανεβρέθη και τρίτος ορίζοντας κατοίκησης που αφορά την κατοίκηση στην εποχή του Χαλκού (Soter, Katsonopoulou 1999).

Όλα τα παραπάνω έχουν συντελέσει σημαντικά στο να οριοθετηθεί σε μεγάλο βαθμό η περιοχή όπου βρισκόταν η πόλη, τα σημαντικά της σημεία και το κέντρο της. Και ενώ η πόλη της Ελίκης (όπως ήταν γνωστή μέσα από την αρχαία ελληνική γραμματεία), άκμασε την περίοδο από τον 15ο αι. π.Χ. έως το 373 π.Χ., οι έρευνες για την ανεύρεσή της αποκάλυψαν ένα πολύ πιο πλούσιο ανασκαφικό τοπίο με ευρύτερες χρονικές προεκτάσεις.

3.3 Η κατοίκηση στο Δέλτα της Ελίκης

Όπως προαναφέρθηκε, το Δέλτα της Ελίκης ήταν μια περιοχή με συνεχείς επανακατοικήσεις που απλώνονται σε ένα πολύ μεγάλο χρονικό εύρος. Οι πυρηνοληψίες έχουν αποκαλύψει ορίζοντες κατοίκησης που αφορούν την Πρωτοελλαδική (πρώιμη εποχή του Χαλκού), Μυκηναϊκή, Γεωμετρική, Κλασσική, Ελληνιστική, Ρωμαϊκή και Βυζαντινή περίοδο.

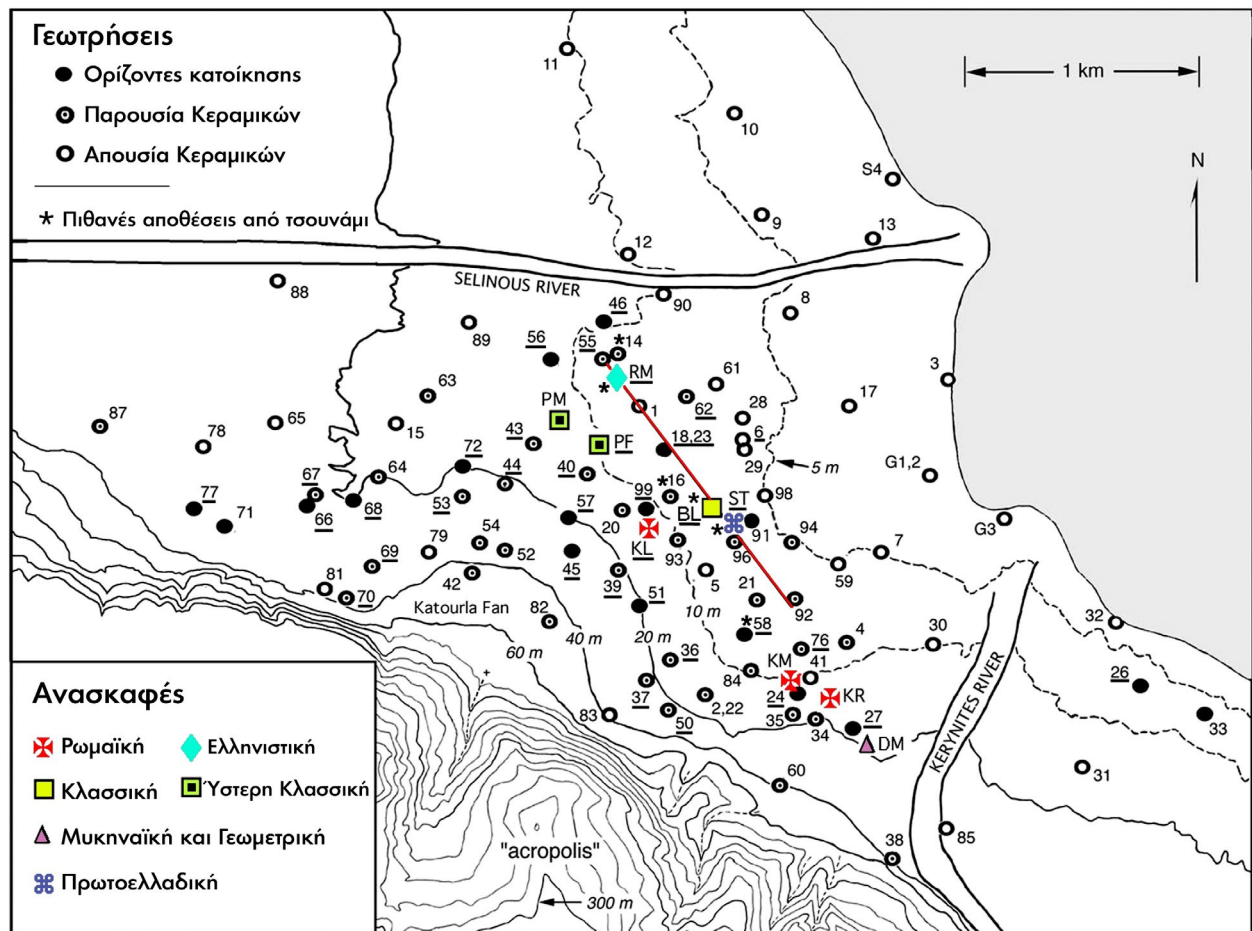
Με βάση τα ευρήματα των γεωτρήσεων, εντοπίστηκαν συνολικά εννέα περιοχές αρχαιολογικού ενδιαφέροντος. Οι περιοχές αυτές παρουσιάζονται παρακάτω, μαζί με μια συνοπτική αναφορά των ευρημάτων που εντοπίστηκαν στα διάφορα επίπεδα της στρωματογραφίας τους:

Όνομα Περιοχής	Ευρήματα
Κλωνής (KL)	Κτίριο της ύστερης ρωμαϊκής εποχής, κεραμικά, θραύσματα κεραμικής και γυαλιού, νομίσματα. Θραύσματα κεραμικής της κλασσικής, πρωτογεωμετρικής και μυκηναϊκής εποχής
Ρωμανός (RM)	Ελληνιστικά τείχη, ρωμαϊκή οδός, βυζαντινή οικία, ελληνιστικό βαφείο, αποθήκες, εργαστήρια. Ελληνιστική κεραμική και διάφορα αντικείμενα καθημερινής χρήσης και νομίσματα.
Καρέλης (KR)	Ρωμαϊκοί τάφοι, πήλινα βάζα και νομίσματα
Σαϊτς (ST)	Πρωτοελλαδικά κτίρια και κεραμική. Κλασσική και αρχαϊκή κεραμική και ρωμαϊκή οδός.
Παπαφιλίππου (PF)	Ύστερα κλασσικά και πρώιμα ελληνιστικά ευρήματα (κεραμίδια, κεραμική, νομίσματα)

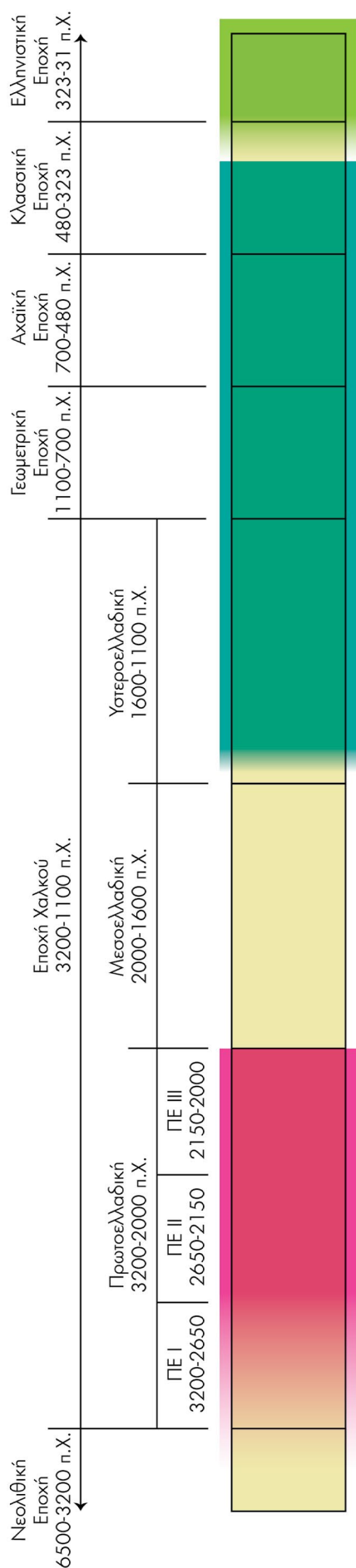
Μπαλαάς (BL)	Ερείπια ελληνιστικού κτιρίου και θραύσματα κεραμικής. Ρωμαϊκή οδός. Ελληνιστικά και κλασσικά τοιχεία, θραύσματα κεραμικής και νομίσματα.
Κομνηνός (KM)	Ρωμαϊκό κτίριο με πάτωμα στρωμένο με βότσαλα, αποθηκευτικοί χώροι και κτίρια με πίθους και κεραμικά.
Παπαμιχαλοπούλου (PM)	Ρωμαϊκά υπολείμματα κτιρίων και θραύσματα κεραμικής. Τάφοι της ύστερης κλασσικής και ελληνιστικής περιόδου.
Δημοπούλου (DM)	Ρωμαϊκοί τάφοι με πήλινα και γυάλινα αγγεία, νομίσματα, μπρούτζινα, σιδερένια και οστέινα αντικείμενα. Πρωτο-γεωμετρική, γεωμετρική και μυκηναϊκή κεραμική.

Πίνακας 3.1. Οι περιοχές αρχαιολογικού ενδιαφέροντος. Μετάφραση και προσαρμογή από Soter and Katsonopoulou 2011

Η ρωμαϊκή οδός διαπερνά τρεις από τις παραπάνω περιοχές, τις Ρωμανός, Μπαλαάς και Σαΐτς. Η πορεία της οδού έχει εντοπιστεί σε μια ευθεία γραμμή μήκους περίπου 800 m. Έχει 5-6 m πλάτος και 70 cm πάχος, ενώ αποτελείται από 3 επίπεδα, στρωμέ-



Εικ.3.7. Στον παραπάνω χάρτη εμφανίζονται οι θέσεις των οικιστικών φάσεων τις περιοχές σε σχέση με τις γεωτρήσεις που πραγματοποιήθηκαν. Με την κόκκινη γραμμή απεικονίζεται η ρωμαϊκή οδός που διατρέχει την περιοχή. Επίσης αναφέρονται οι περιοχές αρχαιολογικού ενδιαφέροντος, με τα αρχικά των περιοχών όπως αναφέρονται παρακάτω (προσαρμογή από Soter and Katsonopoulou 2011)



να βότσαλα, χαλίκια και πεπιεσμένο χώμα (Soter and Katsonopoulou 2011). Όπως διαπιστώνεται από όλα τα παραπάνω, πρόκειται για μια περιοχή με διαφορετικές φάσεις κατοίκησης στα ίδια ή σε παραπλήσια σημεία, με αποτέλεσμα η στρωματογραφία των σκαμμάτων να αποκαλύπτει πάνω από έναν ορίζοντα κατοίκησης σε αρκετές περιπτώσεις.

Μια σύντομη περιγραφή του ιστορικού κατοίκησης της περιοχής θα μπορούσε να είναι η παρακάτω:

- Ύστερη Νεολιθική εποχή/Πρώιμη εποχή του χαλκού: Η περιοχή αρχίζει να κατοικείται. Ο οικισμός οργανώνεται κατά την πρώιμη εποχή του Χαλκού, στα τέλη της Πρωτοελλαδικής I - έναρξη της Πρωτοελλαδικής II περιόδου. Η πόλη καταστρέφεται στα τέλη της Πρωτοελλαδικής III περιόδου.
- Ύστεροελλαδική εποχή: Η περιοχή σταδιακά επανακατοικείται. Αναπτύσσεται η Μυκηναϊκή, Γεωμετρική και Κλασική Ελίμη. Μια δεύτερη καταστροφή, προκαλεί εκ νέου ερήμωση της περιοχής στα τέλη της Ύστερης Κλασικής περιόδου.
- Ελληνιστική και ρωμαϊκή εποχή: Στη βόρεια πλευρά της πρόσφατα δημιουργηθείσας λιμνοθάλασσας, κτίζεται Ελληνιστικός οικισμός. Κατασκευάζεται η Ρωμαϊκή οδός και στη νοτιοανατολική πλευρά της λιμνοθάλασσας κτίζεται ρωμαϊκός οικισμός, ο οποίος καταστρέφεται από σεισμό τον 5ο αι. μ.Χ.
- Βυζαντινή εποχή: Η περιοχή καλύπτεται σε ένα μεγάλο μέρος της από έλος. Κατά τα ύστερα χρόνια της περιόδου κτίζεται οικισμός στη νοτιοδυτική πλευρά του έλους αυτού (Soter and Katsonopoulou 2011).

Από τα παραπάνω γίνεται αντιληπτό το πολυεπίπεδο στρωματογραφικό πεδίο των ανασκαφών, εφόσον σε ένα σκάμμα είναι δυνατόν να ανιχνευτούν ίχνη κατοίκησης από πολύ διαφορετικές χρονικές περιόδους. Παρακάτω θα γίνει μια παρουσίαση των αρχαιολογικών ανασκαφών

Εικ.3.8. Χρονολόγιο με τις περιόδους κατοίκησης της Ελίκης

- Πρωτοελλαδική περίοδος κατοίκησης
- Περίοδος κατοίκησης κλασικής Ελίκης
- Κατοίκηση από τα ελληνιστικά χρόνια και έπειτα

κών ευρημάτων ανά χρονική περίοδο, με έμφαση στην Πρωτοελλαδική που απασχολεί κυρίως την παρούσα έρευνα.

3.3.1 Η περιοχή κατά την Πρωτοελλαδική εποχή

Κατά τη διάρκεια των ερευνών εντοπίστηκε στο χωριό Ριζόμυλος, Πρωτοελλαδικός οικισμός, ο πρώτος που εντοπίστηκε ποτέ στην Αχαΐα. Ο οικισμός αποτελείται από συγκρότημα κτιρίων παρατεταγμένων επί λιθόστρωτων οδών, ενώ ιδιαίτερα πλούσια είναι και η παρουσία κεραμικής. Τα ευρήματα συμπεριλαμβάνουν εργαλεία από οστά και λίθο, κοχύλια και οστά ζώων (Helike Project 2013).

Οι γεωλογικές μελέτες φανέρωσαν ότι ο οικισμός ήταν εξολοκλήρου καλυμμένος με θαλάσσιο νερό για κάποιο χρονικό διάστημα. Ως ανακάλυψη είναι ιδιαίτερα σημαντική καθώς αποκαλύφθηκε ότι η περιοχή ήταν σημαντικότερο κέντρο εκατοντάδες έτη νωρίτερα απ' ό,τι ήταν έως τώρα γνωστό. Λόγω της σημαντικότητας του οικισμού και του γεγονότος ότι τα προς μελέτη ευρήματα αυτής της εργασίας προέρχονται από αυτόν, θα παρουσιαστεί αναλυτικότερα στο κεφάλαιο 3.4.

3.3.2 Τα Γεωμετρικά ευρήματα στα Νικολαίικα

Το 2011 πραγματοποιήθηκε από το Helike Project η δοκιμαστική τομή Τ60 στην θέση Καρτέρι των Νικολαίικων, που αποκάλυψε σημαντικά ευρήματα της γεωμετρικής περιόδου. Η εξέλιξη αυτή πυροδότησε τη διάνοιξη της τομής Τ63 το 2012, με πολύ σημαντικά αποτελέσματα. Σε βάθος 2-3 m βρέθηκαν αρχιτεκτονικά κατάλοιπα μεγάλων κτιρίων, με τοίχους μεγάλου πάχους (περίπου 0,5-0,55 m) και μήκους (ένας από αυτούς φτάνει τα 9 m). Οι τοίχοι αφορούν κτιριακά σύνολα που εκτείνονται προς κάθε κατεύθυνση εκτός των ορίων των σκαμμάτων, υποδεικνύοντας την μεγάλη έκταση του συνόλου. Είναι κατασκευασμένοι με δεξιοτεχνία από λίθους κυρίως από γκρίζο ασβεστόλιθο και δευτερευόντως από γκρίζα κροκαλοπαγή, αλλά και άλλα είδη λίθων όπως ο ψαμμίτης, ο φυλλίτης και ο σταλακτίτης. Ο τύπος δόμησης είναι δύο σειρές λίθων στα άκρα και μια ενδιάμεση με μικρότερους λίθους στη μέση.

Τα σκάμματα απέδωσαν και πολύ πλούσια κινητά ευρήματα, ειδικότερα μεγάλη σε ποσότητα και ποιότητα κεραμική, με πολύ ευρεία τυπολογία αγγείων. Τα αγγεία είναι κατασκευασμένα από διάφορα είδη πηλού, συμπεριλαμβανομένων και μη τυπικών κορινθιακών πηλών. Η διακόσμηση



Εικ. 3.9. Θραύσματα γεωμετρικής κεραμικής (Κατσωνοπούλου, Κουκουβέλας 2019)



Εικ.3.10. Τοίχοι Γεωμετρικών κτιρίων © Helike Project

στα αγγεία είναι σημαντική και αποτελείται κυρίως από μελανές γραμμές σε διάφορους σχηματισμούς, όπως οριζόντιες, κάθετες, τεθλασμένες, κυματοειδείς αλλά και μαιάνδρους, σπείρες και επάλληλα τρίγωνα, ενώ σε μια περίπτωση υπάρχει και απεικόνιση πτηνών. Η χρήση των αγγείων ποικίλει και αφορά την αποθήκευση, μεταφορά και σερβίρισμα αγαθών, με μεγάλο αριθμό κυπέλλων πόσεως. Η ανασκαφή έχει αποδώσει και άλλα κινητά ευρήματα πέραν της κεραμικής, όπως λίθινα και οστέινα εργαλεία, οστά ζώων, σιδερένιο μαχαίρι και μάζες χαλκού (Κατσωνοπούλου, Κουκουβέλας 2019).

Το 2004, ανακαλύφθηκε ένα από τα σημαντικότερα ευρήματα της περιοχής, ένας αφιδωτός Γεωμετρικός ναός στα Νικολαίικα, που πιθανώς ανεγέρθηκε στη θέση κάποιου άλλου κατεστραμμένου πρωτογεωμετρικού κτίσματος, κατά τον 8ο αι. π.Χ. Το κτίριο έχει ταυτοποιηθεί ως ο ναός του Ελικώνειου Ποσειδώνος που αναφέρεται στην αρχαία ελληνική γραμματεία. Βρέθηκε πλησίον περιοχής όπου είχε εντοπιστεί Υστεροελλαδικό νεκροταφείο, και κοντά σε σημείο που υπήρχε μυκηναϊκός οικισμός. Το μήκος του είναι 13,30 m έως εκεί που έχει ανασκαφεί και το εσωτερικό του πλάτος 5,35 m. Οι τοίχοι του έχουν κατεύθυνση ΑΔ, με την αφίδα να βρίσκεται μάλλον στα ανατολικά. Οι τοίχοι είναι κτισμένοι από πλακοειδείς λίθους, ενώ η ανωδομή ήταν κατασκευασμένη από ωμόπλινθους. Στο εσωτερικό υπάρχουν 4 βάσεις από ψαμμίτη που πιθανώς στήριζαν μέρος ξύλινης κιονοστοιχίας. Υπάρχει επίσης μεταγενέστερης κατασκευής πρόστωος με τοξωτό στυλοβάτη, κατασκευασμένος

από λαξευμένους λίθος από ψαμμίτη. Κάτω από το δάπεδο του ναού βρέθηκε ένα ακόμα σημαντικό εύρημα, ένας βωμός κατασκευασμένος από ωμόπλινθους με στοιχεία της χρήσης του, όπως ίχνη καύσης, θραυσμένα αγγεία, θραυσμένα οστά ζώων, κεραμικά ομοιώματα κ.α. Η κατασκευή του ανάγεται στον 9ο ή 10ο αι. π.Χ. Τέλος έχει βρεθεί κεράμωση από μεταγενέστερο ναό του 550 π.Χ. (Kollia 2011, ΥΠΠΟΑ 2020)

Με βάση τις αρχαιολογικές και γεωλογικές έρευνες στην περιοχή, διαπιστώθηκε ότι ο οικισμός εγκαταλείφθηκε κατά τον 7ο αι. π.Χ. λόγω ενός άγνωστου έως τώρα σεισμού, που είχε ως αποτέλεσμα την καταστροφή του (Κατσωνοπούλου, Κουκουβέλας 2019).

3.3.3 Η κλασική Ελίκη

Τα ίχνη της κλασικής Ελίκης έχουν εντοπιστεί διάσπαρτα σε σκάμματα που περιέχουν στη στρωματογραφία τους πάνω από έναν ορίζοντα κατοίκησης. Σε τρία σκάμματα που βρίσκονται στην περιοχή Μπαλαλάς έχουν βρεθεί τοίχοι της κλασικής εποχής και θραύσματα κεραμικής με μαύρη επίστρωση. Έχει αποκαλυφθεί γωνιακή τοίχιση από κτίριο, το οποίο όμως δεν σώζεται στην ολότητά του. Εντοπίστηκαν επίσης θραύσματα από αγγεία που χρησιμοποιούνταν για πόση και σίτιση, καθώς και για άλλες χρήσεις, τα περισσότερα από αυτά συσσωρευμένα στη διασωθείσα γωνία του κτιρίου. Τέλος υπάρχουν και κάποια άλλα ευρήματα ποικίλης φύσεως: ένα μπρούτζινο και ένα ασημένιο νόμισμα, η πήλινη κεφαλή αρχαϊκού επιζωγραφισμένου ειδωλίου και μια πήλινα μάσκα.

Σε κάποιες περιπτώσεις το στρωματογραφικό επίπεδο της κλασικής εποχής συγκλίνει με αυτό της Πρωτοελλαδικής (στα 3-4 m βάθος) και οι δύο έχουν περίπου 2000 έτη χρονική διαφορά το ένα από το άλλο. Στην περιοχή του Ριζόμυλου, κάποια σκάμματα περιέχουν στην στρωματογραφία τους ίχνη κατοίκησης από την κλασική Ελίκη, με το βάθος τους και την απόστασή τους από το ύψος του Πρωτοελλαδικού οικισμού να διαφέρει, φανερώνοντας τις έντονες γεωτεκτονικές διεργασίες που έλαβαν χώρα κατά την καταστροφή του κλασικού οικισμού (Soter and Katsonopoulou 2011). Τα ευρήματα σε αυτή την περιοχή έχουν ταυτοποιηθεί ως το αρχαιολογι-



Εικ.3.11. Κτίριο της κλασικής εποχής στον Ριζόμυλο
© Helike Project



Εικ.3.12. Η πήλινη κεφαλή ειδωλίου
© Helike Project



Εικ. 3. 13. Το αρχαιολογικό στρώμα της καταστροφής του 373 π.Χ. στον Ριζόμυλο © Helike Project
κό στρώμα που αφορά την καταστροφή του 373 π.Χ. και συμπεριλαμβάνουν κατεστραμμένους τοίχους, κεραμίδια και κεραμική της κλασικής εποχής (Helike Project 2013).

3.3.4 Η ελληνοιστική Ελίκη

Μετά την καταστροφή της κλασικής Ελίκη, η επανακατοίκηση της περιοχής ήταν όχι απλώς σχεδόν άμεση, αλλά αφορούσε και ένα μεγάλο κομμάτι του Δέλτα της Ελίκης, κάτι που φανερώνεται από τα πλούσια ευρήματα που αφορούν αυτή την περίοδο. Σε απόσταση περίπου ενός χιλιομέτρου από τον σύγχρονο οικισμό της Ελίκης, έχουν εντοπιστεί ελληνοιστικά αρχιτεκτονικά κατάλοιπα κτιρίων, οι τοίχοι των οποίων έχουν κατασκευαστεί με δεξιοτεχνία, έχουν πάχος 0,55-0,65 m και σώζονται σε ύψος περίπου 0,5 m. Επίσης υπάρχει παρουσία κεραμικών. Από τα μέχρι τώρα στοιχεία εκτιμάται ότι πρόκειται για οικισμό (Katsonopoulou 2010).

Σε κοντινή απόσταση από τα κτίρια του οικισμού, στην περιοχή της Ελίκης/Βαλιμίτικων, αποκαλύφθηκε ένα από τα σημαντικότερα ευρήματα του Δέλτα, μια καλά διατηρημένη περιοχή βιοτεχνικών δραστηριοτήτων, επίσης της ελληνοιστικής εποχής. Το 2003 αποκαλύφθηκαν δύο πολύ καλά διατηρημένες ρηχές ορθογώνιες δεξαμενές με λιθόστρωτα πατώματα, με παχείς περιμετρικούς λίθινους τοίχους. Επίσης βρέθηκαν κεραμικά και μεγάλη ποικιλία νομισμάτων. Στις ανασκαφές που ακολούθησαν τα επόμενα χρόνια, βρέθηκαν δύο ακόμα δεξαμενές με τοίχους επικαλυμμένους με επιχρίσματα και επίσης λιθόστρωτα πατώματα. Το



Εικ.3.14. Το σύμπλεγμα των δεξαμενών του βαφείου © Helike Project

σύστημα των δεξαμενών συμπληρώνεται και με άλλα στοιχεία, όπως κυκλικά βαθουλώματα, μια στρογγυλή λεκάνη με επίχρισμα και σύστημα καναλιών για την κίνηση των υγρών ανάμεσα στις δεξαμενές. Πέριξ της κεντρικής εγκατάστασης, έχουν έρθει στο φως μια σειρά άλλων αρχιτεκτονικών καταλοίπων που έχουν αναγνωριστεί ως εργαστήρια, χώροι αποθήκευσης αλλά και κατοίκησης. Πολλά είναι και τα κινητά ευρήματα, όπως κεραμική με μαύρη και κόκκινη κεραμική επίστρωση, βάζα, πήλινα βάρη αργαλειού, νομίσματα και πλήθος μεταλλικών αντικειμένων γενικής χρήσης, όπως καρφιά, καρφίτσες, παραμάνες και βάρη.

Μετά από εκτεταμένες έρευνες για κάποια πιθανή εξήγηση όσον αφορά την χρήση των δεξαμενών, η ομάδα του Helike Project κατέληξε ότι επρόκειτο για βαφείο υφασμάτων και τις συνοδευτικές εργασίες που το αφορούν, δηλαδή την ίδια την διαδικασία



Εικ.3.15. Η μία από τις τέσσερις δεξαμενές του βαφείου. Διακρίνονται λεπτομέρειες όπως τα κανάλια και η λιθόστρωση © Helike Project

της βαφής, την διαδικασία προετοιμασίας των υφασμάτων και τέλος, του ξεπλύματος και του στεγνώματός τους. Η ανασκαφή έχει δώσει σημαντικά στοιχεία τόσο για τον τρόπο με τον οποίο γινόταν η διαδικασία, όσο και για τα υλικά και τα είδη βαφών που χρησιμοποιούνταν (Katsonopoulou 2011b).

3.3.5 Η ρωμαϊκή και βυζαντινή φάση

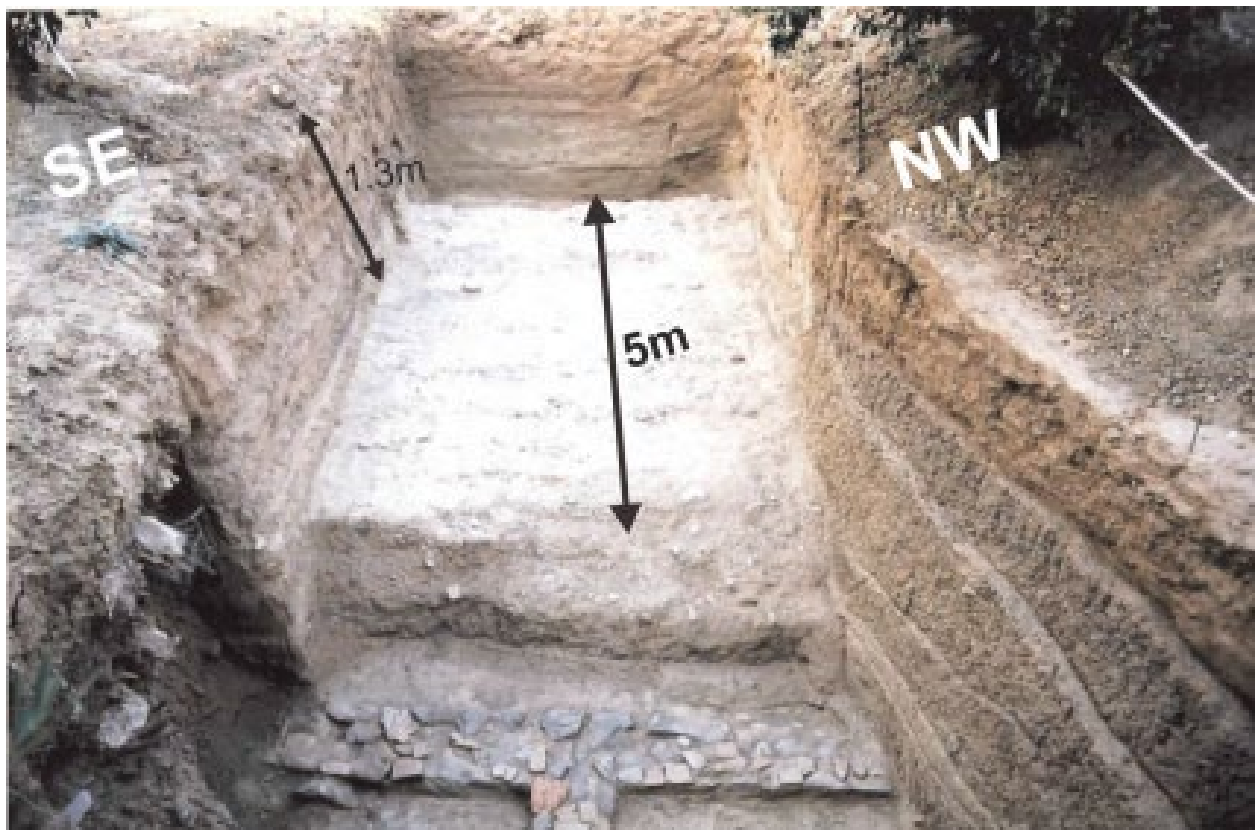
Η φάση κατοίκησης που ακολούθησε την ελληνιστική, δηλαδή η ρωμαϊκή, είναι αρκετά εκτεταμένη γεωγραφικά και καλύπτει σχεδόν όλη τη ζώνη ανάμεσα στους δύο ποταμούς της περιοχής. Μέχρι αυτή τη στιγμή έχουν βρεθεί αρχιτεκτονικά στοιχεία, τάφοι και εύρος κινητών ευρημάτων όπως κεραμικά, γυάλινα βάζα, νομίσματα, κοσμήματα και εύρος μεταλλικών αντικειμένων.

Η έκταση της ρωμαϊκής ζώνης κατοίκησης ορίζεται από την ρωμαϊκή οδό που βρέθηκε στην περιοχή και αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα ανασκαφικά ευρήματα για αυτή την ιστορική φάση. Εκτείνεται σε ευθεία στην περιοχή ανάμεσα στην Ελίκη και τον Ριζόμυλο, η διεύθυνση της οδού είναι ΒΔ-ΝΑ, και ανεβρέθη σε 1-1,5 m βάθος. Η οδός κατασκευάστηκε κατά την περίοδο που ήταν Καίσαρας της Ρωμαϊκής Αυτοκρατορίας ο Αύγουστος, περίοδο κατά την οποία η Πάτρα είχε αναχθεί σε σημαντική αποικία της Ρώμης. (Helike Project 2013). Πρόκειται σχεδόν σίγουρα για τη *λεωφόρο* που περιέγραφε ο Πausanias κατά τη διάρκεια των ταξιδιών του στην περιοχή, έναν σημαντικό δρόμο που συνέδεε την Κόρινθο με το Αίγιο και την Πάτρα.

Η οδός έχει εντοπιστεί σε ένα μήκος περίπου 2 km. Το πλάτος του είναι περίπου 5 m



Εικ. 3.16. Ρωμαϊκό κτίριο στα Νικολαίικα © Helike Project



Εικ. 3.17. Τμήμα της ρωμαϊκής οδού όπως έχει αποκαλυφθεί στο σκάμμα H42 (Tsokas et al. 2009).

και σε κάποια σημεία είχε στα πλάγια τοίχους υποστήριξης. Το πάχος της κατασκευής είναι περίπου 0,70 m. Η διαδρομή του, η θέση και το βάθος ανεύρεσής του έχουν χαρτογραφηθεί από 77 τομογραφίες που πραγματοποιήθηκαν στην περιοχή τα έτη 2005-2006 (Tsokas et al. 2009).

Τα ευρήματα της βυζαντινής περιόδου αφορούν αρχιτεκτονικά και ταφικά κατάλοιπα και εντοπίζονται στο δυτικό τμήμα της πεδιάδας (Κατσωνοπούλου, Κουκουβέλας 2011).

3.4 Ο Πρωτοελλαδικός οικισμός του Ριζόμυλου

Μέσα από την μελέτη των ευρημάτων της ανασκαφής, έχει γίνει απόπειρα να αποσαφηνιστεί ο τρόπος οργάνωσης του οικισμού και των δομών του. Φαίνεται ότι επρόκειτο για μια αγροτική και κτηνοτροφική οικονομία, με ανεπτυγμένο το εμπόριο με γειτονικές αλλά και πιο απομακρυσμένες περιοχές. Υπήρχαν τεχνίτες όπως αγγειοπλάστες, λαξευτές της πέτρας, μεταλλουργοί, χτίστες, ναυπηγοί και επιπλοποιοί, αλλά και έμποροι και ναυτικοί. Τα ευρήματα στο σύνολό τους, φανερώνουν ότι κατά πάσα πιθανότητα από την εποχή εκείνη είχε αρχίσει η ανάπτυξη κάποιων τάξεων με μεγαλύτερη πρόσβαση στον πλούτο από ό,τι ο γενικός πληθυσμός της πόλης. Η οργάνωση και δομή της πόλης, η ύπαρξη κτιρίων που ξεχωρίζουν από τα υπόλοιπα και φαίνεται να έχουν ειδικές λειτουργίες, αλλά και η συγκεντρώνση πλούτου στα χέρια κάποιων κατοίκων, φανερώνουν την ύπαρξη κάποιας μορφής κεντρικής εξουσίας (Κατσωνοπούλου 2011α).

Όλα τα παραπάνω περιγράφουν μια πόλη σε οικονομική και κοινωνική άνθιση, μεγάλη σε μέγεθος για την εποχή της, που πιθανώς δέσποζε ανάμεσα στους υπόλοιπους οικισμούς της περιοχής. Η καταστροφή της κατά το τέλος της Πρωτοελλαδικής III απέτρεψε την εξέλιξή της στην Μεσοελλαδική περίοδο και η επανακατοίκηση της περιοχής ήρθε με την ίδρυση της πόλης της αρχαίας Ελίκης κατά τον 15ο αι. π.Χ.

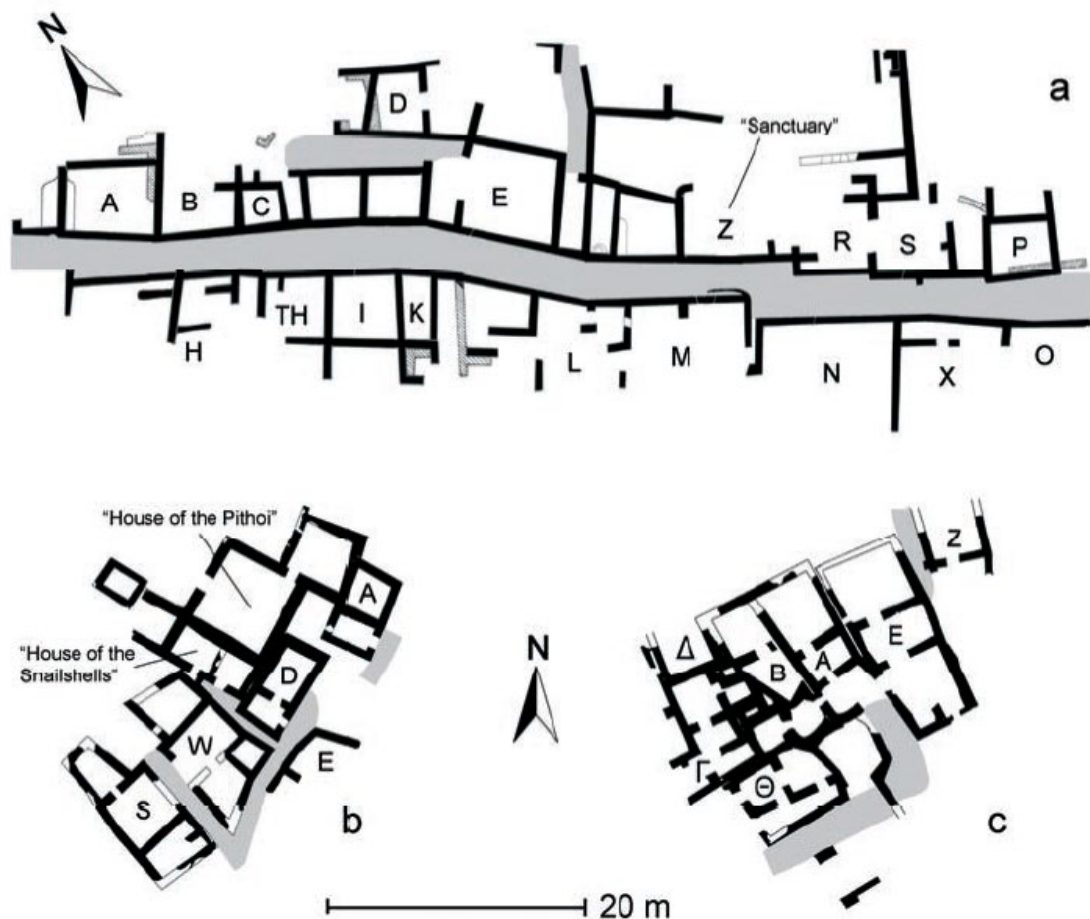
3.4.1 Ιστορικό πλαίσιο: Οι Πρωτοελλαδικοί οικισμοί

Με την έναρξη της εποχής του Χαλκού, πραγματοποιήθηκε μια σειρά ανακατατάξεων όσον αφορά τον οικονομικό, κοινωνικό και πολιτιστικό χαρακτήρα των ευρύτερων ελλαδικών περιοχών. Ο Πρωτοελλαδικός πολιτισμός, αφορά τις διεργασίες αυτές που έλαβαν χώρα στο νότιο κομμάτι της ηπειρωτικής Ελλάδας. Κατά την περίοδο αυτή, οι πληθυσμοί της περιοχής άρχισαν να αυξάνονται και ως εκ τούτου να οργανώνονται σε οικισμούς που βρίσκονταν σε σημεία με εύκολη πρόσβαση σε επισιτιστικούς πόρους και παραγωγικές πηγές, δηλαδή κοντά σε εύφορες πεδιάδες, ποτάμια και θαλάσσιες ακτές. Η οικονομία βασιζόταν στον πρωτογενή τομέα (γεωργία και κτηνοτροφία), το εμπόριο και την βιοτεχνία.

Η συστηματική καλλιέργεια εκτάσεων με νέο εξοπλισμό, οδήγησε στο πλεόνασμα αγροτικών προϊόντων και κατά συνέπεια στις εμπορικές συναλλαγές για την πώληση των πλεοναζόντων αγαθών και την προμήθεια πρώτων υλών και προϊόντων στα οποία δεν υπήρχε άμεση πρόσβαση. Η ανάπτυξη του εμπορίου δημιούργησε διαύλους επικοινωνίας με γειτονικές περιοχές, καθώς και την εγκαθίδρυση ανταλλακτικών δικτύων. Ως επακόλουθο, αναπτύχθηκαν και οι υποδομές κάποιων πόλεων, με την κατασκευή λιμανιών.

Ένα βασικό χαρακτηριστικό της εποχής ήταν η πιο εκτεταμένη και συστηματική επεξεργασία των μετάλλων και η δημιουργία μεταλλουργικών τεχνέργων. Κυρίως χρησιμοποιούνταν ο χαλκός και τα κράματά του, ειδικά ο κασσίτερος, από τον οποίο υπήρχε παραγωγή αντικειμένων καθημερινής χρήσης και οπλισμού. Στην νέα αυτή τεχνολογία χρωστάει και το όνομά της ολόκληρη η εποχή του Χαλκού.

Η μεταλλουργική δραστηριότητα, αλλά και άλλες μορφές κατασκευαστικών τεχνολο-



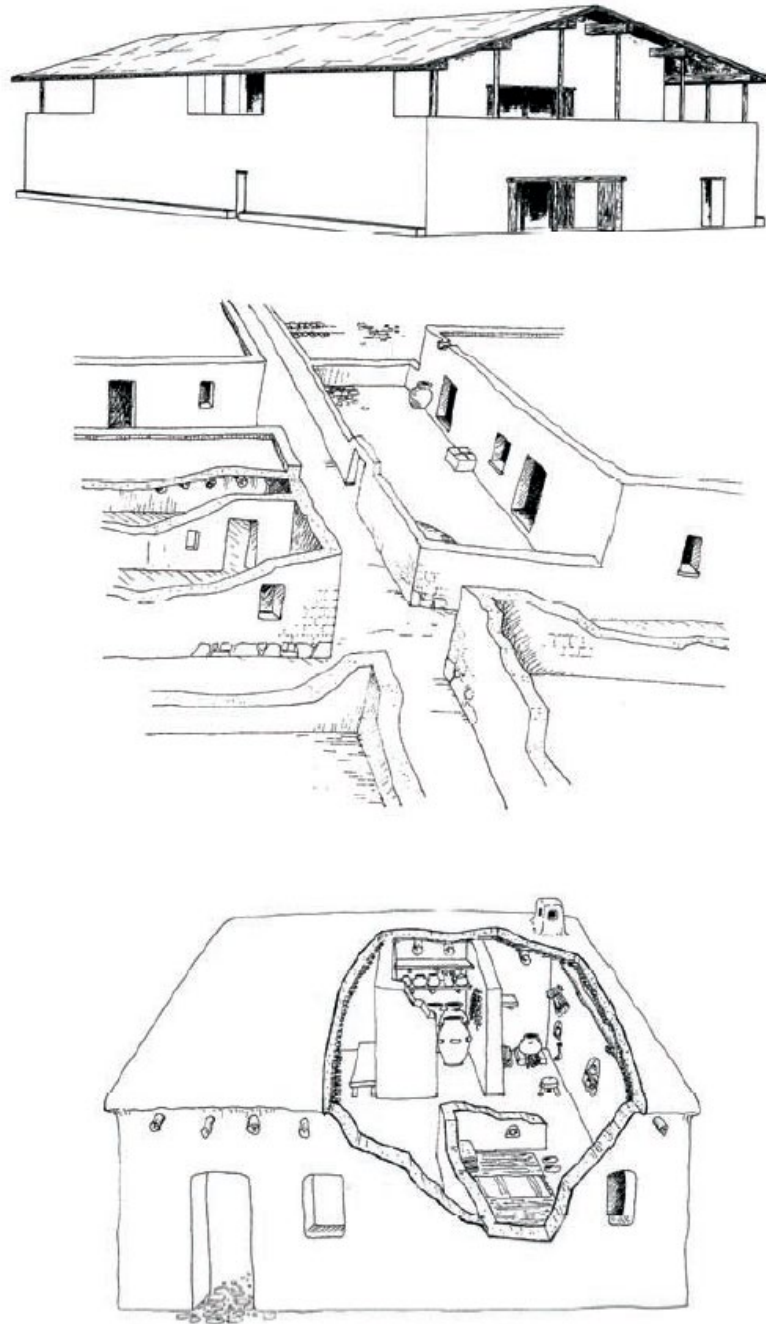
Εικ. 3. 18. Πολεοδομική οργάνωση Πρωτοελλαδικών οικισμών (α) στις Λιθαρές, (β) στις Ζυγοιές, (γ) στο Ασκαπριό (Weiberg 2007)

γιών, όπως η κεραμική και η υφαντουργία αναπτύσσονταν σε εργαστηριακούς χώρους, με αποτέλεσμα να υπάρχει ανεπτυγμένη σε πολλούς οικισμούς μια πρώιμη βιοτεχνική παραγωγή. Η κεραμική τέχνη ήταν ιδιαίτερα ανεπτυγμένη και λόγω και της φύσεως του υλικού, υπάρχουν πάμπολλα διασωθέντα δείγματα σκευών και πύθων διαφόρων σχημάτων και τύπων.

Όσον αφορά την πολιτική οργάνωση αυτών των οικισμών, φαίνεται ότι ασκούσαν κάποιου είδους εξουσία από μια ισχυρή οικογένεια που κατείχε σεβαστό μέρος του πλούτου και καθόριζε την εμπορική δραστηριότητα και την οργάνωσή τους. Επρόκειτο γενικά για κοινωνίες σε πρώιμα στάδια αστικοποίησης, με χαρακτηριστικά την κεντρική οργάνωση, την ανάπτυξη νέων τεχνολογιών, την εξειδίκευση της εργασίας και τη διεύρυνση του εμπορίου (Κόνσολα 1997, Wiencke 1989).

Χαρακτηριστικός ήταν και ο τρόπος διαρρύθμισης των οικισμών: στην πλειονότητά τους ήταν αρκετά πυκνοί, χωρίς κάποιο εμφανές κέντρο, ενώ συνήθως είχαν κάποιο οχυρωματικό έργο στον περίβολό τους. Είχαν κάποια στοιχειώδη πολεοδομική οργάνωση, με την παρουσία κεντρικού και δευτερεύοντος οδικού δικτύου με λιθόστρωτους δρόμους πλάτους 1-2 m, κοινό προσανατολισμό των κτισμάτων και οργάνωση σε οικοδομικά τετράγωνα.

Τα κτίρια ήταν θεμελιωμένα σε λίθινα κρηπιδώματα ύψους από 0,5-1,5 m και πάχους

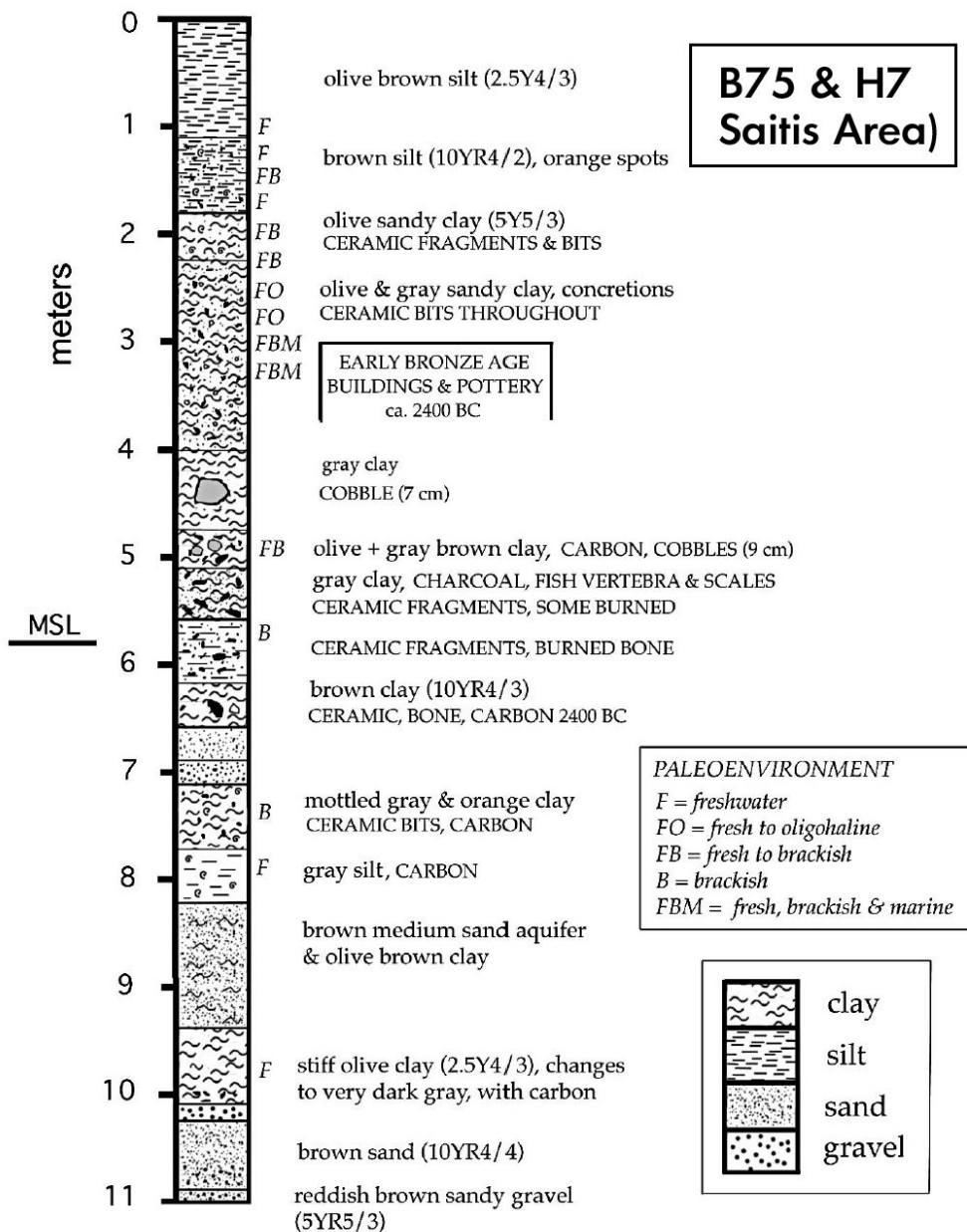


Εικ.3.19. Αναπαραστάσεις κτιρίων της Πρωτοελλαδικής περιόδου (Weiberg 2007).

40-90 cm. Οι λίθοι δεν είχαν συνδετικό υλικό, και οι μεγαλύτεροι εξ αυτών τοποθετούνται στις εξωτερικές πλευρές. Οι διατάξεις των δομικών λίθων που έχουν ανεβρεθεί είναι διάφορες, με αρκετά διαδεδομένη την τοιχοδομία «ιχθυάκανθας» (ψαροκόκκαλο). Πάνω στη θεμελίωση, στηριζόταν ανωδομή από ωμόπλινθους. Οι τοίχοι ήταν ευθείς, με ορθές γωνίες και έφεραν επιχρίσματα, συνήθως από πηλοκονιάματα. Τα δάπεδα είχαν κάλυψη είτε από λίθους είτε από πηλό. Η στέγη, απλή ή δίριχτη, κατασκευαζόταν από μεγάλες ξύλινες δοκούς, που επικάλυπτονταν με καλάμια και στρώμα πηλού και άχυρου, ενώ σε κάποιες

περιπτώσεις οι οροφές σκεπάζονται με κεραμίδες (Κόνσολα 1997, Weiberg 2007).

Οι πιο απλές κατοικίες ήταν σχετικά μεγάλες, με μέγεθος περίπου 30-50 m² και αποτελούνταν από 2-3 δωμάτια. Υπήρχαν όμως και πιο πολύπλοκα κτίρια, με δεύτερο όροφο και τυποποιημένο σύνθετο σχέδιο, όπως οι «οικίες με διαδρόμους», ίσως τα πιο χαρακτηριστικά κτίσματα της Πρωτοελλαδικής περιόδου. Η χρήση τους δεν είναι σαφής. Λόγω του μεγέθους τους και του ότι ξεχωρίζουν από τα υπόλοιπα κτίσματα της εποχής, έχει υποθεθεί ότι ίσως να ήταν συνδεδεμένα με μία ανώτερη κοινωνική τάξη εντός του πληθυσμού, που έφερε κάποιες εξουσίες. Έχει επίσης προταθεί ότι ίσως είχαν κάποια τελετουργική χρήση, ενώ είναι πιθανή και η δημόσια και διοικητική λειτουργία τους. (Weiberg 2007). Ενώ η διαρρύθμιση των ισογείων αυτών των κτιρίων είναι εύκολο να μελετηθεί λόγω των λίθι-



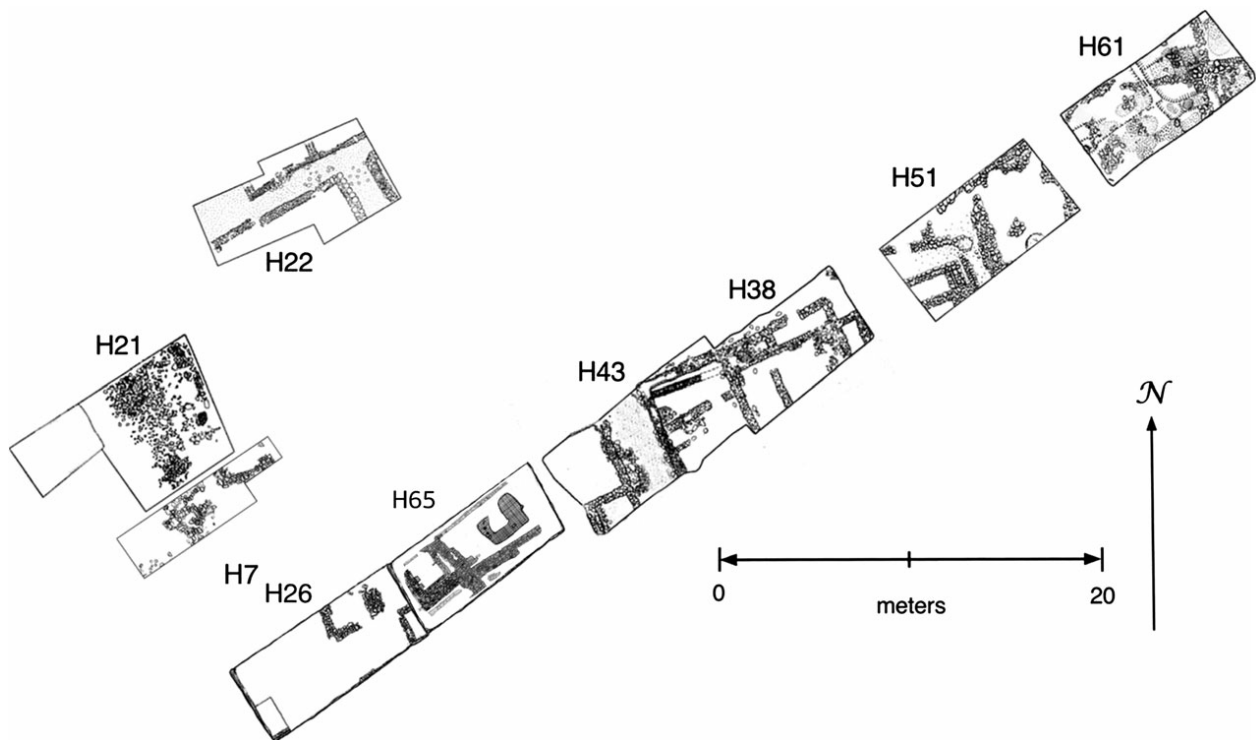
Εικ. 3.20. Σύνθετο στρωματογραφικό προφίλ της γεώτρησης B75 και του σκάμματος H7. Παρουσιάζονται οι οριζόντες κατοίκησης, και επιλεγμένα παλαιοπεριβαλλοντολογικά χαρακτηριστικά (Alvarez-Zarikian et al. 2008).

ων θεμελίων, είναι αρκετά πιο δύσκολο να προσδιοριστεί η ακριβής δομή των άνωθεν ορόφων, που φανερώνεται από τα απομεινάρια κλιμακοστάσιων που έχουν ανεβρεθεί. Πιθανολογείται ότι οι τοίχοι των ισογείων συνέχιζαν εις ύψος και στον δεύτερο όροφο ως κατασκευές, με μικρότερο όμως πάχος. Είναι επίσης αρκετά πιθανό να υπήρχαν μπαλκόνια, αν και η ακριβής μορφή τους είναι πολύ δύσκολο να προσδιοριστεί (Shaw 1987).

3.4.2 Η ανακάλυψη του οικισμού

Όπως αναφέρει η Κατσωνοπούλου (2011α), ιδιαίτερης σπουδαιότητας αποδείχθηκε η γεώτρηση Β75, η οποία έγινε το 1998 στην περιοχή Ριζόμυλος. Η τοποθεσία βρίσκεται 750 m ανατολικά από τον ελληνιστικό οικισμό στα Βαλιμίτικα και 1.150 m βορειοδυτικά από τον μυκηναϊκό οικισμό στα Νικολαίικα. Από το σημείο, δύο μέτρα περίπου πάνω από το επίπεδο ανεύρεσης του οικισμού, πέραγα Ρωμαϊκός δρόμος.

Η γεώτρηση έγινε σε βάθος 11 m και στον πυρήνα της υπήρχαν εναλλασσόμενα στρώματα γκρίζας και πράσινης ιλύος και άργιλου, που περιείχαν πλούσια ευρήματα, όπως θραύσματα κεραμικής (κάποια εκ των οποίων καμμένα), οστά και κάρβουνα, σε συνεχές βάθος από 3-6,6 m. Όλα τα παραπάνω φανέρωναν ορίζοντα κατοίκησης με πλούσιο περιεχόμενο, οπότε αποφασίστηκε η ανασκαφή στο σημείο.



Εικ.3.21. Κάτοψη των σκαμμάτων που δημιουργήθηκαν κατά τις ανασκαφές της περιόδου 2001-2011 (Κατσωνοπούλου, Κατσαρού 2017)

Πράγματι το καλοκαίρι του 2000 ξεκίνησαν οι ανασκαφές, με αποτέλεσμα την αποκάλυψη ενός οργανωμένου και καλά διατηρημένου οικισμού της Πρωτοελλαδικής II (2650-2200/2150 π.Χ.) έως της Πρωτοελλαδικής III (2200/2150 –2000 π.Χ.) περιόδου, σε βάθος 3-5 m από την επιφάνεια του εδάφους, ενώ υπάρχουν ενδείξεις ότι ο οικισμός εκτεινόταν χρονικά και στην Πρωτοελλαδική I (3200/3100-2650 π.Χ.) ή ακόμα και τη Νεολιθική εποχή (Engel, et al. 2016). Μέχρι το 2011 ακολούθησαν συστηματικές ανασκαφές στην περιοχή, με την διάνοιξη συνολικά εννέα σκαμμάτων διάστασης περίπου 10x5 m, με κωδικές ονομασίες: H7, H21, H22, H26, H38, H43, H51, H61 και H65 (Katsonopoulou, Katsarou 2017).

Με βάση την μελέτη της περιοχής φαίνεται ότι ο οικισμός καταβυθίστηκε, πιθανώς ως αποτέλεσμα σεισμού που συνοδεύτηκε από εκτεταμένη πυρκαγιά, χωρίς όμως να υπάρξει σε αυτή την περίπτωση παλιρροϊκό κύμα. Κατά την καταβύθιση σκεπάστηκε από λιμνοθάλασσα και στη συνέχεια από ιζήματα. Λόγω της απόθεσης ιζημάτων και της τεκτονικής ανύψωσης της περιοχής, η λιμνοθάλασσα σταδιακά μετατράπηκε σε ξηρά με αποτέλεσμα την επανακατοίκησή της. Είναι χαρακτηριστικό ότι η καταστροφή αυτή έπληξε τον Πρωτοελλαδικό οικισμό σχεδόν 2000 χρόνια πριν την καταγεγραμμένη από την ιστοριογραφία ερήμωση της κλασικής Ελίκης το 373 π.Χ. (Alvarez, Soter, Katsonopoulou 2008)

3.4.3 Πολεοδομική διάταξη και αρχιτεκτονικά στοιχεία

Ο οικισμός καταλαμβάνει έκταση περίπου 30 εκταρίων, ένα μέγεθος που θεωρείται μεγάλο για πόλη της περιόδου στην ηπειρωτική Ελλάδα. Κατά τη διάρκεια της ζωής του, υπήρξαν συνεχείς φάσεις κατοίκησης και επανοικοδόμησής του, μέχρι την τελική καταστροφή του. Στο τελευταίο στάδιο κατοίκησης, η πόλη ακολουθούσε ένα οργανωμένο αρχιτεκτονικό σχέδιο και αποτελείτο κυρίως από μεγάλα ορθογώνια κτίρια προσανατολισμένα σε άξονα ΝΒ και ΑΔ, που βρίσκονταν παρατεταγμένα κατά μήκος λιθόστρωτων δρόμων πλάτους 1,20-2,50 m, ενώ υπάρχουν στοιχεία ότι η πόλη είχε και οχυρωματικά τείχη. Στα σημεία που πιθανολογείται η ύπαρξη της τείχισης, έχουν εντοπιστεί τοίχοι πάχους περίπου 3,5 m.

Τα κτίρια αποτελούνταν από ευρύχωρα δωμάτια κάποια εκ των οποίων είχαν τον ρόλο κουζινών, αποθηκών και εργαστηρίων, με τους τοίχους να έχουν πάχος 40-60cm και σε κάποιες περιπτώσεις 70-80 cm, ενώ στο σκάμμα H61 έχει βρεθεί τοίχος πάχους 1,25 m, που



Εικ.3.22. Αρχιτεκτονικά κατάλοιπα στο σκάμμα H22 του Πρωτοελλαδικού οικισμού © Helike Project

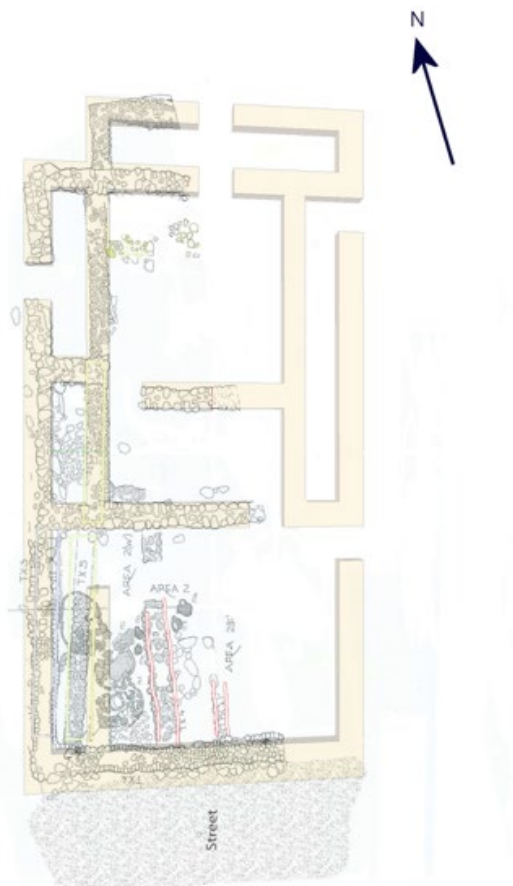
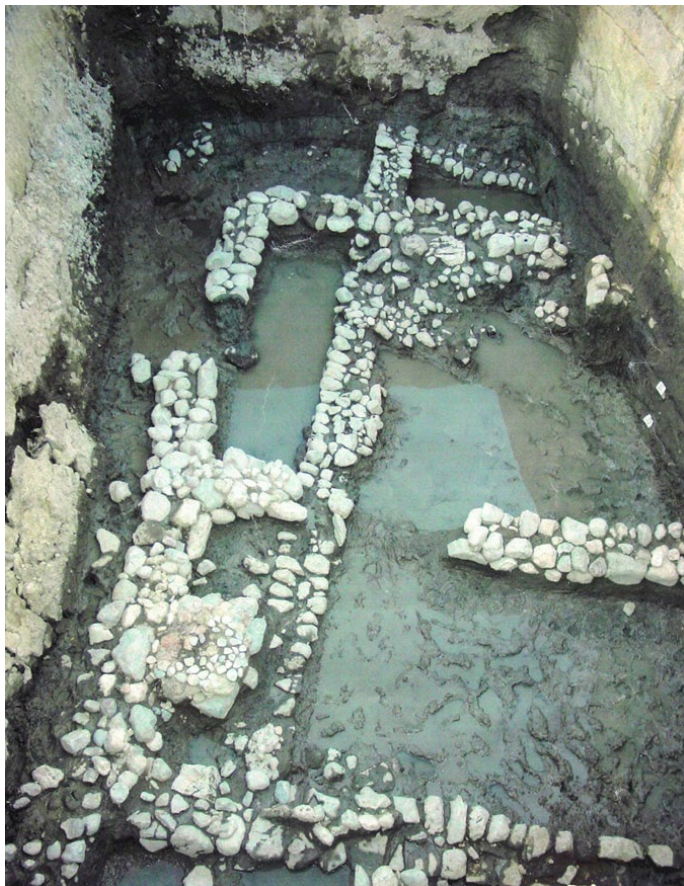
πιθανολογείται ότι ανήκε σε προγενέστερη φάση δόμησης.

Τα θεμέλια των κτιρίων ήταν κατασκευασμένα με βότσαλα. Στους τοίχους που μελετήθηκαν βρέθηκαν δύο βασικοί τύποι δόμησης:

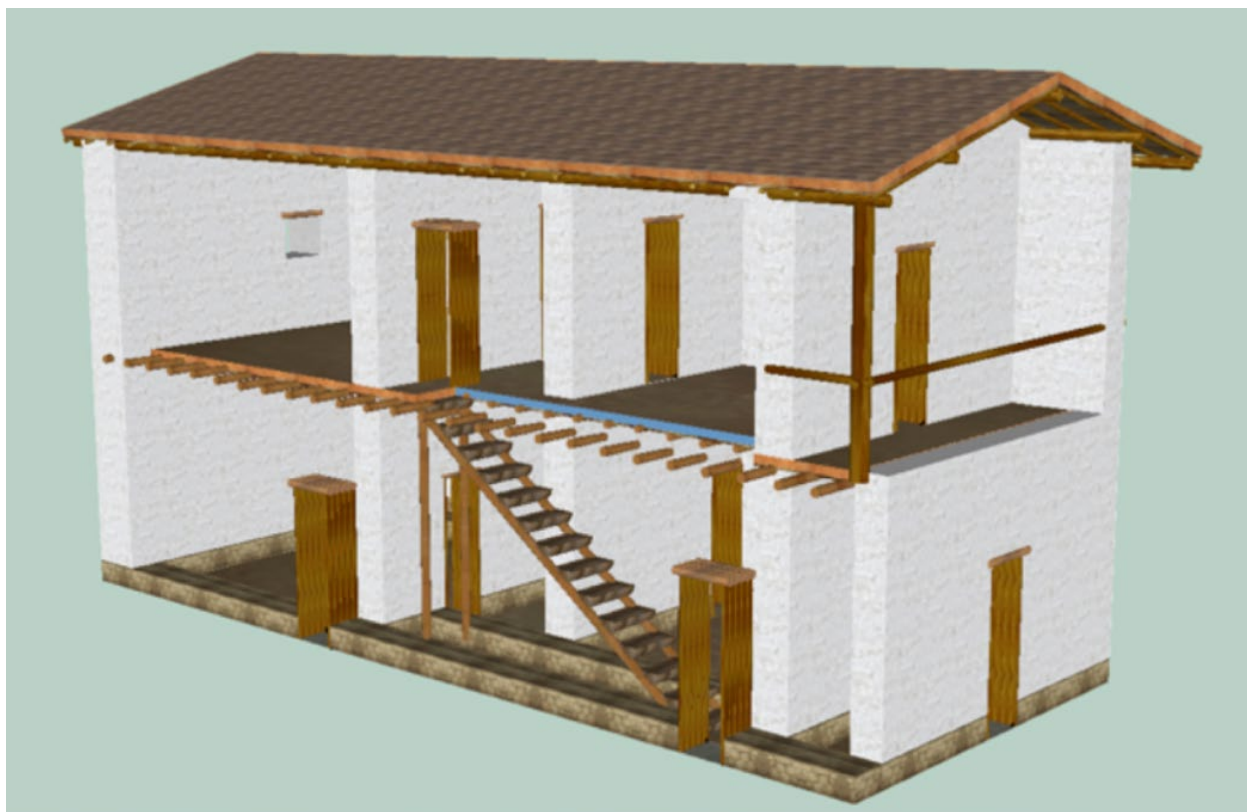
1. Δύο σειρές μεγάλων λίθων τοποθετημένων κατά μήκος, όπου ανάμεσά τους υπήρχαν τοποθετημένοι μικρότεροι λίθοι
2. Τέσσερις σειρές λίθων ομοίου μεγέθους, ή με τις δύο μεσαίες σειρές να αποτελούνται από λίθος μικρότερου μεγέθους.

Το πάνω μέρος των τοίχων ήταν φτιαγμένο από ωμόπλινθους με επίχριση πηλοκονιαμάτων, όπως υποδηλώνεται από έναν μεγάλο αριθμό αργιλωδών συσσωματωμάτων που βρέθηκαν στα σκάμματα.

Οι δρόμοι και οι ανοικτοί χώροι του οικισμού ήταν λιθοστρωμένοι με βότσαλα. Σε μια περίπτωση, συγκεκριμένα στο σκάμμα H22, ένας δρόμος καταλήγει σε λιθόστρωτο άνοιγμα, που ίσως ήταν κάποιου είδους πλατεία. Στα εσωτερικά των κτιρίων, τα δάπεδο των δωματίων ήταν στρωμένα με μικρά και μεσαία βότσαλα διαφόρων χρωμάτων όπως ανοιχτό γκρι, μαύρο, πράσινο και κόκκινο-καφέ. Ο τρόπος με τον οποίο είναι τοποθετημένα τα βότσαλα υποδεικνύει τεχνίτες με μεγάλη επιδεξιότητα, όπως και την προσπάθεια ανάδειξης του προσωπικού γούστου των ενοίκων των οικιών (Katsonopoulou, Katsarou 2017).



Εικ.3.23. Αρχιτεκτονικά κατάλοιπα του corridor house στο σκάμμα H38 και σχεδιαστική αναπαράσταση της κάτοψης του Α' ορόφου (Kormann et al. 2016)



Εικ.3.24. Τρισδιάστατη αναπαράσταση του κτίσματος τύπου «οικία με διάδρομο» (corridor house), με τομή για επισκόπηση των εσωτερικών χώρων (Kormann et al. 2016)

3.4.4 Το «Corridor House»

Ανάμεσα στα κτίρια, στο σκάμμα Η38 και εν μέρει στο Η43 βρέθηκε κτίριο τύπου «οικία με διάδρομο» (corridor house), ένας χαρακτηριστικός αλλά και σχετικά σπάνιος τύπος κτιρίου των Πρωτοελλαδικών χρόνων, που θεωρείται ένα από τα σημαντικότερα ευρήματα του οικισμού. Από τη θεμελίωση φανερώνεται ότι υπάρχουν δύο στενοί πλευρικοί διάδρομοι εκατέρωθεν του κτιρίου, ο νότιος μεγέθους 2,25x1,20 m και ο βόρειος 3,10x1,80 m. Στο μέσο του νότιου διαδρόμου υπάρχει τετράγωνη πλατφόρμα μεγέθους 0,75x0,65 m, κατασκευασμένη από κομμάτια κεραμικής και πλατείες λίθους. Από το σημείο ανασύρθηκαν πολλά κεραμικά σκεύη. Στο νότιο τμήμα του κτιρίου υπήρχε αποθηκευτικός χώρος μέσα στον οποίο υπήρχαν τουλάχιστον τρεις μεγάλοι πίθοι ύψους άνω του ενός μέτρου και πληθώρα άλλων κεραμικών σκευών. Στην ανατολική πλευρά έχει βρεθεί ένα πάτωμα με λιθόστρωση από κόκκινα-καφέ βότσαλα (Katsopoulou, Katsarou 2017).

Με βάση εκτεταμένη έρευνα προς την αναπαράσταση του κτιρίου που έγινε από τους Kormann et al. (2016), από την ύπαρξη ανεβρεθέντων κλιμακοστασίων, φανερώνεται ότι κάποτε υπήρχε 2ος όροφος. Από μόνο του αυτό το στοιχείο καταδεικνύει την κάποια πολυπλοκότητα του κτιρίου, καθώς η ανύψωση 2ου ορόφου απαιτεί τεχνική επιδεξιότητα και γνώσεις. Για την αποφυγή κατάρρευσης, οι τοίχοι του ισογείου ήταν ενισχυμένοι, και τα δωμάτια ήταν τοποθετημένα σε ορθή γωνία σε σχέση με τους διαδρόμους.

Όσον αφορά τον τρόπο δόμησης του κτιρίου, είχε λίθινη θεμελίωση όπως και τα υπό-



Εικ.3.25. Κεραμικά σκεύη που βρέθηκαν στο «Corridor House» (Katsanouropoulou, Katsarou 2017)

λοιπα κτίρια της περιόδου, η οποία είναι και το μοναδικό αρχιτεκτονικό στοιχείο που σώζεται σε κάποια μεγάλη έκταση. Η ανωδομή στο ισόγειο είχε γίνει και εδώ από ωμόπλινθους με επικάλυψη πηλοκονιάματος, κάποια λίγα δείγματα εκ των οποίων σώζονται. Εικάζεται ότι η δόμηση του 2ου ορόφου αποτελούνταν από τρεις στρώσεις: μια ξύλινη υποστηρικτική κατασκευή ενισχυμένη με μια στρώση από καλάμια και επικάλυψη από πηλοκονίαμα, ενώ από ξύλινες σανίδες ήταν κατασκευασμένο και το πάτωμα. Ανάλογη κατασκευή πιθανολογείται

ότι είχε και η στέγη, (ξύλινη κατασκευή, καλάμια και πηλοκονίαμα) και πάνω από την όλη κατασκευή υπήρχε επικάλυψη με κεραμίδες. Τέλος, πιθανολογείται και η ύπαρξη μικρού μπαλκονιού στον άνω όροφο.

3.4.5 Το εσωτερικό των κτιρίων - στοιχεία και ευρήματα

Στο εσωτερικό των κτιρίων έχει βρεθεί ένας μεγάλος αριθμός από πήλινα σκεύη. Τα κεραμικά έχουν μεγάλη ποικιλία όσον αφορά τον τύπο και τη μορφολογία τους (ανοικτά και κλειστά σχήματα, με ένα ή δύο χερούλια). Υπάρχουν δοχεία, μαγειρικά σκεύη, κούπες, πιξίδες, αμφορείς, κάνθαροι, μινιατούρες, καθώς και ένας μεγάλος αριθμός μεγάλων πήθων για την αποθήκευση τροφίμων και προμηθειών. Τα κεραμικά μπορούν να διαχωριστούν σε δύο κατηγορίες, με βάση την εποχή κατασκευής τους, σε αυτά της Πρωτοελλαδικής III και αυτά της Πρωτοελλαδικής II. Τα πρώτα περιλαμβάνουν κυρίως σκεύη για το μαγείρεμα και το τραπέζι, αγγεία με κάποιου είδους λιτή γραπτή διακόσμηση όπως γραμμές και γεωμετρικά σχήματα και μεγάλους πήθους αποθήκευσης, κάποια από αυτά με εμπίεστη διακόσμηση. Τα κεραμικά της Πρωτοελλαδικής II περιόδου περιλαμβάνουν επίσης σκεύη μαγειρικής και αποθήκευσης, συχνά διακοσμημένα με ανάγλυφα σχέδια. Διαφέρουν από αυτά της προηγούμενης περιόδου κυρίως ως προς το ότι έχουν λεπτότερη κοκκομετρία, πιο ανοικτά χρώματα με λείες επιφάνειες. Σε κάποια κεραμικά και των δύο εποχών, εντοπίζονται οι υπογραφές των κατασκευαστών με την μορφή της εμπίεσης με αμβλύ αντικείμενο διαφόρων χαρακτηριστικών σχημάτων (Κατσωνοπούλου 2011α).

Σημαντική είναι η τοποθέτηση των μεγάλων πήθων εντός των κτιρίων, καθώς φαίνεται ότι είχαν σταθερή θέση κατά μήκος των τοίχων, εξυπηρετώντας τον ρόλο των μόνιμων απο-



Εικ. 3.26. Η κατασκευή σε σχήμα Π που βρέθηκε στο σκάμμα Η65 (Κατσωνοπούλου, Κατσαρού 2017)

θηκευτικών χώρων. Ο τρόπος κατασκευής τους μας φανερώνει ότι κατασκευάζονταν από τους τεχνίτες εντός του κτιρίου κατά το κτίσιμό του (δηλαδή δεν μεταφέρονταν εκεί σε δεύτερο χρόνο αφού είχαν κατασκευαστεί σε κάποιο εργαστήριο), λειτουργώντας εν μέρει ως αρχιτεκτονικό στοιχείο. Οι διαστάσεις τους ήταν αρκετά μεγάλες, με ύψος 60-110 cm και διάμετρο 25-45 cm, ενώ το πάχος των τοιχωμάτων ήταν 2-4 cm και έφεραν πλαστική διακόσμηση, συνήθως πλεξίδες περιμετρικά του σκεύους. Οι πήθοι αυτοί, που ο αριθμός τους ανά οικία ήταν από 3-10, βρισκόταν σε μέρη του σπιτιού που επιτελούνταν εργασίες του σπιτιού και όχι σε κάποιον απομονωμένο αποθηκευτικό χώρο, και βρέθηκαν μαζί με σκεύη μαγειρικής και σερβιρίσματος. Το γεγονός αυτό

πιθανώς υποδηλώνει την καθημερινή χρήση τους ως αποθήκες τροφίμων (Katsonopoulou et al. 2016).

Τα μικρότερα σκεύη βρισκόνταν σε θέσεις εντός των συγκεκριμένων δωματίων. Οι εσωτερικοί χώροι ήταν εξοπλισμένοι με λίθινες πλατφόρμες κατασκευασμένες για να αντέχουν το βάρος της τοποθέτησης μεγάλων σκευών αλλά και επιφάνειες κατασκευασμένες από εναλλασσόμενα στρώματα θραυσμάτων κεραμικής και επίπεδων λίθων, που κατά πάσα πιθανότητα εξυπηρευτούσαν το ρόλο καθιστικών πάγκων (Katsonopoulou, Katsarou 2017).

Ιδιαίτερης σημασίας είναι και κατασκευή από πηλό σε σχήμα Π, μήκους 1,75/1,70 m και πλάτους 0,55x0,65 m, διατηρημένη σε ύψος 0,65 m και φέρει ένα άνοιγμα περίπου 50 cm στην δυτική πλευρά της. Η κατασκευή που βρέθηκε στο σκάμμα Η65, έχει καφέ-πορτοκαλί χρώμα και βρίσκεται περίπου στο μέσο ενός δωματίου. Γύρω της βρέθηκε μεγάλος αριθμός πήθων, κάτι που υποδεικνύει ότι πιθανώς επρόκειτο για χώρο που αποθήκευε αγαθά όλη η κοινότητα. Όσον αφορά τη χρήση της, ακόμα δεν υπάρχουν ισχυρές ενδείξεις προς κάποια κατεύθυνση. Μια πιθανότητα είναι να χρησιμοποιούνταν για την αποθήκευση νωπών υλικών για την κατασκευή πήθων.

Ένα από τα πιο ξεχωριστά ευρήματα του Πρωτοελλαδικού οικισμού, είναι το δέπας αμφικύπελλο, που ανασύρθηκε από το σκάμμα Η22 το 2001. Πρόκειται για ένα σπάνιο αντικείμενο, μιας και είναι ένας τύπος κυπέλλου συνδεδεμένος με συγκεκριμένα έθιμα και τελετουργική πόση. Το συνολικό ύψος του σώματός του είναι 19 cm, έχει μέση διάμετρο 5,2 cm και φέρει αφιδωτές λαβές στις δύο πλευρές του. Έχει λεία κοκκινη-καφέ επιφάνεια.



Εικ.3.27. Δείγμα της πλαστικής διακόσμησης των μεγάλων πήθων (Katsonopoulou et al. 2016)



Εικ.3.28. Αποκατεστημένος μεγάλος πήθος από το Corridor House (Katsonopoulou et al. 2016)

νεια και πάνω από τη βάση υπάρχει φυτικής θεματολογίας διάκοσμος. Το αντικείμενο είναι λεπτόκοκκο, με ομοιογενές στιλπνό επίχρισμα, κάτι που το διαφοροποιεί από την υπόλοιπη κεραμική που έχει βρεθεί στην ανασκαφή. Η μακροσκοπική παρατήρηση του αντικειμένου υποδηλώνει ότι η προέλευσή του είναι από κάποια άλλη περιοχή, κατά πάσα πιθανότητα ανατολικά της Αχαΐας. Γενικά σαν τύπος αγγείων συναντάται κυρίως σε μια γεωγραφική έκταση που ξεκινάει από περιοχές του Αιγαίου και καταλήγει στην δυτική Ανατολία. Η ανεύρεσή του στην περιοχή που ανήκει η Ελίκη είναι μια σπάνια περίπτωση και καθιστά την ανακάλυψή του ιδιαίτερα σημαντική. Αρχικά καταδεικνύει ναυτιλιακή σύνδεση της πόλης με το Αιγαίο ή ακόμα και τη Μικρά Ασία. Η σπανιότητά του δείχνει ότι ο ιδιοκτήτης του ήταν εύπορο άτομο που έχαιρε κάποιας επιρροής στον οικισμό και η κατοχή του αντικειμένου σίγουρα προσέδιδε κύρος.

Άλλα σπάνια ευρήματα στο ίδιο κτίριο αφορούν δύο διακοσμητικά κυκλικά αντικείμενα, ένα από χρυσό και ένα από άργυρο, πιθανώς για την διακόσμηση και στερέωση πολυτελών ρούχων. Τέλος έχει βρεθεί ένας αριθμός λίθινων και οστέινων εργαλείων, κατασκευασμένων στον οικισμό, για την εξυπηρέτηση αναγκών σε γεωργικές, υλοτομικές, κυνηγετικές και πολεμικές δραστηριότητες (Katsonopoulou, Katsarou 2017).



Εικ.3.29. Το δέπας αμφικύπελλο που βρέθηκε στο σκάμμα Η22 (Katsonopoulou, Katsarou 2017)

Κεφάλαιο 4

Γεωλογικά χαρακτηριστικά της περιοχής

4.1 Τοποθεσία περιοχής

Η Ελίκη βρίσκεται βορειοδυτικά της Πελοποννήσου, στον νομό Αχαΐας, στην επαρχία της Αιγιαλείας. Η ζώνη των αρχαιολογικών ευρημάτων καταλαμβάνει μία έκταση περίπου 1,5 km², που ορίζεται στα βόρεια από τον ποταμό Σελινούντα, στα νότια από τον ποταμό Κερυνίτη, ανατολικά από τον βορειοδυτικό-νοτιοανατολικό άξονα της ακτογραμμής του Κορινθιακού κόλπου και στα δυτικά από λόφους που έχουν δημιουργηθεί κατά μήκος του ρήγματος της Ελίκης (Ξανθοπούλου 2012).



Εικ.4.1. Σκιαγράφιση της προς μελέτη περιοχής.

Στην περιοχή υπάρχουν τέσσερις σύγχρονοι οικισμοί, αυτοί της Ελίκης, της Νέας Κερύνειας, του Ριζόμυλου και των Νικολαΐικων και στις ρίζες των λόφων κατά μήκος του ρήγματος, διασχίζει την περιοχή η Ολυμπία Οδός (Εθνική Οδός Αθηνών-Κορίνθου-Πατρός).

4.2 Τα γεωλογικά χαρακτηριστικά της ευρύτερης περιοχής

Το τοπίο της Αιγιαλείας συντίθεται από τα παρακάτω γεωμορφολογικά στοιχεία:

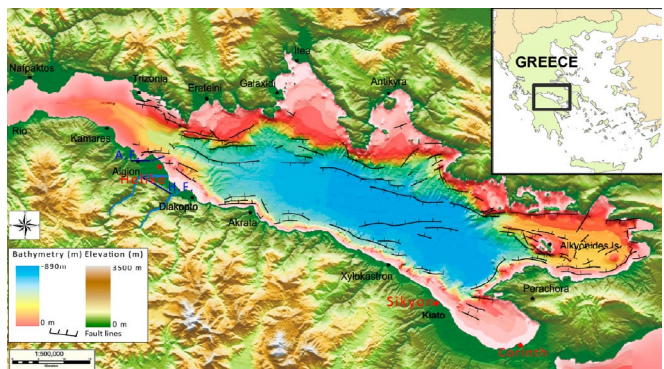
- Οι ορεινοί όγκοι της περιοχής που ξεκινούν από το ρήγμα της Ελίκης με τους σχηματισμούς Μπαρμπάς, Ρούσκιος, Προφήτης Ηλίας και Κλωκός και καταλήγουν στα υψηλότερα όρη Χελμός, Παναχαϊκό και Ωλονός.
- Τα ποτάμια της περιοχής, με σημαντικότερα τον Σελινούντα, τον Κερυνίτη και τον χείμαρρο Κατουρλά. Τα ποτάμια αυτά με το πέρασμά τους αποστραγγίζουν περιοχές διαφορετικών λιθολογιών, αποθέτοντας όσα υλικά συμπαρασύρουν στο Δέλτα της Ελίκης.
- Ο κορινθιακός κόλπος, μια επιμήκης και βαθιά τάφρος ανάμεσα στην Πελοπόννησο και την Στερεά Ελλάδα. Ο κόλπος φέρει



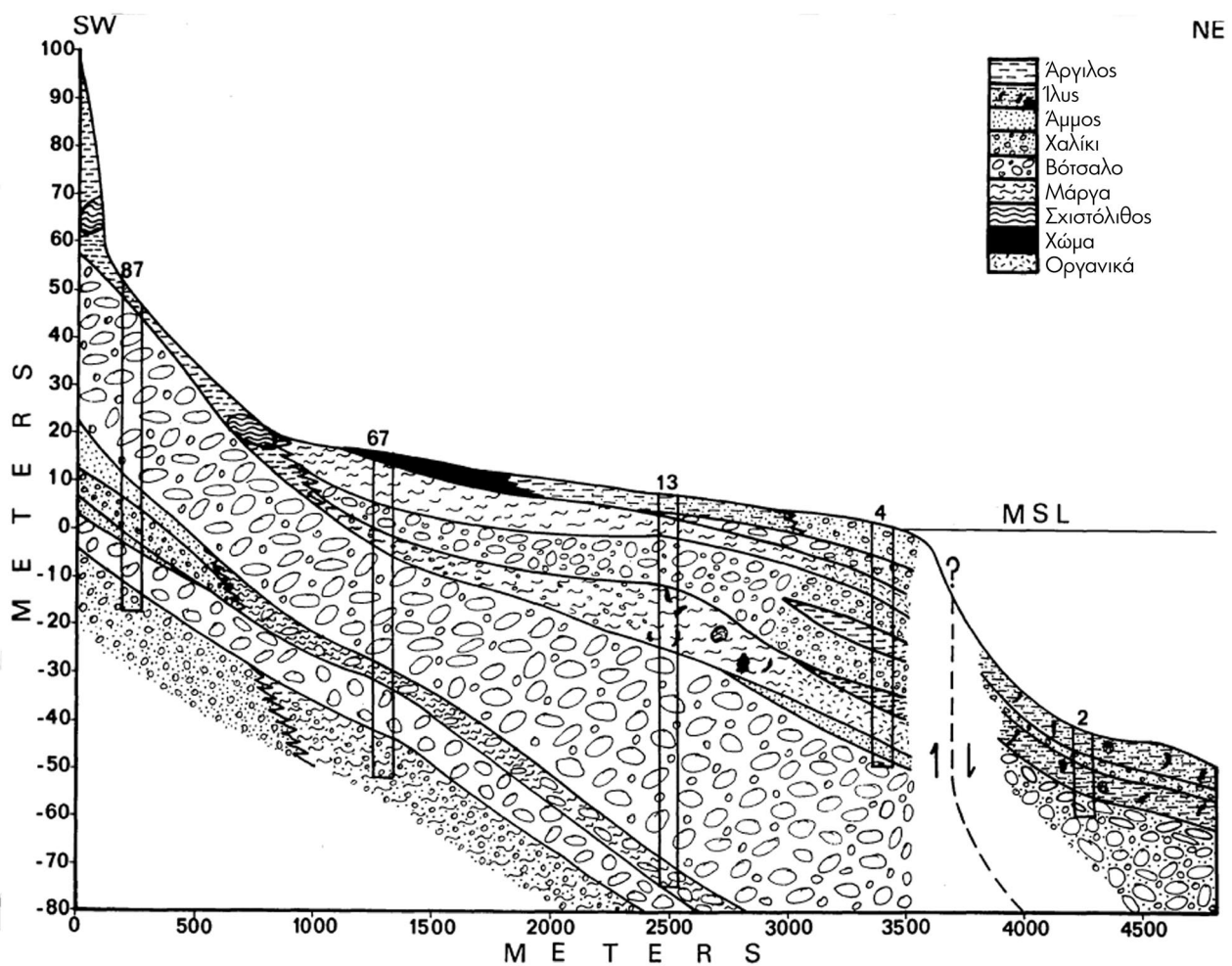
Εικ.4.2. Το Δέλτα της Ελίκης, αεροφωτογραφία προς την νοτιοανατολική όψη, με τον Κορινθιακό κόλπο στα αριστερά (helikeproject.gr)

μεγάλα και ενεργά τεκτονικά ρήγματα στο νότιο μέρος του, δηλαδή στην πλευρά της Πελοποννήσου, κάτι που συνεπάγεται έντονη σεισμική δραστηριότητα στην περιοχή.

- Το ρήγμα της Ελίκης είναι ένα από τα μεγαλύτερα και γνωστότερα του Κορινθιακού κόλπου. Πρόκειται για ρηξιγενή ζώνη μήκους 40 km και διεύθυνση ΔΒΔ-ΑΝΑ, που στα δυτικά συναντά το ρήγμα της Λάκκας, αναπτύσσεται στο δέλτα ανάμεσα στους ποταμούς Κερυνίτη και Σελινούντα και στα ανατολικά του εισέρχεται στον Κορινθιακό κόλπο. Σε σημεία του αποτελείται από μια σειρά μικρών παράλληλων ρηγμάτων ως προς το κύριο. Τα πιο ενεργά τμήματα φαίνεται να είναι αυτά που ακολουθούν την ΒΒΑ-ΝΝΔ έως ΒΒΔ-ΝΝΑ διεύθυνση. Το ρήγμα της Ελίκης συναντάται με τα ρήγματα του Ριζόμπλου, δύο παράλληλα μεταξύ τους ρήγματα με ΒΒΔ-ΝΝΑ διεύθυνση, μήκους



Εικ.4.3. Ψηφιακό μοντέλο του Κορινθιακού κόλπου, που απεικονίζει τα ρήγματα της περιοχής (Ferentinos et al. 2015).



Εικ.4.4. Λιθοστρωματογραφική καταγραφή του Δέλτα της Ελίκης (Swartz & Tzianos 1973)

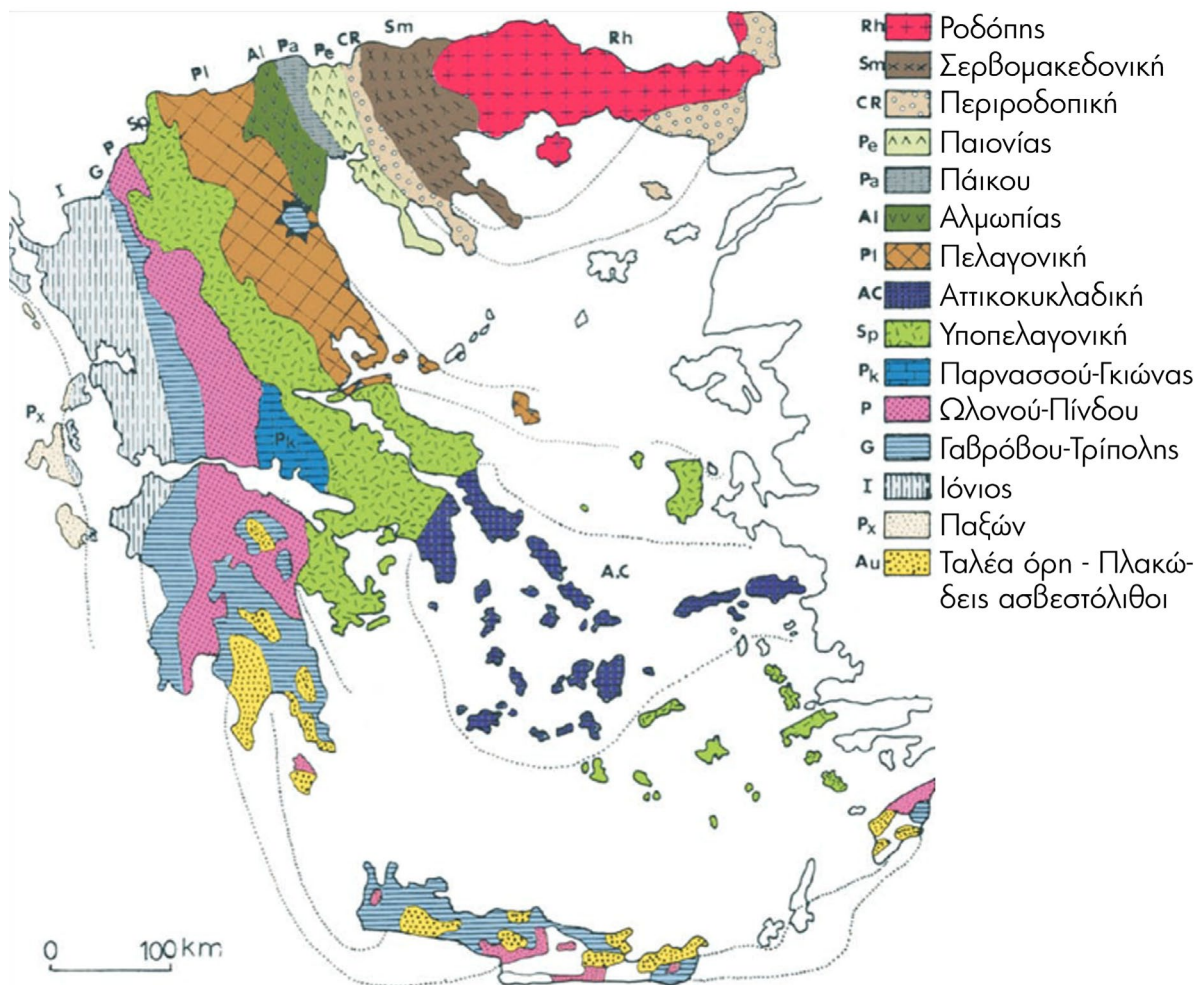
περίπου 2,5 km το δυτικό και 2 km το ανατολικό (Τρίκολας 2008).

Τα παραπάνω χαρακτηριστικά έχουν συμβάλει δραστικά στη διαμόρφωση του γεωλογικού πεδίου. Η υψηλή ενεργότητα του ρήγματος προκαλεί συχνά σεισμικά φαινόμενα που όπως διαπιστώθηκε νωρίτερα και από τις ιστορικές καταγραφές, έχουν οδηγήσει ακόμα και σε καταβυθίσεις της περιοχής. Ως αποτέλεσμα υπάρχουν ρηγματώσεις και έντονες ανομοιομορφίες στην στρωματογραφία του εδάφους. Ταυτόχρονα στην περιοχή συνίσταται τεκτονική ανύψωση (Soter 1998). Εξαιτίας των αλλουβιακών εναποθέσεων στην πεδιάδα, έχει δημιουργηθεί μια εξαιρετικά ετερογενής λιθοστρωματογραφία, που περιλαμβάνει ένα μεγάλο εύρος από λεπτόκοκκα και χοντρόκοκκα υλικά (Koutsios et al. 2010).

4.3 Γεωλογικοί σχηματισμοί της περιοχής

Οι γεωλογικοί σχηματισμοί που καλύπτουν την περιοχή είναι οι εξής:

- Μεταμορφωμένοι σχηματισμοί του τεκτονικού παραθύρου βόρειας Πελοποννήσου.
- Σχηματισμοί της ενότητας Γαβρόβου-Τρίπολης
- Σχηματισμοί της ενότητας Ωλόνου-Πίνδου



Εικ.4.5. Οι γεωτεκτονικές ζώνες των ελληνίδων ζωνών (Mountrakis et al. 1983, Προσαρμογή από Θωμαΐδου, Ε., 2009)

- Μεταλλικοί σχηματισμοί (Τρίκολλας, Αλεξούδη-Λειβαδίτη 2004)

Η γεωτεκτονική ζώνη Ωλόνου-Πίνδου, προς τα δυτικά είναι επωθημένη πάνω στην ζώνη Γαβρόβου-Τρίπολης. Επειδή στο κάλυμμα αυτό υπάρχουν ασυνέχειες, σε διάφορα σημεία αποκαλύπτονται τμήματα της ζώνης Τρίπολης. Οι σχηματισμοί της Πίνδου χαρακτηρίζονται από πλαστικότητα, έντονες πτυχώσεις και ύπαρξη λεπίων.

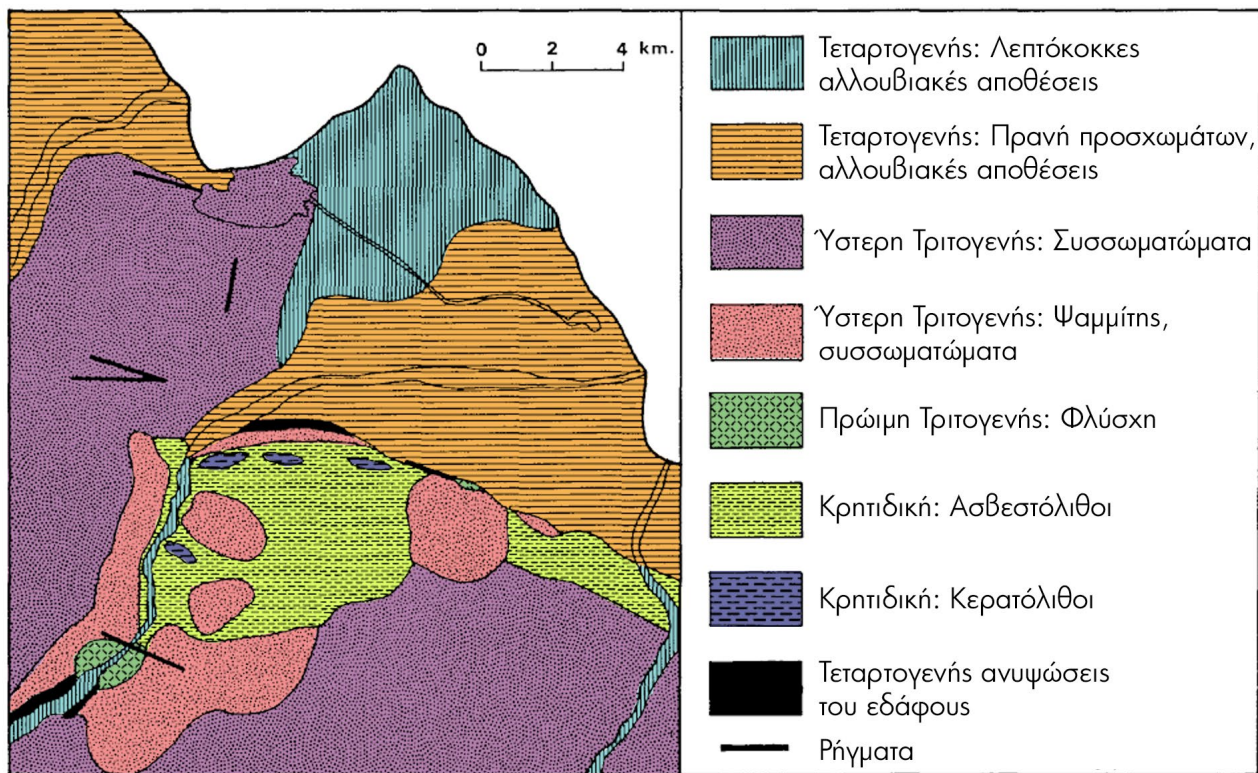
Η γενική στρωματογραφία της ζώνης Πίνδου, από τα παλαιότερα προς τα νεότερα στρώματα είναι η παρακάτω:

1. Ορίζοντας τριαδικών σχηματισμών: Αποτελείται κυρίως από ψαμμίτες, πηλίτες, κερατόλιθους και κλαστικούς ασβεστόλιθους, με κάποιες παρεμβολές κροκαλο-λατυποπαγών.
2. Ασβεστόλιθοι Δριμού: Πρόκειται για πελαγικούς ασβεστόλιθους, με ενστρώσεις κερατόλιθων και πηλίων. Συναντώνται επίσης πυριτικά στρώματα και ασβεστόλιθοι που εσωκλείουν απολιθώματα της κάτω-μεσοουρασιακής περιόδου.
3. Ραδιολαρίτες: Σε αυτό το στρώμα περιέχονται ραδιολαρίτες ερυθρού, πράσινου ή ιώδους χρώματος, με εμφανίσεις μεταλλεύματος μαγγανίου. Ανά σημεία παρεμβάλλονται ασβεστόλιθοι και πηλίτες.
4. Πρώτος φλύσχης: Αποτελείται κατά βάση από στρώματα ψαμμιτών, στα οποία παρεμβάλλονται ψαμμούχοι μικροβιοκλαστικοί ασβεστόλιθοι και πηλίτες.
5. Ανωκρητιδικοί ασβεστόλιθοι: Πρόκειται για στρώμα ασβεστόλιθων με διαστρώσεις πυριτόλιθων, χρώματος γκριζου, λευκού και ερυθρίζοντος, που είναι πλούσιοι σε εγκλείσματα μικροπανίδας.
6. Μεταβατικά στρώματα προς τον δεύτερο φλύσχην: Είναι λεπτά εναλλασσόμενα στρώματα ασβεστόλιθων, μαργών, ψαμμούχων μαργών και μαργαϊκών ασβεστόλιθων.
7. Δεύτερος φλύσχης: Αποτελείται κυρίως από ψαμμιτοπηλιτικά στρώματα και κροκαλοπαγή.

Αντίστοιχα, η στρωματογραφική διάρθρωση της ζώνης Γαβρόβου-Τρίπολης και πάλι από την παλαιότερη προς τη νεότερη, είναι η εξής:

1. Μεσο-ανωτριαδικοί σχηματισμοί: Αποτελείται κυρίως από δολομίτες και δολομιτικούς ασβεστόλιθους και σε μικρότερο βαθμό ασβεστόλιθους.
2. Ιουρασικοί σχηματισμοί: Κυρίως υπάρχει παρουσία νηριτικών ασβεστόλιθων με παρεμβολές δολομιτικών ασβεστόλιθων, με εγκλείσματα μικροπανίδας.
3. Κρητιδικοί σχηματισμοί: Είναι κυρίως ανθρακικά θαλάσσια ιζήματα, στα οποία απαντώνται λατυποπαγείς-κλαστικοί ασβεστόλιθοι.
4. Παλαιοκαινικοί-ανωκαινικοί σχηματισμοί: Πρόκειται για ιζήματα ρηχής θάλασσας
5. Ιζήματα φλύσχην: Η ζώνη αυτή παρουσιάζει ασυμφωνίες, κυρίως με το υποκείμενο στρώμα. Σε κάποια σημεία ξεκινάει με ψαμμίτες, αλλού με μάργες, ενώ ανά σημεία παρατηρείται παρουσία πηλίων, μαργαϊκών ιλυόλιθων και διάσπαρτες κροκάλες.

Η ζώνη Τρίπολης σε μεγάλο μέρος της επικαλύπτεται από την ζώνη Πίνδου. Συχνά, ανάμεσα στα δύο στρώματα παρεμβάλλεται ένας ορίζοντας αποτελούμενος κατά βάση από ηλιθικά και ψαμμιτικά υλικά, που περιέχει μεγάλα πετρώματα ποικίλων λιθολογικών προελεύσεων (Φουντούλης 1994)



Εικ.4.6. Κατανομή γεωλογικών σχηματισμών στο Δέλτα της Ελίκης (Swartz & Tziavos 1973)

Οι μεταμορφωμένοι σχηματισμοί της βόρειας Πελοποννήσου αποτελούνται από δύο ανεξάρτητες στρωματογραφικές ενότητες. Η κατώτερη σειρά έχει εναλλαγές στρωμάτων από φυλλίτες, χαλαζίτες και μοσχοβιτικούς και χλωριτικούς σχιστόλιθους. Η ανώτερη σειρά αποτελείται από εκριξηγενή πετρώματα, φυλλίτες και σχιστόλιθους, ενώ σε κάποια σημεία εντοπίζονται μαύροι ασβεστόλιθοι.

Οι μετααλπικοί σχηματισμοί αναπτύσσονται σε τρεις λεκάνες, αυτή των Καλαβρύτων, της Βάλτας και της παραλιακής λεκάνης. Η λεκάνη Καλαβρύτων αποτελείται από στρώματα αργίλων και μαργών στην κατώτερη σειρά η οποία αποτελείται από λιμναιαία ιζήματα. Η ανώτερη σειρά αποτελείται από ποταμοχειμάρρια ιζήματα, δηλαδή εναλλασσόμενα στρώματα κροκαλοπαγών και κόκκινων πηλών. Η λεκάνη Βάλτας αποτελείται από ποταμοχειμάρριες αποθέσεις. Τέλος, η παραλιακή λεκάνη χωρίζεται σε δύο μέτωπα, το ανατολικό και το δυτικό. Το ανατολικό τμήμα αποτελείται από κροκαλοπαγείς ψαμμίτες, άργιλους, και αμμούχους μάργες και μάργες. Το δυτικό τμήμα αποτελείται επίσης από στρώματα μαργών, αμμούχων μαργών και κροκαλοπαγών (Τρίκοιλας, Αλεξούδη-Λειβαδίτη 2004).

Πέρα από την γενική εικόνα των γεωλογικών ζωνών της περιοχής, έχουν υπάρξει και χαρτογραφήσεις του Δέλτα της Ελίκης με πιο συγκεκριμενοποιημένη την κατανομή των προαναφερθέντων σχηματισμών. Ειδικότερα, κατά το 1973-74 πραγματοποιήθηκαν γεωλογικές έρευνες στο Δέλτα της Ελίκης, στα πλαίσια των ερευνών που γίνονταν εκείνη την περίοδο για την ανεύρεσή της. Η έρευνα περιελάμβανε γεωτρήσεις και την μελέτη του πυρήνα τους, με σκοπό τη γεωλογική χαρτογράφηση της περιοχής όσον αφορά τη στρωματογραφία της, αλλά και την κατανομή των υλικών επί της επιφάνειας του εδάφους. (Swartz & Tziavos 1973).

Μία ακόμα δειγματοληπτική έρευνα που πραγματοποιήθηκε στην Ελίκη ήταν από την Ξανθοπούλου (2012), η οποία κατά την εκπόνηση της μεταπτυχιακής της εργασίας πραγματοποίησε συλλογή 9 δειγμάτων άμμου από τους ποταμούς Σελινούντα, Κερυνίτη, Βουραϊκό και το ρέμα Κατουρλά, προκειμένου να γίνει συγκριτική μελέτη με δείγματα κεραμικής από την ανασκαφή του Πρωτοελλαδικού οικισμού της Ελίκης. Ως αποτέλεσμα, συμπέρανε ότι τα δείγματα ήταν πλούσια σε ασβεστιτικό υλικό, κυρίως μικριτικό ασβεστόλιθο και σπανιότερα σπαριτικό ασβεστίτη και κυριαρχούν θραύσματα κερατόλιθων και ιλυόλιθων. Επιπροσθέτως, στα δείγματα που λήφθηκαν από του ποταμούς Σελινούντας και Κερυνίτη, παρατηρούνται ραδιολαρίτες και μετακροκαλοπαγή.

Συνοπτικά, στα εδάφη της περιοχής αναμένεται να συναντηθούν οι παρακάτω σχηματισμοί:

Όνομα	Χαρακτηριστικά
Άργιλοι	Κλαστικό ίζημα που αποτελείται κυρίως από καολινίτη, μοντμοριλλονίτη, ιλλίτη και κλωρίτη και γενικό χημικό τύπο $Al_2O_3 \cdot 2SiO_3 \cdot 2H_2O$
Ασβεστόλιθοι	Μονόμεικτο πέτρωμα αποτελούμενο κυρίως από ασβεστίτη ($CaCO_3$)
Δολομίτες	Μονόμεικτο πέτρωμα που σχηματίζεται όταν ένα μέρος του ασβεστίου του $CaCO_3$ του ασβεστολίθου αντικατασταθεί από μαγνήσιο (δολομιτίωση).
Ιλυόλιθοι (=Πηλόλιθοι)	Το αφθονότερο κλαστικό ιζηματογενές πέτρωμα στην επιφάνεια της Γης. Κύρια συστατικά του είναι αργιλικά ορυκτά, χαλαζίας, άστριοι, ασβεστίτης και οργανική ύλη.
Κερατόλιθοι (=Πυριτόλιθοι)	Συμπαγή ιζήματα που αποτελούνται κυρίως από διοξείδιο του πυριτίου με διάφορες προσμίξεις (αιματίτη, ασβεστίτη, αργιλικά ορυκτά).
Κροκαλοπαγή	Συμπαγή πετρώματα που προκύπτουν από συγκόλληση κροκαλών με τη συγκολλητική ύλη να είναι συνήθως ασβεστιτική ή χαλαζιακή.
Μάργες	Ιζηματογενής σχηματισμός, που κυμαίνεται μεταξύ ασβεστολίθου και αργίλου. Η τυπική μάργα περιέχει 35-65% άργιλο.
Ραδιολαρίτες	Πυριτικό πέτρωμα που σχηματίζεται σε βαθιές θάλασσες (περίπου 3000m) από ίζημα ιλύως ακτινζωων που φέρουν πυριτικά κελύφη.
Φλύσχεις	Πετρώματα από θαλάσσια ιζηματογένεση που αποτελούνται κυρίως από εναλλαγές μαργών, ασβεστολίθων, κροκαλοπαγών, και ψαμμιτών.
Φυλλίτες	Πέτρωμα με έντονη σχιστότητα και πολύ μικρό μέγεθος των ορυκτών συστατικών του. Αποτελείται κυρίως από μοσχοβίτη, και από χαλαζία, γρανάτη, κλωρίτη.
Χαλαζίτες	Αποτελείται από χαλαζία σε ποσοστό >85% και από σερικήτη, δισθενή, άστροιο κ.α.
Ψαμμίτες	Συμπαγές πέτρωμα με ποικίλο συνδετικό υλικό (χαλαζιακό, ασβεστιτικό, αργιλικό). Οι κόκκοι αποτελούνται κυρίως από χαλαζία και ακολουθούν οι άστριοι, ο μοσχοβίτης, ο γλαυκονίτης, ο ασβεστίτης κ.α.

Πίνακας 4.1. Οι κύριοι γεωλογικοί σχηματισμοί της περιοχής (Σολδάτος 2020)

Κεφάλαιο 5

Τεχνολογία υλικών προς ανάλυση

Η ανασκαφή στον Ριζόμυλο έχει δώσει μία πληθώρα ευρημάτων προς μελέτη. Τα υλικά που μελετώνται στη συγκεκριμένη εργασία, χωρίζονται στις παρακάτω κατηγορίες:

- Κονιάματα
- Κεραμικά
- Ωμόπλινθοι

Κοινό χαρακτηριστικό των παραπάνω υλικών είναι ότι έχουν σαν πρώτη ύλη τον πηλό.

5.1 Πηλός

Πρόκειται για ένα υλικό που λόγω της άφθονης παρουσίας του και του εύκολου εντοπισμού του στο φυσικό περιβάλλον έχει χρησιμοποιηθεί σε μεγάλο βαθμό κατά την αρχαιότητα, είτε όσον αφορά τη δόμηση, είτε ως πρώτη ύλη για την κατασκευή σκευών και αγγείων.

5.1.1 Πρώτες ύλες

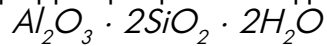
Η σύσταση του πηλού ποτέ δεν μπορεί να θεωρηθεί δεδομένη, μιας και μπορεί να διαφέρει σε μεγάλο βαθμό, ανάλογα με το πού έχει βρεθεί και άρα τη γεωλογική σύσταση της εκάστοτε περιοχής. Τα υλικά από τα οποία κατασκευάζεται, είναι και τα βασικά υλικά που αποτελούν τη λιθόσφαιρα της Γης, που αποτελείται από τα οξειδία των κάτωθι χημικών στοιχείων, στα εξής ποσοστά:

SiO ₂	60.1%
Al ₂ O ₃	15.6%
Fe ₂ O ₃	3.4%
MgO	3.9%
CaO	5.1%
Na ₂ O ₃	3.9%
K ₂ O	3.2%
TiO ₂	1.0%
P ₂ O ₅	0.3%

Πίνακας 5.1. Γεωλογική σύσταση της λιθόσφαιρας της Γης (Rice 1987)

Από τα παραπάνω στοιχεία σχηματίζονται τα ορυκτά που αποτελούν την πρώτη ύλη για τον πηλό. Η λήψη της πρώτης ύλης γίνεται από αργιλικά κοιτάσματα, ιζηματογενείς αποθέσεις, που προκύπτουν από πρωτογενείς ή δευτερογενείς διαβρώσεις και αποθέσεις πετρωμάτων (Νοδάρου 2010). Η κοκκομετρία του υλικού είναι εξαιρετικά μικρή: για να θεωρηθεί μια άργιλος πηλός, το μέγεθος των σωματιδίων της πρέπει να είναι περίπου 2μm σε ένα ποσοστό που ανάλογα με την ερμηνεία κυμαίνεται από 40-100%. Αν και είναι δύσκολο να προσδιοριστεί η ακριβής χημική σύνθεση του πηλού με δεδομένη την μεγάλη

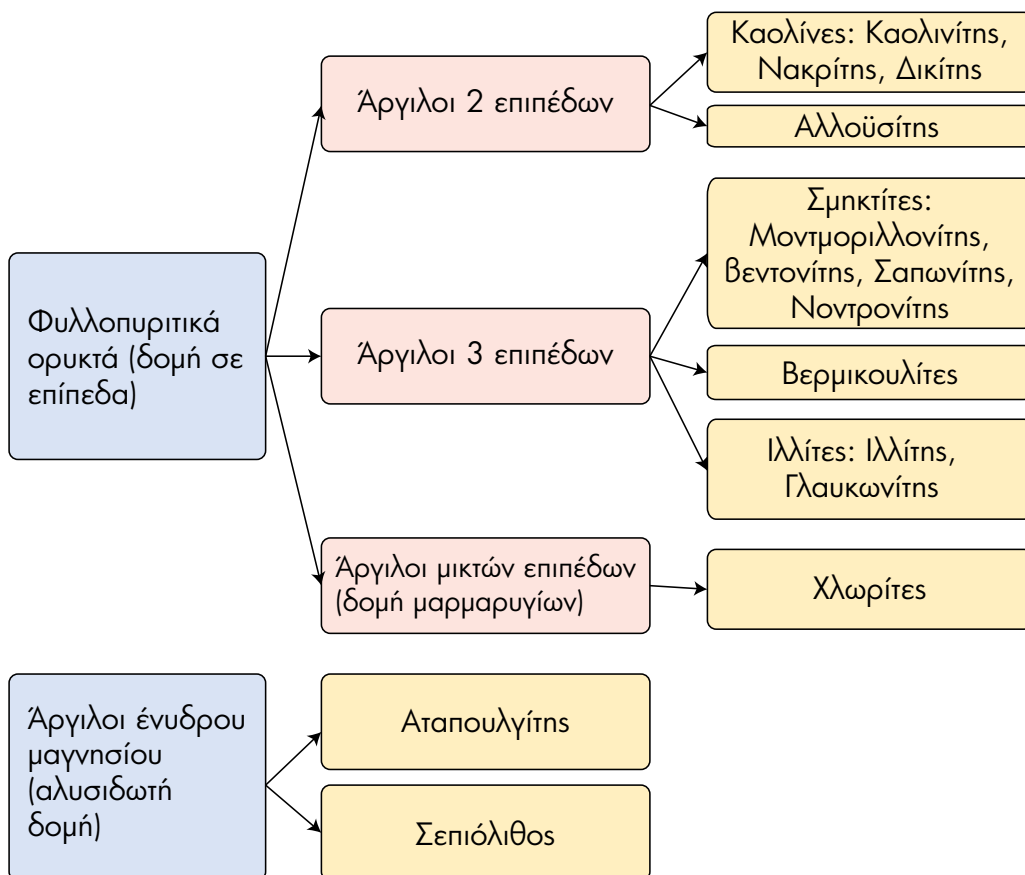
ανομοιομορφία του, σε γενικές γραμμές μπορεί να εκφραστεί ως εξής:



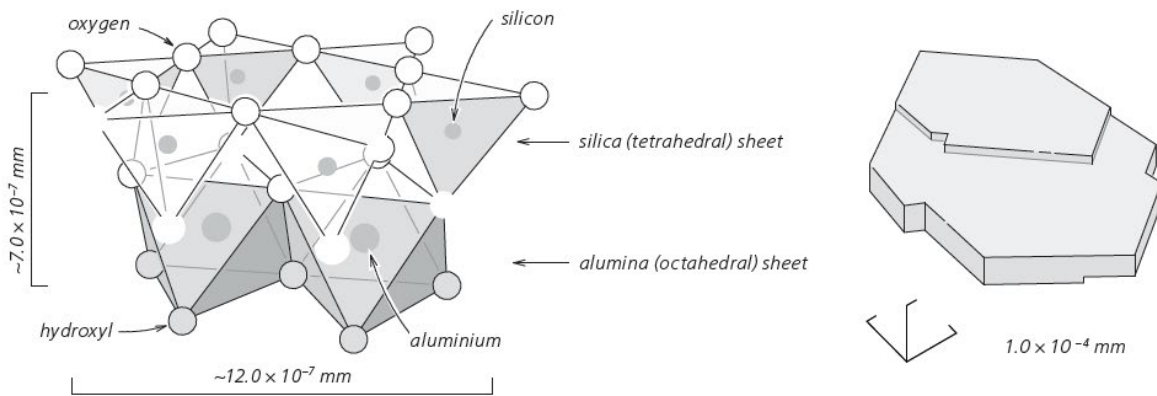
ή με τα ποσοστά: 39,4% οξείδια του αργιλίου, 46,6% οξείδια του πυριτίου και 13,91% νερό. Οι αναλογίες βέβαια μπορούν να ποικίλουν σε μεγάλο βαθμό, ενώ σχεδόν πάντα υπάρχουν και άλλα χημικά στοιχεία που συναντώνται στα διάφορα πετρώματα της κάθε περιοχής. Δευτερεύοντα συστατικά που μπορεί να εντοπίζονται στην άργιλο είναι ορυκτά μαγνησίου, ασβεστίου, καλίου, νατρίου, κ.α. Τα πιο κοινά πετρώματα που συναντώνται, μπορούν να διαχωριστούν στις παρακάτω οικογένειες:

- Άστριοι (Αλβίτης, Ανορθίτης, Ορθόκλαστο)
- Μαρμαρυγίες (Βιοτίτης, Μοσχοβίτης, Ιλλίτης)
- Αμφιβολίτες (Κεροσίλβη)
- Πυρόξενα (Αυγίτης, Διοψίτης, Ενστατίτης)
- Ολιβίνης

Τα περισσότερα ορυκτά και πετρώματα που συναντώνται, μπορούν να ενταχθούν στην κατηγορία των φυλλοπυριτικών, που έχουν φυλλοειδή δομή, (ή μορφή λεπιών), δηλαδή μικρών επίπεδων κρυστάλλων, οι οποίοι διατάσσονται σε δύο ή τρία επίπεδα και με την εφύγρανση ολισθαίνουν ο ένας πάνω στον άλλον, προσδίδοντας πλαστικές ιδιότητες στο υλικό. Επιπροσθέτως, ένα μέρος σημαντικών πετρωμάτων, έχει αλυσιδωτό τύπο δομής. Με



Εικ.5. 1. Κατάταξη των σημαντικότερων ορυκτών του πηλού (Προσαρμογή από Rice 1987)



Εικ.5.2. Τυπική εικόνα κρυστάλλου καολινίτη και η κρυσταλλική δομή του (Historic England 2015)

Βάση τα παραπάνω, τα σημαντικότερα ορυκτά του πηλού κατατάσσονται ως εξής:

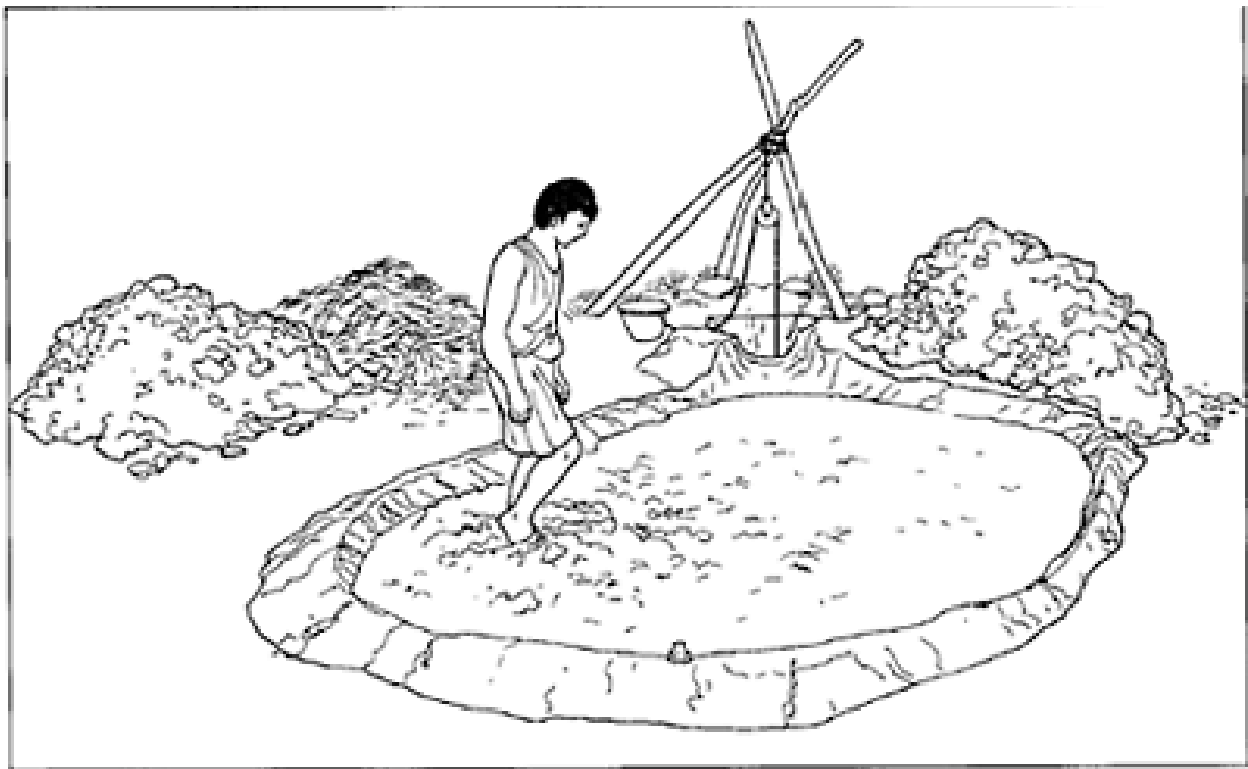
Η άργιλος, ανάλογα με την περιεκτικότητα σε ασβεστόιο που εμπεριέχει, μπορεί να χωριστεί σε μη ασβεστιούχο (3-5%) με κοκκινωπό χρώμα και ασβεστιούχο (>5%) με χρυσίζου χρώμα. Στην τελευταία περίπτωση μπορεί να υπάρχει παρουσία οστρέων και μικροσπολιθωμάτων.

Στο υλικό συχνά υπάρχουν και μη αργιλικά υλικά, όπως άμμος και χαλίκια, η ποσότητα των οποίων επηρεάζει τις ιδιότητες του τελικού προϊόντος, όπως η πλαστικότητα, η συστολή, το χρώμα, η αντοχή, η αντίσταση στην υγρασία κλπ. Ανάλογα με τη προτιθέμενη χρήση του, συνήθως προστίθενται και οργανικά ή ανόργανα πρόσμικτα για την βελτίωση των ιδιοτήτων του μείγματος ((Rice 1987, Φιλοκύπρου 1998).

5.1.2 Επεξεργασία πρώτης ύλης:

Η άργιλος δεν χρησιμοποιείται ποτέ χωρίς επεξεργασία. Το υλικό περνάει από μια σειρά διεργασιών ώστε να προκύψει το τελικό μείγμα:

1. Καθαρισμός και κοπάνισμα: αρχικά το χώμα καθαρίζεται κατά την εξόρυξή του, από τυχών ρύπους, όπως πέτρες, ρίζες, οργανικά κατάλοιπα κλπ. Στη συνέχεια γίνεται το «κοπάνισμα», η αφαίρεση δηλαδή χροντρόκοκκων προσμίξεων και ο θρυμματισμός των συσσωματωμάτων. Στη συνέχεια γίνεται εκ νέου καθαρισμός ώστε να μείνει μόνο ο λεπτόκοκκος πηλός. Ο καθαρισμός αυτός γίνεται είτε με κοσκίνισμα είτε με καθίζηση σε νερό.
2. Προσθήκη πρόσμικτων και νερού: Κατά την φάση αυτή προστίθενται τα οργανικά και ανόργανα πρόσμικτα που κρίνονται απαραίτητα στην εκάστοτε περίπτωση, μαζί με την απαιτούμενη ποσότητα νερού για να προκύψει το μίγμα.
3. Μάλαξη και ομογενοποίηση: Μόλις ετοιμαστεί το μείγμα, γίνεται μάλαξη υπό πίεση (συνήθως με τα πόδια) ώστε να ομογενοποιηθεί και να ελαχιστοποιηθούν τα κενά αέρος.
4. Ζύμωση: Το ομογενοποιημένο μείγμα (φύραμα) τοποθετείται σε σκάμμα υπό σκιά για μεγάλο χρονικό διάστημα, ώστε να πραγματοποιηθεί ζύμωσή του λόγω της ανάπτυξης μικροοργανισμών (Νοδάρου 2010, Φιλοκύπρου 1998).



Εικ.5.3. Η διαδικασία μάλαξης του πηλού και ανάμιξής του με πρόσμικτα (αχυρα) (Adam 1994)

Το τελικό υλικό που προκύπτει είναι ο πηλός. Σε αυτόν μπορεί να γίνει περαιτέρω προσθήκη πρόσμικτων για να ενισχυθούν οι φυσικές του ιδιότητες.

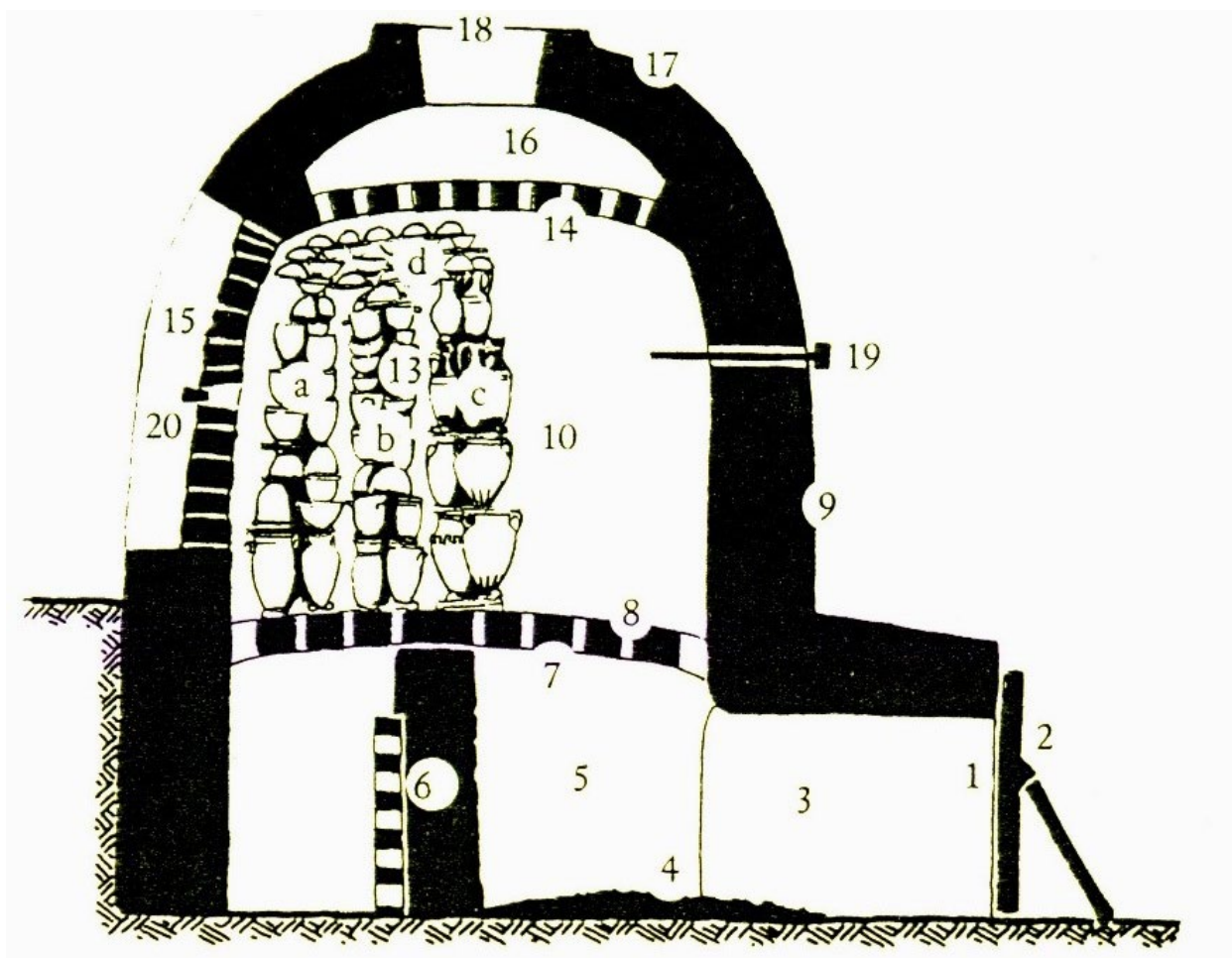
5.2 Κεραμικά

Η κεραμική αποτελεί ένα από τα συνηθέστερα ευρήματα στις αρχαιολογικές ανασκαφές, επειδή η παραμονή των αντικειμένων σε συνθήκες ταφής δεν συνεπάγεται την καταστροφή τους. Η συχνότατη εύρεση κεραμικών έχει οδηγήσει στη δημιουργία συστήματος χρονολόγησης με βάση την κεραμική τεχνολογία και τα τυπολογικά χαρακτηριστικά των ευρημάτων. Κατά την αρχαιομετρική προσέγγιση, οι παράμετροι που μελετώνται αφορούν κατά βάση την προέλευση των πρώτων υλών, την τεχνολογία κατασκευής και το περιεχόμενο των κεραμικών, όπως και την απόλυτη χρονολόγησή τους (Νοδάρου 2010).

5.2.1 Πρώτες ύλες

Στην κεραμική χρησιμοποιούνται δύο κατηγορίες υλικών:

- α) Πλαστικές ύλες: η μάζα του πηλού από την οποία αποτελείται το υπόβαθρο του αντικειμένου.
- β) Μη πλαστικές ύλες: τα χονδροειδή εγκλείσματα που εμπεριέχονται στο υλικό. Μπορούν να είναι ποικίλης κοκκομετρίας και προέλευσης (ανόργανης ή και οργανικής). Η αναγνώριση των ορυκτών και πετρωμάτων μπορεί να δώσει πληροφορίες για την προέλευση του κεραμικού και την ταύτισή του ή μη με το γεωλογικό προφίλ της περιοχής εύρεσης. Επίσης το μέγεθος και το σχήμα των εγκλεισμάτων μπορεί να δώσει πληροφορίες για την προέλευση της πρώτης ύλης και την τεχνολογία κατασκευής (το αν έχουν προστεθεί από τον κεραμίστα).



Εικ.5.4. Τομή απεικόνισης αρχαιοελληνικού φούρνου όπτησης κεραμικών (Scheibler 1992)

Συνήθη εγκλείσματα είναι ο ασβεστίτης, η θραυσμένη κεραμική, η χαλαζιακή άμμος και ο ιλυόλιθος. Τα οργανικά εγκλείσματα (π.χ. άχυρο ή χόρτα) συνήθως δεν εντοπίζονται και στα σημεία που υπήρχαν εμφανίζονται μικρές οπές, καθώς και το ίδιο το υλικό έχει χαθεί κατά την όπτηση του κεραμικού (Νοδάρου 2010).

5.2.2 Όπτηση

Μετά την μορφοποίηση του κεραμικού αφήνεται να στεγνώσει πλήρως για να μην υπάρξει απότομη διαστολή του υλικού κατά την όπτηση. Αυτή μπορεί να γίνει είτε σε ανοιχτή πυρά είτε σε κλίβανο.

Κατά την όπτηση σε ανοιχτή φωτιά μπορεί να αναπτυχθούν θερμοκρασίες από 500 έως 850 °C, ενώ η διαδικασία του ψησίματος μπορεί να κρατήσει μέχρι 8 ώρες. Σαν αποτέλεσμα μπορεί το κεραμικό να μην έχει ψηθεί επαρκώς λόγω του μικρού χρόνου παραμονής στην μέγιστη θερμοκρασία, αλλά και να υπάρχουν ανομοιομορφίες στο ψήσιμο λόγω πιθανής εισροής ρευμάτων κρύου αέρα.

Η όπτηση σε κλίβανο έχει σίγουρα καλύτερα αποτελέσματα. Η διαδικασία ξεκινά αργά για να μην υπάρχουν απότομες αλλαγές στη θερμοκρασία και η θερμοκρασία μπορεί να φτάσει τους 900-1000 °C (πάνω από αυτή τη θερμοκρασία υπάρχει κίνδυνος υαλοποι-

πηση του κεραμικού). Η πτώση της θερμοκρασίας γίνεται σε 2-3 μέρες.

Τα κεραμικά κατά την αρχαιότητα περνούσαν μια διαδικασία όπτησης και η γραπτή διακόσμηση γινόταν με αιώρημα πηλού ή με ορυκτές χρωστικές ύλες στο στεγνό κεραμικό πριν τη διαδικασία. Το χρωματικό αποτέλεσμα εξαρτώταν από το αν ο κεραμίστας είχε επιλέξει να υπάρξει στον θάλαμο οξειδωτικό ή αναγωγικό περιβάλλον ή εναλλαγή των δύο περιβαλλόντων (Νοδάρου 2010).

Μια σημαντική παράμετρος που παρατηρείται κατά τη διαδικασία της όπτησης, είναι οι ορυκτολογικές αλλαγές που παρατηρούνται στο σώμα του κεραμικού. Κατά την εναλλαγή δηλαδή των θερμοκρασιών πραγματοποιείται σχηματισμός κάποιων ορυκτών και μετατροπή κάποιων άλλων. Παρακάτω περιγράφονται ενδεικτικά κάποιες βασικές διεργασίες που μπορεί να λάβουν χώρα κατά την διαδικασία της όπτησης:

Θερμοκρασία (°C)	Αλλαγές στον πηλό
100-200	Αρχίζει να χάνεται το απορροφημένο νερό
200-225	Μετατροπή του κριστοβαλίτη (κατά την ψύξη)
470	Αρχίζει να φαίνεται κόκκινο χρώμα πυρακτώσεως
450-550	Ο καολινίτης χάνει τα υδροξυλίδια του. Σχηματίζεται ο μετακαολινίτης
500	Οξειδώνονται τα οργανικά υλικά
550 – 650	Ο μοντμοριλλονίτης χάνει τα υδροξυλίδια του
573	Αναστροφή του χαλαζία
600 – 800	Οι μαρμαρυγίες χάνουν τα υδροξυλίδια τους
800	Εξατμίζεται το FeCl ₃
870	Το CaCO ₃ διαχωρίζεται σε CaO και H ₂ O. Σχηματίζεται τριδυμίτης από τον χαλαζία.
950	Σχηματίζεται σπινέλιος. Το CaO αντιδρά με τον πηλό και σχηματίζει πυριτικό ασβέστιο. Χάνεται η δομή των περισσότερων υλικών.
1000	Σχηματίζονται ασβεστούχα σιδηροπυριτικά.
1100	Σχηματίζεται ο μουλίτης
1160-1170	Λιώνουν οι άστριοι από κάλιο και νάτριο (αλβίτης)
1200	Διαχωρίζεται η γύψος

Πίνακας 5.2. Αλλαγές στον πηλό κατά την όπτηση (Rice 1987)

5.2.3. Κατηγορίες κεραμικών

Τα προϊστορικά, ιστορικά και σύγχρονα κεραμικά, έχουν κατηγοριοποιηθεί με βάση την σύσταση των πρώτων υλών τους, την θερμοκρασία όπτησής τους και την επιφάνειά τους (το αν υπάρχει εφυάλωση ή όχι) στους παρακάτω τύπους:

Τύπος σώματος	Πορώδες	Θερμοκρασία όπτησης	Άλλες πληροφορίες
Terra-cotta	30% και άνω	Μέχρι 900°C	Τα αρχαιότερα κεραμικά. Χωρίς εφυάλωση, με τραχιά υφή
Earthenware	10-25%	900-1200°C	Με ή χωρίς εφυάλωση. Το σώμα δεν έχει υαλοποιηθεί
Stoneware	0.5-2%	1200-1350°C	Με ή χωρίς εφυάλωση. Το σώμα έχει υαλοποιηθεί
China	Κάτω του 1%	1100-1200°C	Λευκό χρώμα, με υαλοποιημένο σώμα
Πορσελάνη	Σχεδόν 0%	1300-1450°C	Σκληρό σώμα. Λευκό χρώμα, φωτοδιαπερατό

Πίνακας 5.3. Οι κατηγορίες των κεραμικών (Rice 1987)

5.2.4. Τεχνικές κατασκευής και διακόσμησης

Η μορφοποίηση των κεραμικών στο επιθυμητό σχήμα ήταν μια διαδικασία που σίγουρα απαιτούσε επιδεξιότητα και κατάρτιση. Ένας βασικός τρόπος μορφοποίησης ήταν με τη χρήση τροχού, ο οποίος εμφανίστηκε στον ελλαδικό χώρο στα μέσα της 3ης χιλιετίας. Έχει εμφανιστεί σε απλές και πιο σύγχρονες κατασκευές, με βασική λογική την περιστροφή ενός δίσκου που στηρίζεται σε βάση με σύστημα αξόνων. Κατά την περιστροφή και με την αξιοποίηση της φυγόκεντρου δύναμης που αναπτύσσεται ο πηλός μπορεί να μορφοποιηθεί με μεγάλη ακρίβεια. Δεν είναι τυχαίο ότι το εν λόγω σύστημα χρησιμοποιείται μέχρι και σήμερα από τους κεραμίστες.

Η κατασκευή σε τροχό μπορεί να γίνει με δύο τρόπους: είτε με μία μάζα πηλού (μόνο-συρτος) όπου ο τεχνίτης τραβάει ασκώντας πίεση τα τοιχώματα του αγγείου προς τα πάνω, είτε με λωρίδες πηλού που ενώνονται σταδιακά καθ' ύψος. Η τελευταία τεχνική χρησιμοποιείται για μεγαλύτερα αγγεία (π.χ. πίθους) ενώ η πρώτη για μικρότερα σε μέγεθος αγγεία.

Άλλες τεχνικές χωρίς την χρήση του τροχού -που χρησιμοποιούνταν κυρίως πριν την ανακάλυψή του- είναι η τσιμπητή και τραβηχτή, όπου ο τεχνίτης μορφοποιεί το αγγεία από μια στρογγυλή μάζα πηλού, η τεχνική με χρήση κουλουρών ή πλακών, όπου κατασκευάζονται κορδόνια ή πλάκες από πηλό που ενώνονται για να δημιουργηθεί το αγγείο, ή τέλος με

μήτρες, με καλούπια δηλαδή (στην αρχαιότητα κατασκευασμένα από πηλό) μέσα στα οποία εμπιεζόταν πηλός για την επίτευξη του σχήματος.

Η διακόσμηση των κεραμικών είναι ένα πολύ μεγάλο κεφάλαιο, που μπορεί να ποικίλει και να διαφοροποιείται σε μεγάλο βαθμό ανάλογα με την εποχή και την περιοχή προς μελέτη. Ενδεικτικά αναφέρονται τα είδη διακόσμησης που μπορεί να συναντηθούν σε κεραμικά της αρχαιότητας:

1. Γραπτή διακόσμηση: Παραστάσεις και σχέδια με τη χρήση πινέλου. Συνήθως χρησιμοποιούνταν αιώρημα πηλού, ενώ σε κάποιες περιπτώσεις έχουν χρησιμοποιηθεί ορυκτά χρώματα.
2. Εγχάρακτη διακόσμηση: Σχέδια και μοτίβα που γίνονται με τη χρήση ακίδας.
3. Έντριπτη διακόσμηση: Η επιφάνεια ή μέρος της στιλβώνεται με τη χρήση εργαλείου, με αποτέλεσμα να κλείνουν οι πόροι και να δίνει γυαλιστερή επιφάνεια που ανακλά το φως.
4. Πλαστική διακόσμηση: Στοιχεία που έχουν κατασκευαστεί από πηλό, όπως διακοσμητικές ζώνες, μοτίβα αλλά και παραστάσεις, που επικολλούνται στην επιφάνεια του αγγείου.
5. Εφυάλωση: Επικάλυψη του αγγείου με υγρό γυαλί (Νοδάρου 2010).

5.3 Κονιάματα

Ως κονιάματα νοούνται υλικά που αποτελούνται από συνδετική κονία, δηλαδή λεπτόκοκκη σκόνη όπου με ή χωρίς παρουσία αδρανών και πρόσθετων, αναμιγνύεται με νερό για τη δημιουργία πλαστικής μάζας, η οποία σταδιακά πήζει και σκληραίνει. Τα κονιάματα στις διάφορες μορφές τους συναντώνται από την έναρξη της οικοδομικής δραστηριότητας του ανθρώπου, με εκτεταμένη χρήση από τη Νεολιθική περίοδο και μετά. Στην Ελλάδα υπάρχουν κονιάματα που έχουν χρονολογηθεί από την 6η χιλιετία π.Χ. Ανάλογα με τη χρήση τους, διακρίνονται στις παρακάτω κατηγορίες: Κονιάματα δόμησης (αρμολόγηση), επιχρίσματα (σε εσωτερικές και εξωτερικές επιφάνειες τοίχων), κονιάματα οροφών και επικάλυψης στεγών, κονιάματα αρχιτεκτονικών μελών, υποστρώματα δαπέδων, υποστρώματα τοιχογραφιών και υποστρώματα ψηφιδωτών (Πάχτα 2011). Τα παραπάνω μπορούν να χωριστούν σε τρεις γενικές κατηγορίες:

- Κονιάματα δόμησης (αρμών)
- Κονιάματα υποστρωμάτων (δάπεδα, τοιχογραφίες, ψηφιδωτά, μωσαϊκά)
- Επιχρίσματα (σε εσωτερικούς και εξωτερικούς τοίχους, οροφές, αρχιτεκτονικά μέλη) (Αγγελακοπούλου 2006)



Εικ.5.5. Προετοιμασία ασβεστοκονιάματος (Adam 1994)

5.3.1 Συνδετικά υλικά (κονίες)

Κατά την αρχαιότητα, οι κονίες που χρησιμοποιούνταν ως συνδετικά υλικά ήταν ο ασβέστης, η γύψος και ο πηλός. Όλα τα κονιάματα υποδιαιρούνται ανάλογα με τον τρόπο ξήρανσής τους σε δύο μεγάλες κατηγορίες:

- Αερικές κονίες: Πήζουν και σκληραίνουν με την επίδραση του ατμοσφαιρικού αέρα. Σε υγρό περιβάλλον δεν έχουν αντοχή ακόμα και εάν έχει προηγηθεί η πλήρης σκλήρυνση τους. Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν η γύψος, ο πηλός και η αερική άσβεστος.
- Υδραυλικές κονίες: Πήζουν και σκληραίνουν με την επίδραση του νερού με ή χωρίς την παρουσία αέρα και διατηρούν την αντοχή τους σε υγρό περιβάλλον. Σε αυτή την κατηγορία ανήκει η υδραυλική άσβεστος (Αγγελακοπούλου 2006).

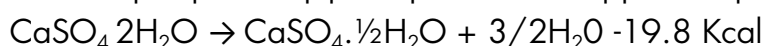
5.3.1.1 Πηλός: Τα κονιάματα με βάση τον πηλό είναι το πρώτο συνδετικό υλικό που χρησιμοποιήθηκε και έμεινε σε χρήση για χιλιάδες χρόνια. Η επεξεργασία του ήταν ιδιαίτερα απλή, επειδή η πλαστική ιδιότητα επιτυγχάνεται με απλή ανάμειξη με νερό και η σκλήρυνση με έκθεση στον ήλιο. Αρχίζει να χρησιμοποιείται ως επίχρισμα σε ξύλινες καλύβες από τη Μεσολιθική περίοδο, ενώ η χρήση του στην Ελλάδα πρωτοεντοπίζεται από την 7η-6η χιλιετία π.Χ. σε αρκετούς Νεολιθικούς οικισμούς σε όλη την επικράτεια (Πάχτα 2011). Έχει χρησιμοποιηθεί τόσο ως συνδετικό κονίαμα όσο και ως επίχρισμα. Η διάρκεια ζωής του είναι μεγάλη και στεγανοποιεί ικανοποιητικά τους χώρους στους οποίους τοποθετείται, αλλά απαιτεί τακτική συντήρηση.

Το χώμα που χρησιμοποιείται είναι λεπτόκοκκο με μεγάλη περιεκτικότητα σε αργιλικά

ορυκτά, στο οποίο εμπεριέχεται μαργαϊκό ή ασβεστιτικό υλικό, το οποίο μπορεί λαθεμένα να οδηγήσει σε λαθεμένη αναγνώριση ως επίχρισμα ασβέστη. Πριν τη χρήση του υλικού, απομακρύνονταν ρύποι και μεγάλου μεγέθους πετρώματα (Φιλοκύπρου 1998).

5.3.1.2 Γύψος: Κονιάματα με βάση την γύψο έχουν χρησιμοποιηθεί από το 12.000 π.Χ. περίπου, ενώ ήταν πολύ διαδεδομένα στην αρχαία Αίγυπτο (Rodríguez-Navarro 2012). Στην Ελλάδα αρχίζει να χρησιμοποιείται αρχικά στα μινωικά παλάτια της Μέσης Χαλκοκρατίας (Gale et al. 1988). Κατά την αρχαιότητα η γύψος χρησιμοποιήθηκε περισσότερο για διακοσμητικούς λόγους και λιγότερο για δομικούς. Αυτό συνέβαινε επειδή η σκλήρυνση της είναι πολύ ταχεία (5-30 min) και είναι ιδιαίτερα ευπαθής στην υγρασία (Φιλοκύπρου 1998).

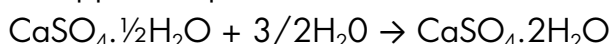
Ως γύψος εννοείται το διένυδρο θειικό ασβέστιο, γνωστό ως σεληνίτης, με χημικό τύπο $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, που συναντάται στη φύση σε ορυκτή μορφή. Η άνυδρη μορφή του ο ανυδρίτης (CaSO_4) και ο ημιυδρίτης ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) χρησιμοποιούνται συνδυαστικά ως συνδετικό υλικό. Ο σεληνίτης κατά την θέρμανσή του στους 128°C , χάνει ενάμιση μόριο νερού και σχηματίζεται ο ημιυδρίτης σύμφωνα με την ενδόθερμη αντίδραση:



Στους 163°C η γύψος αφυδατώνεται πλήρως και γίνεται ανυδρίτης:



Πάνω από τους 300°C ο ανυδρίτης γίνεται νεκρός γύψος, με πολύ χαμηλό ρυθμό ενυδάτωσης, ενώ με θέρμανση πάνω από τους 900°C ανακτά εν μέρει την ενεργότητά του, με ένα μικρό μέρος του (περίπου 3%) να μετατρέπεται σε CaO , που ονομάζεται υδραυλικός γύψος ή γύψος βραδείας πήξης (Μπακόλας-Καραγιάννης 2002). Με την ανάμειξη του ημιυδρίτη με νερό, γίνεται μοριακή πρόσληψη του νερού και επανέρχεται στον αρχικό του χημικό τύπο σύμφωνα με την εξώθερμη αντίδραση:



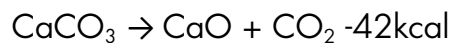
Στην αρχαιότητα, ο γύψος θερμαινόταν μέσα σε κοιλότητες με ανοικτή φωτιά. Τα πετρώματα θρυμματιζόντουσαν, αναμιγνύονταν με ξύλα και καίγονταν για 1-3 ώρες. Η μη απόλυτα ελεγχόμενη καύση είχε σαν αποτέλεσμα σε αρκετές περιπτώσεις την υπερβολική καύση της γύψου και τη δημιουργία ανυδρίτη (Φιλοκύπρου 1998).

5.3.1.3 Ασβέστης: Η χρήση ασβέστη σε επιχρίσματα έχει ανιχνευθεί σε πρώιμες νεολιθικές κατασκευές από την 8η χιλιετία π.Χ., ενώ πιο συστηματικά άρχισε να χρησιμοποιείται σε μινωικά και κυκλαδικά κτίσματα της 2η χιλιετίας π.Χ. Η χρήση της όμως σε δομικά κονιάματα διαδόθηκε αργότερα, πιθανώς επειδή η υψηλή θερμοκρασία όπτησης που απαιτείται λειτουργούσε περιοριστικά (Πάχτα 2011). Τα κονιάματα με βάση τον ασβέστη χωρίζονται σε δύο γενικές κατηγορίες με βάση τον τρόπο σκλήρυνσής τους, τα αερικά και τα υδραυλικά.

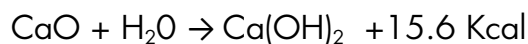
- **Αερική άσβεστος:** Ονομάζεται η άσβεστος που στερεοποιείται μόνο στον αέρα.

Παράγεται μέσω της όπτησης του ασβεστόλιθου που αποτελείται κατά βάση από ανθρακικό ασβέστιο (CaCO₃) και συναντάται στη φύση ως ασβεσίτης, αραγωνίτης, δολομίτης και μπορεί να έχει προσμίξεις άλλων υλικών σε διάφορα ποσοστά. Τα πιο καθαρά πετρώματα όπως ο ασβεσίτης και το μάρμαρο παράγουν ποιοτικότερη άσβεστο. Εάν το περιεχόμενο MgCO₃ είναι 2-5% τότε η άσβεστος είναι πλούσια σε CaO, ενώ αν ξεπερνά το 5% θεωρείται δολομιτική άσβεστος. Η καθαρή ή παχιά άσβεστος έχει λευκό χρώμα. Στην περίπτωση που η περιεκτικότητα σε MgCO₃ είναι άνω του 15%, το χρώμα είναι φαιό και αποτελεί ισχνή άσβεστο. Η παραγωγή άσβεστου γίνεται σε δύο βήματα:

α) Όπτηση ασβεστόλιθου περίπου στους 900 °C και παραγωγή άσβεστου κατά την παρακάτω ενδόθερμη χημική αντίδραση:



β) Σβέση της παραγόμενης άσβεστου και παραγωγή υδράσβεστου κατά την παρακάτω εξώθερμη αντίδραση:

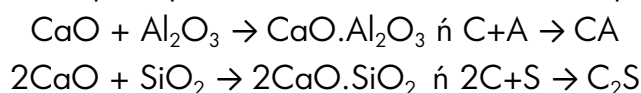


Η μορφή της υδράσβεστου προκύπτει είτε σε σκόνη όταν η σβέση πραγματοποιείται με ποσοστό νερού περίπου στο 32%, ενώ όταν χρησιμοποιηθεί περίσσεια νερού, τότε προκύπτει πολτός.

Η σκλήρυνση της υδράσβεστου προϋποθέτει την παρουσία CO₂ και ξηρό περιβάλλον. Κατά την προσρόφηση CO₂ από την ατμόσφαιρα, η υδράσβεστος μετατρέπεται σε ανθρακικό ασβέστιο ενώ ταυτόχρονα αποβάλλεται νερό, σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση (Μπακόλας-Καραγιάννης 2002):



• **Υδραυλική άσβεστος:** Ως υδραυλική νοείται η άσβεστος που έχει την ικανότητα να πήζει και να σκληραίνει σε υγρό περιβάλλον ή και κάτω από την επιφάνεια του νερού. Παρασκευάζεται από την όπτηση αργιλικών ασβεστόλιθων που αποτελούνται από ανθρακικό ασβέστιο και άργιλο (μάργες) σε ποσοστό 5-20%. Η όπτηση πραγματοποιείται σε θερμοκρασία 900-950 °C. Οι χημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται κατά την όπτηση ανάμεσα στο CaO και τα περιεχόμενα Al₂O₃ και SiO₂ είναι οι παρακάτω:



σχηματίζοντας αργιλοपुरιτικές ενώσεις του ασβεστίου. Η υδραυλικότητα της κονίας εξαρτάται από τις αρχικές συγκεντρώσεις οξειδίων πυριτίου και αργιλίου στο πέτρωμα.

Η σβέση της υδραυλικής ασβέστου πραγματοποιείται σε δύο στάδια. Αρχικά το CaO μετατρέπεται σε Ca(OH)₂ σύμφωνα με την αντίδραση:

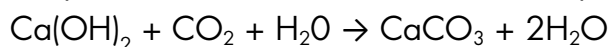


και στη συνέχεια πραγματοποιείται ενυδάτωση των αργιλοपुरιτικών ενώσεων ως εξής:



σχηματίζοντας ένυδρο πυριτικό ασβέστιο και ένυδρο πυριτικό άργιλο. Η αντίδραση αυτή

λαμβάνει χώρα σε σύντομο χρονικό διάστημα και ευθύνεται για την άμεση πήξη του υλικού. Ταυτόχρονα και με πολύ αργό ρυθμό (που μπορεί να πάρει ακόμα και μήνα) πραγματοποιείται η ενανθράκωση της κονιάς, διαδικασία κατά την οποία το υλικό οδηγείται σε πλήρη σκλήρυνση και στις τελικές μηχανικές αντοχές του (Μπακόλας-Καραγιάννης 2002):



5.3.2 Αδρανή

Τα αδρανή προστίθενται στα κονιάματα για την βελτίωση των ιδιοτήτων τους, μιας και οπλίζουν το υλικό και του δίνουν μηχανική συνεκτικότητα, αλλά και για οικονομικούς λόγους, αφού έχουν μικρότερο κόστος από τις κονίες. Πρόκειται για κοκκώδη υλικά, κατά κανόνα ανόργανα, τα περισσότερα εκ των οποίων δεν αντιδρούν με τις κονίες. Προέρχονται συνήθως από φυσικές πηγές όπως ορυχεία, λατομεία, ποτάμια και θαλάσσιες ακτές.

Κάποια υλικά που κατά την αρχαιότητα έχουν χρησιμοποιηθεί ως αδρανή είναι τα παρακάτω:

- Άμμος από ποτάμι (συνήθως χαλαζιακή), από θάλασσα (κυρίως ανθρακική) ή από λατομείο
- Θραύσματα από ασβεστιτικά, γρανιτικά ή δολομιτικά πετρώματα, μαρμαρόσκονη
- Θραύσματα κεραμικής
- Κίσσηρη (θραύσματα ελαφρόπετρας)

Η επιλογή του αδρανούς εξαρτάται από την χημική σύσταση της κονιάς, είναι ιδανικό γενικά να υπάρχει χημική συγγένεια ανάμεσα στα υλικά, ενώ πρέπει να είναι απαλλαγμένα από άλατα, υγρασία και χρωματοειδή υλικά. Η κοκκομετρία τους είναι κάτω των 5mm, και ένα καλής ποιότητας κονίαμα συνήθως περιέχει ομαλή κατανομή του μεγέθους των κόκκων (Αγγελακοπούλου 2006, Μπακόλας-Καραγιάννης 2002).

5.3.3 Πρόσθετα

Τα πρόσθετα χρησιμοποιούνταν για να βελτιστοποιηθούν οι ιδιότητες των κονιαμάτων. Η χρήση τους εξαρτιόταν πολύ από τη διαθεσιμότητά τους και το κόστος τους. Τα πρόσθετα χωρίζονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες, τα οργανικά και τα ανόργανα.

Οργανικά πρόσθετα: Ιστορικά έχουν χρησιμοποιηθεί πάρα πολλά υλικά, κάποια από τα οποία μπορεί πράγματι να βελτίωναν τη συνοχή και τις ιδιότητες των κονιαμάτων και άλλα που μάλλον δεν είχαν μεγάλη αποτελεσματικότητα. Από τον μακροσκελή αυτόν κατάλογο αναφέρονται ενδεικτικά κάποια υλικά: Ζωική κόλλα, μύρα, κεριά μέλισσας, αίμα, καζεΐνη, αυγά, γάλα σύκου, αμυλόκολλα, αραβικό κόμμι, λίπος, γάλα, λάδι, ούρα, τρίχες, ινώδη φυτικά υλικά και πολλά άλλα (Αγγελακοπούλου 2006, Μπακόλας-Καραγιάννης 2002).

Ανόργανα πρόσθετα: Πρόκειται ουσιαστικά για τα ποζολανικά υλικά, δηλαδή πυροκλαστικά υλικά με μεγάλη περιεκτικότητα σε πυριτικά ορυκτά, που προσδίδουν στο κονίαμα υδραυλικές ιδιότητες. Αν και δεν έχουν από μόνα τους συνδετική ιδιότητα, όταν βρίσκονται σε λεπτοαλεσμένη μορφή και με παρουσία νερού, αντιδρούν σταδιακά και σε βάθος χρόνου με το Ca(OH)_2 , δίνοντας υδραυλικότητα στο κονίαμα αλλά και αντοχή στο υλικό (Φι-

λοκύπρου 1998).

Στην Ελλάδα χρησιμοποιούνταν από τον 7ο αιώνα π.Χ., με μεγαλύτερη διάδοση της χρήσης τους από την κλασική περίοδο και έπειτα, ενώ εκτενέστερα χρησιμοποιήθηκαν από τα ρωμαϊκά χρόνια, κατά βάση σε κατασκευές που έρχονταν σε επαφή με νερό.

Η ακριβής κατηγοριοποίηση των ποζολανικών υλικών δεν είναι εύκολη, επειδή είναι υλικά με μεγάλο εύρος χημικής σύστασης, ορυκτολογικής φύσης και γεωλογικής προέλευσης. Η πιο αποδεκτή κατηγοριοποίησή τους είναι αυτή που τις κατατάσσει σε φυσικές και τεχνητές. Οι φυσικές ποζολάνες λαμβάνονται από μέρη με συγκέντρωση φηαιστειακής στάχτης και σκόνης, μέρη δηλαδή με αποθέματα φηαιστειακών πηγών και περιέχουν ενεργό πυρίτιο σε ποσοστό 45-60%. Οι τεχνητές ποζολάνες στην αρχαιότητα παράγονταν από κονιορτοποιημένα θραύσματα ψημένης άργιλου, όπως κεραμικά, οπτόπλινθους και όστρακα, και οι ιδιότητές τους εξαρτώνται από την αρχική σύνθεση του πηλού, τη θερμοκρασία όψησης και το μέγεθος των κόκκων του τελικού υλικού (Αγγελακοπούλου 2006).

5.4 Ωμόπλινθοι

Η τεχνολογία κατασκευής των ωμοπλίνθων ανάγεται στην 8η χιλιετία π.Χ. Χρονικά ταυτίζεται με τη δημιουργία μόνιμων οικισμών, τη γεωργία και την κτηνοτροφία. Στην Ελλάδα εντοπίζονται σε νεολιθικούς οικισμούς από την 8η χιλιετία π.Χ. και μετά. Στην πρώτη μορφή τους, μορφοποιούνταν με το χέρι σε ακανόνιστα σχήματα και τοποθετούνταν σε περίσσεια πηλοκονιάματος, σε μία κατά κάποιο τρόπο μίμηση της δόμησης με λίθους. Η δημιουργία καλουπωτών ωμοπλίνθων μετά την 4η χιλιετία π.Χ., συνήθως με τη βοήθεια ξύλινων ορθογώνιων καλουπιών, τυποποίησε την ποιότητά τους και οδήγησε στην δημιουργία ευθείων επιπέδων στις τοιχοποιίες (Πάχτα 2011).



Εικ.5.6. Μορφοποίηση ωμόπλινθων (Adam 1994)

Οι ωμόπλινθοι παρασκευάζονταν με βάση αργιλώδες χώμα της εκάστοτε περιοχής, στο οποίο πραγματοποιούνταν κατεργασία ώστε να γίνει πηλός. Στο μίγμα συνήθως υπήρχαν πρόσθετα για τη βελτίωση των ιδιοτήτων τους. Τα πρόσθετα αυτά διακρίνονται σε οργανικά και ανόργανα. Τα συνηθέστερα οργανικά ήταν το άχυρο, διάφορα είδη χόρτων, τρίχες ζώων και φύκια σε παραθαλάσσιους οικισμούς. Όσον αφορά τα ανόργανα πρόσθετα, τα συνηθέστερα είναι άμμος, βότσαλα και χαλίκια, ενώ σε περιορισμένες περιπτώσεις έχουν εντοπιστεί θραύσματα κεραμικών και οστών, αλλά και ίχνη τέφρας.

Η κατασκευή των ωμοπλίνθων γινόταν με ξύλινα καλούπια τα οποία τοποθετούνταν σε επίπεδη επιφάνεια. Μέσα σε αυτά τοποθετούνταν ο πηλός με ό,τι πρόσθετο κρινόταν απαραίτητο και μετά τη διαδικασία της ζύμωσης. Ο πηλός εμπεριζόταν μέσα στο καλούπι, η επιφάνειά του εξομαλυνόταν και αφηνόταν να στεγνώσει. Μετά το στέγνωμα τα καλούπια αφαιρούνταν και οι ωμόπλινθοι αφήνονταν να ξηραθούν εντελώς, κατά προτίμηση για μεγάλο χρονικό διάστημα στη σκιά έτσι ώστε να περιοριστούν οι έντονες διακυμάνσεις θερμοκρασίας και να μην προκληθούν ρωγμές στο τελικό αντικείμενο.

Λόγω του μικρού τους βάρους, οι ωμόπλινθοι χρησιμοποιούνταν συνήθως για ανωδομές και για κατασκευή τοίχων λεπτού πάχους, όπως εσωτερικά διαχωριστικά κτιρίων. Λόγω της ευαισθησίας τους στην ανερχόμενη υγρασία, δεν τοποθετούνταν κοντά στο έδαφος και σχεδόν πάντα εδράζονταν σε λίθινες βάσεις (Φιλοκύπρου 1998).

Κεφάλαιο 6

Μέθοδοι και υλικά

6.1 Η αρχαιομετρία στη συντήρηση

Η αρχαιομετρία σαν όρος, πρωτοσυστήθηκε από τον καθηγητή ευρωπαϊκής ιστορίας του πανεπιστήμιου της Οξφόρδης, C.F.C. Hawkes, στο τέλος της δεκαετίας του 1950. Περιγράφει την διεπιστημονική προσέγγιση κατά την οποία χρησιμοποιούνται εργαλεία των φυσικών επιστημών για να γίνουν μετρήσεις σε αρχαία υλικά, προκειμένου να δοθούν απαντήσεις σε αρχαιολογικά ερωτήματα. Σαν επιστήμη περιγράφει συνολικά ένα μεγάλο εύρος πιο εξειδικευμένων τομέων. Κάποιοι από αυτούς είναι οι μέθοδοι απόλυτης χρονολόγησης, η αρχαιογεωλογία, η αρχαιοαστρονομία, η βιομοριακή αρχαιολογία, οι επιστήμες συντήρησης, κ.α (Liritzis et al. 2020).

Οι τεχνικές που μπορεί να χρησιμοποιηθούν, είναι βασισμένες σε εφαρμογές των επιστημών της φυσικής, της χημείας, της γεωλογίας, της αστρονομίας, των μαθηματικών, της επιστήμης υλικών και της βιολογίας. Για τη διεξαγωγή συμπερασμάτων, τα αποτελέσματα των τεχνικών ανάλυσης θα χρησιμοποιηθούν σε συνδυασμό με πληροφορίες από τις επιστήμες της αρχαιολογίας, της ιστορίας της τέχνης, της συντήρησης και της μουσειολογίας. Οι τεχνικές ανάλυσης είναι πάρα πολλές, καλύπτοντας ένα μεγάλο κομμάτι των άνωθεν κλάδων και επιστημών, προκειμένου να απαντήσουν τα εκάστοτε τιθέμενα ερωτήματα. Με βάση τα παραπάνω είναι σαφές ότι πρόκειται για μια προσέγγιση που αφορά φαινομενικά μη συσχετιζόμενους κλάδους, που όμως τελικά κρίνεται απαραίτητη για την εξέλιξή τους.

Ο κύριος σκοπός των αρχαιομετρικών μεθόδων, ειδικά στην επιστήμη της συντήρησης, είναι η επίλυση προβλημάτων όσον αφορά την φύση των αρχαίων υλικών και τεχνέργων, την διαδικασία κατασκευής τους, η τοποθέτησή τους εντός του πεδίου της πολιτιστικής ιστορίας και η βοήθεια στην συντήρηση και διατήρησή τους στο παρόν και το μέλλον. Η αρχαιομετρία λοιπόν, σαν επιστήμη των υλικών, έρχεται να δώσει απαντήσεις τόσο στα αρχαιολογικά ερωτήματα που τίθενται (όπως η φύση των πρώτων υλών, η τεχνολογία κατασκευής, η χρονολόγηση, η χρήση) όσο και στα ερωτήματα που θέτει η ανάγκη συντήρησης (χαρακτηρισμός της κατάστασης διατήρησης, διάγνωση και χρήση των αρχαιολογικών πληροφοριών για την συντήρηση και αποκατάσταση του αντικειμένου).

Ειδικά στον κλάδο της συντήρησης απαιτείται καλή γνώση της τεχνολογίας των υλικών, της τεχνολογίας κατασκευής ενός αντικειμένου και ο μηχανισμός φθοράς των υλικών του. Με βάση αυτές τις πληροφορίες, μπορεί να αποφασισθεί το αν θα γίνει κάποια επέμβαση πάνω του και σε τι βαθμό, καθώς και τι υλικά είναι ασφαλές να χρησιμοποιηθούν κατά τις παρεμβάσεις συντήρησης (Artioli 2010).

6.2 Μέθοδοι ανάλυσης

Για την μελέτη των υλικών της εργασίας, πραγματοποιήθηκε μια σειρά επεμβατικών και μη αναλύσεων επί των δειγμάτων. Όπου χρειάστηκε, οι μέθοδοι ήταν καταστρεπτικοί, οπότε έγινε απόσπαση τμημάτων από τα δείγματα, με την άδεια της αρμόδιας αρχαιολογικής υπηρεσίας. Συνοπτικά μελετήθηκε η μορφολογία και μικρομορφολογία των δειγμάτων,

και πραγματοποιήθηκε στοιχειακή, χημική και κρυσταλλογραφική ανάλυση. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν ήταν οι παρακάτω:

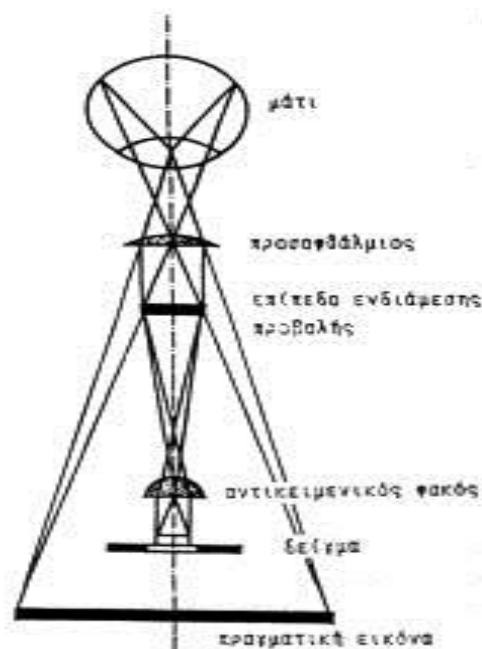
- Οπτική μικροσκοπία
- Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM/EDS)
- Περιθλασιμετρία Ακτίνων Χ (XRD)
- Φασματοσκοπία Υπέρυθρου (FTIR)

6.2.1 Οπτική μικροσκοπία

6.2.1.1 Αρχή μεθόδου: Το οπτικό μικροσκόπιο, είναι ένα είδος μικροσκοπίου, που χρησιμοποιεί ορατό φως και ένα σύστημα φακών, προκειμένου να μεγεθύνει την εικόνα μικρού μεγέθους δειγμάτων, ώστε να παρατηρηθούν λεπτομέρειες που δεν είναι ορατές με το γυμνό μάτι. Η παραγόμενη εικόνα μπορεί να παρατηρηθεί με το μάτι μέσω φακών, ενώ υπάρχει και η δυνατότητα παρατήρησης μέσω ψηφιακής οθόνης, κατά την οποία με τη χρήση κατάλληλων προγραμμάτων είναι δυνατή λήψη στιγμιοτύπων (Di Gianfrancesco 2017)

Ανάλογα με τον τρόπο φωτισμού των δειγμάτων, διακρίνονται σε αυτά του διερχόμενου, όπου το φως διέρχεται μέσα από το δείγμα, και αυτά του ανακλώμενου φωτισμού, όπου μια ακτίνα φωτός ανακλάται στην επιφάνεια του δείγματος. Τα συμβατικά οπτικά μικροσκόπια, λειτουργούν στο φάσμα του ορατού φωτός, δηλαδή 380-760nm (Ebnesaïjad 2014). Υπάρχουν αρκετά είδη μικροσκοπίων, που συνήθως αποτελούνται από τρία βασικά τμήματα, τους αντικειμενικούς φακούς, τους φακούς δηλαδή που λαμβάνουν την εικόνα του δείγματος, τους προσοφθάλμιους φακούς όπου είναι οι φακοί μέσω από τους οποίους γίνεται η παρατήρηση, και τους συγκεντρωτικούς φακούς, οι οποίοι μετατρέπουν την εκπνεόμενη ακτινοβολία στην ακτίνα που φωτίζει το δείγμα.

Η γενική αρχή κατά την οποία γίνεται η παρατήρηση στα μικροσκόπια ανακλώμενου φωτισμού (τα οποία και χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία) είναι η εξής: Το δείγμα τοποθετείται στην επιφάνεια παρατήρησης του μικροσκοπίου. Το ανακλώμενο φως διέρχεται μέσω του αντικειμενικού φακού και στη συνέχεια, αφού περάσει μέσα από τον σωλήνα ενδιάμεσης προβολής, η εικόνα μέσω διάθλασης περνάει και στον προσοφθάλμιο φακό, δημιουργώντας το είδωλο που βλέπει ο παρατηρητής. Οι βασικές παράμετροι στην οπτική μικροσκοπία είναι η μεγέθυνση και η ανάλυση. Η συνολική μεγεθυντική ικανότητα ενός μικροσκοπίου είναι το γινόμενο της μεγεθυντικής ικανότητας του προσοφθάλμιου φακού (συνήθως περίπου $\times 10$) με αυτή του



Εικ.6.1. Αρχή λειτουργίας του μικροσκοπίου (Αλεξοπούλου 2011)

αντικειμενικού φακού (συνήθως από x4 μέχρι x100). Η ανάλυση ορίζεται ως η μικρότερη απόσταση ανάμεσα σε δύο σημεία, κατά την οποία μπορούν να διακριθούν ξεκάθαρα ως ξεχωριστά (Αλεξοπούλου 2011).

6.2.1.2 Εφαρμογές μεθόδου: Η μικροσκοπία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να μελετηθεί η γενική δομή και η μικροδομή των δειγμάτων. Μπορούν να μελετηθούν χαρακτηριστικά όπως το πορώδες, η τυχόν στρωματογραφία των δειγμάτων, προϊόντα διάβρωσης, το χρώμα, το μέγεθος, η κατανομή, η κρυσταλλικότητα και το σχήμα των κόκκων, καθώς και η παρουσία και η μορφολογία των εγκλεισμάτων (Αλεξοπούλου 2011, Ebnesajjad 2014). Μπορεί δηλαδή να γίνει μια οπτική παρατήρηση του δείγματος για τον προσδιορισμό της μορφολογίας του. Για παράδειγμα οι στρογγυλεμένοι κόκκοι των εγκλεισμάτων συνήθως αποτελούν ένδειξη αλλουβιακής προέλευσης, ενώ οι γωνιώδεις παραπέμπουν σε πρωτογενή πρώτη ύλη, ίσως από κάποιο λατομείο. Τυχόν μικροαπολιθώματα δίνουν πληροφορίες για το γεωλογικό περιβάλλον της περιοχής, ενώ κάποια μακρόστενα κενά που μπορεί να εμφανίζονται, ίσως υποδηλώνουν ένδειξη παλαιότερης παρουσίας οργανικών πρώτων υλών όπως στάχια (Ξανθοπούλου 2012).

Το χρώμα αποτελεί μια ένδειξη για την πιθανή χημική σύσταση του υλικού, και ειδικά του πηλού. Οι πληροφορίες από τους χρωματισμούς σχετίζονται και με το αν ο πηλός έχει υποστεί όπτηση. Το χρώμα εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την παρουσία σιδηρούχων ορυκτών και οργανικών υλικών. Τα οργανικά υλικά δίνουν γκρίζα ή σκούρα καφέ χροιά στο υλικό, που όταν ψήνονται μπορεί να δώσουν σκούρο καφέ και μαύρο χρώμα. Ένας πηλός που δεν περιέχει κάποιο από τα δύο υλικά έχει λευκό ή υπόλευκο χρώμα, αν και κάτι τέτοιο είναι αρκετά σπάνιο, ειδικά στην αρχαιότητα. Ο σίδηρος δίνει μία κόκκινη, κίτρινη ή καφετιά χροιά, ενώ το ίδιο υλικό κατά την όπτηση θα πάρει κοκκινωπή ή καφετιά απόχρωση. Η απόχρωση μπορεί να εξαρτάται από το είδος των ορυκτών αλλά και από το ποσοστό του σιδήρου. Στον ψημένο πηλό, μια κίτρινη απόχρωση δίνεται από παρουσία σιδήρου σε ποσοστό περίπου 1%, στο 1,5-3% η απόχρωση γίνεται πορτοκαλί ή ανοικτή καφετιά, και πάνω από 3% θα δώσει κοκκινωπό χρώμα. Πέρα από τον σίδηρο και τα οργανικά υλικά, χρωματισμός της μάζας του πηλού μπορεί να επηρεαστεί δευτερευόντως από μια σειρά ακόμα ορυκτών και στοιχείων. Μία πιο κίτρινη μάζα μπορεί να οφείλεται σε γκεϊτίτη ή λεμονίτη, το μαγγάνιο δίνει κοκκινο-καφέ αποχρώσεις, ο μαγνητίτης μαύρα στίγματα, κ.α. (Rice 1987)

Για τις ανάγκες της εργασίας χρησιμοποιήθηκαν δύο είδη μικροσκοπίων:

- Στερεομικροσκόπιο Olympus SZ61. Τα δείγματα παρατηρήθηκαν σε διάφορες μεγεθύνσεις, αρχικά στην επιφάνειά τους ώστε να γίνει εστίαση σε κάποιες λεπτομέρειες της μορφολογίας τους, αλλά και σε τομή, ώστε να μελετηθεί η μικροδομή τους. Ο φωτισμός τους έγινε με μη ενσωματωμένο led λαμπτήρα, ενώ η λήψη των φωτογραφιών και η τοποθέτηση της κλίμακας έγινε με το πρόγραμμα *Analyse Infinity & Capture*. Στις τελικές φωτογραφίες έγινε χρωματική επεξεργασία με το πρόγραμμα Adobe Photoshop CS6,

ώστε το τελικό αποτέλεσμα να είναι όσο πιο πιστό γίνεται στο πρωτότυπο.

- Μεταλλογραφικό μικροσκόπιο Leica DM2700M και φακό DFC310FX. Σε αυτό το μικροσκόπιο παρατηρήθηκαν μόνο τα δείγματα για τα οποία υπήρχε εικασία ότι μπορεί να υπάρχει στρωματογραφία (συγκεκριμένα τα HP-H43b, HP-H51aP, HP-H65a και HP-H65d). Για να γίνει η παρατήρηση χρειάστηκε να εγκιβωτιστούν σε εποξική ρητίνη EpoFix και να γίνει λείανσή τους σε λειαντικό τροχό με γυαλόχαρτα διαβαθμούμενης τραχύτητας, και εν τέλει γυάλισμά τους με δίσκο βελούδου και αλουμίνα. Η παρατήρηση έγινε σε διάφορες μεγεθύνσεις ενώ η φωτογράφιση και η τοποθέτηση κλίμακας έγινε με το συνοδευτικό πρόγραμμα του μικροσκοπίου.

6.2.2 Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM/EDS)

6.2.2.1 Αρχή μεθόδου: Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM) παράγει εικόνες ενός δείγματος σαρώνοντάς το με μια δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας αντί για φως, σε αντίθεση με το απλό οπτικό μικροσκόπιο. Η δέσμη των ηλεκτρονίων αλληλεπιδρά με την επιφάνεια του δείγματος, και λόγω της κυματικής φύσης της μπορεί να εστιάσει σε μεγάλο βάθος και με πολύ μεγάλη λεπτομέρεια, χαρακτηριστικά μπορεί να πετύχει ανάλυση μεγαλύτερη από 1nm. Αυτός είναι και ο λόγος που ακόμα και αν χρησιμοποιείται στην ίδια ανάλυση με ένα οπτικό μικροσκόπιο, δίνει πολύ πιο καθαρή εικόνα. Η μεγέθυνση εξαρτάται από το μέγεθος της επιφάνειας που σκανάρεται, (όσο μικρότερη η επιφάνεια, τόσο μεγαλύτερη η ανάλυση) αλλά και από τη διάμετρο της ακτίνας (μια μικρής διαμέτρου ακτίνα θα δώσει υψηλότερη ανάλυση).

Κατά τη διαδικασία του σκαναρίσματος, τα ηλεκτρόνια της δεσμίδας αλληλεπιδρούν με τα άτομα του δείγματος, παράγοντας πληροφορίες (εκπέμπονται δευτερογενή, Auger και οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια, ακτίνες-Χ, φωτόνια) όπου ανιχνεύονται και καταγράφονται από αισθητήρες, δίνοντας πληροφορίες για την τοπογραφία της προς μελέτης επιφάνειας. Τα ηλεκτρόνια που εκπέμπονται από την διαδικασία αλληλεπίδρασης κατά το σκανάρισμα, είναι κατά βάση δευτερογενή. Είναι αυτά που δεδομένης της έντασής τους, δίνουν τις πληροφορίες για την τοπογραφία της επιφάνειας του δείγματος.

Σε συνδυασμό με κάποιο περιφερειακό σύστημα ανίχνευσης των ενεργειών και ακτίνων-Χ (EDS ή EDX) το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο παρέχει και στοιχειακή και ποσοτική ανάλυση. Τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια και οι ακτίνες-Χ, δίνουν πληροφορίες για τη σύσταση του δείγματος σε επίπεδο χημικών στοιχείων. Η αρχή βασίζεται στο ότι τα ηλεκτρόνια των ενεργειακά διεγερμένων ατόμων απομακρύνονται, και την θέση τους καταλαμβάνουν ηλεκτρόνια από την υψηλότερη ενεργειακή στοιβάδα, τα οποία κατά την μετάπτωσή τους, απελευθερώνουν ενέργεια (ακτίνες-Χ). Η ενέργεια των εκπεμπόμενων αυτών ακτίνων καθορίζει το ατομικό στοιχείο από το οποίο εκπέμπονται, επιτρέποντας την ταυτοποίησή του (Di Gianfrancesco 2017, Bunjes, Kuntsche 2016, Χειλάκου 2011)

Ο χώρος εισαγωγής του δείγματος πρέπει να βρίσκεται υπό κενό για να είναι σταθερή η ακτίνα των ηλεκτρονίων και να μη συγκρούεται με τα μόρια του αέρα. Επίσης το δείγμα πρέπει να είναι αγωγίμο και να αντέχει στο υψηλό κενό.

6.2.2.2 Εφαρμογές μεθόδου: Ένα από τα βασικά πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι ότι τα δείγματα μπορούν να εισαχθούν στον θάλαμο για ανάλυση ολόκληρα (στην περίπτωση που το επιτρέπει το μέγεθός τους), χωρίς την ανάγκη να γίνει κάποια κονιοροποίηση ή απόσπαση τμήματος. Έτσι μπορούν να μελετηθούν αντικείμενα στα οποία η δειγματοληψία δεν είναι επιτρεπτή (Χειλάκου 2011). Λόγω του συνδυασμού ανίχνευσης της μικροδομής και τοπογραφίας με την στοιχειακή και ποσοτική ανάλυση, είναι δυνατό να προσδιοριστεί με ακρίβεια η χημική σύσταση ενός δείγματος, αλλά και πιθανές περιοχές με διαφορετικές φάσεις.

Για τους παραπάνω λόγους, είναι ένα σημαντικό εργαλείο στην μελέτη κονιαμάτων και κεραμικών, ειδικά όταν η στοιχειακή τους ανάλυση συνδυάζεται με άλλες αναλυτικές μεθόδους, όπως π.χ. για τον προσδιορισμό της ορυκτολογικής σύστασης ενός δείγματος. Ταυτόχρονα μπορεί να προσδιοριστεί με μεγάλη ακρίβεια τυχόν υπάρχουσα στρωματογραφία στα κονιάματα, τόσο όσον αφορά τη σύστασή της αλλά και όσον αφορά το πάχος του κάθε στρώματος. Λόγω της υψηλής ανάλυσης, μπορούν να εντοπιστούν τα μορφολογικά και δομικά χαρακτηριστικά των κονιαμάτων και τυχόν πρόσθετα, ενώ η στοιχειακή ανάλυση μπορεί να δώσει πληροφορίες πάνω στο είδος της κόνιας. Άλλες σημαντικές πληροφορίες είναι η παρουσία ή μη εγκλεισμάτων, καθώς και ο προσδιορισμός της φύσης των εγκλεισμάτων αυτών. Πέρα από την χημική τους σύσταση, οι πληροφορίες αφορούν και τη μορφολογία τους, κάτι που μπορεί να βοηθήσει στην ταυτοποίηση της προέλευσής τους, για να διαπιστωθεί αν οι πρώτες ύλες έχουν προέλευση τον τόπο ανεύρεσης του δείγματος ή όχι.

Όσον αφορά τον εντοπισμό μηχανισμών διάβρωσης, μπορούν να εντοπιστούν άλατα, με τη μορφή εξανθήσεων αλάτων και κρυστάλλων, αλλά και σημεία παθολογίας της μικροδομής, όπως αποφλοιώσεις. Τέλος μπορούν να εντοπιστούν ίχνη προσβολής από μικροοργανισμούς όπως βακτήρια και μύκητες (Andriano et al. 2008).

Μια ακόμα σημαντική παράμετρος που μπορεί να παρατηρηθεί είναι ο βαθμός υαλοποίησης στο σώμα κεραμικών που έχουν υποστεί όπτηση. Η μορφολογία μπορεί να είναι μια ένδειξη για την θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιήθηκε η όπτηση. Συγκεκριμένα, γνωρίζουμε ότι κατά την όπτηση σε 700-800°C, στο σώμα εντοπίζεται η φυλλοειδής μορφή των φυλλοपुरιτικών πετρωμάτων. Από τους 900°C και πάνω αρχίζει και εντοπίζεται υαλοποίηση (οι ακμές των φυλλοपुरιτικών αρχίζουν και λειαίνονται και οι πόροι γίνονται ελλειπτικού σχήματος). Ανάλογα με τη σύνθεση του κεραμικού, από τους 1000°C και μετά η υαλοποίηση αρχίζει και επεκτείνεται, ενώ στους 1100°C η υαλοποίηση είναι σημαντική ανεξαρτήτως σύνθεσης. Οι πόροι ενώνονται σε σφαιρικές κυψελίδες και τα σωματίδια του πηλού ρευστοποιούνται (Cultrone 2001).

Σε αυτό το σημείο να σημειωθεί ότι οι Maniatis & Tite (1981) έχουν συνδέσει τη σύσταση του πηλού με την σύσταση της αργίλου, για την πιο ακριβή εκτίμηση της συμπεριφοράς των κεραμικών. Στην έρευνα οι άργιλοι διαχωρίζονται σε ασβεστούχες και μη ασβεστούχες και η σύστασή τους σε συνδυασμό με τις συνθήκες όπτησης, δηλαδή την θερμοκρασία του κλιβάνου και το είδος της ατμόσφαιρας (οξειδωτική ή αναγωγική), φαίνεται

ότι καθορίζουν τον βαθμό και τον τρόπο υαλοποίησης. Αν και μέχρι τη θερμοκρασία των 850°C δεν φαίνεται να υπάρχουν σημαντικές διαφορές στην εμφάνιση, στις ασβεστούχους αργίλους (σε αντίθεση με τις μη ασβεστούχους), ο βαθμός υαλοποίησης φαίνεται να παραμένει σταθερός για τις θερμοκρασίες 850-1050°C. Στον παρακάτω πίνακα φαίνεται ο τρόπος με τον οποίο η σύσταση, η θερμοκρασία και η όπτηση συνδέονται με τον βαθμό υαλοποίησης.

Βαθμός υαλοποίησης	Είδος αργίλου και συνθηκών όπτησης (ατμόσφαιρα και °C)			
	MA (O)*	MA (A)*	A (O)*	A (A)*
Χωρίς υαλοποίηση	<800	<750	<800	<750
Αρχική υαλοποίηση	800-850	750-800	800-850	750-800
Εκτεταμένη υαλοποίηση	850-950	800-900 (FB)**	850-1050	850-1050
Συνεχής υαλοποίηση		850-950 (FB)** 900-1000 (MB)**		

*MA=Μη ασβεστούχος άργιλος, A=ασβεστούχος άργιλος, (O)=Οξειδωτική ατμόσφαιρα, (A)=Αναγωγική ατμόσφαιρα
**FB=Συγκέντρωση μικρών πόρων (διάμετρος 0.2-4 μm), MB=Συγκέντρωση μεσαίων πόρων (διάμετρος 2-10 μm),

Πίνακας 6.1. Στάδια υαλοποίησης και εύρος θερμοκρασιών (προσαρμογή από Maniatis & Tite 1981)

Κατά την εκπόνηση της εργασίας πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) JEOL JSM 6510 LV, που συνοδεύεται από φασματομέτρο ενέργειας διασποράς ακτίνων-Χ (EDS) X-act της Oxford και λογισμικό INCA energy software. Τα δείγματα τοποθετήθηκαν στον δειγματοφορέα πάνω σε αυτοκόλλητο άνθρακα για να ευνοηθεί η αγωγιμότητά τους. Οι αναλύσεις έγιναν σε low vacuum (30 Psc) και το δυναμικό που εφαρμόστηκε ήταν 20KV (accelerating voltage). Λόγω του ανάγλυφου της επιφάνειας στα περισσότερα δείγματα, οι αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν ήταν ημιποσοτικές. Αυτό δεν ισχύει για τα δείγματα που εγκιβωτίστηκαν σε ρητίνη. Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν σε φρεσκοσπασμένες επιφάνειες για να παρατηρηθούν τυχόν ανακρυσταλλώσεις.

6.2.3 Περιθλασιμετρία Ακτίνων Χ (XRD)

6.2.3.1 Αρχή μεθόδου: Η περιθλασιμετρία ακτίνων Χ (XRD) είναι μια καταστρεπτική μέθοδος που χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό των κρυσταλλικών υλικών. Δίνει πληροφορίες για την κρυσταλλική δομή, τις φάσεις, το μέγεθος κόκκου, την κρυσταλλικότητα και άλλες δομικές παραμέτρους ενός κρυσταλλικού υλικού ή μιας κρυσταλλικής φάσης (Di Gianfrancesco 2017). Η μέθοδος είναι βασισμένη στον νόμο του Bragg, κατά τον οποίο ισχύει:

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

Ο νόμος συνδέει το μήκος κύματος (λ) μιας ηλεκτρομαγνητικής εκπομπής, με την γωνία περιθλασης ακτίνας (θ) και την απόσταση ανάμεσα στα επίπεδα των ατόμων σε κρυσταλλικά υλικά (d).

Για την μέθοδο, γεννάται μια μονοχρωματική ακτίνα X από λυχνία παραγωγής ακτίνων X και έναν μονοχρωμάτορα, η οποία ευθυγραμμίζεται και κατευθύνεται προς κονιορτοποιημένο δείγμα προς μελέτη. Η αλληλεπίδραση ανάμεσα στην ακτίνα και το δείγμα, έχει ως αποτέλεσμα τη περίθλαση των ακτίνων, οι οποίες πέφτουν πάνω σε ανιχνευτή, συλλέγονται, επεξεργάζονται και καταμετρώνται. Τα αποτελέσματα παράγονται από ένα γωνιόμετρο που περιστρέφεται σε συγκεκριμένες γωνίες ενώ το δείγμα βομβαρδίζεται με ακτίνες X. Το δείγμα σκανάρεται μέσω ενός εύρους γωνιών 2θ , ώστε να καταγραφεί κάθε πιθανή γωνία περίθλασης του κρυσταλλικού πλέγματος. Κατά την λήψη του ακτινοδιαγράμματος, καταγράφεται η τιμή του (d), η απόσταση δηλαδή ανάμεσα στα επίπεδα των ατόμων. Με δεδομένο ότι κάθε κρυσταλλικό υλικό έχει ένα συνδυασμό διαφορετικών d αποστάσεων, συγκρίνοντας τις κορυφές του ακτινοδιαγράμματος με βάση δεδομένων, μπορεί να γίνει ταυτοποίηση υλικών (Di Gianfrancesco 2017, Dutrow 2020).

Οι XRD αναλυτές συνδέονται μέσω δικτύου με ηλεκτρονικό υπολογιστή. Στον υπολογιστή υπάρχουν προγράμματα επεξεργασίας των αποτελεσμάτων, που τα οπτικοποιούν σε διαγραμματικά φάσματα (περιθλασιογραφήματα) με τιμή στον οριζόντιο άξονα την γωνία 2θ και στον κάθετο άξονα την ένταση της ανακλώμενης ακτινοβολίας. Στα σημεία που υπήρξε ανάκλαση παρουσιάζονται κορυφές, το ύψος των οποίων διαφέρει ανάλογα με την έντασή της. Ακόμα και όταν αναλύεται ένα καθαρό δείγμα εμφανίζονται αρκετές κορυφές, όπου η κάθε μια αντιστοιχεί σε ένα κρυσταλλογραφικό επίπεδο. Τα χαρακτηριστικά που αντιπροσωπεύουν οι κορυφές αυτές, δίνουν στο παραγόμενο φάσμα τη λειτουργία ενός δακτυλικού αποτυπώματος, όπου μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να ταυτοποιηθεί η παρουσία και θεωρητικά και η ποσότητα των συστατικών ενός δείγματος (Ferretti 1993).

6.2.3.2 Εφαρμογές μεθόδου: Η μέθοδος μπορεί να εφαρμοστεί σε οποιοδήποτε υλικό έχει κρυσταλλική δομή, δηλαδή ορυκτά και πετρώματα, κονιάματα, κεραμικά, μέταλλα, προϊόντα διάβρωσης, αλλά και υφάσματα, πολυμερή και πλαστικά. Χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα του SEM-EDS, έτσι ώστε να υπάρχει στοιχειακή ανάλυση του δείγματος, κάτι που διευκολύνει και κατευθύνει την ταυτοποίηση.

Με αυτό τον τρόπο μπορούν να αναγνωριστούν τα πρωτογενή υλικά που αποτελούν ένα δείγμα, π.χ. όσον αφορά τα κονιάματα, μπορούν να απαντηθούν ερωτήματα για τη σύσταση και φύση της κονίας, την ταυτότητα των εγκλεισμάτων και την παρουσία ανόργανων κρυσταλλικών πρόσθετων. Η μέθοδος είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για την ταυτοποίηση διαφορετικού είδους κονιαμάτων και πρώτων υλών που έχουν την ίδια χημική σύσταση.

Ειδικά όσον αφορά τα κεραμικά, η ανάλυση με XRD μπορεί να εντοπίσει κάποιες ενδεικτικές πληροφορίες πάνω στη θερμοκρασία όπτησης και τις ατμοσφαιρικές συνθήκες του κλίβανου (οξειδωτική ή αναγωγική ατμόσφαιρα), μιας και υφίστανται ορυκτολογικές και ιστολογικές μεταβολές κατά την μετάβαση από διάφορες θερμοκρασίες και κυρίως ανάμεσα στην περιοχή 700-1100 °C (Cultrone et al. 2001). Τα υλικά οπότε που μπορεί να παρουσιαστούν σε ένα κεραμικό, ταξινομούνται στα πρωτογενή ορυκτά, τις πρώτες ύλες δηλαδή που έχουν χρησιμοποιηθεί από τον κεραμίστα, τα ορυκτά όπτησης, όσα δηλαδή

κρυσταλλώθηκαν κατά τη διαδικασία όπτησης (μπορεί να εντοπιστεί διοψίδιος, γκελενίτης, ανορθίτης, ενσταντίτης, αιματίτης, μαγνητίτης κ.α.) και τα δευτερογενή ορυκτά, αυτά δηλαδή που σχηματίστηκαν μετά την όπτηση, κυρίως κατά τη διάρκεια της ταφής του αντικειμένου (π.χ. ασβεσίτης, υδρογλοσουλάριος, ζεόλιθοι).

Σε γενικές γραμμές η ερμηνία των αναλύσεων με XRD στα κεραμικά και τους πηλούς πρέπει να προσεγγίζεται με προσοχή. Συνήθως πρόκειται για πολύπλοκα υλικά όσον αφορά την ορυκτολογική τους σύσταση, που περιέχουν μεγάλο αριθμό από ορυκτά και κλαστικά πετρώματα (π.χ. χαλαζία, άστριους, ασβεσίτη κ.α.). Λόγω αυτής της πολυπλοκότητας και επειδή κάθε ορυκτό μπορεί να δώσει πολλές κορυφές, πολλές φορές τα αποτελέσματα αποτελούνται από ένα σύμπλεγμα κορυφών, που είναι δύσκολο να ερμηνευτούν με απόλυτη ακρίβεια (Rice 1987).

Για την πραγματοποίηση των αναλύσεων ήταν απαραίτητο ένα πολύ μικρό κομμάτι του δείγματος (περίπου 1gr) κάτι που κάνει την μέθοδο σχεδόν μη καταστρεπτική (μικροκαταστρεπτική). Τα δείγματα κονιοροποιήθηκαν σε γουδί από αχάτη και κοσκινίστηκαν σε σίτα με μέγεθος οπής 100μm. Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν σε περιθλασίμετρο PANalytical X Pert Pro Diffractometer που έφερε λυχνία κοβαλτίου (Co), σε θερμοκρασία -45 °C. Το μηχάνημα ήταν συνδεδεμένο μέσω δικτύου με ηλεκτρονικό υπολογιστή και η επεξεργασία των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με το λογισμικό X-Powder. Για την ερμηνεία των φασμάτων χρησιμοποιήθηκαν οι βάσεις δεδομένων Difdata και pdf2.

6.2.4 Φασματοσκοπία Υπέρυθρου Μετασχηματισμού Fourier (FTIR)

6.2.4.1 Αρχή μεθόδου: Η υπέρυθρη φασματοσκοπία είναι μία αναλυτική μέθοδος που χρησιμοποιείται για να προσδιοριστεί η μοριακή δομή και η σύσταση υλικών οργανικής και ανόργανης προέλευσης. Η μέθοδος βασίζεται στην ιδιότητα των μορίων να διεγείρονται σε υψηλότερες στάθμες δόνησης ή περιστροφής όταν απορροφούν υπέρυθρη ακτινοβολία. Συγκεκριμένα, οι δεσμοί των μορίων μιας χημικής ένωσης ταλαντώνονται και δονούνται λόγω της κατάστασης διέγερσης στην οποία περιέρχονται. Οι κατηγορίες δονήσεων που πραγματοποιούνται είναι οι εξής: δονήσεις τάσης, δονήσεις κάμψης ή ψαλίδισης, δονήσεις αιώρησης, δονήσεις συστροφής και δονήσεις σεισης. Κατά την εφαρμογή της μεθόδου, ένα υλικό δέχεται ακτινοβολία που ανήκει στο μέσο υπέρυθρο, δηλαδή το φάσμα με μήκος κύματος από 2-50 μm και κυματαριθμό 4000-200 cm⁻¹.

Τα φασματόμετρα χωρίζονται σε δύο βασικές κατηγορίες, τα συμβατικά φασματόμετρα διασποράς και τα φασματόμετρα διπλής δέσμης. Τα δεύτερα, στα οποία ανήκουν και τα φασματόμετρα με μετασχηματισμό Fourier, έχουν τη βασική διαφοροποίηση (που είναι και το μεγάλο πλεονέκτημά τους) ότι χρησιμοποιούν συμβολόμετρο. Η βασική διάταξη ενός φασματόμετρου FTIR αποτελείται από τα παρακάτω μέρη:

1. Η πηγή της υπέρυθρης ακτινοβολίας (συνήθως λυχνίες Globar ή Nerst)
2. Το συμβολόμετρο (τα πιο διαδεδομένα είναι τα συμβολόμετρα Michelson)
3. Ο ανιχνευτής υπέρυθρου

Το συμβολογράφημα είναι ένα φάσμα που καταγράφει τις μεταβολές στην απόκριση του ανιχνευτή, δηλαδή την ένταση, συναρτήσει του χρόνου κατά την σάρωση. Οι πληροφορίες που παρέχει αφορούν όλο το φάσμα της υπέρυθρης περιοχής που καλύπτει. Το γράφημα υπόκειται σε μαθηματική επεξεργασία με τη χρήση μετασχηματισμού Fourier και μετατρέπεται στο ληφθέν φάσμα IR (Κουή et al. 2015). Τα φάσματα καταγράφονται ως διαγράμματα της έντασης ακτινοβολίας-κυματάριθμου και αποτυπώνονται με δύο τρόπους, είτε ως φάσματα διαπερατότητας T (transmission), είτε ως φάσματα απορροφητικότητας A (absorbance). Το φάσμα διαπερατότητας (T) εκφράζεται με τον λόγο της έντασης της ακτινοβολίας που διήλθε μέσω του δείγματος (I) ως προς τη συνολική ένταση που προσέπεσε σε αυτό (I_0):

$$T = I / I_0$$

Το φάσμα απορροφητικότητας (A) αφορά την ένταση που απορροφά το υλικό και εκφράζεται με τον δεκαδικό λογάριθμο του (T), δηλαδή του λόγου I / I_0 :

$$A = -\log T$$

Το φάσμα απορρόφησης αποτελεί θεμελιώδη ιδιότητα κάθε μορίου. Χρησιμοποιείται στην απόδοση της μοριακής μορφής μίας ένωσης, δηλαδή για την φύση των ατόμων που βρίσκονται στο μόριο, και την διάταξή τους στον χώρο. Κατά την ανάλυση, λαμβάνεται ένα μοναδικό και ξεχωριστό ταυτοτικό φάσμα, εν είδη δακτυλικού αποτυπώματος, που χαρακτηρίζει κάθε ένωση. Επίσης αποτυπώνονται χαρακτηριστικές ομάδες που μπορεί να απαρτίζουν το μόριο της ένωσης, και δεν διαφέρουν σε θέση σημαντικά από ένωση σε ένωση (Χειλάκου 2011).

Με βάση τα παραπάνω, το φάσμα που λαμβάνεται κατηγοριοποιείται σε δύο μεγάλες ομάδες: την περιοχή των χαρακτηριστικών ομάδων ($4000-1500 \text{ cm}^{-1}$) και την περιοχή του δακτυλικού αποτυπώματος ($1500-400 \text{ cm}^{-1}$). Η περιοχή των χαρακτηριστικών ομάδων χωρίζεται σε τρεις ζώνες, ως προς το είδος των δεσμών που υπάρχουν ανάμεσα στα άτομα. Ως εκ τούτου, το φάσμα τελικά χωρίζεται στις παρακάτω ζώνες:

- $4000-2500 \text{ cm}^{-1}$ → Περιοχή απλών δεσμών: Στην περιοχή $4000-3200 \text{ cm}^{-1}$ απορροφούν κυρίως οι δεσμοί O-H και N-H, ενώ στην περιοχή $3000-2800 \text{ cm}^{-1}$ εμφανίζονται οι δεσμοί C-H. Η συχνότητα απορρόφησης εξαρτάται από το άτομο με το οποίο κάνει δεσμό το H.
- $2500-2000 \text{ cm}^{-1}$ → Περιοχή τριπλών δεσμών: Σε αυτή την περιοχή απορροφούν οι τριπλοί δεσμοί μεταξύ ατόμων άνθρακα και μεταξύ άνθρακα και αζώτου. Στην περιοχή απορροφούν και οι δεσμοί $\text{-C}=\text{C}=\text{C-}$ και $\text{N}=\text{C}=\text{O}$.
- $2000-1500 \text{ cm}^{-1}$ → Περιοχή διπλών δεσμών: Απορροφούν οι δεσμοί $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$ και $\text{C}=\text{N}$.
- $400-1500 \text{ cm}^{-1}$ → Περιοχή «δακτυλικού αποτυπώματος». Σε αυτή την περιοχή εμφανίζονται πολλές απορροφήσεις. (Κουή et al. 2015, Nandiyanto et al. 2019)

6.2.4.2 Εφαρμογές μεθόδου: Η μέθοδος μπορεί να δώσει σημαντικές πληροφορίες πάνω στην μοριακή δομή των οργανικών και ανόργανων υλικών και χρησιμοποιείται

εκτεταμένα για τον χαρακτηρισμό των χημικών στοιχείων δειγμάτων γεωλογικής προέλευσης, όπως ορυκτά, μικροαπολιθώματα, κάρβουνα κτλ. Επίσης, πέρα από την ταυτοποίηση των υλικών, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον έλεγχο φθορών, τη μεταβολή της χημικής σύστασης των επιφανειών από προηγούμενες επεμβάσεις συντήρησης και τον βαθμό παρουσίας προϊόντων διάβρωσης (Chen et al. 2015).

Μία ειδική εφαρμογή πάνω στα συγκεκριμένα δείγματα, αφορά την απόπειρα ανίχνευσης των περιεχομένων κεραμικών σκευών από τα οποία έχει γίνει περισυλλογή χώματος. Το FTIR σαν μέθοδος δίνει ένα αποτύπωμα και κάποιες γενικές πληροφορίες, που είναι χρήσιμο στο να δημιουργηθεί μια αρχική υπόθεση πάνω στην πιθανή παρουσία οργανικών υλών (Colombini et al. 2005).

Ειδικά όσον αφορά δείγματα κατασκευασμένα από πηλό, είναι ιδιαίτερα βοηθητική στον εντοπισμό εγκλεισμάτων στα ορυκτά, ιδίως όσον αφορά την παρουσία καολινίτη, ασβεστίτη και χαλαζία. Επίσης βοηθά στην ταυτοποίηση μη πλήρως κρυσταλλωμένων αργιλικών υλικών και στην διάκριση ανάμεσα στα διαφορετικά πολύμορφα του καολινίτη. Η μέθοδος μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για να εξετάσει την αλληλεπίδραση ανάμεσα στα αργιλικά υλικά και το νερό, με την απορρόφηση να είναι κοντά στην περιοχή 1630 cm^{-1} , όπως και την αλληλεπίδρασή τους με τυχόν οργανικά υλικά. (Petit 2006). Εν γένει, η απορρόφηση του φάσματος, επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από τον βαθμό κρυσταλλικότητας των αργιλικών υλικών και το μέγεθος και σχήμα των σωματιδίων των ορυκτών που το αποτελούν. Το FTIR δίνει απαντήσεις όχι μόνο για τη χημική σύνθεση, αλλά και για την αλληλεπίδραση του ορυκτού με τυχόν χημικά στοιχεία από το περιβάλλον ταφής (Russel and Fraser 1994).

Οι δονήσεις στα πυριτικά υλικά, μπορούν να διαχωριστούν στις παρακάτω ομάδες: τις ομάδες υδροξυλίων (OH), τα πυριτικά ανιόντα, τα οκταεδρικά κατιόντα και εάν υπάρχουν, τα κατιόντα μεταξύ των επιπέδων. Οι δονήσεις των υδροξυλίων, εξαρτώνται ελάχιστα από τις δονήσεις της υπόλοιπης μοριακής δομής, επηρεάζονται από τα οκταεδρικά κατιόντα και σε μικρότερο βαθμό από τις υπόλοιπες ομάδες. Σε διάφορα φυλλοπυριτικά ορυκτά, τα υδροξύλια, σε συνάρτηση με το οκταεδρικό περιβάλλον, εμφανίζονται στην περιοχή $3500\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$. Στα τετραεδρικά περιβάλλοντα οι ομάδες υδροξυλίων εντοπίζονται περίπου 40 cm^{-1} χαμηλότερα, ενώ τα κατιόντα μεταξύ επιπέδων εμφανίζονται στην περιοχή $50\text{-}150\text{ cm}^{-1}$. Με δεδομένο ότι τα τελευταία μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ταυτοποίηση ορισμένων ορυκτών, όταν πραγματοποιείται μελέτη τους, η ανάλυση ιδανικά θα πρέπει να γίνεται σε φάσμα που πλησιάζει το άπω υπέρυθρο, πέρα από το σύννητες 500 cm^{-1} , περίπου στα $200\text{-}250\text{ cm}^{-1}$ (Petit 2006), κάτι το οποίο όμως δεν κατέστη δυνατό στην παρούσα έρευνα λόγω των περιορισμών του φασματογράφου που χρησιμοποιήθηκε.

Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν σε φασματογράφο Perkin Elmer Spectrum GX. Για το κάθε δείγμα που αναλύθηκε, χρησιμοποιήθηκε ποσότητα περίπου 10 mg , η οποία είχε προηγουμένως κονιορτοποιηθεί σε γουδί από αχάτη. Η κονιορτοποίηση πρέπει να γίνει με προσοχή και όχι σε υπερβολικό βαθμό, ώστε να επηρεαστεί όσο λιγότερο γίνεται η κρυσταλλική δομή των ορυκτών. Για να αποφευχθεί η επιμόλυνση με άλλα στοιχεία, όλα τα σκεύη που χρησιμοποιήθηκαν καθαρίζονταν πριν και μετά από κάθε χρήση με ισοπροπανόλη. Στη

σκόνη του δείγματος προστέθηκε σκόνη βρωμιούχου Κάλιου (KBr) ως μέσο διασποράς, σε αναλογία περίπου 1:1200. Από το μίγμα δημιουργήθηκαν παστίλιες με χρήση υδραυλικής πρέσας, με την οποία ασκήθηκε πίεση 10 at για χρονική διάρκεια ενός λεπτού. Πριν την ανάλυση των δειγμάτων έγινε ανάλυση παστίλιας από σκέτο KBr, προκειμένου να αφαιρεθεί βάση του προτύπου αυτού η ατμοσφαιρική υγρασία που επικρατούσε τη δεδομένη στιγμή της ανάλυσης. Η συγκεκριμένη διαδικασία επαναλαμβανόταν μετά από την ανάλυση 4-5 δειγμάτων, ώστε να καταγράφονται όσο πιο πιστά γίνεται οι ατμοσφαιρικές συνθήκες. Το παράθυρο διαπερατότητας ορίστηκε στα $500-4000\text{ cm}^{-1}$ με Resolution 4 cm^{-1} και 50 scans. Η επεξεργασία των φασμάτων έγινε με το πρόγραμμα Spectrum Edition 5.3 και SpectraGryph Edition 1.2.14.

Κεφάλαιο 7

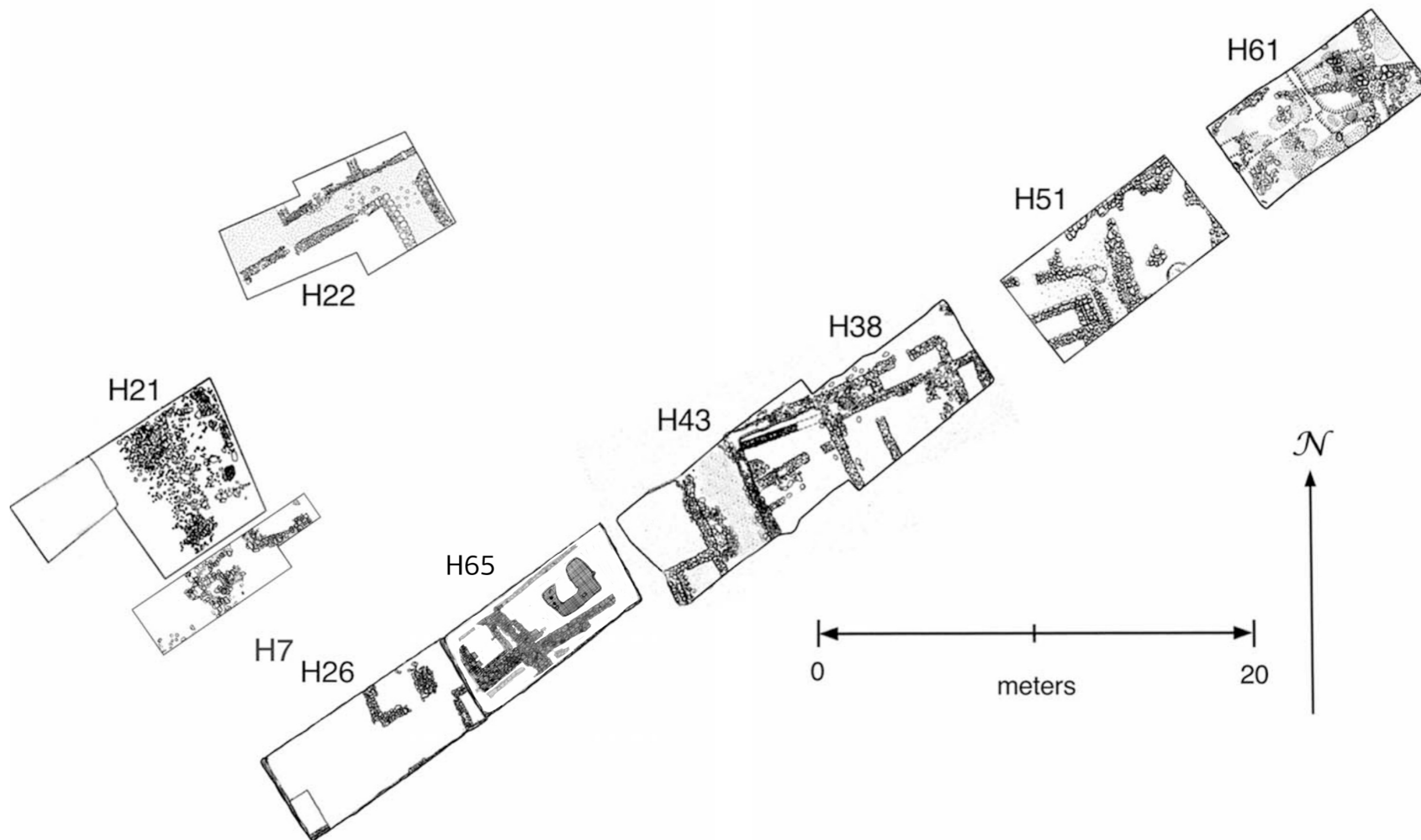
Παρουσίαση δειγμάτων προς μελέτη

7.1 Πληροφορίες ανασκαφής

Όλα τα δείγματα που θα μελετηθούν έχουν ανασυρθεί από την ανασκαφή στον Πρωτοελλαδικό οικισμό στην περιοχή του Ριζόμυλου. Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε από το 2001 έως το 2011 από συμμετέχοντες στην ομάδα του Helike Project, υπό την επίβλεψη της αρχαιολόγου Ντόρας Κατσωνοπούλου, με τη συμβολή του γεωλόγου Ι. Κουκουβέλα, του αείμνηστου αρχαιολόγου Γ. Παπαθανασόπουλου, του περιβαλλοντολόγου Ν. Κοντόπουλου, του ιστορικού Χρ. Μεράντζα και του συντηρητή Κ. Κιούση. Οι ανασκαφές γίνονται με την άδεια του Υπουργείου Πολιτισμού της Ελλάδας, υπό την αιγίδα του Τμήματος Γεωλογίας του Πανεπιστημίου Πατρών και της Εταιρίας Φίλων Αρχαίας Ελίκης.



Εικ.7.1. Δείγμα στρωματογραφικής τομής από το σκάμμα Η38. Διακρίνονται 13 στρώματα, εκ των οποίων τα 10 πρώτα (με το ανοικτό χρώμα), συνολικού πάχους περίπου 3 m είναι αποθέσεις ιλύως και άργιλου, ενώ στα πιο σκουρόχρωμα χρώματα 11-13, εντοπίζονται ίχνη του Πρωτοελλαδικού οικισμού (Katsanopoulou, Katsarou 2017)



Εικ.7.2. Κάτοψη των σκαμμάτων που διανοίχθηκαν κατά τις ανασκαφές της περιόδου 2001-2011 (Katsonopoulou, Katsarou 2017)

7.2 Αναλυτική παρουσίαση δειγμάτων

Η πλειοψηφία των δειγμάτων αφορά συσσωματώματα που έχουν ταυτοποιηθεί ως υπολείμματα ωμόπλινθων, ενώ μελετώνται και επιπλέον ευρήματα από τους χώρους των σκαμμάτων.

Συνολικά αναλύθηκαν:

- 16 συσσωματώματα ταυτοποιημένα ως ωμόπλινθοι
- 4 κονιάματα, συνδετικά και επιχρίσματα
- 3 περιπτώσεις δειγματοληψίας χώματος μέσα από κεραμικά σκεύη
- 2 συγκεντρώσεις θραυσμάτων κεραμικής

Η κωδικοποίηση των δειγμάτων έχει δοθεί ως εξής:

HP - Helike Project

H - Πρωτοελλαδικά (Helladic)

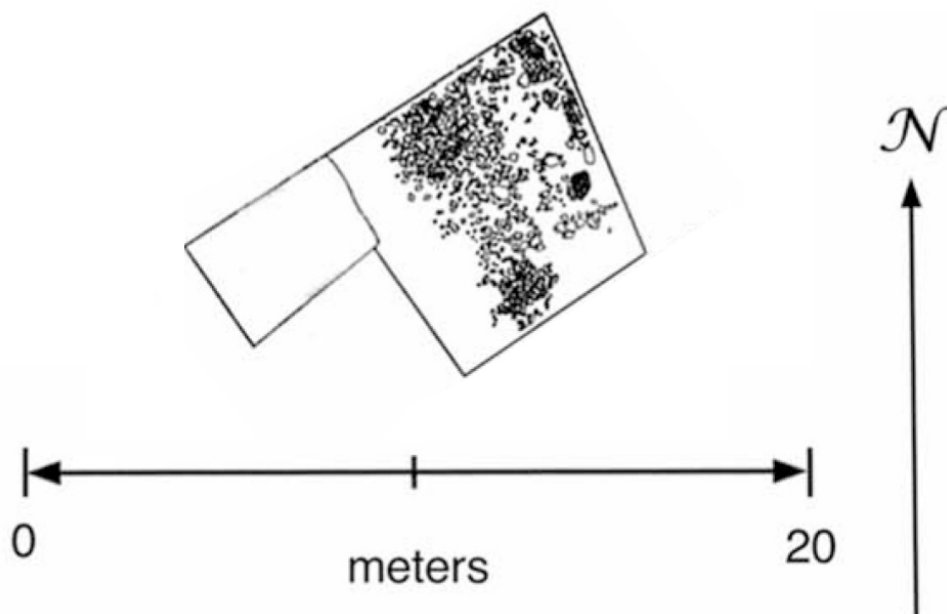
Αριθμός σκάμματος

Αύξουσα ονοματοδότηση δείγματος με λατινικά γράμματα

Η φωτογράφιση πραγματοποιήθηκε σε συνθήκες φυσικού φωτισμού στις 25/04/2020 με φωτογραφική μηχανή Sony Mirrorless a7 και φακό Sony FE 3.5-5.6/28-70. Όπου χρειάστηκε χρησιμοποιήθηκαν extension tubes για μακροφωτογραφία JJC E-Mount των 10 και 16 mm. Για την οπτική βελτίωση των φωτογραφιών έγινε χρήση του προγράμματος Adobe Photoshop CS6.

Παρακάτω παρατίθενται αναλυτικά τα δείγματα ανά σκάμμα ανεύρεσης.

Σκάμμα Η21



Εικ.7.3. Κάτοψη του σκάμματος Η21 (Katsonopoulou, Katsarou 2017)



Εικ.7.4. Φωτογράφιση δείγματος © Δελγηγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α.

HP-H21a

Ανεύρεση: 2001

Τύπος υλικού: Θραύσματα κεραμικού σκεύους και δείγμα χώματος από το εσωτερικό του.

Το δείγμα έχει λάβει δύο υποκωδικούς, **HP-H21aF** για τα θραύσματα και **HP-H21aS** για το χώμα.



Εικ.7.5. Φωτογράφιση δείγματος © Δελγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α.

HP-H21b

Ανεύρεση: 11/08/2001

Τύπος υλικού: Ωμόπλινθος

Χωμάτινο συσσωμάτωμα κιτρινωπού χρώματος. Βρέθηκε σε βάθος 2,90-3,20 m.



Εικ.7.6. Φωτογράφιση δείγματος © Δελγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α.

HP-H21c

Ανεύρεση: 11/08/2001

Τύπος υλικού: Ωμόπλινθος

Χωμάτινο συσσωμάτωμα κιτρινωπού χρώματος. Βρέθηκε σε βάθος 2,90-3,20 m.

Σκάμμα H22



Εικ.7.7. Κάτοψη του σκάμματος H22 (Katsonopoulou, Katsarou 2017)



Εικ.7.8. Φωτογράφιση δείγματος © Δεληγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α.

HP-H22α

Ανεύρεση: 12/08/2001

Τύπος υλικού: Δείγμα χώματος από το εσωτερικό κεραμικού σκεύους.

Το σκεύος από το οποίο έχει γίνει η δειγματοληψία είναι το δέπας που έχει παρουσιαστεί νωρίτερα. Το δείγμα βρέθηκε στο κτίριο 2, δωμάτιο 1, στρώμα 9. Στο εν λόγω σημείο υπήρχαν ίχνη φωτιάς (κάρβουνο).



Εικ.7.9. Φωτογράφιση δείγματος © Δεληγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α.

HP-H22b

Ανεύρεση: 14/08/2001

Τύπος υλικού: Ωμόπλινθος

Χωμάτινο συσσωμάτωμα κοκκινωπού χρώματος. Βρέθηκε στο δωμάτιο 1, στρώμα 10, δίπλα σε πίθο.



Εικ.7.10. Φωτογράφιση δείγματος © Δεληγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α.

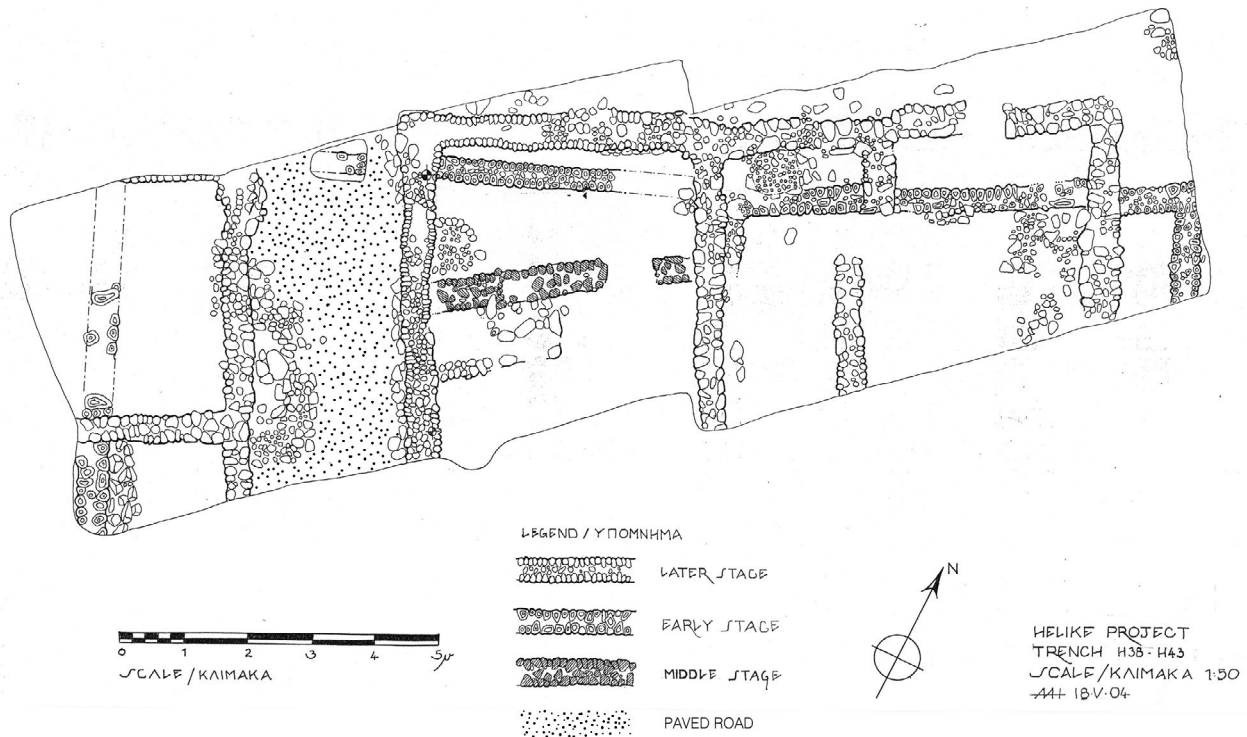
HP-H22c

Ανεύρεση: 14/08/2001

Τύπος υλικού: Δείγμα χώματος από το εσωτερικό κεραμικού σκεύους.

Η δειγματοληψία έχει γίνει από το εσωτερικό του πίθου Β2.

Σκάμματα Η38-Η43



Εικ.7.11. Κάτοψη των σκαμμάτων Η38-Η43 (Katsonopoulou, Katsarou 2017)



HP-H38a

Ανεύρεση: 28/07/2003

Τύπος υλικού: Ωμόπλινθος

Χωμάτινο συσσωμάτωμα υπόλευκου χρώματος. Βρέθηκε στο στρώμα 11.

Εικ.7.12. Φωτογράφιση δείγματος © Δεληγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α.



Εικ.7.13. Φωτογράφηση δείγματος © Δεληγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α.

HP-H38b

Ανεύρεση: 28/07/2003

Τύπος υλικού: Ωμόπλινθος

Χωμάτινο συσσωμάτωμα κοκκινωπού χρώματος. Βρέθηκε στο επίπεδο 2, στρώμα 11.



Εικ.7.13. Φωτογράφηση δείγματος © Δεληγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α.

HP-H38c

Ανεύρεση: 29/07/2003

Τύπος υλικού: Ωμόπλινθος

Χωμάτινο συσσωμάτωμα κιτρινωπού χρώματος. Βρέθηκε στην περιοχή 1, επίπεδο 11.



Εικ.7.14. Φωτογράφηση δείγματος © Δεληγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α.

HP-H43a

Ανεύρεση: 26/5/2004

Τύπος υλικού: Ωμόπλινθος

Χωμάτινο συσσωμάτωμα υπόλευκου χρώματος. Βρέθηκε στο στρώμα 12, σε βάθος 4.00-4.10 m.



HP-H43b

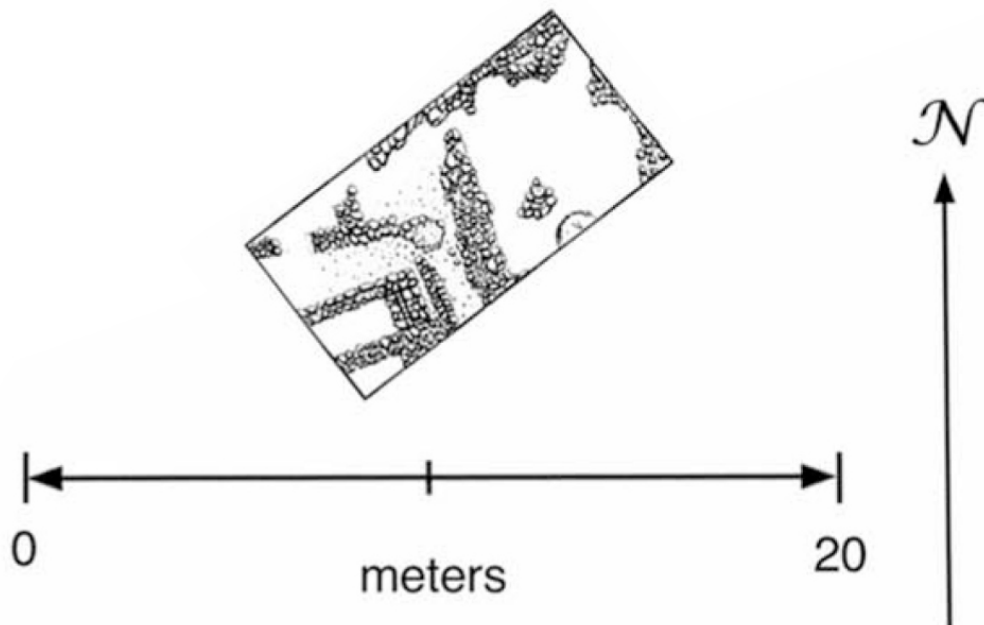
Ανεύρεση: 16/6/2004

Τύπος υλικού: Κεραμικό

Όστρακα κεραμικής (2 στον αριθμό) που βρέθηκαν στην περιοχή 3, στρώμα 13. Τα όστρακα είχαν μεγάλο βάρος οπότε θεωρήθηκε ότι ίσως είχαν υπολείμματα μετάλλου.

Εικ.7.15. Φωτογράφιση δείγματος © Δεληγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α.

Σκάμμα Η51



Εικ.7.16. Κάτοψη του σκάμματος Η51 (Katsonοπουλου, Katsarou 2017)



Εικ.7.17. Φωτογράφιση δείγματος © Δεληγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α.

HP-H51a

Ανεύρεση: 26/5/2004

Τύπος υλικού: Ωμόπλινθος και κονίαμα

Το δείγμα αποτελείται από δύο τεμάχια. Βρέθηκαν στην περιοχή 1, στρώμα 12, σε βάθος περίπου 3 m.

Δόθηκαν δύο υποκωδικοί, **HP-H51aP** για το κονίαμα, και **HP-H51aB** για τον ωμόπλινθο.



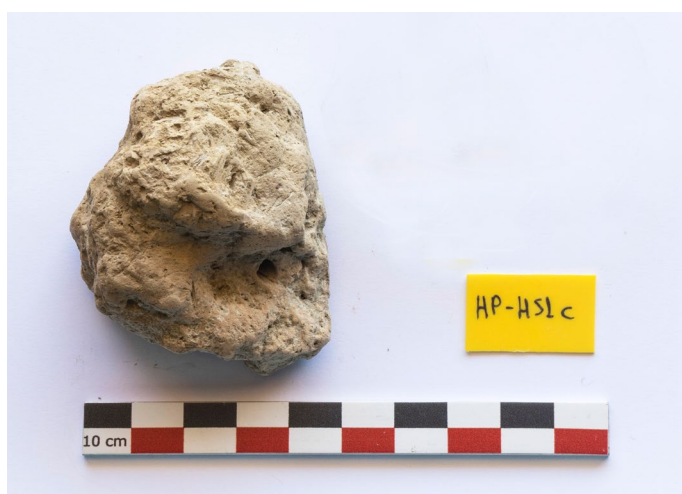
Εικ.7.18. Φωτογράφιση δείγματος © Δεληγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α.

HP-H51b

Ανεύρεση: 28/08/2005

Τύπος υλικού: Ωμόπλινθος

Χωμάτινο συσσωμάτωμα κιτρινωπού-κοκκινωπού χρώματος. Βρέθηκε στην περιοχή 1, στρώμα 14.



Εικ.7.19. Φωτογράφιση δείγματος © Δεληγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α.

HP-H51c

Ανεύρεση: 25/08/2005

Τύπος υλικού: Ωμόπλινθος

Χωμάτινο συσσωμάτωμα κιτρινωπού-κοκκινωπού χρώματος. Βρέθηκε στην περιοχή 1, δωμάτιο 1, στρώμα 13, επίπεδο 4, στον πίθο 5.



Εικ.7.20. Φωτογράφιση δείγματος © Δεληγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α.

HP-H51d

Ανεύρεση: 16/08/2005

Τύπος υλικού: Ωμόπλινθος

Χωμάτινο συσσωμάτωμα κοκκινωπού χρώματος. Βρέθηκε στην περιοχή 2, στρώμα 13, επίπεδο 1.



Εικ.7.21. Φωτογράφιση δείγματος © Δεληγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α.

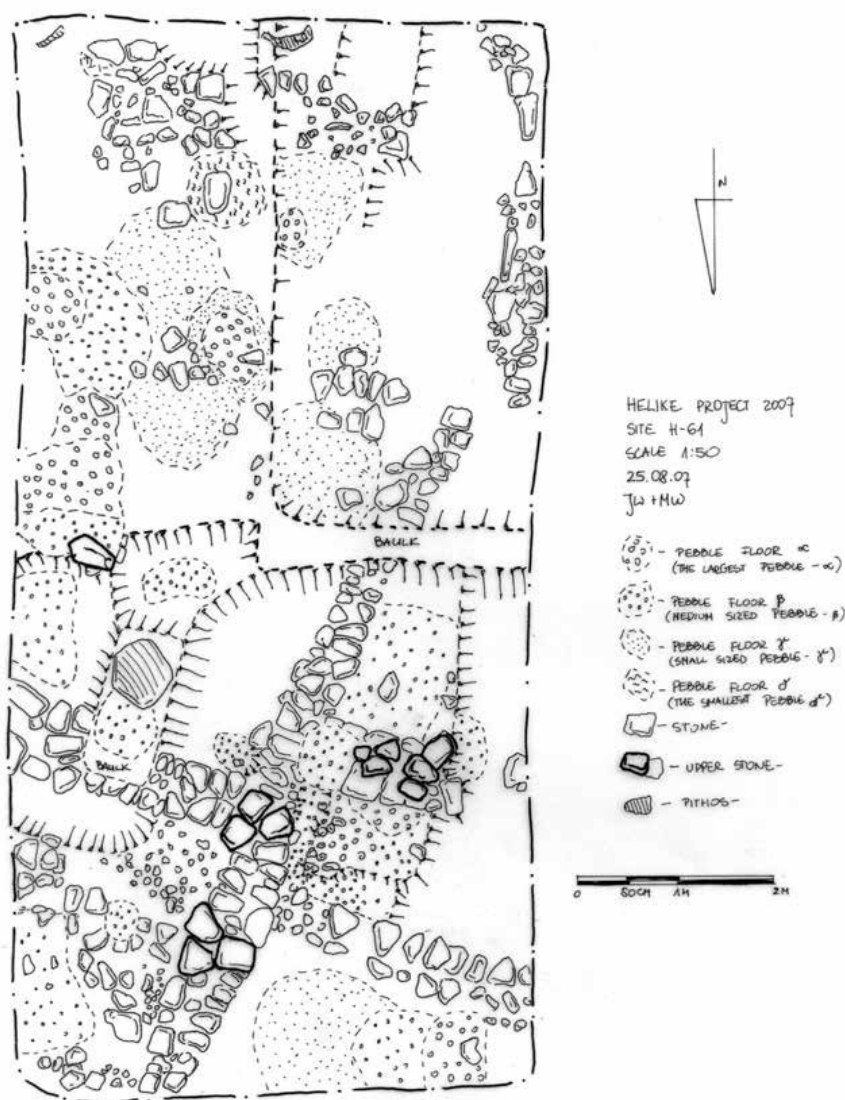
HP-H51e

Ανεύρεση: 3/08/2005

Τύπος υλικού: Ωμόπλινθος

Χωμάτινο συσσωμάτωμα κοκκινωπού χρώματος. Βρέθηκε στην περιοχή 1, στρώμα 12.

Σκάμμα Η61



Εικ.7.22. Κάτοψη του σκάμματος Η61 (Katsonopoulou, Katsarou 2017)



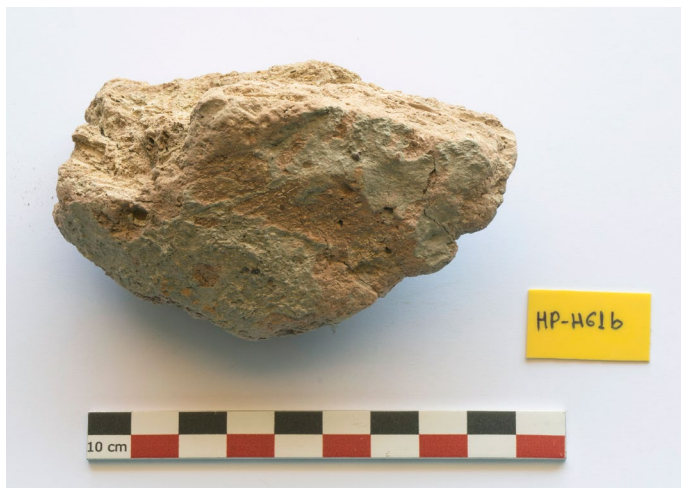
HP-H61a

Ανεύρεση: 14/08/2007

Τύπος υλικού: Ωμόπλινθος

Χωμάτινο συσσωμάτωμα κοκκινωπού χρώματος. Βρέθηκε στο Βορειοδυτικό τμήμα, στο επίπεδο 3, στα δυτικά μιας σειράς λίθων.

Εικ.7.23. Φωτογράφιση δείγματος © Δεληγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α.



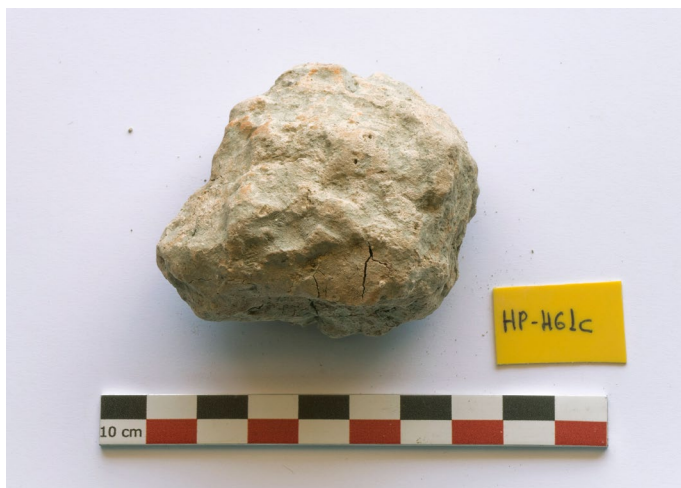
Εικ.7.24. Φωτογράφηση δείγματος © Δεληγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α.

HP-H61b

Ανεύρεση: 13/08/2007

Τύπος υλικού: Ωμόπλινθος

Χωμάτινο συσσωμάτωμα κοκκινωπού χρώματος. Βρέθηκε στο Νοτιοανατολικό τμήμα, ως μέρος του τοίχου 1.



Εικ.7.25. Φωτογράφηση δείγματος © Δεληγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α.

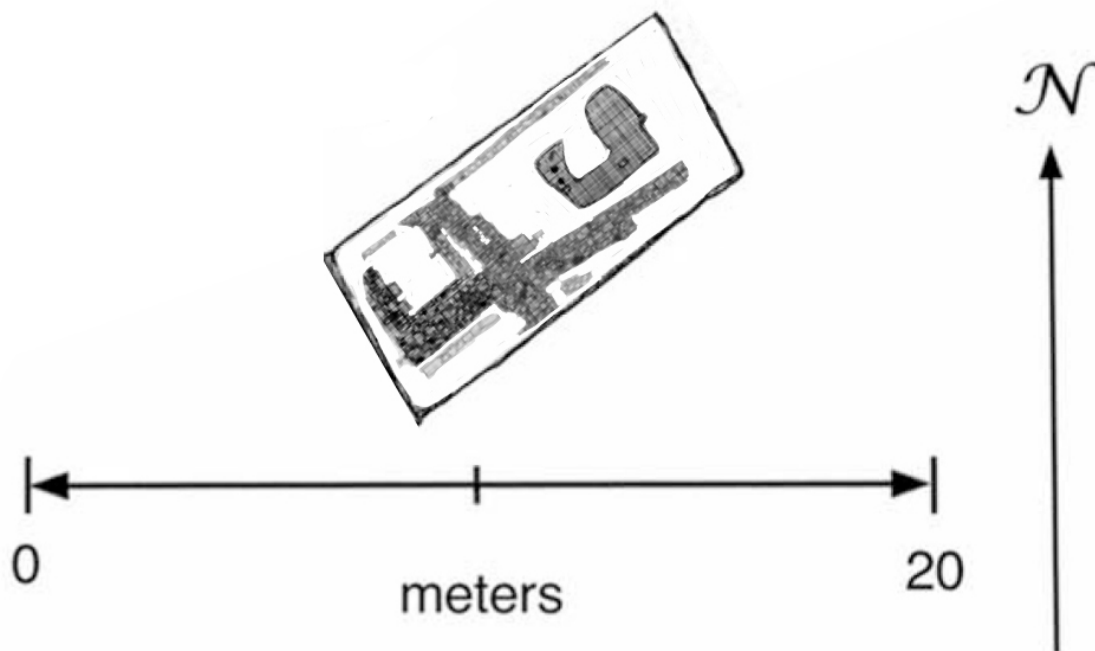
HP-H61c

Ανεύρεση: 14/08/2007

Τύπος υλικού: Ωμόπλινθος

Χωμάτινο συσσωμάτωμα κοκκινωπού χρώματος. Βρέθηκε στο Βορειοανατολικό τμήμα, σε στρώμα με χρωματισμό, στο επίπεδο 3.

Σκάμμα Η65



Εικ.7.26. Κάτοψη του σκάμματος Η61 (Katsonορουλου, Katsarou 2017)



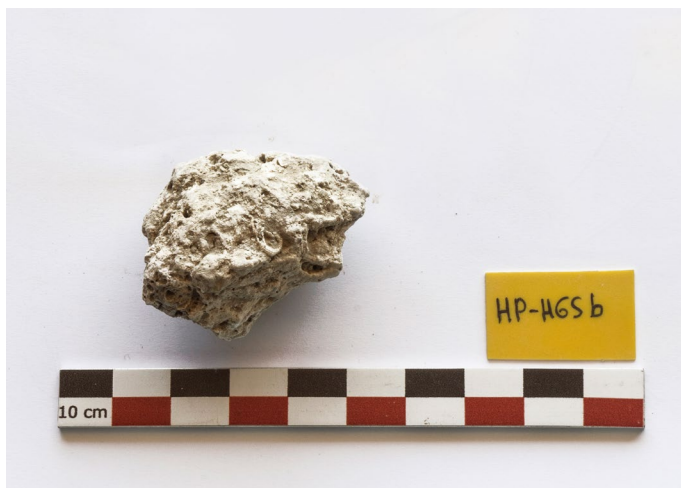
HP-H65a

Ανεύρεση: 2011

Τύπος υλικού: Κονίαμα

Τμήμα κτιρίου

Εικ.7.27. Φωτογράφιση δείγματος © Δεληγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α.



Εικ.7.28. Φωτογράφηση δείγματος © Δεληγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α.

HP-H65b

Ανεύρεση: 09/09/2011

Τύπος υλικού: Κονίαμα

Βρέθηκε στο Νοτιοδυτικό τμήμα.



Εικ.7.29. Φωτογράφηση δείγματος © Δεληγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α.

HP-H65c

Ανεύρεση: 2011

Τύπος υλικού: Ωμόπλινθοι

Χωμάτινα συσσωματώματα γκριζωπού χρώματος (2 στον αριθμό).



Εικ.7.30. Φωτογράφηση δείγματος © Δεληγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α.

HP-H65c

Ανεύρεση: 2011

Τύπος υλικού: Κονίαμα

Τμήμα κτιρίου.

Κεφάλαιο 8

Αποτελέσματα αναλύσεων ωμοπλίνθων

A. Οπτική παρατήρηση

A1. Φωτογράφιση δείγματος

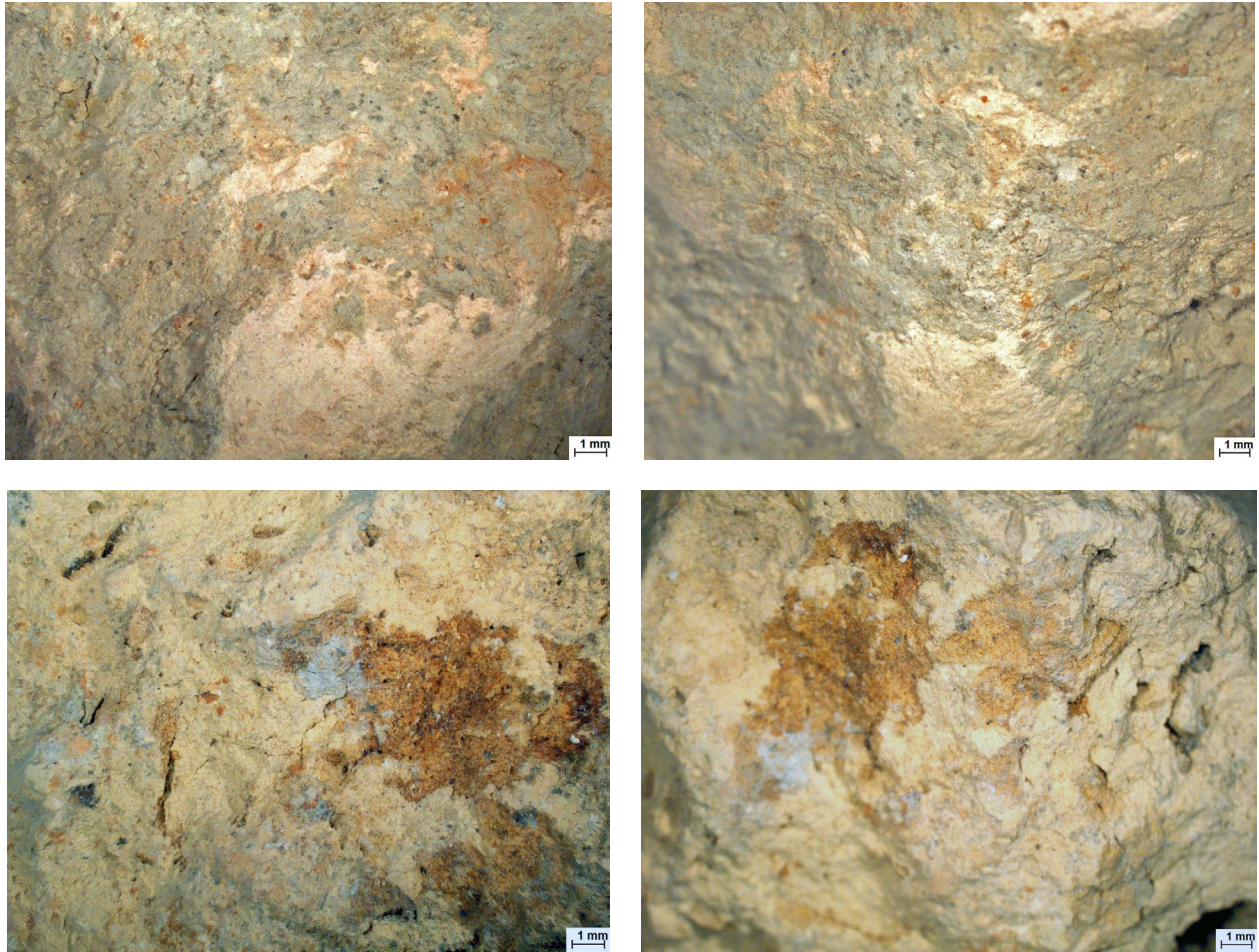


Το δείγμα είναι συσσωμάτωμα κιτρινωπού χρώματος με μέγεθος περίπου 3,5x5 cm. Στην επιφάνειά του παρατηρούνται επικαθίσεις γκριζοπράσινης απόχρωσης. Έχει ομοιόμορφη σύσταση, αποτελούμενη από λεπτόκοκκο αργιλώδες υλικό με διασπορά εγκλεισμάτων μικρού μεγέθους. Η μία πλευρά του δείγματος είναι σχετικά ομαλή, ενώ η άλλη έχει μεγαλύτερη ανομοιομορφία. Στην πιο ανομοιόμορφη πλευρά η υφή είναι πιο εύθρυπτη και παρατηρούνται μικρού μεγέθους κενά και οπές μακρόστενου σχήματος στο σώμα του δείγματος.

Εικ. 8.1-8.2. Φωτογράφιση των 2 όψεων του δείγματος © Δελγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α.

A2. Παρατήρηση στο στερεοσκόπιο

Κατά την στερεοσκοπική παρατήρηση επιβεβαιώνεται ότι η επικάλυψη που υπάρχει στην επιφάνεια του δείγματος, δεν αποτελεί μέρος του σώματος του δείγματος, αλλά πρόκειται για μια εξωγενή παρουσία υλικού που προέκυψε πιθανώς σε μεταγενέστερο χρόνο. Τα εγκλείσματα που εντοπίζονται είναι αρκετά μικρού μεγέθους, φανερώνοντας ένα υλικό πολύ λεπτόκοκκο, που πιθανώς χαρακτηρίζεται από μεγάλη πλαστικότητα και εύκολη εργασιμότητα κατά τη χρήση του. Οι χρωματισμοί τους είναι γκριζωπής, υπόλευκης και κεραμιδί απόχρωσης (οι τελευταίοι δίνουν την εντύπωση θραυσμένου κεραμικού).



Εικ. 8.3-8.6. Στερεοσκοπική παρατήρηση του δείγματος © Δεληγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α.

Στα σημεία που εμφανίζονται τα προαναφερθέντα κενά στο σώμα, υπάρχουν ίχνη επικαθίσεων μαύρου χρώματος. Επιπροσθέτως εμφανίζεται «λεκές» πορτοκαλί χρώματος, γεγονός που δείχνει είτε επιφανειακή επαφή, είτε προσρόφηση στο πορώδες του αντικειμένου κάποιου υλικού διαφορετικής σύστασης από αυτή του βασικού σώματος.

B. Χημική και ορυκτολογική ανάλυση

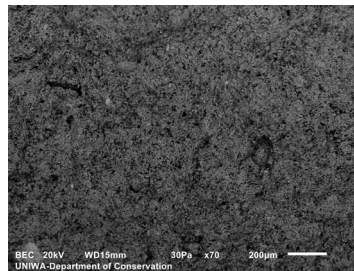
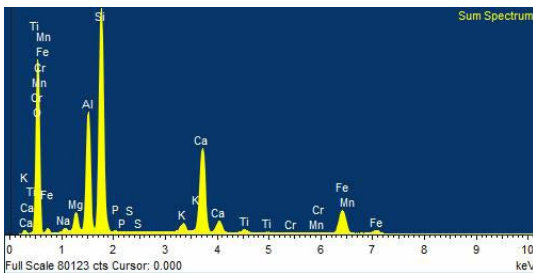
B1. Αποτελέσματα ανάλυσης με SEM/EDS

Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε σε φρεσκοσπασμένο τμήμα του δείγματος, το οποίο τοποθετήθηκε ως είχε στον δειγματοφόρο. Συνολικά πραγματοποιήθηκαν 7 αναλύσεις σε διαφορετικές περιοχές του δείγματος.



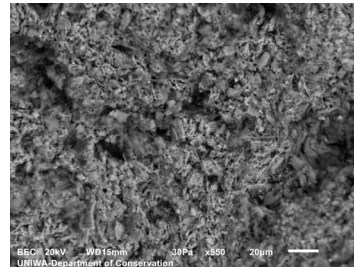
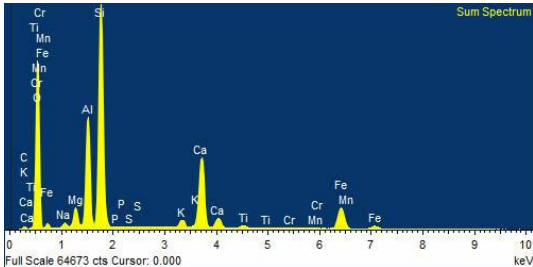
Εικ. 8.7. Φρεσκοσπασμένη τομή του δείγματος, © Δελγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α.

Γενική απεικόνιση 1 (Bulk - Site of interest 2) - Μεγέθυνση x70



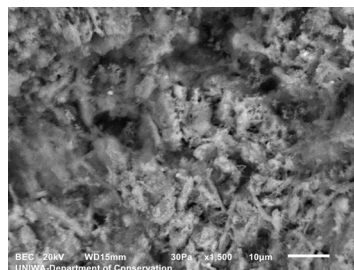
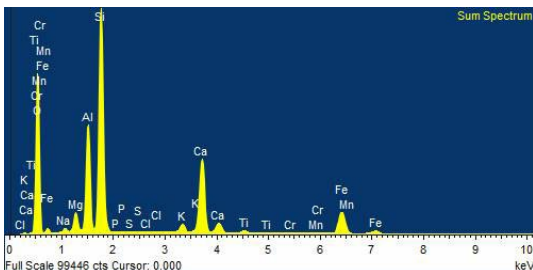
Element	Weight%	Sigma
O	54.09	0.08
Na	0.43	0.02
Mg	1.56	0.02
Al	8.31	0.03
Si	16.95	0.04
P	0.1	0.01
S	0.04	0.01
K	0.84	0.01
Ca	9.71	0.03
Ti	0.54	0.01
Cr	0.08	0.02
Mn	0.11	0.02
Fe	7.23	0.04

Γενική απεικόνιση 2 (Bulk 2 - Site of interest 3) - Μεγέθυνση x550



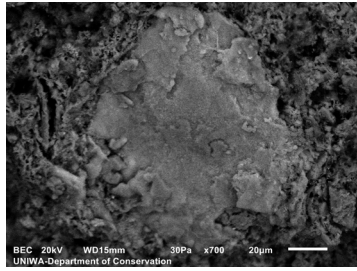
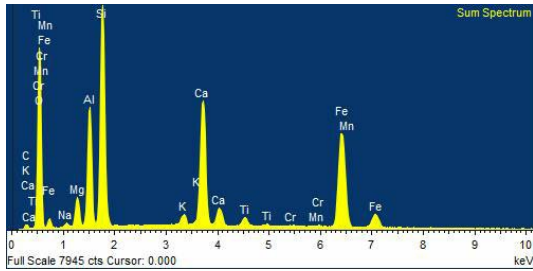
Element	Weight%	Sigma
C	0.01	0.27
O	54.2	0.18
Na	0.52	0.02
Mg	1.67	0.02
Al	8.17	0.04
Si	18.03	0.07
P	0.09	0.01
S	0.05	0.01
K	0.81	0.01
Ca	8.71	0.04
Ti	0.5	0.02
Cr	0.07	0.02
Mn	0.1	0.02
Fe	7.08	0.05

Γενική απεικόνιση 3 (Bulk 3 - Site of interest 4) - Μεγέθυνση x1500



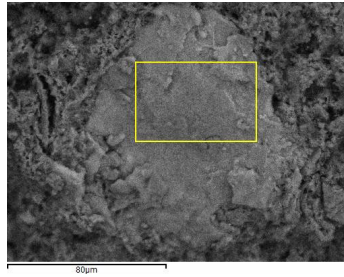
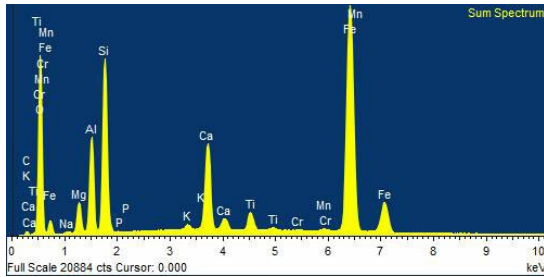
Element	Weight%	Sigma
O	53.22	0.08
Na	0.44	0.02
Mg	1.69	0.02
Al	8.06	0.03
Si	18.37	0.04
P	0.08	0.01
S	0.05	0.01
Cl	0.02	0.01
K	0.87	0.01
Ca	9.19	0.03
Ti	0.4	0.01
Cr	0.1	0.01
Mn	0.07	0.02
Fe	7.43	0.04

Γενική απεικόνιση 4 με πορτοκαλί κόκκο (Bulk 4 - Site of interest 5) - Μεγέθυνση x700



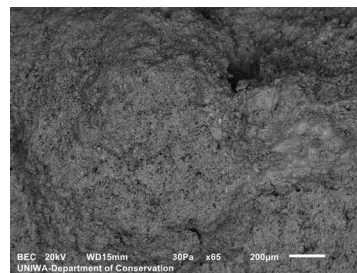
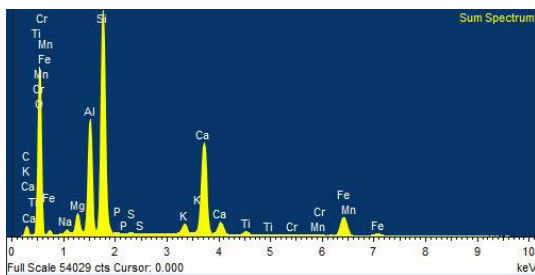
Element	Weight%	Sigma
C	1.14	0.55
O	42.45	0.33
Na	0.41	0.04
Mg	2.07	0.05
Al	6.73	0.08
Si	13.03	0.12
K	0.8	0.03
Ca	10.41	0.1
Ti	1	0.05
Fe	21.96	0.2

Πορτοκαλί κόκκος (orange grain - Site of interest 6) - Μεγέθυνση x700



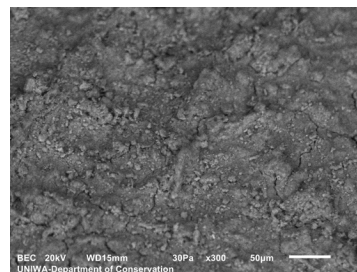
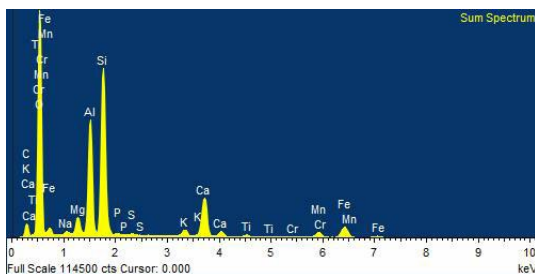
Element	Weight%	Sigma
C	0.86	0.28
O	30.18	0.15
Na	2.22	0.03
Mg	2.23	0.03
Al	5.35	0.04
Si	9.48	0.05
P	0.07	0.02
K	0.32	0.02
Ca	5.98	0.04
Ti	1.7	0.03
Cr	0.11	0.03
Mn	0.23	0.03
Fe	43.3	0.17

Καφετί κόκκος (Brown grain - Site of interest 7) - Μεγέθυνση x65



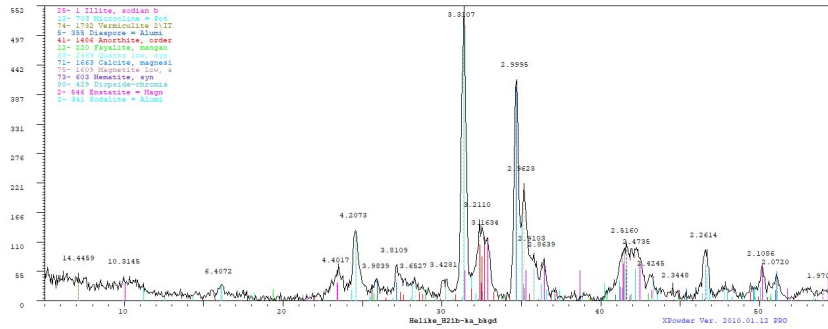
Element	Weight%	Sigma
C	5.7	0.3
O	52.76	0.19
Na	0.41	0.02
Mg	1.45	0.02
Al	7.27	0.04
Si	15.4	0.07
P	0.1	0.01
S	0.06	0.01
K	0.88	0.01
Ca	9.81	0.05
Ti	0.5	0.02
Cr	0.08	0.02
Mn	0.15	0.02
Fe	5.44	0.04

Ανοιχτός καφετί κόκκος (Light brown grain - Site of interest 8) - Μεγέθυνση x300



Element	Weight%	Sigma
C	8.16	0.23
O	59.73	0.16
Na	0.3	0.01
Mg	1.39	0.01
Al	7.79	0.03
Si	12.48	0.04
P	0.18	0.01
S	0.09	0.01
K	0.6	0.01
Ca	4.39	0.02
Ti	0.29	0.01
Cr	0.05	0.01
Mn	1.33	0.02
Fe	3.21	0.02

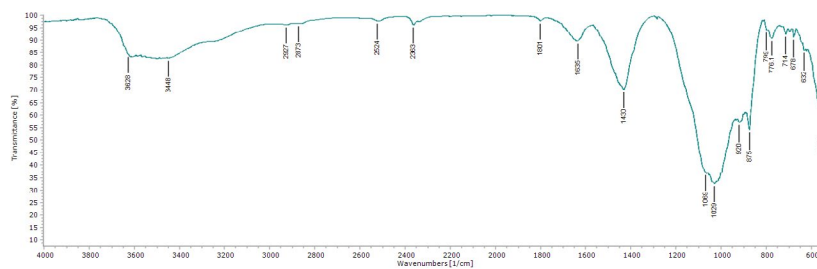
B2. Αποτελέσματα ανάλυσης με XRD



Εικ. 8.8. Γράφημα αποτελεσμάτων XRD

Ορυκτό	Χημικός τύπος
Μαγνησιακός Ασβεστίτης (Magnesian Calcite)	$Mg_{0.1}Ca_{0.9}CO_3$
α-Χαλαζίας (Low Quartz)	SiO_2
Μικροκλινής (Microcline)	$KAlSi_3O_8$
Βερμικουλίτης (Vermiculite)	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$
Ιλλίτης (Illite)	$(Na,K)Al_2(Si_3AlO_{10})(OH)_2$
Ανορθίτης (Sodian Anorthite)	$CaAl_2Si_2O_8$
Φαυαλίτης (Manganosan Fayalite)	$(Fe, Mn)_2SiO_4$
Διάσπορο (Diaspore)	$AlO(OH)$
Αιματίτης (Hematite)	Fe_2O_3
Διοψίδιος (Diopside-chromian sodian)	$(Na_{.45}Ca_{.55})(Cr_{.45}Mg_{.55})(Si_2O_6)$
Ενστατίτης (Enstatite)	$MgSiO_3$
Σοδαλίτης (Sodalite)	$Al_6Na_8(SiO_4)_6Cl_2$
Μαγνητίτης (Magnetite)	Fe_3O_4

B3. Αποτελέσματα ανάλυσης με FTIR



Εικ. 8.9. Γράφημα αποτελεσμάτων FTIR

Κορυφές απορρόφησης (cm ⁻¹)	Χημικές ενώσεις
3609, 3448	Δεσμοί Υδροξυλίου (OH, HOH)
2515, 1801, 1436, 875, 714	Ανθρακικό Ασβέστιο ($CaCO_3$)
3628, 3448, 1635, 920, 678	Ιλλίτης
1029, 920	Αργιλοπυριτικές ενώσεις
1069, 799, 776, 678	Χαλαζιακή άμμος
1635	Απορροφημένο νερό (H_2O)

Γ. Παρατηρήσεις - Συμπεράσματα

Στο σώμα του υλικού παρατηρούνται μακρόστενες οπές που πιθανώς οφείλονται σε απώλεια προϋπάρχοντος υλικού, όπως κάποιο οργανικό πρόσθετο. Από τη μορφολογική παρατήρηση διαπιστώνεται πολύ λεπτόκοκκη και ομοιογενής μήτρα ($<0,1 \text{ mm}$) με παρουσία πολύ λεπτόκοκκων εγκλεισμάτων ($\leq 0,1 \text{ mm}$), που είναι κοντά με τη σύσταση του χώματος της περιοχής. Στις φρεσκοσπασμένες περιοχές του δείγματος παρατηρήθηκαν ανακρυσταλλώσεις του ασβεστιτικού υλικού (Γενική απεικόνιση 3 - Site of interest 4).

Με βάση τα αποτελέσματα από το SEM/EDS, η στοιχειακή ανάλυση του δείγματος φανερώνει ότι η μήτρα του κονιάματος είναι κατά βάση αργιλοपुरιτικής σύστασης με παρουσία ασβεστίτη. Συγκεκριμένα εντοπίζεται παρουσία αργιλίου (Al) 8,06-8,31%, πυριτίου (Si) 16.95-18.37% και ασβεστίου (Ca) 8,71-9,71%. Σημαντική είναι και η παρουσία σιδήρου (Fe) 7,08-7,43% σε μορφή οξειδίων που είναι λογικά και το στοιχείο που προσδίδει τον κιτρινωπό χρωματισμό στο δείγμα. Άλλα στοιχεία που εμφανίζονται σε μικρότερη ποσότητα κάτω του 2% είναι το μαγνήσιο (Mg), το κάλιο (K), ο φώσφορος (P), το θείο (S), το νάτριο (Na), το τιτάνιο (Ti), το χρώμιο (Cr) και το μαγγάνιο (Mn). Ενδιαφέρον προκαλεί η πλήρης απουσία άνθρακα στις αναλύσεις που αφορούν τη μήτρα του δείγματος.

Όσον αφορά τα αδρανή, τα κυρίως εγκλείσματα με τον πορτοκαλί χρωματισμό αποδόθηκαν σε οξείδια του σιδήρου (Fe) στα οποία εντοπίζεται και παρουσία πυριτίου (Si) (πορτοκαλί κόκκος- Site of interest 6). Επίσης εντοπίζονται εγκλείσματα με βασική σύσταση το νάτριο (Na) και το κάλιο (K), πιθανότατα άστριοι, εγκλείσματα πυριτίου (Si) που αποδίδονται σε παρουσία χαλαζακών αδρανών (Spraks 2003) και τέλος κάποια ίχνη από φώσφορο (P) και τιτάνιο (Ti).

Κατά την ανάλυση με XRD διαπιστώθηκε ότι τα κυρίαρχα ορυκτά είναι ο μαγνησιακός ασβεστίτης και ο χαλαζίας. Η παρουσία αργιλίου οφείλεται κυρίως στον ιλλίτη και το διάσπορο. Η παρουσία σιδήρου εξηγούνται με την παρουσία οξειδίων σιδήρου όπως ο αιματίτης και ο μαγνητίτης. Ταυτοποιείται επίσης και η παρουσία αστρίων στο δείγμα, τόσο αλκαλιούχων λόγω της παρουσίας μικροκλινή, όσο και πλαγιόκλαστων λόγω της παρουσίας ανορθίτη. Ο πορτοκαλί κόκκος που παρατηρήθηκε πιθανώς πρόκειται για φαύλαίτη. Ο χρωμιούχος διοξείδιος είναι πιθανώς υπεύθυνος για την παρουσία χρωμίου στο υλικό.

Η ανάλυση με FTIR έδειξε παρουσία ανθρακικού ασβεστίου και αργιλοपुरιτικών ενώσεων, όπως και χαλαζακής άμμου (Corti et al. 2013), (Madejona 2003). Εντοπίζεται επίσης απορροφημένο από το δείγμα νερό και δεσμοί υδροξυλίων από διάφορες ομάδες ενώσεων (Eisazadeh, Kassim, & Nur 2012). Πιθανολογείται επίσης η παρουσία ιλλίτη (Chukanov & Chervonnyi 2016).

Συμπερασματικά, πρόκειται για ωμόπλινθο με αργιλοपुरιτική λεπτόκοκκη μήτρα και λεπτόκοκκα εγκλείσματα, με ίχνη παλαιότερης παρουσίας οργανικών προσθέτων. Πιθανολογείται ότι η απουσία του άνθρακα (C) οφείλεται σε κάποια παρελθούσα επαφή του δείγματος με υψηλές θερμοκρασίες που είχαν σαν αποτέλεσμα την απανθράκωσή του. Οι θερμοκρασίες αυτές θα μπορούσαν να κυμαίνονται από τους 600 °C (Pachta, Konopisi & Stefanidou 2021) έως τους περίπου 800 °C. Συγκεκριμένα οι Vinnichenko et al. (2021) αναφέρουν ότι όσον αφορά τα δολομιτικά πετρώματα η απανθράκωση επέρχεται στους 822,4 °C για το MgCO_3 και στους 882,2 °C για το CaCO_3 .

A. Οπτική παρατήρηση

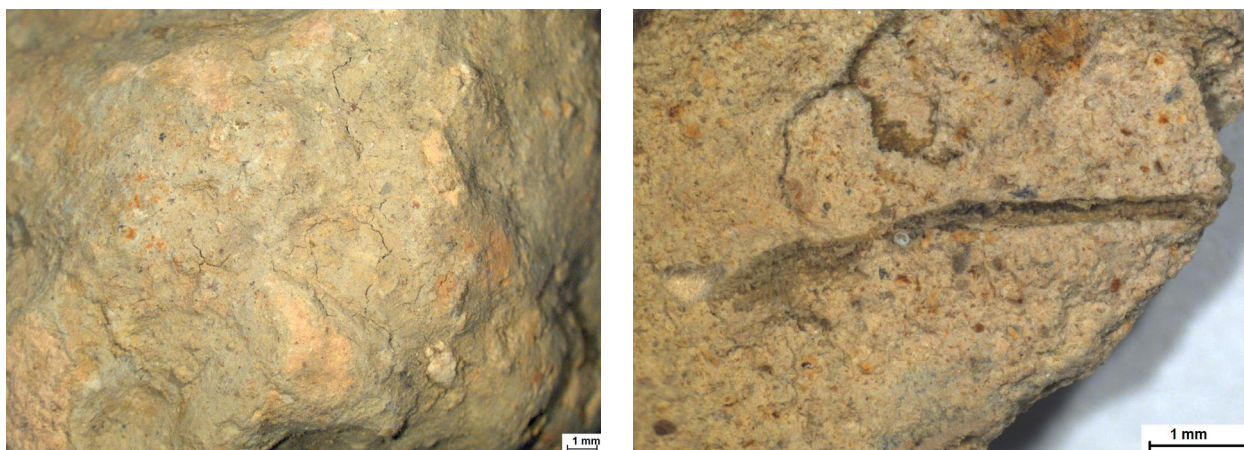
A1. Φωτογράφιση δείγματος



Εικ.8.10-8.11. Φωτογράφιση των 2 όψεων του δείγματος © Δελγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α.

Το δείγμα είναι συσσωμάτωμα κιτρινωπού χρώματος με μέγεθος περίπου 3,5x3,5 cm. Στην επιφάνειά του παρατηρούνται επικαθίσεις γκριζοπράσινης απόχρωσης. Έχει ομοιόμορφη σύσταση, αποτελούμενη από λεπτόκοκκο υλικό με διασπορά εγκλεισμάτων μικρού μεγέθους. Η μία πλευρά του δείγματος είναι σχετικά ομαλή, ενώ η άλλη έχει μεγαλύτερη ανομοιομορφία. Στην πιο ανομοιομορφη πλευρά η υφή είναι πιο εύθρυπτη, ενώ η εξωτερική πλευρά είναι πιο σταθερή.

A2. Παρατήρηση στο στερεοσκόπιο



Εικ.8.12-8.13. Στερεοσκοπική παρατήρηση του δείγματος © Δελγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α.

Το δείγμα αποτελείται από πολύ λεπτόκοκκο σώμα, με εγκλείσματα κυρίως μικρού μεγέθους γκριζου, πορτοκαλί και καφετί χρώματος. Σε ένα σημείο υπάρχει μακρόστενο κενό που φανερώνει την παλαιότερη παρουσία εγκλείσματος που δεν υπάρχει πλέον.

B. Χημική και ορυκτολογική ανάλυση

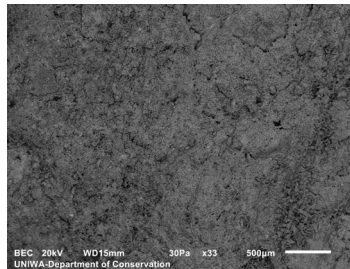
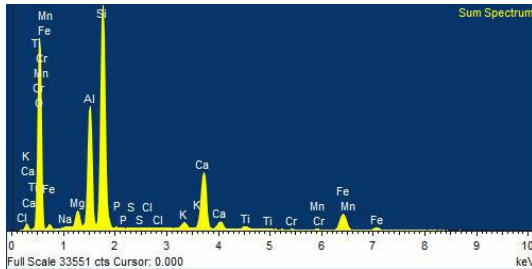
B1. Αποτελέσματα ανάλυσης με SEM/EDS

Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε σε φρεσκοσπασμένο τμήμα του δείγματος, το οποίο τοποθετήθηκε ως είχε στον δειγματοφορέα. Συνολικά πραγματοποιήθηκαν 7 αναλύσεις σε διαφορετικές περιοχές του δείγματος.



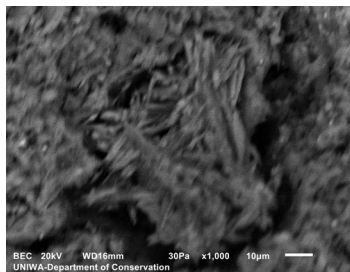
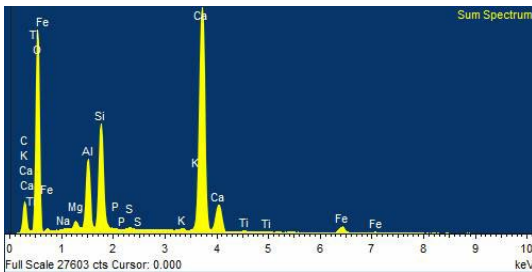
Εικ. 8.14. Φρεσκοσπασμένη τομή του δείγματος, © Δεληγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α.

Γενική απεικόνιση 1 (Bulk - Site of interest 1) - Μεγέθυνση x33



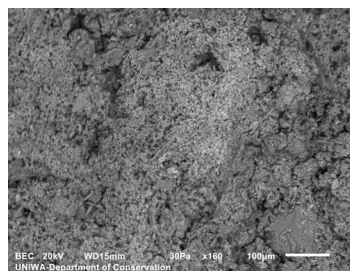
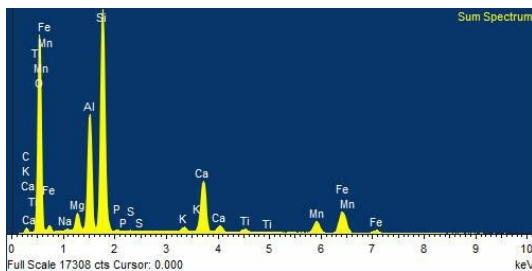
Element	Weight%	Sigma
O	57.41	0.12
Na	0.17	0.02
Mg	1.5	0.03
Al	8.92	0.05
Si	18.02	0.07
P	0.11	0.02
S	0.06	0.01
Cl	0.03	0.01
K	0.67	0.02
Ca	7.04	0.04
Ti	0.49	0.02
Cr	0.07	0.02
Mn	0.11	0.03
Fe	5.41	0.05

Έγκλεισμα 1 (Inclusion 1 - Site of interest 2) - Μεγέθυνση x1000



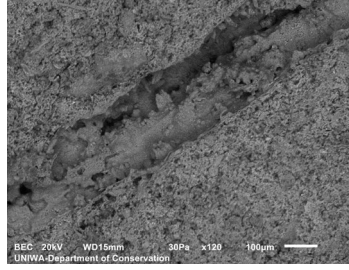
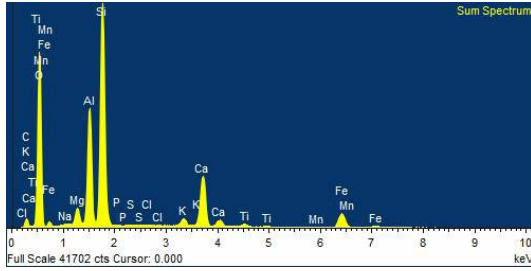
Element	Weight%	Sigma
C	9.81	0.29
O	60.46	0.22
Na	0.08	0.02
Mg	0.46	0.02
Al	3.56	0.03
Si	5.47	0.04
P	0.04	0.01
S	0.1	0.01
K	0.14	0.01
Ca	18.33	0.09
Ti	0.13	0.02
Fe	1.43	0.03

Καφέ κόκκος (Brown grain - Site of interest 3) - Μεγέθυνση x33



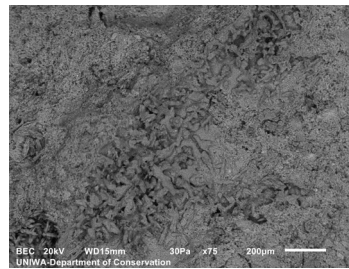
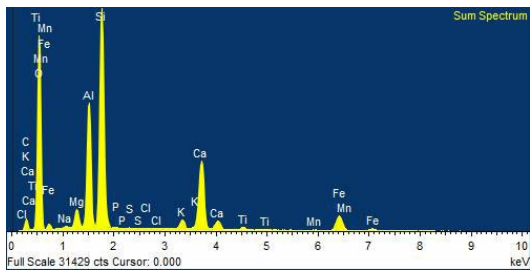
Element	Weight%	Sigma
C	2.25	0.55
O	54.03	0.35
Na	0.18	0.03
Mg	1.45	0.04
Al	8.23	0.07
Si	16.98	0.13
P	0.11	0.02
S	0.06	0.02
K	0.41	0.02
Ca	5.86	0.06
Ti	0.5	0.03
Mn	3.12	0.06
Fe	6.83	0.09

Γενική απεικόνιση 2 (Bulk 2 - Site of interest 4) - Μεγέθυνση x120



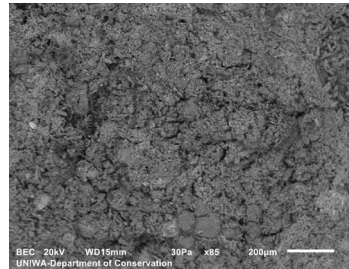
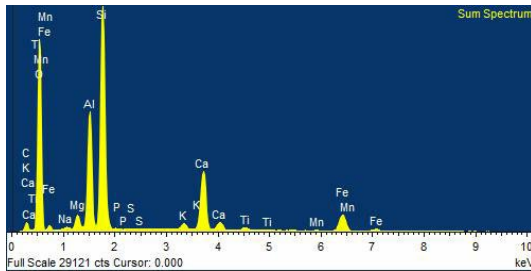
Element	Weight%	Sigma
C	2.37	0.58
O	55.98	0.35
Na	0.2	0.02
Mg	1.49	0.02
Al	8.76	0.07
Si	18.34	0.13
P	0.11	0.02
S	0.04	0.01
Cl	0.03	0.01
K	0.86	0.02
Ca	6.42	0.05
Ti	0.47	0.02
Mn	0.12	0.02
Fe	4.8	0.05

Γενική απεικόνιση 3 (Bulk 3 - Site of interest 5) - Μεγέθυνση x75



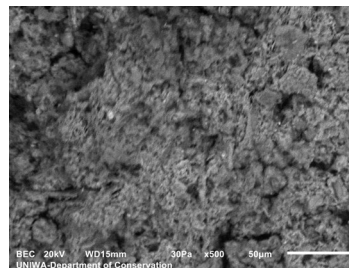
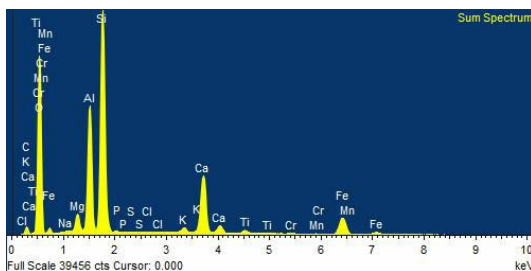
Element	Weight%	Sigma
C	3.65	0.59
O	56.7	0.37
Na	0.2	0.02
Mg	1.44	0.03
Al	8.33	0.07
Si	15.95	0.11
P	0.07	0.02
S	0.05	0.01
Cl	0.05	0.01
K	0.91	0.02
Ca	7.64	0.06
Ti	0.38	0.02
Mn	0.07	0.02
Fe	4.57	0.06

Γενική απεικόνιση 4 (Bulk 4 in Orange region - Site of interest 6) - Μεγέθυνση x85



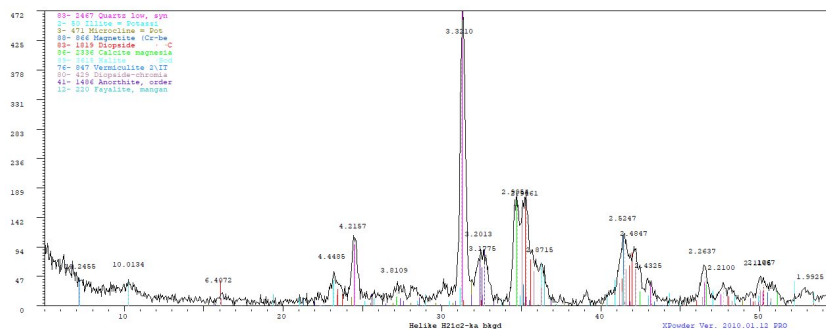
Element	Weight%	Sigma
C	5.31	0.44
O	56.03	0.29
Na	0.19	0.02
Mg	1.09	0.02
Al	7.86	0.06
Si	16.41	0.1
P	0.08	0.02
S	0.05	0.01
K	0.58	0.02
Ca	6.75	0.05
Ti	0.48	0.02
Mn	0.1	0.03
Fe	5.06	0.06

Γενική απεικόνιση 5 (Bulk 5 - Site of interest 7) - Μεγέθυνση x500



Element	Weight%	Sigma
C	2.03	0.56
O	55.33	0.34
Na	0.14	0.02
Mg	1.54	0.03
Al	9.08	0.07
Si	17.79	0.12
P	0.13	0.02
S	0.06	0.01
Cl	0.02	0.01
K	0.54	0.02
Ca	7.1	0.06
Ti	0.52	0.02
Cr	0.08	0.02
Mn	0.05	0.02
Fe	5.59	0.06

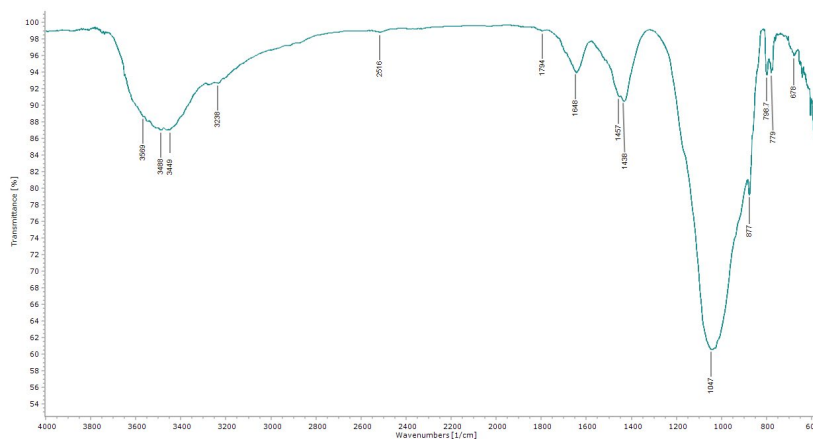
B2. Αποτελέσματα ανάλυσης με XRD



Εικ. 8.15. Γράφημα αποτελεσμάτων XRD

Ορυκτό	Χημικός τύπος
Μαγνησιακός Ασβεστίτης (Magnesian Calcite)	$Mg_{0.129}Ca_{0.871}CO_3$
α-Χαλαζίας (Low Quartz)	SiO_2
Μικροκλινίτης (Microcline)	$K_2O Al_2O_3 6SiO_2$
Ιλλίτης (Illite)	$2K_2O_3MgOAl_2O_3 24SiO_2 12H_2O$
Μαγνητίτης (Magnetite)	Fe_3O_4
Ανορθίτης (Sodian Anorthite)	$CaAl_2 Si_2O_8$
Διοψίδιος (Diopside)	$CaMgSi_2O_6$
Φαυϊαλίτης (Μαγνησιοαν Fayalite)	$(Fe, Mn)_2SiO_4$
Διοψίδιος χρωμιούχος (Diopside-chromian sodian)	$(Na_{4.5}Ca_{.5})[Cr_{.45}Mg_{.55}](Si_2O_6)$
Βερμικουλίτης (Vermiculite)	$Mg_{3.41}Si_{2.86}Al_{1.14}O_{10} (OH)_2 (H_2O)_{3.72}$
Αλίτης (Halite)	$NaCl$

B3. Αποτελέσματα ανάλυσης με FTIR



Εικ. 8.16. Γράφημα αποτελεσμάτων FTIR

Κορυφές απορρόφησης (cm ⁻¹)	Χημικές Ενώσεις
3569	Δεσμοί Υδροξυλίου (OH, HOH)
2516, 1794, 1438, 877, 712	Ανθρακικό Ασβέστιο (CaCO ₃)
1047, 877	Αργιλοπυριπτικές ενώσεις
1074, 798, 779, 678	Χαλαζιακά άμμος
1637	Απορροφημένο νερό (H ₂ O)

Γ. Παρατηρήσεις - Συμπεράσματα

Το δείγμα προσομοιάζει αρκετά με το προηγούμενο (HP-H21b). Ομοίως παρατηρούνται μακρόστενες οπές, πιθανώς λόγω απώλειας προϋπάρχοντος υλικού, όπως κάποιο οργανικό πρόσθετο. Η μήτρα είναι επίσης ομοιογενής (<0,1 mm) με παρουσία λεπτόκοκκων εγκλεισμάτων (0,1-0,4 mm) κάποια εκ των οποίων ξεχωρίζουν σε μέγεθος από την γενική μορφολογία του δείγματος. Στις φρεσκοσπασμένες περιοχές του δείγματος παρατηρήθηκαν ανακρυσταλλώσεις του ασβεστιτικού υλικού (Γενική απεικόνιση 3 - Site of interest 5).

Από την στοιχειακή ανάλυση στο SEM/EDS, βλέπουμε ότι η μήτρα του κονιάματος είναι κατά βάση αργιλοπυριτικής σύστασης με παρουσία ασβεστίτη. Εντοπίζεται παρουσία αργιλίου (Al) 7,86-9,08%, πυριτίου (Si) 15,95-18,34% και ασβεστίου (Ca) 6,42-7,64%. Σημαντική είναι και η παρουσία σιδήρου (Fe) 4,57-5,59%. Η παρουσία του άνθρακα δι-αφέρει αρκετά ανάλογα με το σημείο ανάλυσης, από μηδενική παρουσία μέχρι 5,31%. Άλλα στοιχεία που εμφανίζονται σε μικρότερη ποσοστία κάτω του 2% είναι το μαγνήσιο (Mg), το κάλιο (K), ο φώσφορος (P), το θείο (S), το νάτριο (Na), το τιτάνιο (Ti), το μαγγάνιο (Mn). Εντοπίζεται επίσης μικρή και μη σταθερή παρουσία χρωμίου (Cr) και χλωρίου (Cl).

Όσον αφορά τα αδρανή, αναλύθηκε εγκλείσμα (Εγκλείσμα 1- Site of interest 2) του οποίου η σύσταση ήταν κατά βάση ασβεστιτική. Στην επιφάνειά του παρατηρήθηκαν έντονες ανακρυσταλλώσεις και η φύση του αποδίδεται σε κόκκο ανθρακικού ασβεστίου. Αναλύθηκε επίσης κόκκος (Καφέ κόκκος - Site of interest 3) με ασβεστιούχα αργιλοπυριτική σύσταση και αυξημένη παρουσία σιδήρου και μαγγανίου. Επίσης εντοπίζονται εγκλείσματα με βασική σύσταση το νάτριο (Na) και το κάλιο (K), πιθανότατα άστριοι, εγκλείσματα πυριτίου (Si) που αποδίδονται σε παρουσία χαλαζιακών αδρανών και τέλος κάποια ίχνη από φώσφορο (P) και τιτάνιο (Ti).

Η ανάλυση με XRD έδειξε ότι τα κυρίαρχα ορυκτά είναι ο μαγνησιακός ασβεστίτης και ο χαλαζίας. Η παρουσία αργιλίου οφείλεται κυρίως στον ιλλίτη. Το κιτρινωπό χρώμα του δείγματος και η παρουσία σιδήρου εξηγούνται με την παρουσία οξειδίων σιδήρου και κυρίως του λεπιδοκροκίτη. Ταυτοποιείται επίσης και η παρουσία αστρίων στο δείγμα, τόσο αλκαλιούχων λόγω της παρουσίας μικροκλινή, όσο και πλαγιόκλαστων λόγω της παρουσίας ανορθίτη. Ο καφέ κόκκος που παρατηρήθηκε πιθανώς πρόκειται για βερμικουλίτη. Ο χρωμιούχος διοψίδιος είναι πιθανώς υπεύθυνος για την παρουσία χρωμίου στο υλικό. Η παρουσία χλωρίου αποδίδεται στον αλίτη.

Η ανάλυση με FTIR έδειξε παρουσία ανθρακικού ασβεστίου και αργιλοπυριτικών ενώσεων, όπως και χαλαζιακής άμμου. Εντοπίζεται επίσης απορροφημένο από το δείγμα νερό και δεσμοί υδροξυλίων από διάφορες ομάδες ενώσεων.

Συμπερασματικά, πρόκειται για ωμόπλινθο με αργιλοπυριτική λεπτόκοκκη μήτρα και λεπτόκοκκα εγκλείσματα, με ίχνη παλαιότερης παρουσίας οργανικών προσθέτων.

A. Οπτική παρατήρηση

A1. Φωτογράφιση δείγματος



Εικ. 8. 17-8. 18 Φωτογράφιση των 2 όψεων του δείγματος © Δεληγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α.

Το δείγμα είναι συσσωμάτωμα κοκκινωπού/πορτοκαλί χρώματος με μέγεθος περίπου 5x4 cm. Στην επιφάνειά του παρατηρούνται επικαθίσεις γκριζοπράσινης απόχρωσης. Έχει ομοιόμορφη σύσταση, αποτελούμενη από λεπτόκοκκο υλικό με διασπορά εγκλεισμάτων μικρού μεγέθους. Το δείγμα παρουσιάζει εσοχές και ανομοιομορφία σε όλη την επιφάνειά του, αν και στην μία πλευρά οι διακυμάνσεις είναι πιο έντονες. Οι επικαθίσεις είναι διακριτές και φαίνεται ότι έχουν δημιουργήσει στρώμα ομοιόμορφου πάχους σε μεγάλη επιφάνεια του δείγματος.

A2. Παρατήρηση στο στερεοσκόπιο



Το δείγμα αποτελείται από πολύ λεπτόκοκκο σώμα, με εγκλείσματα μικρού μεγέθους, λευκού, γκριζού και πορτοκαλί χρώματος. Η κοκκομετρία του υλικού φαίνεται πολύ λεπτή και το σώμα χαρακτηρίζεται από σχετική ομοιομορφία. Οι επικαθίσεις φαίνεται ότι επικάλυπταν όλη την επιφάνεια και έχουν απολεπιστεί σε διάφορα σημεία αποκαλύπτοντας το δείγμα.

Εικ. 8. 19. Στερεοσκοπική παρατήρηση του δείγματος © Δεληγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α.

B. Χημική και ορυκτολογική ανάλυση

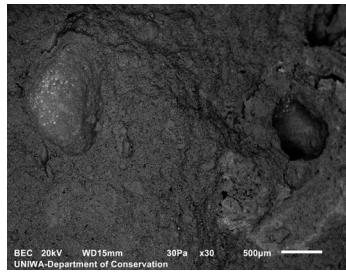
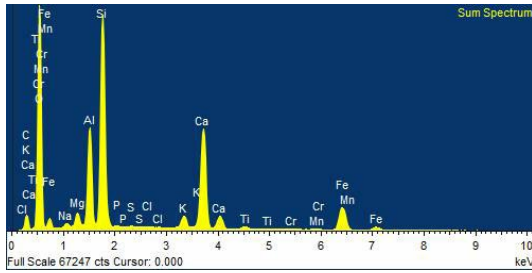
B1. Αποτελέσματα ανάλυσης με SEM/EDS

Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε σε φρεσκοσπασμένο τμήμα του δείγματος, το οποίο τοποθετήθηκε ως είχε στον δειγματοφορέα. Συνολικά πραγματοποιήθηκαν 11 αναλύσεις σε διαφορετικές περιοχές του δείγματος.



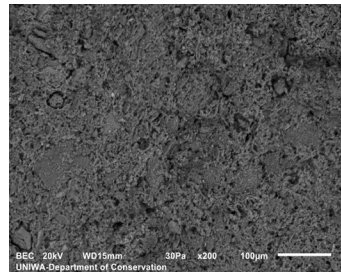
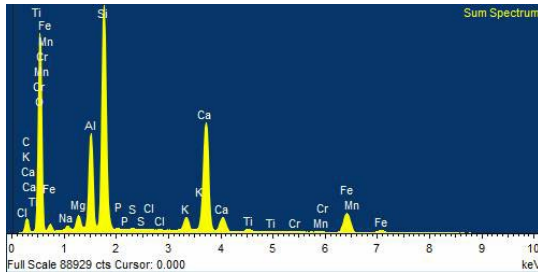
Εικ. 8.20. Φρεσκοσπασμένη τομή του δείγματος, © Δεληγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α.

Γενική απεικόνιση (Bulk - Site of interest 1) - Μεγέθυνση x30



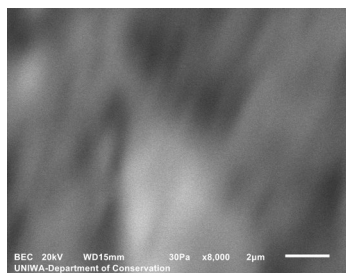
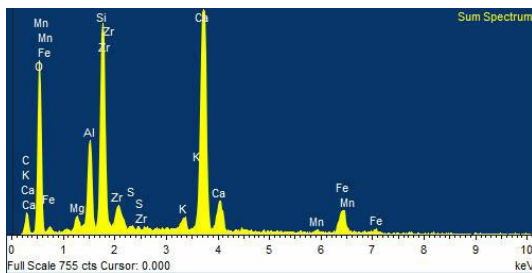
Element	Weight%	Sigma
C	4.56	0.34
O	57.89	0.22
Na	0.36	0.02
Mg	0.99	0.01
Al	5.76	0.03
Si	13.05	0.06
P	0.14	0.01
S	0.07	0.01
Cl	0.02	0.01
K	1.05	0.01
Ca	9.47	0.04
Ti	0.33	0.01
Cr	0.08	0.01
Mn	0.17	0.02
Fe	6.05	0.04

Γενική απεικόνιση 2 (Bulk 2 - Site of interest 2) - Μεγέθυνση x200



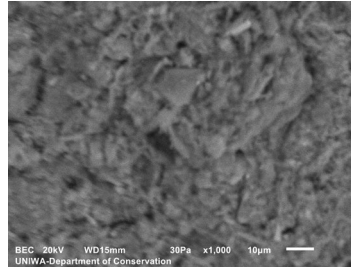
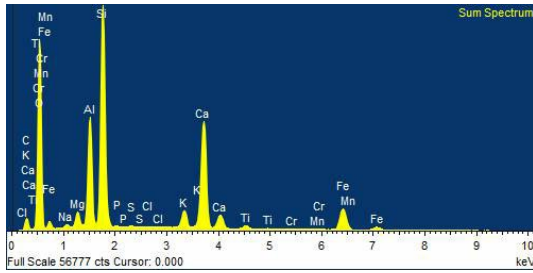
Element	Weight%	Sigma
C	5.15	0.29
O	56.22	0.19
Na	0.38	0.01
Mg	0.96	0.01
Al	5.64	0.03
Si	13.95	0.05
P	0.1	0.01
S	0.09	0.01
Cl	0.03	0.01
K	1.11	0.01
Ca	10.56	0.04
Ti	0.35	0.01
Cr	0.08	0.01
Mn	0.12	0.01
Fe	5.24	0.03

Λευκός κόκκος (White grain - Site of interest 4) - Μεγέθυνση x8000



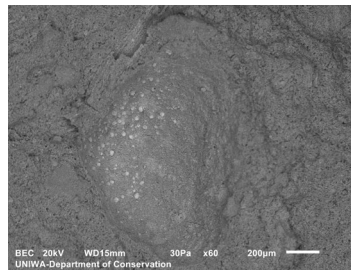
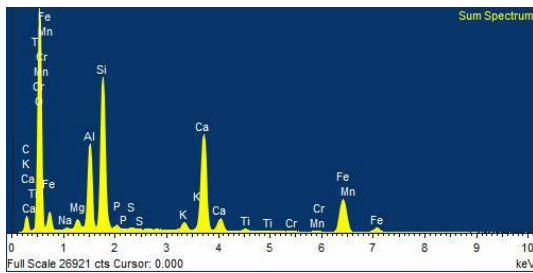
Element	Weight%	Sigma
C	14.87	1.38
O	46.78	1.08
Mg	0.64	0.1
Al	3.7	0.16
Si	9.22	0.28
S	0.21	0.08
K	0.79	0.1
Ca	16.26	0.42
Mn	0.4	0.14
Fe	4.43	0.27
Zr	2.7	0.35

Γενική απεικόνιση 3 (Bulk 3 - Site of interest 5) - Μεγέθυνση x1000



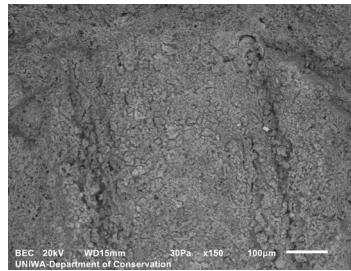
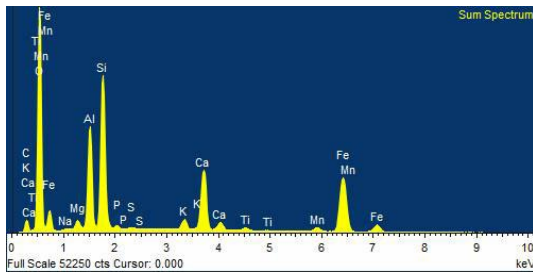
Element	Weight%	Sigma
C	3.68	0.37
O	55.15	0.23
Na	0.34	0.02
Mg	1.04	0.02
Al	6.56	0.04
Si	14.29	0.07
P	0.1	0.01
S	0.09	0.01
Cl	0.03	0.01
K	1.55	0.02
Ca	10.6	0.05
Ti	0.49	0.02
Cr	0.07	0.02
Mn	0.15	0.02
Fe	5.86	0.04

Μεγάλος καφέ κόκκος (Big brown grain - Site of interest 6) - Μεγέθυνση x60



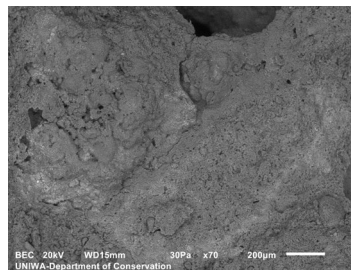
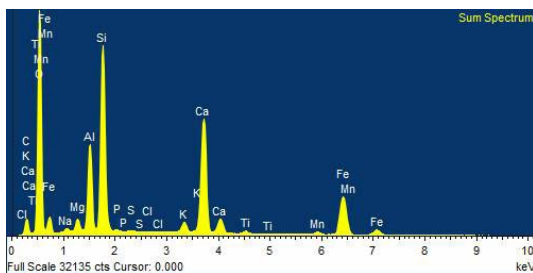
Element	Weight%	Sigma
C	6.96	0.38
O	57.53	0.27
Na	0.2	0.02
Mg	0.69	0.02
Al	5.22	0.04
Si	9.73	0.06
P	0.29	0.02
S	0.09	0.01
K	0.67	0.02
Ca	9.21	0.06
Ti	0.28	0.02
Cr	0.04	0.02
Mn	0.23	0.02
Fe	8.86	0.07

Ορθογώνιος κόκκος (Rectangular grain - Site of interest 7) - Μεγέθυνση x150



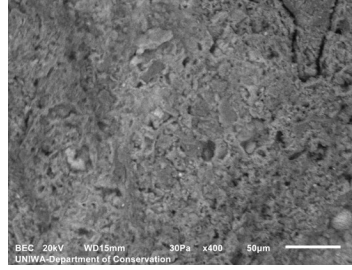
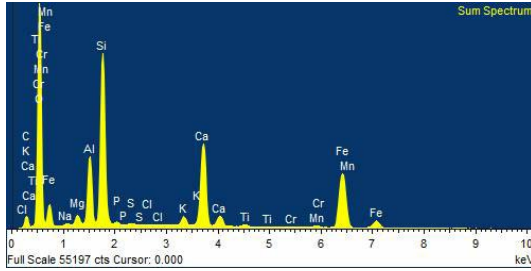
Element	Weight%	Sigma
C	5.59	0.28
O	52.89	0.18
Na	0.14	0.02
Mg	0.68	0.02
Al	6.65	0.04
Si	10.44	0.05
P	0.28	0.01
S	0.09	0.01
K	0.88	0.01
Ca	5.98	0.03
Ti	0.43	0.02
Mn	0.95	0.02
Fe	15.01	0.07

Καφέ κηλίδα (Brown stain - Site of interest 8) - Μεγέθυνση x70



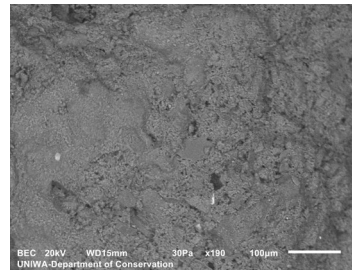
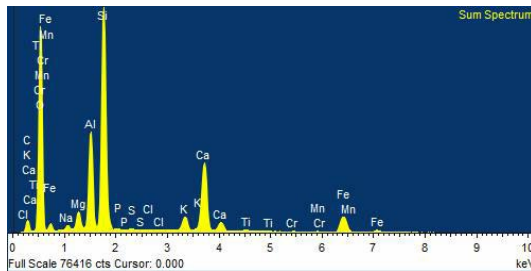
Element	Weight%	Sigma
C	4.69	0.44
O	55.88	0.28
Na	0.37	0.02
Mg	0.85	0.02
Al	5.03	0.04
Si	11.18	0.07
P	0.14	0.02
S	0.08	0.01
Cl	0.02	0.01
K	0.8	0.02
Ca	10.38	0.07
Ti	0.36	0.02
Mn	0.48	0.02
Fe	9.73	0.07

Όριο καφέ κηλίδας (Brown stain limit - Site of interest 9) - Μεγέθυνση x400



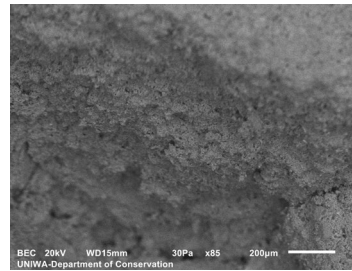
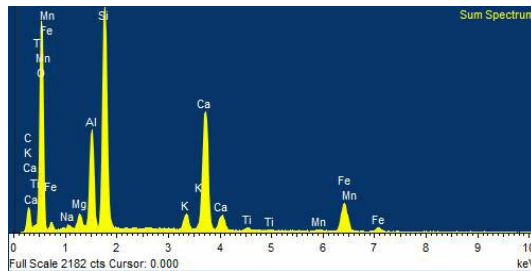
Element	Weight%	Sigma
C	3.39	0.37
O	54.39	0.23
Na	0.26	0.02
Mg	0.76	0.02
Al	4.48	0.03
Si	11.53	0.06
P	0.22	0.01
S	0.08	0.01
Cl	0.02	0.01
K	0.76	0.01
Ca	8.09	0.04
Ti	0.34	0.01
Cr	0.05	0.01
Mn	0.47	0.02
Fe	15.17	0.08

Επικαθίσεις (Deposit bulk - Site of interest 10) - Μεγέθυνση x190



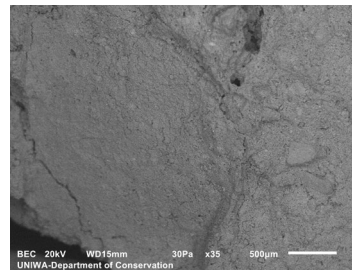
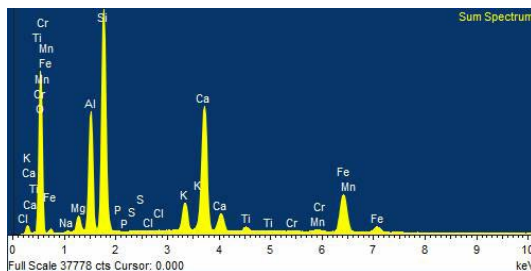
Element	Weight%	Sigma
C	4.52	0.35
O	57.85	0.23
Na	0.49	0.02
Mg	1.36	0.02
Al	6.31	0.03
Si	15.52	0.07
P	0.1	0.01
S	0.05	0.01
Cl	0.03	0.01
K	1.33	0.01
Ca	7.35	0.04
Ti	0.25	0.01
Cr	0.07	0.01
Mn	0.11	0.01
Fe	4.68	0.04

Ανοιχτός καφέ κόκκος (Light brown grain - Site of interest 11) - Μεγέθυνση x85



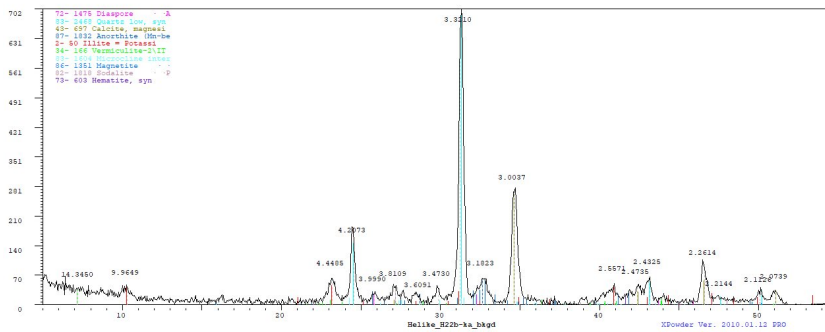
Element	Weight%	Sigma
C	9.23	1.39
O	54.51	0.93
Na	0.29	0.08
Mg	0.87	0.07
Al	5.01	0.14
Si	12.02	0.25
K	1.16	0.07
Ca	9.95	0.22
Ti	0.34	0.07
Mn	0.34	0.08
Fe	6.28	0.21

Ανοιχτός καφέ κόκκος 2 (Light brown grain 2 - Site of interest 12) - Μεγέθυνση x35



Element	Weight%	Sigma
O	50.06	0.12
Na	0.15	0.02
Mg	1.16	0.02
Al	7.4	0.04
Si	14.6	0.05
P	0.09	0.01
S	0.07	0.01
Cl	0.04	0.01
K	2.51	0.02
Ca	12.4	0.05
Ti	0.61	0.02
Cr	0.06	0.02
Mn	0.46	0.03
Fe	10.4	0.06

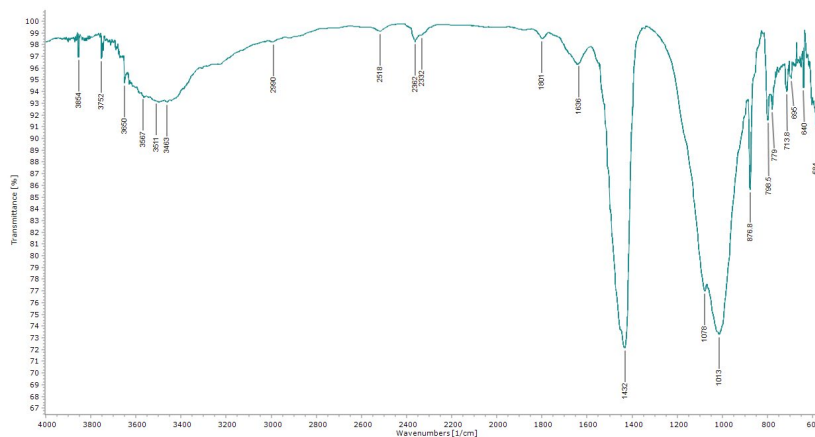
B2. Αποτελέσματα ανάλυσης με XRD



Εικ.8.21. Γράφημα αποτελεσμάτων XRD

Ορυκτό	Χημικός τύπος
Μαγνησιακός Ασβεστίτης (Magnesian Calcite)	(Mg,Ca) CO ₃
α-Χαλαζίας (Low Quartz)	SiO ₂
Διάσπορο (Diaspore)	Al O OH
Ιλλίτης (Illite)	2K ₂ O 3MgO Al ₂ O ₃ 24SiO ₂ 12H ₂ O
Ανορθίτης (Sodian Anorthite)	(Ca _{0.715} Mn _{0.196} Na _{0.045})(Al _{1.911} Si _{2.089} O ₈)
Μικροκλινής (Microcline)	K Al Si ₃ O ₈
Μαγνήτιτης (Magnetite)	Fe _{2.936} O ₄
Βερμικουλίτης (Vermiculite)	(Mg, Al) ₃ (Si, Al) ₄ O ₁₀ OH ₂ 4H ₂ O
Σοδαλίτης (Sodalite)	K _{7.7} Na _{0.3} (AlSiO ₄) ₆ (ClO ₄) ₂
Αιματίτης (Hematite)	Fe ₂ O ₃

B3. Αποτελέσματα ανάλυσης με FTIR



Εικ.8.22. Γράφημα αποτελεσμάτων FTIR

Κορυφές απορρόφησης (cm ⁻¹)	Χημικές ενώσεις
3650, 3567	Δεσμοί Υδροξυλίου (OH, HOH)
2518, 1801, 1432, 876, 713	Ανθρακικό Ασβέστιο (CaCO ₃)
1013, 876	Αργιλοπυριτικές ενώσεις
1078, 798, 779, 675	Χαλαζιακή άμμος
1636	Απορροφημένο νερό (H ₂ O)

Γ. Παρατηρήσεις - Συμπεράσματα

Στο σώμα του υλικού παρατηρούνται περιορισμένες μακρόστενες οπές που πιθανώς οφείλονται σε απώλεια προϋπάρχοντος υλικού, όπως κάποιο οργανικό πρόσθετο. Από τη μορφολογική παρατήρηση διαπιστώνεται πολύ λεπτόκοκκη και ομοιογενής μήτρα (<0,1 mm) με παρουσία πολύ λεπτόκοκκων εγκλεισμάτων (<0,1 mm) και κάποια λίγα εγκλείσματα μεγαλύτερου μεγέθους (έως 1 mm). Στις φρεσκοσπασμένες περιοχές του δείγματος παρατηρήθηκαν ανακρυσταλλώσεις του ασβεστιτικού υλικού (Γενική απεικόνιση 3 - Site of interest 5), σε πιο περιορισμένο βαθμό από τα προηγούμενα δύο δείγματα.

Από την ανάλυση με SEM/EDS, προκύπτει ότι η μήτρα του κονιάματος είναι κατά βάση αργιλοपुरιτικής σύστασης με παρουσία ασβεστίτη. Συγκεκριμένα εντοπίζεται παρουσία αργιλίου (Al) 5,76-6,56%, πυριτίου (Si) 13,05-14,29% και ασβεστίου (Ca) 9,47-10,6%. Σημαντική είναι και η παρουσία σιδήρου (Fe) 5,24-6,05%. Ο άνθρακας (C) εντοπίζεται σε ποσοστό 3,68-5,15%. Άλλα στοιχεία που εμφανίζονται σε μικρότερη ποσότητα, κάτω του 2%, είναι το μαγνήσιο (Mg), το κάλιο (K), ο φώσφορος (P), το θείο (S), το νάτριο (Na), το τιτάνιο (Ti), το χρώμιο (Cr), το χλώριο (Cl) και το μαγγάνιο (Mn).

Όσον αφορά τα αδρανή, αναλύθηκαν 5 σημεία διαφοροποίησης από τη μήτρα του δείγματος. Λευκός κόκκος βρέθηκε πλούσιος σε άνθρακα και ασβέστιο (πιθανώς κάποιο εγκλείσμα ανθρακικού ασβεστίου με παρουσία πυριτίου, σιδήρου και με εξέχουσα την παρουσία ζirkονίου (Zr) σε ποσοστό 2,7%. Τα υπόλοιπα εγκλείσματα που μελετήθηκαν είχαν παρόμοια σύσταση ανθρακικού ασβεστίου με παρουσία αργιλοपुरιτικών και οξειδίων σιδήρου, σε παρόμοιες αναλογίες. Στον ορθογώνιο κόκκο (Site of interest 7) εντοπίστηκε αυξημένη παρουσία σιδήρου, όπως και στην κηλίδα, και κυρίως στα όριά της, σαν να έχει υπάρξει κάποιου είδους μέτωπο διαβροχής από σιδηρούχο διάλυμα. Στην εστίαση του ανοικτού καφέ κόκκου (Site of interest 12) δεν εντοπίζεται άνθρακας. Τέλος, εντοπίζονται διάσπαρτα εγκλείσματα με βασική σύσταση το νάτριο (Na) και το κάλιο (K), πιθανότατα άστριοι, εγκλείσματα πυριτίου (Si) που αποδίδονται σε παρουσία χαλαζιακών αδρανών (Sparks 2003) και τέλος κάποια ίχνη από φώσφορο (P) και τιτάνιο (Ti).

Γενικά στο δείγμα είναι αυξημένη η ποσότητα σιδήρου, κάτι που ίσως να συνδέεται με επαφή ή γειτνίαση του δείγματος με παλαιομεταλλουργικά προϊόντα.

Κατά την ανάλυση με XRD διαπιστώθηκε ότι τα κυρίαρχα ορυκτά είναι ο μαγνησιακός ασβεστίτης και ο χαλαζίας. Από το πρώτο φανερώνεται η ασβεστιτική φύση του δείγματος, ενώ από το δεύτερο η πλούσια παρουσία χαλαζία στο σώμα της περιοχής. Η παρουσία αργιλίου οφείλεται κυρίως στον ιλλίτη, τον μοντμοριλλονίτη και το διάσπορο. Η αυξημένη παρουσία σιδήρου εξηγείται από την ανεύρεση μαγνητίτη και αιματίτη. Ταυτοποιείται επίσης και η παρουσία αστρίων στο δείγμα, τόσο αλκαλιούχων λόγω της παρουσίας μικροκλινή, όσο και πλαγιόκλαστων λόγω της παρουσίας ανορθίτη. Οι κόκκοι με καφετί χρωματισμό αποδίδονται κατά βάση στην παρουσία βερμικουλίτη. Η παρουσία χλωρίου αποδίδεται στον σοδαλίτη.

Η ανάλυση με FTIR έδειξε παρουσία ανθρακικού ασβεστίου και αργιλοपुरιτικών ενώσε-

ων, όπως και χαλαζακής άμμου. Εντοπίζεται επίσης απορροφημένο από το δείγμα νερό και δεσμοί υδροξυλίων από διάφορες ομάδες ενώσεων.

Συμπερασματικά, πρόκειται για ωμόπλινθο με αργιλοπηριτική λεπτόκοκκη μήτρα και λεπτόκοκκα εγκλείσματα, με ίχνη παλαιότερης παρουσίας οργανικών προσθέτων. Το πορτοκαλί/κοκκινωπό χρώμα πιθανώς προέρχεται από την αυξημένη παρουσία οξειδίων του σιδήρου στο δείγμα.

A. Οπτική παρατήρηση

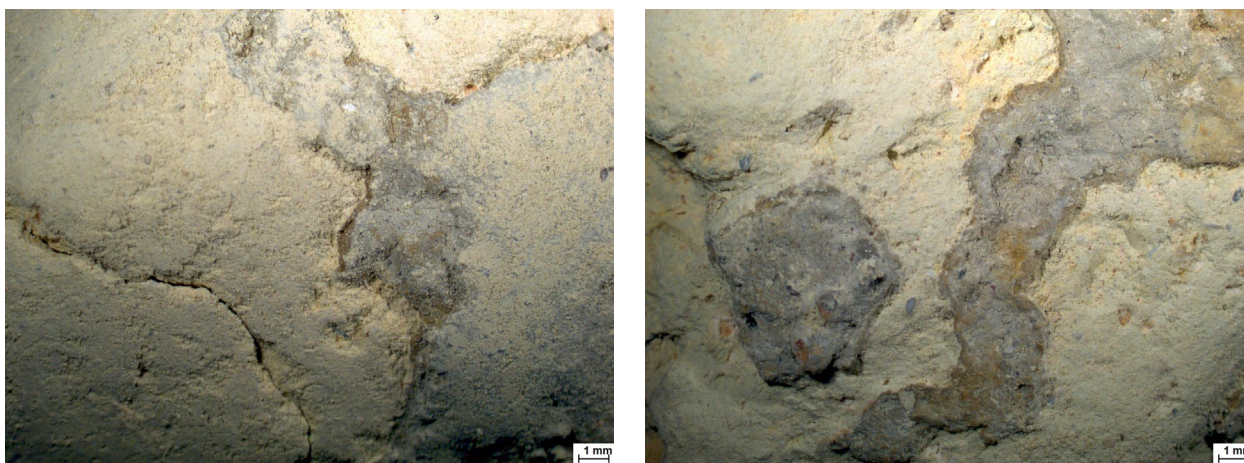
A1. Φωτογράφιση δείγματος



Εικ. 8.23-8.24. Φωτογράφιση των 2 όψεων του δείγματος © Δελγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α.

Το δείγμα είναι συσσωμάτωμα υπόλευκου χρώματος με μέγεθος περίπου 4x3,5 cm. Στην επιφάνειά του παρατηρούνται επικαθίσεις γκριζοπράσινης απόχρωσης. Έχει ομοιόμορφη σύσταση, αποτελούμενη από εξαιρετικά λεπτόκοκκο υλικό με διασπορά εγκλεισμάτων μικρού μεγέθους. Η μία πλευρά του δείγματος φαίνεται σχετικά πιο ομοιόμορφη από την άλλη. Η υφή του είναι εξαιρετικά εύθρυπτη.

A2. Παρατήρηση στο στερεοσκόπιο



Εικ. 8.25-8.26. Στερεοσκοπική παρατήρηση του δείγματος © Δελγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α.

Το δείγμα έχει εξαιρετικά λεπτόκοκκο σώμα, με κάποια εγκλείσματα μικρού μεγέθους, κυρίως γκριζου και πορτοκαλί χρώματος. Η κοκκομετρία του υλικού φαίνεται πολύ λεπτή και το σώμα χαρακτηρίζεται από μεγάλη ομοιομορφία.

B. Χημική και ορυκτολογική ανάλυση

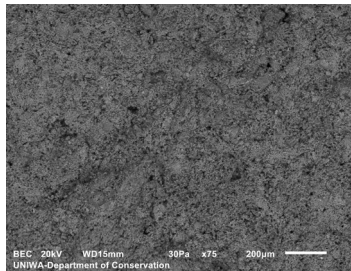
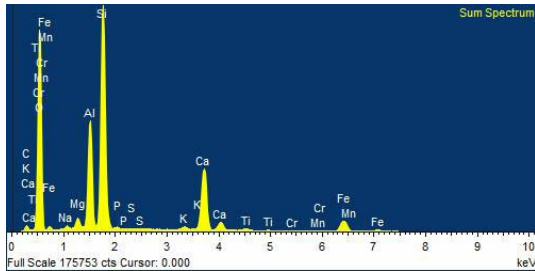
B1. Αποτελέσματα ανάλυσης με SEM/EDS

Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε σε φρεσκοσπασμένο τμήμα του δείγματος, το οποίο τοποθετήθηκε ως είχε στον δειγματοφόρο. Συνολικά πραγματοποιήθηκαν 5 αναλύσεις σε διαφορετικές περιοχές του δείγματος.



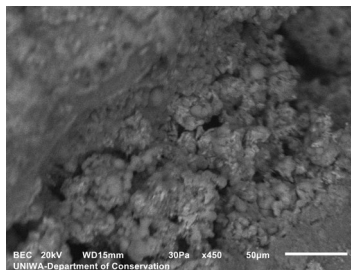
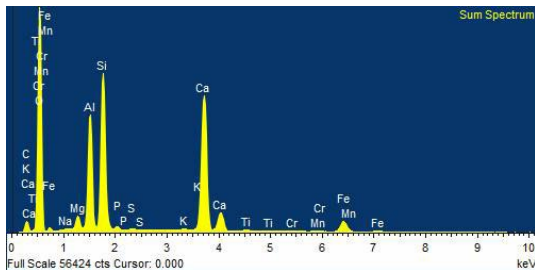
Εικ. 8.27. Φρεσκοσπασμένη τομή του δείγματος, © Δελγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α.

Γενική απεικόνιση (Bulk - Site of interest 1) - Μεγέθυνση x75



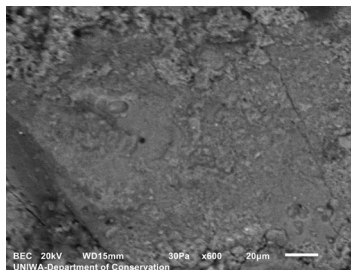
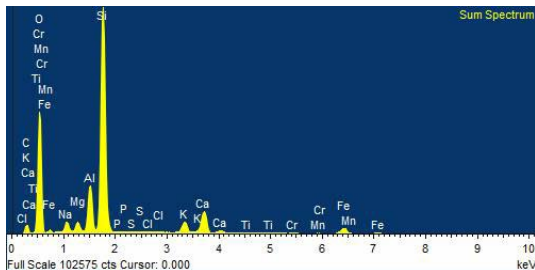
Element	Weight%	Sigma
C	2.86	0.18
O	59.4	0.12
Na	0.36	0.01
Mg	0.81	0.01
Al	7.56	0.02
Si	17.11	0.04
P	0.22	0.01
S	0.04	0.01
K	0.27	0.01
Ca	7.43	0.02
Ti	0.38	0.01
Cr	0.08	0.01
Mn	0.05	0.01
Fe	3.44	0.02

Καφέ κόκκος (Brown grain - Site of interest 2) - Μεγέθυνση x450



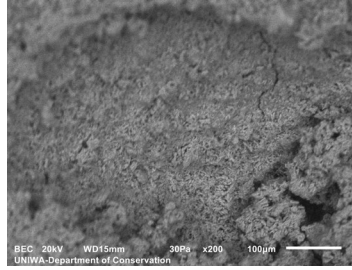
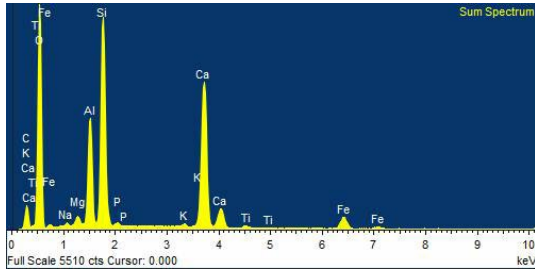
Element	Weight%	Sigma
C	4.44	0.24
O	61.58	0.17
Na	0.1	0.02
Mg	0.9	0.02
Al	6.73	0.03
Si	9.8	0.04
P	0.22	0.01
S	0.08	0.01
K	0.08	0.01
Ca	12.95	0.05
Ti	0.2	0.01
Cr	0.06	0.01
Mn	0.08	0.02
Fe	2.79	0.03

Γκριζος κόκκος (Grey grain - Site of interest 3) - Μεγέθυνση x600



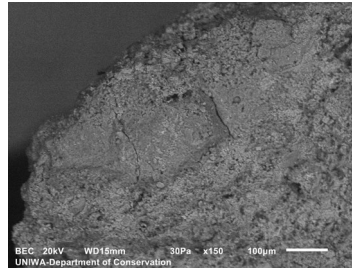
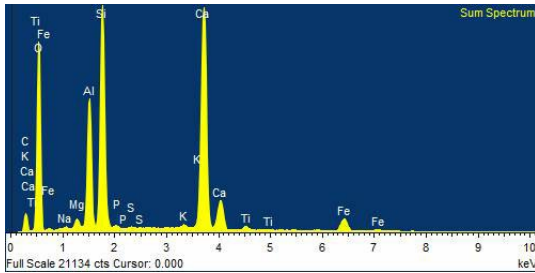
Element	Weight%	Sigma
C	7.53	0.44
O	53.73	0.27
Na	1.68	0.02
Mg	1.02	0.02
Al	4.41	0.03
Si	23.21	0.12
P	0.08	0.01
S	0.05	0.01
Cl	0.06	0.01
K	1.65	0.02
Ca	3.67	0.03
Ti	0.17	0.01
Cr	0.06	0.01
Mn	0.05	0.01
Fe	2.63	0.03

Λευκός κόκκος (White grain - Site of interest 4) - Μεγέθυνση x200



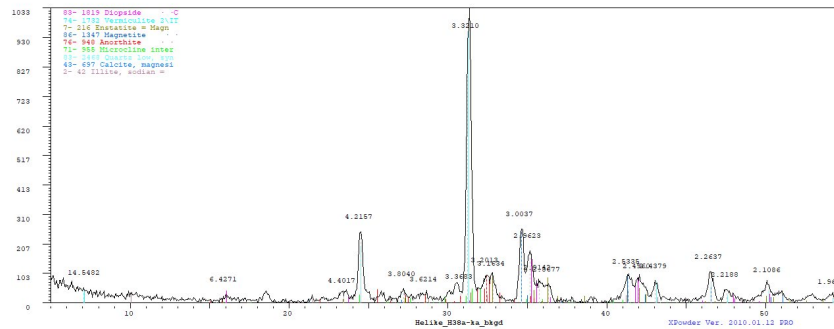
Element	Weight%	Sigma
C	8.24	0.81
O	58.5	0.57
Na	0.23	0.05
Mg	0.55	0.04
Al	5.47	0.09
Si	11.26	0.14
P	0.22	0.03
K	0.2	0.03
Ca	12.35	0.16
Ti	0.26	0.04
Fe	2.72	0.09

Στρογγυλός κόκκος (Round grain - Site of interest 5) - Μεγέθυνση x650



Element	Weight%	Sigma
C	7.52	0.34
O	54.03	0.24
Na	0.14	0.02
Mg	0.52	0.02
Al	6.02	0.04
Si	11	0.07
P	0.18	0.02
S	0.08	0.01
K	0.21	0.02
Ca	17.27	0.09
Ti	0.45	0.02
Fe	2.59	0.04

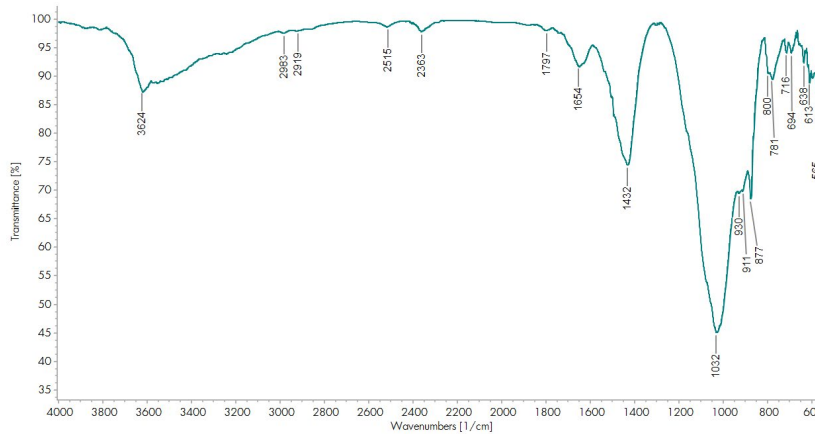
B2. Αποτελέσματα ανάλυσης με XRD



Εικ. 8.28. Γράφημα αποτελεσμάτων XRD

Ορυκτό	Χημικός τύπος
Μαγνησιακός Ασβεστίτης (Magnesian Calcite)	(Mg,Ca) CO ₃
α-Χαλαζίτης (Low Quartz)	SiO ₂
Διοψίδιος (Diopside)	CaMgSi ₂ O ₆
Ιλλίτης (Illite)	(Na,K)Al ₂ (Si ₃ AlO ₁₀)(OH) ₂
Μαγνητίτης (Magnetite)	Fe _{2.959} O ₄
Ανορθίτης (Sodian Anorthite)	Ca(Al ₂ Si ₂ O ₈)
Ενστατίτης (Enstatite)	Mg Si O ₃
Μικροκλινίτης (Microcline)	K(Al Si ₃ O ₈)
Βερμικουλίτης (Vermiculite)	Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂

B3. Αποτελέσματα ανάλυσης με FTIR



Εικ. 8.29. Γράφημα αποτελεσμάτων FTIR

Κορυφές απορρόφησης (cm ⁻¹)	Χημικές Ενώσεις
3624	Δεσμοί Υδροξυλίου (OH, HOH)
2515, 1797, 1432, 877, 716	Ανθρακικό Ασβέστιο (CaCO ₃)
1032, 911	Αργιλοπυριτικές ενώσεις
3624, 1654, 930, 716	Ιλλίτης
1081, 800, 781, 694	Χαλαζιακή άμμος
1625	Απορροφημένο νερό (H ₂ O)

Γ. Παρατηρήσεις - Συμπεράσματα

Από τη μορφολογική παρατήρηση του δείγματος, διαπιστώνεται πολύ λεπτόκοκκη και ομοιογενής μήτρα (<0,1 mm) με παρουσία λεπτόκοκκων εγκλεισμάτων (0,1-1 mm). Στις φρεσκοσπασμένες περιοχές του δείγματος παρατηρήθηκαν περιορισμένες ανακρυσταλλώσεις του ασβεστιτικού υλικού.

Από την ανάλυση με SEM/EDS, προκύπτει ότι η μήτρα του κονιάματος είναι κατά βάση αργιλοπυριτικής σύστασης με παρουσία ασβεστίτη. Συγκεκριμένα εντοπίζεται παρουσία αργιλίου (Al) 7,56%, πυριτίου (Si) 17,11% και ασβεστίου (Ca) 7,43%. Η παρουσία σιδήρου (Fe) κινείται πιο χαμηλά, στα επίπεδα του 3,44%. Ο άνθρακας (C) εντοπίζεται σε ποσοστό 2,86%. Άλλα στοιχεία που εμφανίζονται σε μικρότερη ποσότητα, κάτω του 2%, είναι το μαγνήσιο (Mg), το κάλιο (K), ο φώσφορος (P), το θείο (S), το νάτριο (Na), το τιτάνιο (Ti), το χρώμιο (Cr), το χλώριο (Cl) και το μαγγάνιο (Mn).

Όσον αφορά τα αδρανή, τρία από τα εγκλείσματα (καφέ κόκκος, λευκός κόκκος, στρογγυλός κόκκος) βρέθηκαν να έχουν κατά βάση ασβεστιτική σύσταση με παρουσία αργιλοπυριτικών σε χαμηλότερα ποσοστά. Ο γκρι κόκκος ήταν πυριτικής σύστασης. Σε όλα τα εγκλείσματα, η παρουσία σιδήρου ήταν χαμηλή. Τέλος, εντοπίζονται διάσπαρτα εγκλείσματα με βασική σύσταση το νάτριο (Na) και το κάλιο (K), πιθανότατα άστριοι, και κάποια ίχνη από φώσφορο (P) και τιτάνιο (Ti).

Κατά την ανάλυση με XRD διαπιστώθηκε ότι τα κυρίαρχα ορυκτά είναι ο μαγνησιακός ασβεστίτης και ο χαλαζίας. Η παρουσία αργιλίου οφείλεται κυρίως στον ιλλίτη. Ταυτοποιή

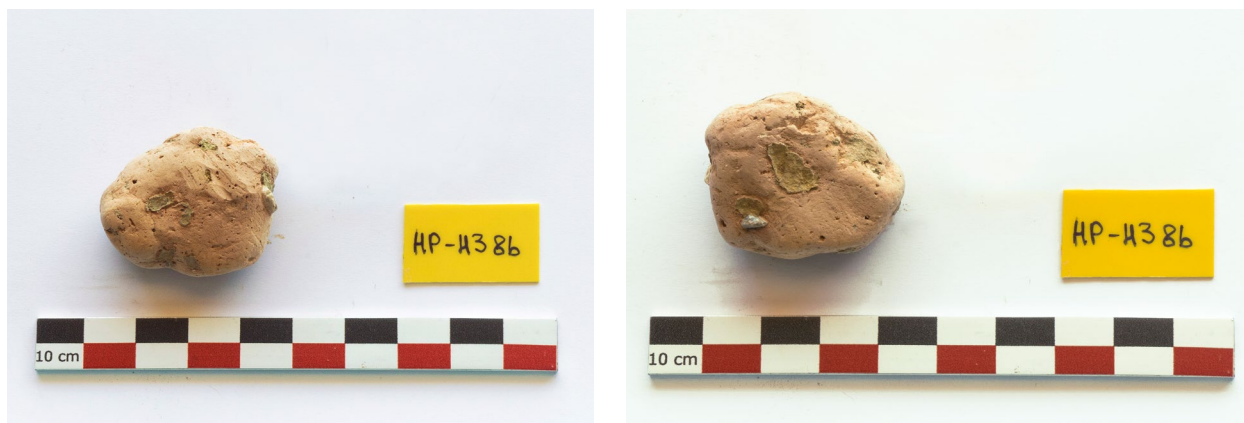
είται επίσης και η παρουσία αστρίων στο δείγμα, τόσο αλκαλιούχων λόγω της παρουσίας μικροκλινή, όσο και πλαγιόκλαστων λόγω της παρουσίας ανορθίτη. Οι κόκκοι με καφετί χρωματισμό αποδίδονται κατά βάση στην παρουσία βερμικουλίτη.

Η ανάλυση με FTIR έδειξε παρουσία ανθρακικού ασβεστίου και αργιλοपुरιτικών ενώσεων, όπως και χαλαζακής άμμου. Εντοπίζεται επίσης απορροφημένο από το δείγμα νερό και δεσμοί υδροξυλίων από διάφορες ομάδες ενώσεων. Τέλος πιθανολογείται η παρουσία ιλλίτη. Η παρουσία ανθρακικού ασβεστίου, καθώς και της χαλαζακής άμμου είναι πιο περιορισμένη σε σχέση με τα άλλα δείγματα, με τη σύστασή του να είναι κυρίως αργιλοपुरιτικής φύσεως.

Συμπερασματικά, πρόκειται για ωμόπλινθο με αργιλοपुरιτική λεπτόκοκκη μήτρα και λεπτόκοκκα εγκλείσματα. Η γενική παρουσία σιδήρου στο δείγμα είναι μικρότερη από ό,τι στα υπόλοιπα, κάτι που γίνεται αντιληπτό και από το υπόλευκο χρώμα του.

Α. Οπτική παρατήρηση

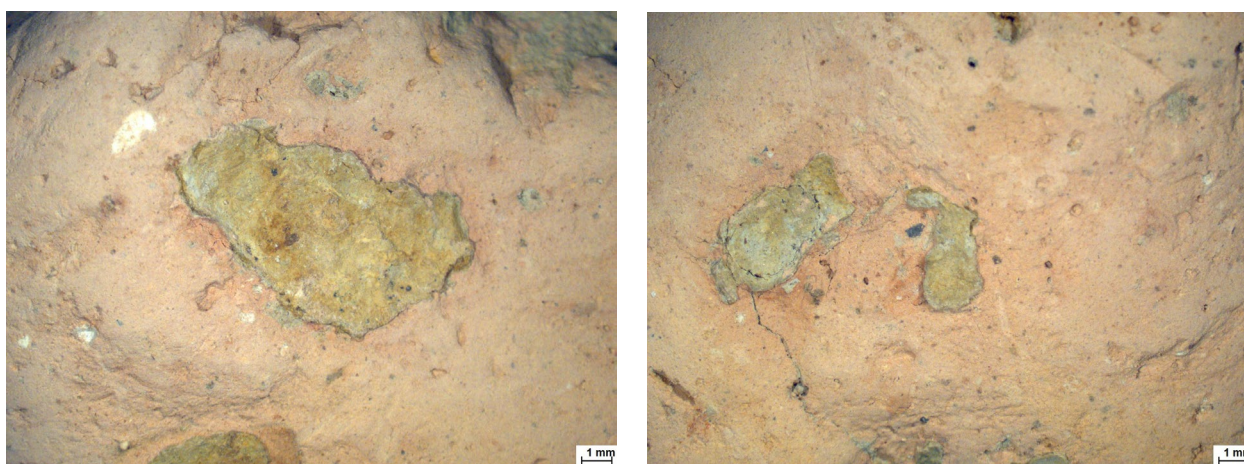
Α1. Φωτογράφιση δείγματος



Εικ. 8.30-8.31. Φωτογράφιση των 2 όψεων του δείγματος © Δελγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α.

Το δείγμα είναι συσσωμάτωμα κοκκινωπού χρώματος με μέγεθος περίπου 3x3,5 cm. Στην επιφάνειά του παρατηρούνται περιορισμένες επικαθίσεις γκριζοπράσινης απόχρωσης. Έχει ομοιόμορφη σύσταση, αποτελούμενη από εξαιρετικά λεπτόκοκκο υλικό με διασπορά εγκλεισμάτων μικρού μεγέθους. Η επιφάνεια του δείγματος φαίνεται σχετικά ομοιόμορφη, και η υφή εύθρυπτη.

Α2. Παρατήρηση στο στερεοσκόπιο



Εικ. 8.32-8.33. Στερεοσκοπική παρατήρηση του δείγματος © Δελγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α.

Το δείγμα έχει εξαιρετικά λεπτόκοκκο σώμα, με κάποια εγκλείσματα μικρού μεγέθους, κυρίως λευκού, μαύρου και γκριζου χρώματος. Η κοκκομετρία του υλικού φαίνεται πολύ λεπτή και το σώμα χαρακτηρίζεται από μεγάλη ομοιομορφία.

B. Χημική και ορυκτολογική ανάλυση

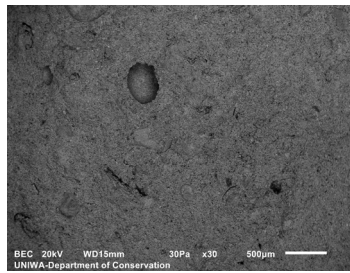
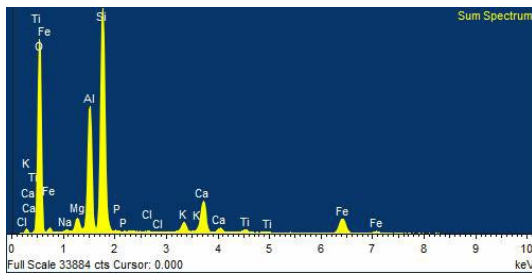
B1. Αποτελέσματα ανάλυσης με SEM/EDS

Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε σε φρεσκοσπασμένο τμήμα του δείγματος, το οποίο τοποθετήθηκε ως είχε στον δειγματοφόρο. Συνολικά πραγματοποιήθηκαν 4 αναλύσεις σε διαφορετικές περιοχές του δείγματος.



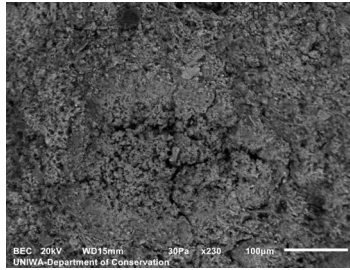
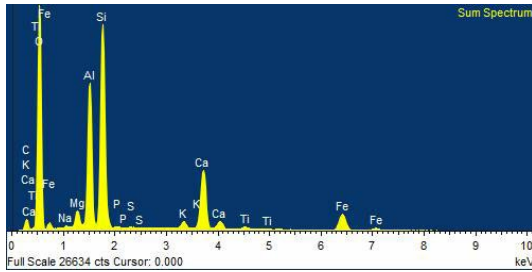
Εικ.8.34. Φρεσκοσπασμένη τομή του δείγματος, © Δεληγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α.

Γενική απεικόνιση (Bulk - Site of interest 1) - Μεγέθυνση x30



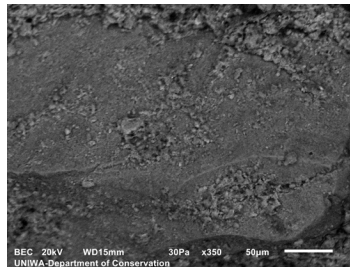
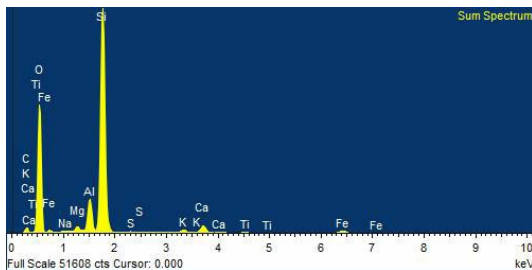
Element	Weight%	Sigma
Na	0.25	0.03
Mg	1.43	0.03
Al	12.26	0.05
Si	25.4	0.08
P	0.18	0.03
Cl	0.06	0.02
K	1.49	0.03
Ca	5.44	0.04
Ti	0.7	0.03
Fe	6.8	0.07
O	45.99	0.09

Περιοχή με κίτρινους κόκκους (Yellow grain area - Site of interest 2) - Μεγέθυνση x230



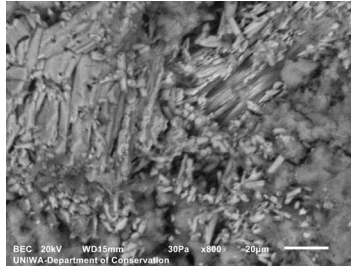
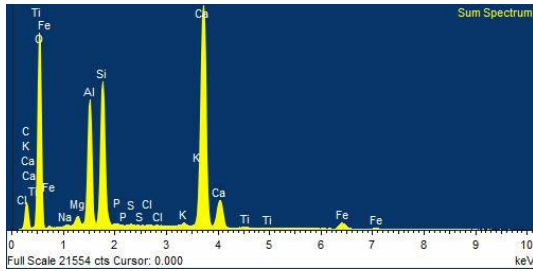
Element	Weight%	Sigma
C	7.3	0.52
Na	0.15	0.03
Mg	1.34	0.03
Al	9.97	0.11
Si	15.75	0.18
P	0.14	0.02
S	0.05	0.02
K	0.65	0.02
Ca	6.89	0.08
Ti	0.39	0.02
Fe	5.28	0.08
O	52.1	0.52

Μαύρος κόκκος (Black grain - Site of interest 3) - Μεγέθυνση x350



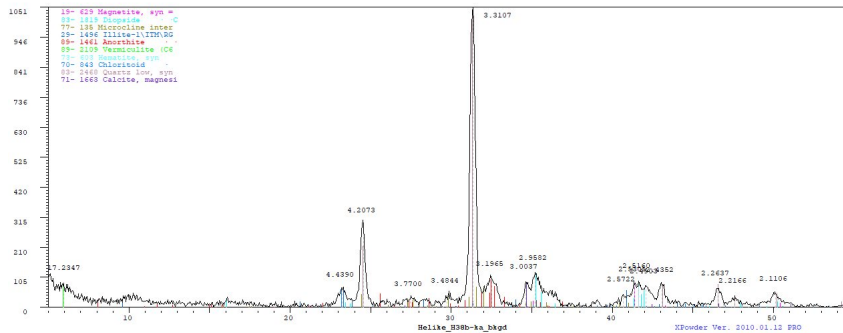
Element	Weight%	Sigma
C	8.1	0.53
Na	0.1	0.02
Mg	0.6	0.02
Al	3.54	0.05
Si	26.95	0.3
S	0.06	0.01
K	0.47	0.02
Ca	1.43	0.03
Ti	0.16	0.02
Fe	1.46	0.04
O	57.14	0.52

Λευκός κόκκος (White grain - Site of interest 4) - Μεγέθυνση x800



Element	Weight%	Sigma
C	8.99	0.58
Na	0.12	0.02
Mg	0.6	0.02
Al	7.22	0.1
Si	8.98	0.12
P	0.11	0.02
S	0.09	0.02
Cl	0.06	0.02
K	0.26	0.02
Ca	21.31	0.26
Ti	0.16	0.02
Fe	1.63	0.05
O	50.46	0.6

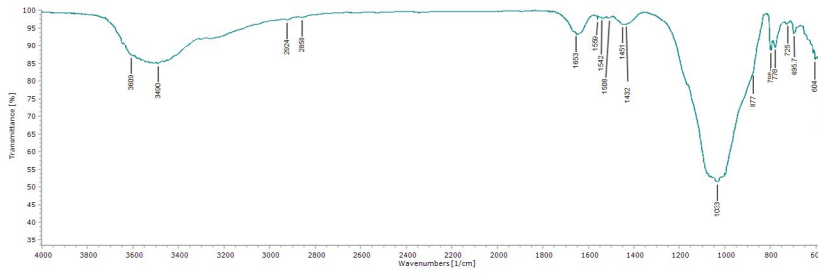
B2. Αποτελέσματα ανάλυσης με XRD



Εικ. 8.35. Γράφημα αποτελεσμάτων XRD

Ορυκτό	Χημικός τύπος
Μαγνησιακός Ασβεστίτης (Magnesian Calcite)	$Mg_{0.1}Ca_{0.9}CO_3$
α-Χαλαζίας (Low Quartz)	SiO_2
Διοψίδιος (Diopside)	$CaMgSi_2O_6$
Ιλλίτης (Illite)	$K_{0.7}Al_2(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2$
Μαγνητίτης (Magnetite)	$Fe_2Fe_2O_4$
Ανορθίτης (Sodian Anorthite)	$Ca(Al_2Si_2O_8)$
Μικροκλινίτης (Microcline)	$K(Si_{0.75}Al_{0.25})_4O_8$
Αιματίτης (Hematite)	Fe_2O_3
Χλωριτοειδής (Chloritoid)	$Fe_{1.81}Mg_{0.27}Al_{3.92}Si_2O_{10}(OH)_4$
Βερμικουλίτης (Vermiculite)	$(Mg_{2.36}Fe_{.48}Al_{.16})(Al_{1.28}Si_{2.72})O_{10}(OH)_2$

Β3. Αποτελέσματα ανάλυσης με FTIR



Εικ. 8.36. Γράφημα αποτελεσμάτων FTIR

Κορυφές απορρόφησης (cm ⁻¹)	Χημικές Ενώσεις
1432, 877, 725	Ανθρακικό ασβέστιο (CaCO ₃)
3609	Δεσμοί Υδροξυλίου (OH, HOH)
1033	Αργιλοπυριτικές ενώσεις
1079, 798, 778, 695	Χαλαζακή άμμος
1635	Απορροφημένο νερό (H ₂ O)

Γ. Παρατηρήσεις - Συμπεράσματα

Από τη μορφολογική παρατήρηση διαπιστώνεται πολύ λεπτόκοκκη και ομοιογενής μήτρα (<0,1 mm) με παρουσία λεπτόκοκκων εγκλεισμάτων (0,1-0,5 mm). Στις φρεσκοσπασμένες περιοχές του δείγματος παρατηρήθηκαν ανακρυσταλλώσεις του ασβεστιπικού υλικού.

Από την ανάλυση με SEM/EDS, προκύπτει ότι η μήτρα του κονιάματος είναι σε μεγάλο ποσοστό αργιλοπυριτικής σύστασης με κάποια παρουσία ασβεσίτη. Συγκεκριμένα εντοπίζεται παρουσία αργιλίου (Al) 12,26%, πυριτίου (Si) 25,4% και ασβεστίου (Ca) 5,44%. Σημαντική είναι και η παρουσία σιδήρου (Fe) 6,8%, ενώ χαρακτηριστική είναι η απουσία άνθρακα (C). Άλλα στοιχεία που εμφανίζονται είναι το μαγνήσιο (Mg) 1,43% και το κάλιο (K) 1,49%, ενώ σε ποσοστά μικρότερα του 1% ο φώσφορος (P), το νάτριο (Na), το τιτάνιο (Ti) και το χλώριο (Cl).

Όσον αφορά τα αδρανή, αναλύθηκαν λευκός και κιτρινωπός κόκκος, όπου βρέθηκαν πλούσιοι σε ασβέστιο. Ο δε λευκός κόκκος εμφάνισε πολλές ανακρυσταλλώσεις στην επιφάνειά του. Ανάλυση σε μαύρο κόκκο έδειξε μεγάλη ποσότητα σε πυρίτιο, κάτι που υποδεικνύει χαλαζακό έγκλεισμα. Τέλος, εντοπίζονται διάσπαρτα εγκλείσματα με βασική σύσταση το νάτριο (Na) και το κάλιο (K), πιθανότατα άστριοι και κάποια ίχνη από φώσφορο (P) και τιτάνιο (Ti).

Κατά την ανάλυση με XRD διαπιστώθηκε ότι το κυρίαρχο ορυκτό είναι ο χαλαζίας. Ένα ενδιαφέρον χαρακτηριστικό είναι ότι ο ασβεστίτης είναι μετά βίας ανιχνεύσιμος. Η

παρουσία αργιλίου οφείλεται κυρίως στον ιλλίτη. Το κοκκινωπό χρώμα του δείγματος και η παρουσία σιδήρου εξηγούνται με την παρουσία οξειδίων σιδήρου, κυρίως του αιματίτη. Ταυτοποιείται επίσης και η παρουσία αστρίων στο δείγμα, τόσο αλκαλιούχων λόγω της παρουσίας μικροκλίτη, όσο και πλαγιόκλαστων λόγω της παρουσίας ανορθίτη. Οι κόκκοι με καφετί χρωματισμό αποδίδονται κατά βάση στην παρουσία βερμικουλίτη.

Η ανάλυση με FTIR έδειξε παρουσία αργιλοπυριτικών ενώσεων και χαλαζιακής άμμου. Εντοπίζεται επίσης απορροφημένο από το δείγμα νερό και δεσμοί υδροξυλίων από διάφορες ομάδες ενώσεων. Η παρουσία ανθρακικού ασβεστίου είναι πολύ περιορισμένη, σε σημείο που να εντοπίζεται οριακά.

Συμπερασματικά, πρόκειται για ωμόπλινθο με αργιλοπυριτική λεπτόκοκκη μήτρα και λεπτόκοκκα εγκλείσματα, με ίχνη παλαιότερης παρουσίας οργανικών προσθέτων. Πιθανολογείται και εδώ ότι η απουσία του άνθρακα (C) και η περιορισμένη παρουσία ασβεστίτη οφείλεται σε κάποια παρελθούσα επαφή του δείγματος με υψηλές θερμοκρασίες που είχαν σαν αποτέλεσμα την απανθράκωσή του.

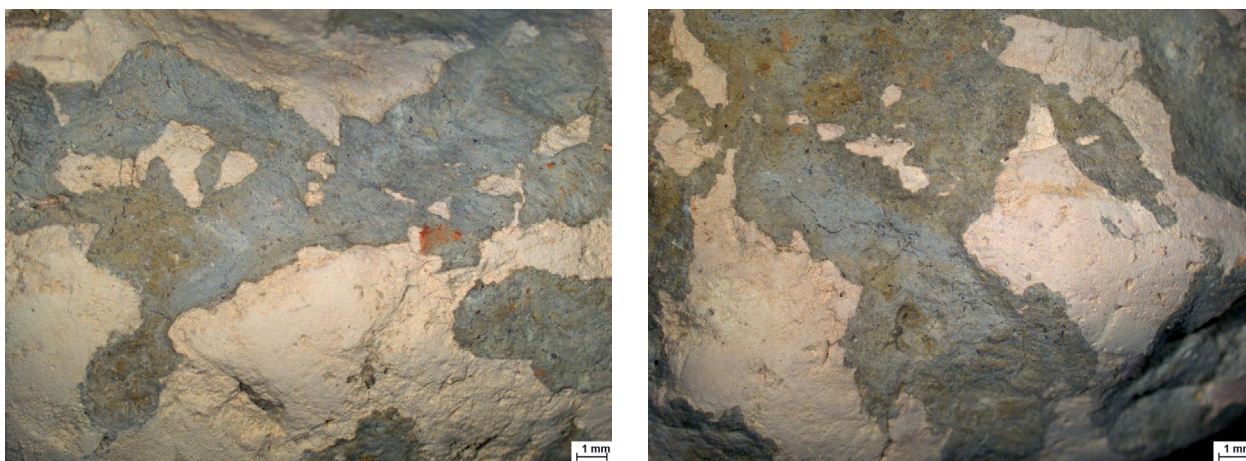
A. Οπτική παρατήρηση

A1. Φωτογράφιση δείγματος



Εικ. 8.37-8.38. Φωτογράφιση των 2 όψεων του δείγματος © Δελγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α.

Το δείγμα είναι συσσωμάτωμα κιτρινωπού/κοκκινωπού χρώματος με μέγεθος περίπου 5x3,5 cm. Στην επιφάνειά του παρατηρούνται αρκετές επικαθίσεις γκριζοπράσινης απόχρωσης. Έχει ομοιόμορφη σύσταση, αποτελούμενη από εξαιρετικά λεπτόκοκκο υλικό με διασπορά εγκλεισμάτων μικρού μεγέθους. Η επιφάνεια του δείγματος έχει κάποιες ανομοιομορφίες και εξογκώματα και η υφή του είναι εύθρυπτη.



Εικ. 8.39-8.40. Στερεοσκοπική παρατήρηση του δείγματος © Δελγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α.

A2. Παρατήρηση στο στερεοσκόπιο

Το δείγμα έχει εξαιρετικά λεπτόκοκκο σώμα, με κάποια εγκλείσματα μικρού μεγέθους, κυρίως λευκού, μαύρου και γκριζου χρώματος. Η κοκκομετρία του υλικού φαίνεται πολύ λεπτή και το σώμα χαρακτηρίζεται από μεγάλη ομοιομορφία.

B. Χημική και ορυκτολογική ανάλυση

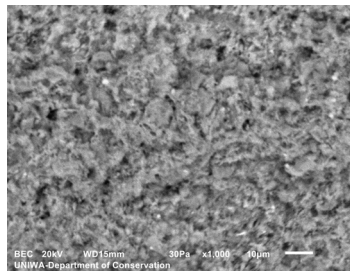
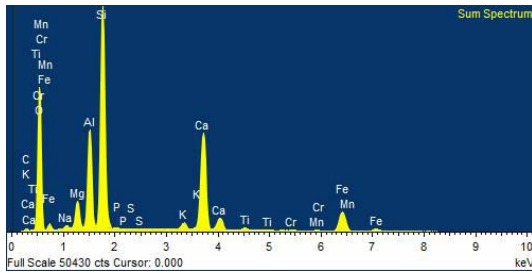
B1. Αποτελέσματα ανάλυσης με SEM/EDS

Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε σε φρεσκοσπασμένο τμήμα του δείγματος, το οποίο τοποθετήθηκε ως είχε στον δειγματοφορέα. Συνολικά πραγματοποιήθηκαν 6 αναλύσεις σε διαφορετικές περιοχές του δείγματος.



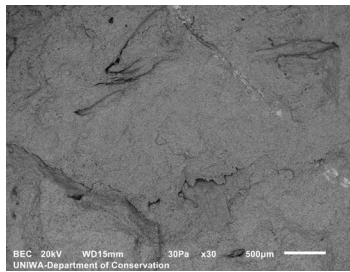
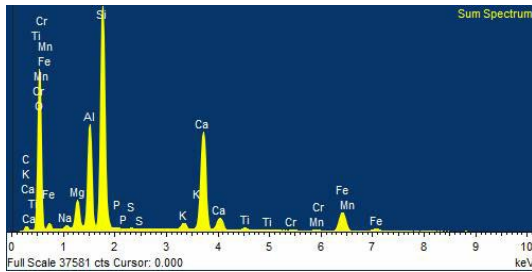
Εικ. 8.41. Φρεσκοσπασμένη τομή του δείγματος, © Δεληγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α.

Γενική απεικόνιση 1 (Bulk1 - Site of interest 1) - Μεγέθυνση x1000



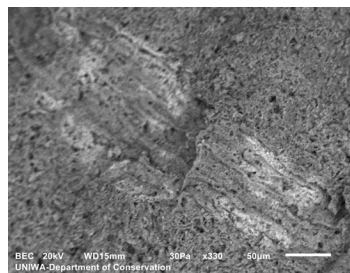
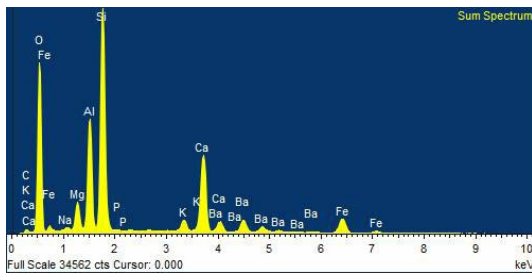
Element	Weight%	Sigma
C	0.83	0.39
Na	0.43	0.02
Mg	2.7	0.03
Al	8.43	0.07
Si	20.78	0.17
P	0.12	0.02
S	0.02	0.01
K	0.82	0.02
Ca	13.94	0.11
Ti	0.46	0.02
Cr	0.08	0.02
Mn	0.12	0.02
Fe	7.52	0.08
O	43.76	0.41

Γενική απεικόνιση 2 (Bulk 2 - Site of interest 2) - Μεγέθυνση x30



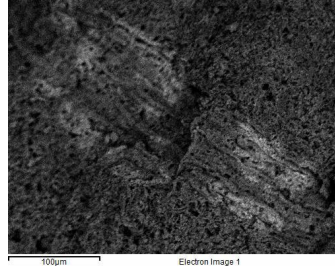
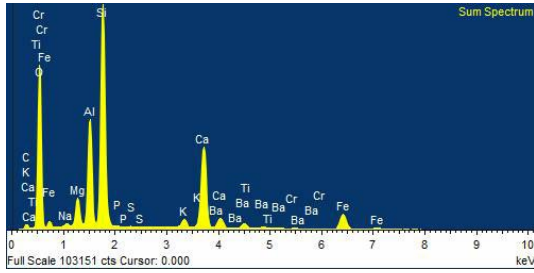
Element	Weight%	Sigma
C	2.41	0.46
Na	0.43	0.03
Mg	2.61	0.04
Al	8.24	0.08
Si	19.33	0.18
P	0.15	0.02
S	0.06	0.02
K	0.72	0.02
Ca	12.97	0.13
Ti	0.43	0.02
Cr	0.09	0.02
Mn	0.14	0.03
Fe	6.85	0.08
O	45.57	0.48

Επιμήκης κόκκος 1 (Elongated grain 1 - Site of interest 3) - Μεγέθυνση x330



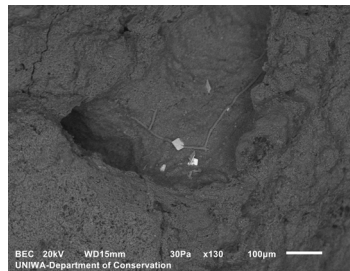
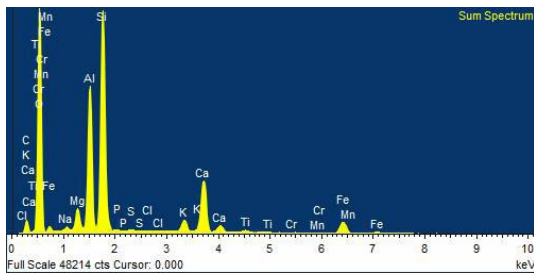
Element	Weight%	Sigma
C	3.15	0.32
Na	0.31	0.03
Mg	2.44	0.03
Al	8.6	0.07
Si	18.58	0.13
P	0.1	0.02
K	1.28	0.02
Ca	9.47	0.07
Fe	4.94	0.06
Ba	5.95	0.08
O	45.19	0.34

Επιμήκης κόκκος 2 (Elongated grain 2 - Site of interest 4) - Μεγέθυνση x330



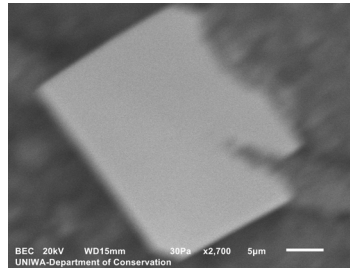
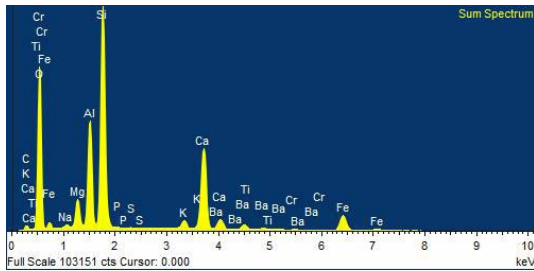
Element	Weight%	Sigma
C	2.17	0.29
Na	0.39	0.02
Mg	2.69	0.02
Al	8.81	0.06
Si	20.14	0.12
P	0.14	0.01
S	0.03	0.01
K	0.96	0.01
Ca	11.15	0.07
Ti	0.32	0.02
Cr	0.12	0.01
Fe	5.6	0.04
Ba	2.02	0.04
O	45.46	0.3

Επικάθιση (Deposit - Site of interest 5) - Μεγέθυνση x130



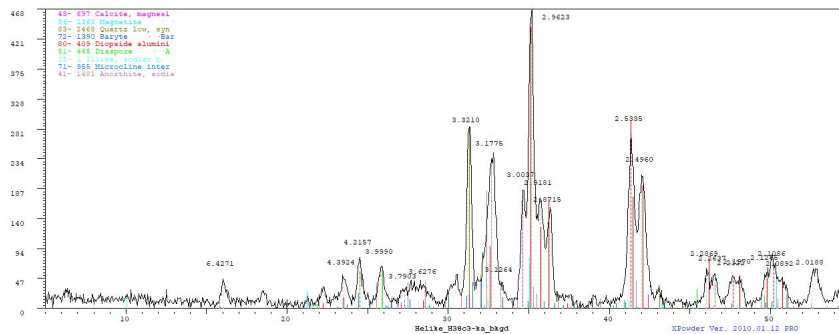
Element	Weight%	Sigma
C	6.15	0.59
Na	0.39	0.02
Mg	1.76	0.03
Al	10.2	0.13
Si	17.7	0.22
P	0.11	0.02
S	0.13	0.01
Cl	0.06	0.01
K	1.3	0.02
Ca	6.45	0.08
Ti	0.35	0.02
Cr	0.06	0.02
Mn	0.07	0.02
Fe	3.81	0.06
O	51.47	0.59

Ορθογώνιος κόκκος (Rectangular grain - Site of interest 6) - Μεγέθυνση x2700



Element	Weight%	Sigma
C	6.59	0.26
Na	0.15	0.03
Mg	0.6	0.02
Al	3.52	0.03
Si	3.64	0.04
S	10.29	0.06
K	0.39	0.01
Ca	2.19	0.02
Fe	0.96	0.03
Ba	26.67	0.16
O	45.01	0.29

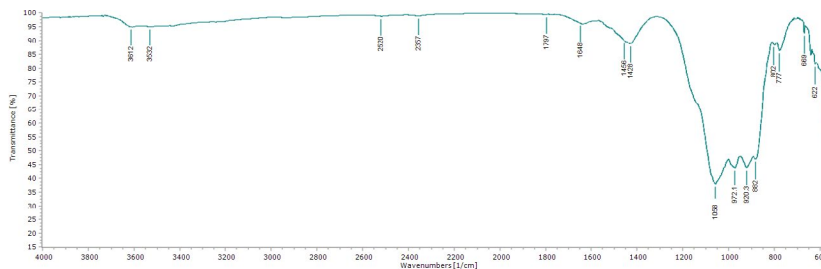
B2. Αποτελέσματα ανάλυσης με XRD



Εικ. 8.42. Γράφημα αποτελεσμάτων XRD

Ορυκτό	Χημικός τύπος
Μαγνησιακός Ασβεστίτης (Magnesian Calcite)	(Ca, Mg) CO ₃
α-Χαλαζίας (Low Quartz)	SiO ₂
Μαγνητίτης (Magnetite)	Fe _{2,945} O ₄
Ιλλίτης (Illite)	(Na, K) _{1-x} (Al, Mg, Fe) ₂ (Si, Al) ₄
Διοψίδιος (Diopside aluminian)	Ca(Mg _{0,5} Al _{0,5}) (Al _{0,5} Si _{1,506})
Διάσπορο (Diaspore)	AlO (OH)
Βαρύτης (Baryte)	BaSO ₄
Ανορθίτης (Anorthite)	(Ca,Na) (Si,Al) ₄ O ₈
Μικροκλινίς (Microcline)	K(AlSi ₃ O ₈)
Ανδραδίτης (Andradite)	Ca ₃ Fe ₂ (SiO ₄) ₃

B3. Αποτελέσματα ανάλυσης με FTIR



Εικ. 8.43. Γράφημα αποτελεσμάτων FTIR

Κορυφές απορρόφησης (cm-1)	Χημικές Ενώσεις
3612	Δεσμοί Υδροξυλίου (OH, HOH)
2518, 1797, 1428, 882, 712	Ανθρακικό Ασβέστιο (CaCO ₃)
1057, 920	Αργιλοπυριτικές ενώσεις
1078, 802, 777, 696	Χαλαζιακή άμμος
972, 564	Ανορθίτης Ca(Al ₂ Si ₂ O ₈)
1057, 972, 920, 622	Διοψίδιος (MgCaSi ₂ O ₆)
1638	Απορροφημένο νερό (H ₂ O)

Γ. Παρατηρήσεις - Συμπεράσματα

Στο δείγμα παρατηρούνται περιορισμένες μακρόστενες οπές πιθανώς λόγω απώλειας προϋπάρχοντος υλικού, όπως κάποιο οργανικό πρόσθετο. Η μήτρα είναι εξαιρετικά ομοιογενής (<0,1 mm) με παρουσία λεπτόκοκκων εγκλεισμάτων (≤0,1 mm). Στις φρεσκοσπασμένες περιοχές του δείγματος παρατηρήθηκαν ανακρυσταλλώσεις του ασβεστιτικού υλικού (Γενική απεικόνιση 1 - Site of interest 1, Επικάθιση, Site of interest 5).

Από την στοιχειακή ανάλυση στο SEM/EDS, βλέπουμε ότι η μήτρα του κονιάματος είναι κατά βάση αργιλοπυριτικής σύστασης με παρουσία ασβεστίτη. Εντοπίζεται παρουσία αργιλίου (Al) 8,24-8,34%, πυριτίου (Si) 19,33-20,78% και ασβεστίου (Ca) 12,94-

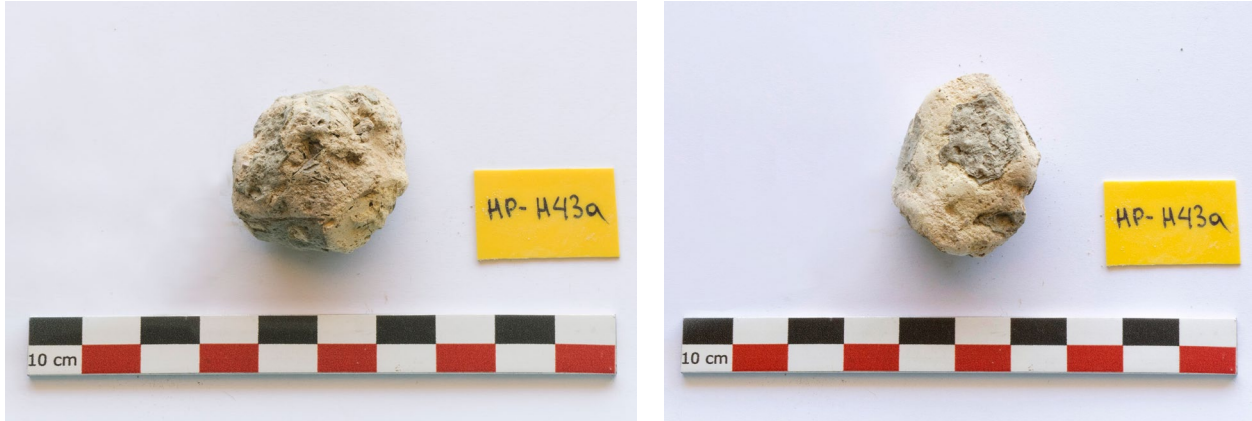
12,97%. Σημαντική είναι και η παρουσία σιδήρου (Fe) 6,85-7,52%. Η παρουσία του άνθρακα (C) κινείται σε χαμηλά επίπεδα 0,83-2,41%, ενώ υπάρχει και παρουσία μαγνησίου (Mg) 2.61-2.7%. Άλλα στοιχεία που εμφανίζονται σε μικρότερη ποσοστωση κάτω του 1% είναι το κάλιο (K), ο φώσφορος (P), το θείο (S), το νάτριο (Na), το τιτάνιο (Ti), το μαγγάνιο (Mn) και το χρώμιο (Cr).

Όσον αφορά τα αδρανή, αναλύθηκε επιμήκης κόκκος του οποίου η σύσταση ήταν όμοια με της μήτρας, με την εξαίρεση ότι υπάρχει και παρουσία βαρίου (Ba) σε ποσοστό 2,02-5,95%. Οι επικαθίσεις βρέθηκαν να έχουν παρόμοια σύσταση με το υλικό της μήτρας, με μικρότερη όμως ποσοστωση ασβεστίου και σιδήρου. Ιδιαίτερο εύρημα είναι ορθωγώνιοι κόκκοι που βρέθηκαν σε εσοχή της επικαθίσης με χημική σύσταση θείο (S) 10.29% και βάριο (Ba) 26,67%. Η εμφάνισή του παραπέμπει σε κρύσταλλο. Τέλος, εντοπίζονται εγκλείσματα με βασική σύσταση το νάτριο (Na) και το κάλιο (K), πιθανότατα άστριοι, εγκλείσματα πυριτίου (Si) που αποδίδονται σε παρουσία χαλαζιακών αδρανών και τέλος κάποια ίχνη από φώσφορο (P) και τιτάνιο (Ti).

Η ανάλυση με XRD έδειξε ότι τα κυρίαρχα ορυκτά είναι ο μαγνησιακός ασβεστίτης και ο χαλαζίας, όπως και ο διοψίδιος. Η παρουσία αργιλίου οφείλεται κυρίως στον ιλλίτη, στον οποίο αποδίδεται κατά βάση το χρώμα της μήτρας. Ταυτοποιείται επίσης και η παρουσία αστρίων στο δείγμα, τόσο αλκαλιούχων λόγω της παρουσίας μικροκλινή, όσο και πλαγιόκλαστων λόγω της παρουσίας ανορθίτη. Η παρουσία εγκλεισμάτων βαρίου αποδίδεται στην ανεύρεση βαρύτη ($BaSO_4$).

Η ανάλυση με FTIR έδειξε παρουσία αργιλοπυριτικών ενώσεων και χαλαζιακής άμμου. Εντοπίζεται επίσης απορροφημένο από το δείγμα νερό και δεσμοί υδροξυλίων από διάφορες ομάδες ενώσεων. Η ανάλυση έδειξε επιπροσθέτως παρουσία ανορθίτη (Lafuente et al. 2015). Ένα βασικό χαρακτηριστικό του δείγματος είναι ότι αν και εντοπίζονται ίχνη ανθρακικού ασβεστίου, η παρουσία του είναι τόσο περιορισμένη που τείνει να δίνει εικόνα ψημένου κεραμικού. Με αυτό το εύρημα συνάδει και η παρουσία διοψιδίου στο δείγμα. (Barilano et al. 2005). Παρόλα αυτά, η εικόνα του υλικού δεν είναι αυτή ενός κεραμικού υλικού ψημένο σε κλίβανο, οπότε μπορεί να υποθεθεί ότι το δείγμα έχει έρθει σε επαφή με υψηλές θερμοκρασίες λόγω κάποιας πυρκαγιάς.

Συμπερασματικά, πρόκειται για ωμόπλινθο με αργιλοπυριτική λεπτόκοκκη μήτρα και λεπτόκοκκα εγκλείσματα, με ίχνη παλαιότερης παρουσίας οργανικών προσθέτων. Το δείγμα έχει έρθει σε επαφή με φωτιά, πιθανώς κάποια πυρκαγιά, που του έχει προσδώσει εικόνα όμοια με αυτή ψημένου κεραμικού.

A. Οπτική παρατήρηση**A1. Φωτογράφιση δείγματος**

Εικ.8.44-8.45. Φωτογράφιση των 2 όψεων του δείγματος © Δελγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α.

Το δείγμα είναι συσσωμάτωμα υπόλευκου/κιτρινωπού χρώματος με μέγεθος περίπου 3x3,5 cm. Στην επιφάνειά του παρατηρούνται κάποιες επικαθίσεις γκριζοπράσινης απόχρωσης. Έχει ομοιόμορφη σύσταση, αποτελούμενη από εξαιρετικά λεπτόκοκκο υλικό με διασπορά εγκλεισμάτων μικρού μεγέθους. Η επιφάνεια του δείγματος έχει κάποιες ανομοιομορφίες και εξογκώματα και η υφή του είναι εύθραπτη.

A2. Παρατήρηση στο στερεοσκόπιο

Εικ.8.46-8.48. Στερεοσκοπική παρατήρηση του δείγματος © Δελγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α.

Το δείγμα έχει εξαιρετικά λεπτόκοκκο σώμα, με κάποια εγκλείσματα μικρού μεγέθους, κυρίως πορτοκαλί και γκριζου χρώματος. Η κοκκομετρία του υλικού φαίνεται πολύ λεπτή και το σώμα χαρακτηρίζεται από μεγάλη ομοιομορφία. Στο σώμα του αντικειμένου εντοπίζονται κενά μακρόστενου σχήματος.

B. Χημική και ορυκτολογική ανάλυση

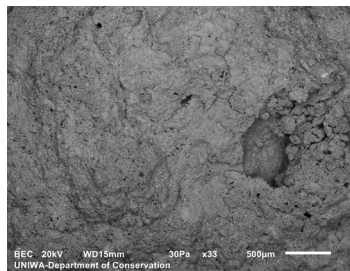
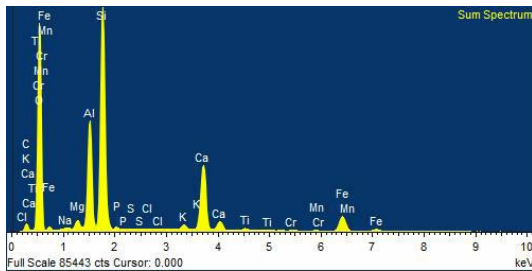
B1. Αποτελέσματα ανάλυσης με SEM/EDS

Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε σε φρεσκοσπασμένο τμήμα του δείγματος, το οποίο τοποθετήθηκε ως είχε στον δειγματοφόρα. Συνολικά πραγματοποιήθηκαν 3 αναλύσεις σε διαφορετικές περιοχές του δείγματος.



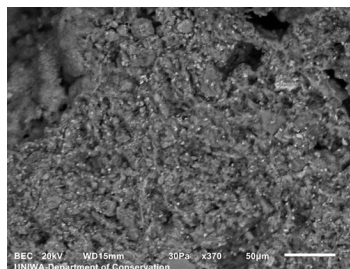
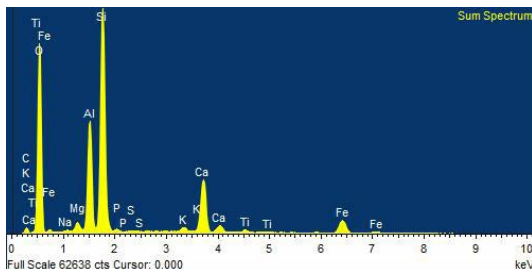
Εικ.8.49. Φρεσκοσπασμένη τομή του δείγματος, © Δεληγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α.

Γενική απεικόνιση 1 (Bulk 1 - Site of interest 1) - Μεγέθυνση x33



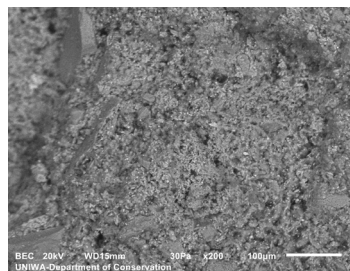
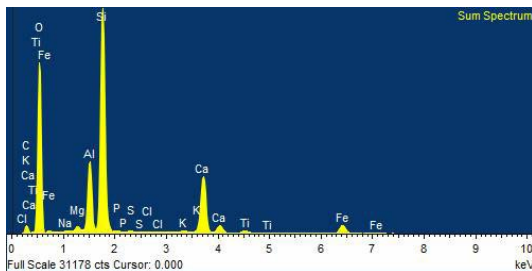
Element	Weight%	Sigma
C	0.92	0.63
Na	0.2	0.02
Mg	0.91	0.02
Al	10.02	0.12
Si	23.35	0.29
P	0.31	0.02
S	0.06	0.01
Cl	0.06	0.01
K	0.67	0.02
Ca	10.66	0.13
Ti	0.5	0.02
Cr	0.05	0.02
Mn	0.14	0.02
Fe	6.41	0.09
O	45.74	0.63

Γενική απεικόνιση 2 (Bulk 2 - Site of interest 2) - Μεγέθυνση x370



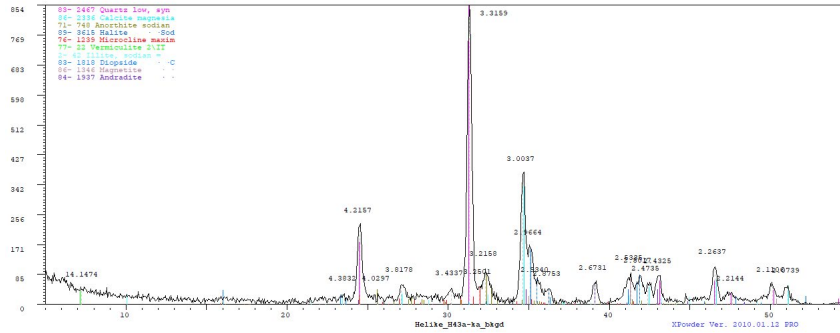
Element	Weight%	Sigma
C	4.4	0.39
Na	0.17	0.02
Mg	0.78	0.02
Al	9.25	0.08
Si	21.05	0.17
P	0.3	0.02
S	0.06	0.01
K	0.59	0.02
Ca	7.75	0.07
Ti	0.48	0.02
Fe	5.18	0.06
O	49.99	0.39

Μαύρος κόκκος (Black grain - Site of interest 3) - Μεγέθυνση x200



Element	Weight%	Sigma
C	3.64	0.96
Na	0.17	0.03
Mg	0.57	0.03
Al	6.77	0.14
Si	24.33	0.47
P	0.16	0.03
S	0.09	0.02
Cl	0.05	0.02
K	0.18	0.02
Ca	9.99	0.2
Ti	0.56	0.03
Fe	3.79	0.09
O	49.69	0.96

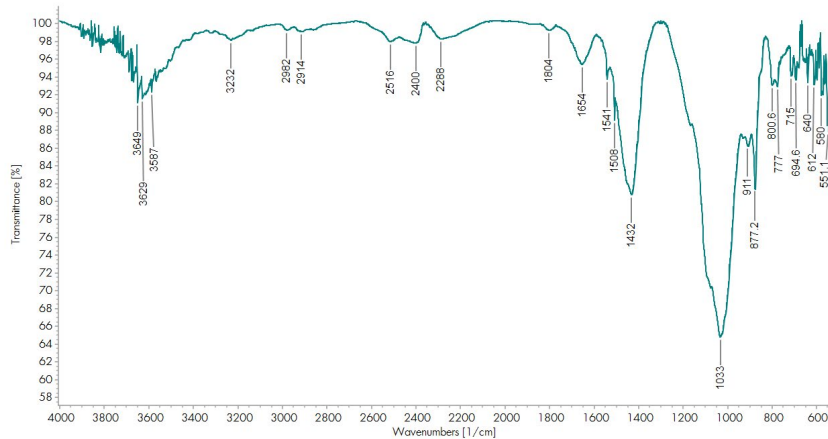
B2. Αποτελέσματα ανάλυσης με XRD



Εικ. 8.50. Γράφημα αποτελεσμάτων XRD

Ορυκτό	Χημικός τύπος
Μαγνησιακός Ασβεστίτης (Magnesian Calcite)	$(Mg_{0.19}Ca_{0.871})(CO_3)$
α-Χαλαζίας (Low Quartz)	SiO_2
Διοψίδιος (Diopside)	$CaMgSi_2O_6$
Ανορθίτης (Anorthite)	$(Na_{0.45}Ca_{0.55})(Al_{1.55}Si_{2.45}O_8)$
Αλίτης (Halite)	$NaCl$
Μικροκλινής (Microcline)	$K(Si_3Al)O_8$
Μαγνητίτης (Magnetite)	$Fe_{2.962}O_4$
Ιλλίτης (Illite)	$(Na,K)Al_2(Si_3AlO_{10})(OH)_2$
Βερμικουλίτης (Vermiculite)	$(Mg_{2.36}Fe_{.48}Al_{.16})(Al_{1.28}Si_{2.72})O_{10}(OH)_2$

B3. Αποτελέσματα ανάλυσης με FTIR



Εικ. 8.51. Γράφημα αποτελεσμάτων FTIR

Κορυφές απορρόφησης (cm-1)	Χημικές Ενώσεις
3649, 3629	Δεσμοί Υδροξυλίου (OH, HOH)
2512, 1798, 1432, 877, 714	Ανθρακικό Ασβέστιο ($CaCO_3$)
1033, 911	Αργιλοπυριτικές ενώσεις
1076, 800, 778, 694	Χαλαζιακή άμμος
2982, 1541, 1508	Ανθρακας
1635	Απορροφημένο νερό (H_2O)

Γ. Παρατηρήσεις - Συμπεράσματα

Στο δείγμα παρατηρούνται μακρόστενες οπές πιθανώς λόγω απώλειας προϋπάρχοντος υλικού, όπως κάποιο οργανικό πρόσθετο. Η μήτρα είναι εξαιρετικά ομοιογενής ($<0,1$ mm) με παρουσία λεπτόκοκκων εγκλεισμάτων ($\leq 0,1$ mm). Στις φρεσκοσπασμένες περιοχές του δείγματος παρατηρήθηκαν ανακρυσταλλώσεις του ασβεστιτικού υλικού (Γενική απεικόνιση 2 - Site of interest 2), πάνω στις οποίες εμφανίζονται και διάσπαρτα λευκά στίγματα.

Από την στοιχειακή ανάλυση στο SEM/EDS, βλέπουμε ότι η μήτρα του κονιάματος είναι κατά βάση αργιλοपुरιτικής σύστασης με παρουσία ασβεστίτη. Εντοπίζεται παρουσία αργιλίου (Al) 9,25-10,02%, πυριτίου (Si) 21,05-23,35% και ασβεστίου (Ca) 7,75-10,66%. Σημαντική είναι και η παρουσία σιδήρου (Fe) 5,18-6,41%. Η παρουσία του άνθρακα (C) κινείται σε εύρος τιμών 0,92-4,4%. Άλλα στοιχεία που εμφανίζονται σε μικρότερη ποσότητα κάτω του 1% είναι το μαγνήσιο (Mg), το κάλιο (K), ο φώσφορος (P), το θείο (S), το νάτριο (Na), το τιτάνιο (Ti), το μαγγάνιο (Mn), το χλώριο (Cl) και το χρώμιο (Cr).

Όσον αφορά τα αδρανή, αναλύθηκε μαύρος κόκκος του οποίου η σύσταση ήταν όμοια με της μήτρας, αλλά μεγαλύτερη ποσότητα πυριτίου. Τέλος, εντοπίζονται εγκλείσματα με βασική σύσταση το νάτριο (Na) και το κάλιο (K), πιθανότατα άστριοι, εγκλείσματα πυριτίου (Si) που αποδίδονται σε παρουσία χαλαζιακών αδρανών και τέλος κάποια ίχνη από φώσφορο (P) και τιτάνιο (Ti).

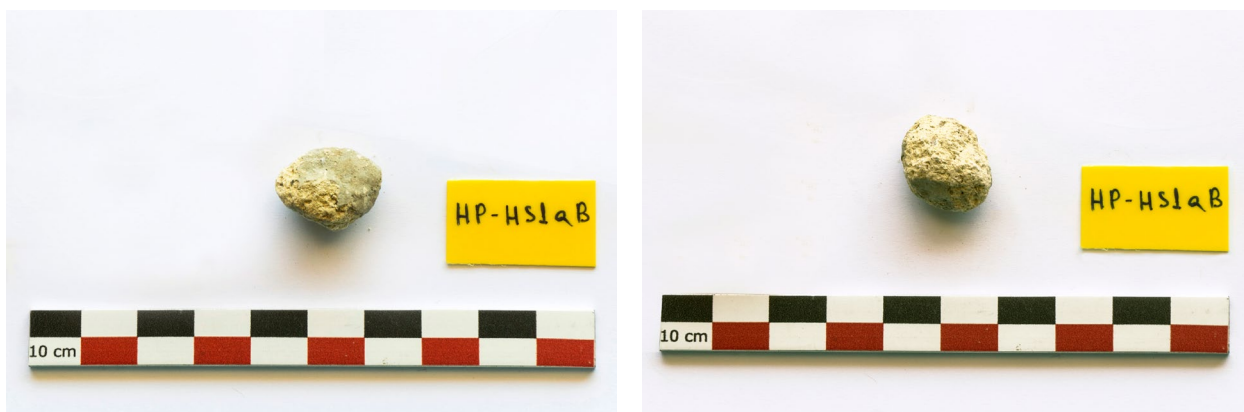
Η ανάλυση με XRD έδειξε ότι τα κυρίαρχα ορυκτά είναι ο μαγνησιακός ασβεστίτης και ο χαλαζίας. Η παρουσία αργιλίου οφείλεται κυρίως στον ιλλίτη, στον οποίο αποδίδεται κατά βάση το χρώμα της μήτρας. Ταυτοποιείται επίσης και η παρουσία αστρίων στο δείγμα, τόσο αλκαλιούχων λόγω της παρουσίας μικροκλινή, όσο και πλαγιόκλαστων λόγω της παρουσίας αλβίτη. Ο σίδηρος εντοπίζεται σε ορυκτά όπως ο βερμικουλίτης αλλά και ο σαπωνίτης. Τέλος εντοπίστηκε αλίτης, κάτι που εξηγεί την παρουσία χλωρίου.

Η ανάλυση με FTIR έδειξε παρουσία ανθρακικού ασβεστίου σε περιορισμένη ποσότητα, αργιλοपुरιτικών ενώσεων, όπως και χαλαζιακής άμμου. Εντοπίζεται επίσης απορροφημένο από το δείγμα νερό και δεσμοί υδροξυλίων από διάφορες ομάδες ενώσεων. Επιπλέον υπάρχει ένδειξη για παρουσία μαύρου άνθρακα (Ibarra, Munoz & Moliner 1996). Πιθανότατα πρόκειται για υπολείμματα απανθρακωμένης οργανικής ύλης όπως ξύλο, που είτε αναμείχθηκε στην πρώτη ύλη του πηλού ως πρόσθετο, είτε βρέθηκε στο στρωματογραφικό επίπεδο ως αποτέλεσμα κάποιας πυρκαγιάς.

Συμπερασματικά, πρόκειται για ωμόπλινθο με αργιλοपुरιτική λεπτόκοκκη μήτρα και λεπτόκοκκα εγκλείσματα, με ίχνη παλαιότερης παρουσίας οργανικών προσθέτων.

A. Οπτική παρατήρηση

A1. Φωτογράφιση δείγματος



Εικ.8.52-8.53. Φωτογράφιση των 2 όψεων του δείγματος © Δελγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α.

Το δείγμα είναι συσσωμάτωμα κιτρινωπού χρώματος με μέγεθος περίπου 2x1,8 cm. Στην επιφάνειά του παρατηρούνται κάποιες επικαθίσεις γκριζοπράσινης απόχρωσης. Έχει ομοιόμορφη σύσταση, αποτελούμενη από εξαιρετικά λεπτόκοκκο υλικό με διασπορά εγκλεισμάτων μικρού μεγέθους. Η επιφάνεια του δείγματος ομοιόμορφη και η υφή του είναι εύθρυπτη.

A2. Παρατήρηση στο στερεοσκόπιο



Εικ.8.54-8.56. Στερεοσκοπική παρατήρηση του δείγματος © Δελγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α.

Το δείγμα έχει εξαιρετικά λεπτόκοκκο σώμα, με κάποια εγκλείσματα μικρού μεγέθους, κυρίως λευκού και γκριζού χρώματος. Η κοκκομετρία του υλικού φαίνεται πολύ λεπτή και το σώμα χαρακτηρίζεται από μεγάλη ομοιομορφία.

B. Χημική και ορυκτολογική ανάλυση

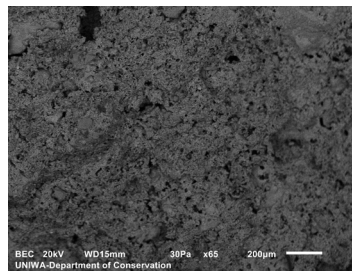
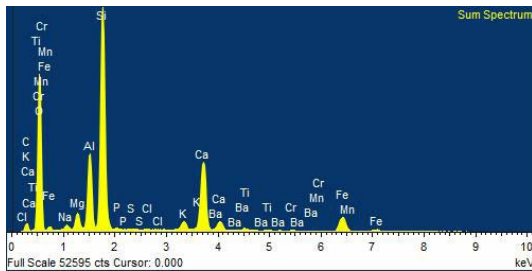
B1. Αποτελέσματα ανάλυσης με SEM/EDS

Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε σε φρεσκοσπασμένο τμήμα του δείγματος, το οποίο τοποθετήθηκε ως είχε στον δειγματοφόρο. Συνολικά πραγματοποιήθηκαν 5 αναλύσεις σε διαφορετικές περιοχές του δείγματος.



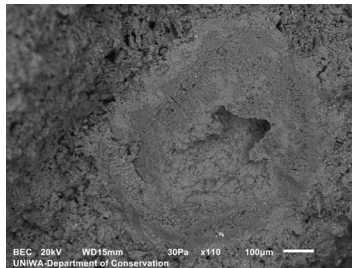
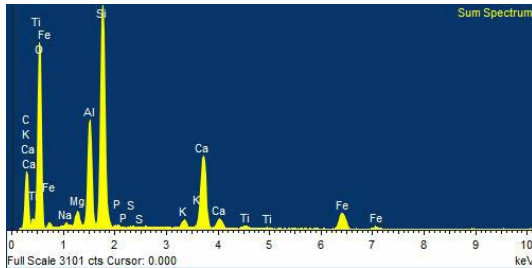
Εικ. 8.57. Φρεσκοσπασμένη τομή του δείγματος, © Δεληγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α.

Γενική απεικόνιση 1 (Bulk 1 - Site of interest 1) - Μεγέθυνση x65



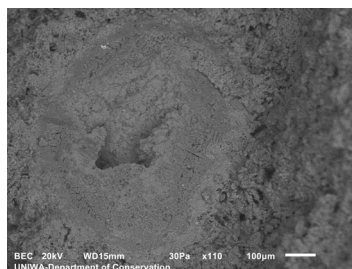
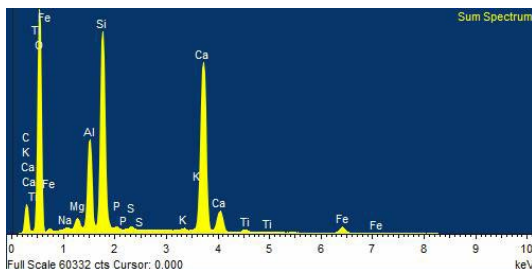
Element	Weight%	Sigma
C	3.47	0.63
Na	0.66	0.03
Mg	1.69	0.03
Al	6.64	0.09
Si	21.26	0.27
P	0.24	0.02
S	0.04	0.01
Cl	0.04	0.01
K	1.12	0.02
Ca	10.54	0.14
Ti	0.44	0.02
Cr	0.11	0.02
Mn	0.11	0.02
Fe	5.85	0.09
Ba	0.19	0.06
O	47.60	0.64

Στρογγυλό έγκλεισμα (Round inclusion - Site of interest 2) - Μεγέθυνση x110



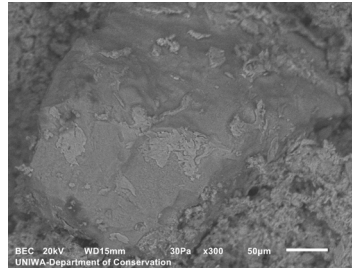
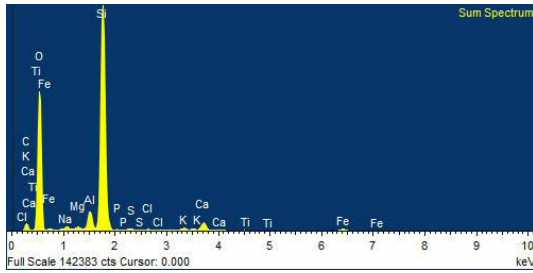
Element	Weight%	Sigma
C	16.90	0.93
Na	0.19	0.05
Mg	0.67	0.04
Al	3.90	0.10
Si	8.59	0.19
P	0.11	0.03
S	0.03	0.02
K	0.44	0.03
Ca	4.43	0.11
Ti	0.22	0.04
Fe	2.76	0.11
O	61.76	0.94

Στρογγυλό έγκλεισμα 2 (Round inclusion 2 - Site of interest 3) - Μεγέθυνση x110



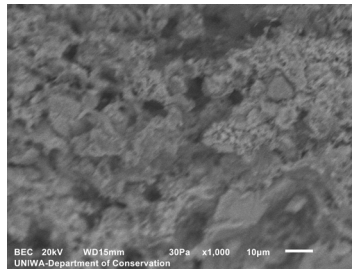
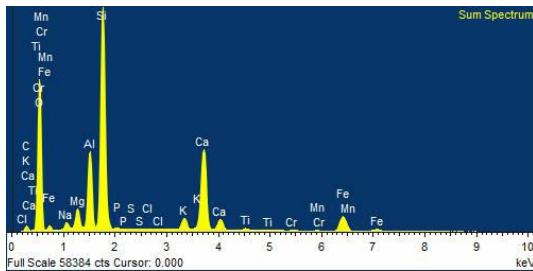
Element	Weight%	Sigma
C	11.87	0.25
Na	0.14	0.01
Mg	0.66	0.01
Al	4.62	0.03
Si	10.65	0.06
P	0.16	0.01
S	0.18	0.01
K	0.17	0.01
Ca	14.49	0.08
Ti	0.34	0.01
Fe	1.43	0.02
O	55.28	0.25

Γκρι κόκκος (Grey grain - Site of interest 4) - Μεγέθυνση x300



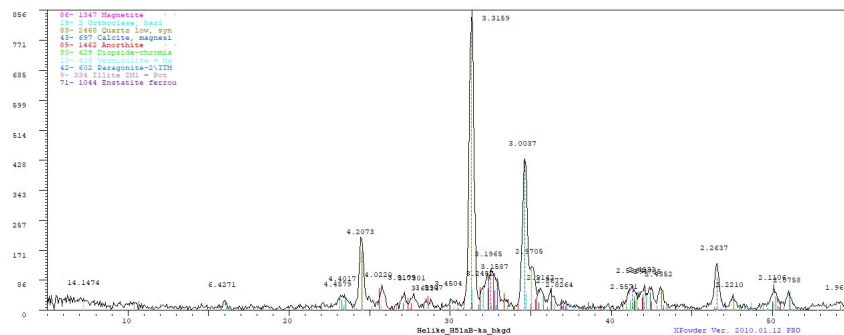
Element	Weight%	Sigma
C	8.06	0.47
Na	0.52	0.02
Mg	0.26	0.01
Al	2.05	0.03
Si	28.31	0.28
P	0.09	0.01
S	0.08	0.01
Cl	0.17	0.01
K	0.32	0.01
Ca	1.69	0.02
Ti	0.07	0.01
Fe	1.13	0.02
O	57.25	0.46

Γενική απεικόνιση 2 (Bulk 2 - Site of interest 5) - Μεγέθυνση x1000



Element	Weight%	Sigma
C	1.85	0.56
Na	1.05	0.03
Mg	2.15	0.03
Al	6.94	0.08
Si	21.49	0.24
P	0.22	0.02
S	0.05	0.01
Cl	0.02	0.01
K	1.58	0.03
Ca	12.50	0.14
Ti	0.46	0.02
Cr	0.14	0.02
Mn	0.13	0.02
Fe	6.18	0.08
O	45.22	0.58

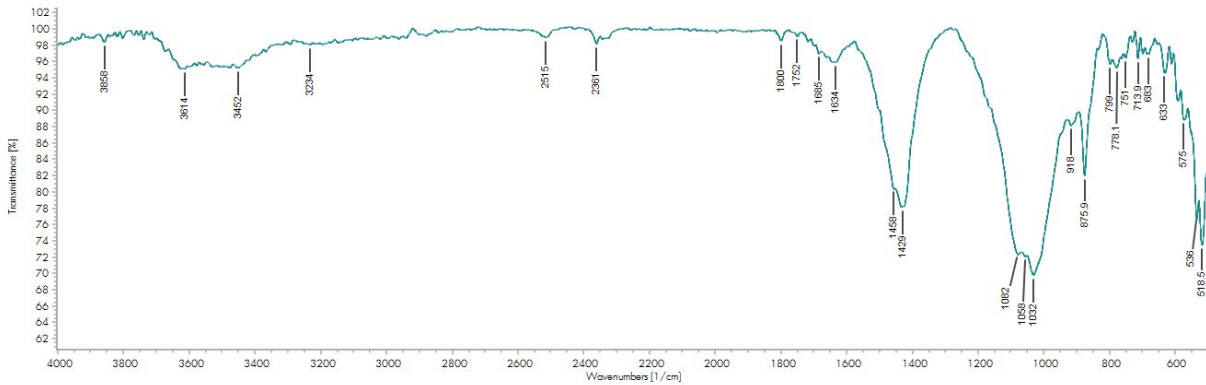
B2. Αποτελέσματα ανάλυσης με XRD



Εικ. 8.58. Γράφημα αποτελεσμάτων XRD

Ορυκτό	Χημικός τύπος
Μαγνησιακός Ασβεστίτης (Magnesian Calcite)	(Ca,Mg) CO ₃
α-Χαλαζίας (Low Quartz)	SiO ₂
Μαγνητίτης (Magnetite)	Fe _{2.959} O ₄
Ορθόκλαστο (Orthoclase, barian)	(K,Ba,Na)(Si,Al) ₄ O ₈
Ενστατίτης (Enstatite)	Ca _{0.2} Fe _{0.35} Mg _{1.63} Si ₂ O ₆
Ανορθίτης (Anorthite)	Ca(Al ₂ Si ₂ O ₈)
Διοψίδιος (Diopside-chromian sodian)	(Na _{0.45} Ca _{0.55})(Cr _{0.45} Mg _{0.55})(Si ₂ O ₆)
Ιλλίτης (Illite)	K Na Mg Fe Al Si O H ₂ O
Βερμικουλίτης (Vermiculite)	Mg ₁₁ Al ₅ FeSi ₁₁ O ₄₂ 4O H ₂ O
Παραγωνίτης (Paragonite)	NaAl ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₂

B3. Αποτελέσματα ανάλυσης με FTIR



Εικ. 8.59. Γράφημα αποτελεσμάτων FTIR

Κορυφές απορρόφησης (cm-1)	Χημικές Ενώσεις
3614	Δεσμοί Υδροξυλίου (OH, HOH)
2520, 1800, 1429, 876, 714	Ανθρακικό Ασβέστιο (CaCO ₃)
1032, 918	Αργιλοπυριτικές ενώσεις
1082, 799, 778, 683	Χαλαζιακή άμμος
1634	Απορροφημένο νερό (H ₂ O)

Γ. Παρατηρήσεις - Συμπεράσματα

Από τη μορφολογική παρατήρηση του δείγματος διαπιστώνεται πολύ λεπτόκοκκη και ομοιογενής μήτρα (<0,1 mm) με παρουσία λεπτόκοκκων εγκλεισμάτων (0,1-0,5 mm). Στις φρεσκοσπασμένες περιοχές του δείγματος παρατηρήθηκαν ανακρυσταλλώσεις του ασβεστιτικού υλικού (Γενική απεικόνιση 2 - Site of interest 5).

Με βάση τα αποτελέσματα από το SEM/EDS, η στοιχειακή ανάλυση του δείγματος φανερώνει ότι η μήτρα του κονιάματος είναι κατά βάση αργιλοπυριτικής σύστασης με παρουσία ασβεστίτη. Συγκεκριμένα εντοπίζεται παρουσία αργιλίου (Al) 6,64-6,94%, πυριτίου (Si) 21,26-21,45% και ασβεστίου (Ca) 10,54-12,50%. Σημαντική είναι και η παρουσία σιδήρου (Fe) 5,85-6,18%. Ο άνθρακας (C) εντοπίζεται σε ποσοστό 1,85-3,47% και το μαγνήσιο (Mg) στο 1.69-2.15%. Άλλα στοιχεία που εμφανίζονται σε μικρότερη ποσότητα κάτω του 1% είναι το κάλιο (K), ο φώσφορος (P), το θείο (S), το νάτριο (Na), το τιτάνιο (Ti), το χρώμιο (Cr), το χλώριο (Cl) και το μαγγάνιο (Mn). Ενδιαφέρουσα είναι και η παρουσία μικρού ποσοστού (0,19%) βαρίου (Ba).

Όσον αφορά τα αδρανή, αναλύθηκε στρογγυλός κόκκος με σύσταση ανθρακικού ασβεστίου, στις παρυφές του οποίου υπήρχε πακτωμένο αργιλοπυριτικό υλικό. Μελετήθηκε επίσης γκρίζος κόκκος με πυριτική σύσταση. Τέλος εντοπίστηκαν εγκλείσματα με βασική σύσταση το νάτριο (Na) και το κάλιο (K), πιθανότατα άστριοι και ίχνη από φώσφορο (P) και τιτάνιο (Ti).

Κατά την ανάλυση με XRD διαπιστώθηκε ότι τα κυρίαρχα ορυκτά είναι ο μαγνησιακός ασβεστίτης και ο χαλαζίας. Η παρουσία αργιλίου οφείλεται κυρίως στον ιλλίτη. Ταυτοποιή

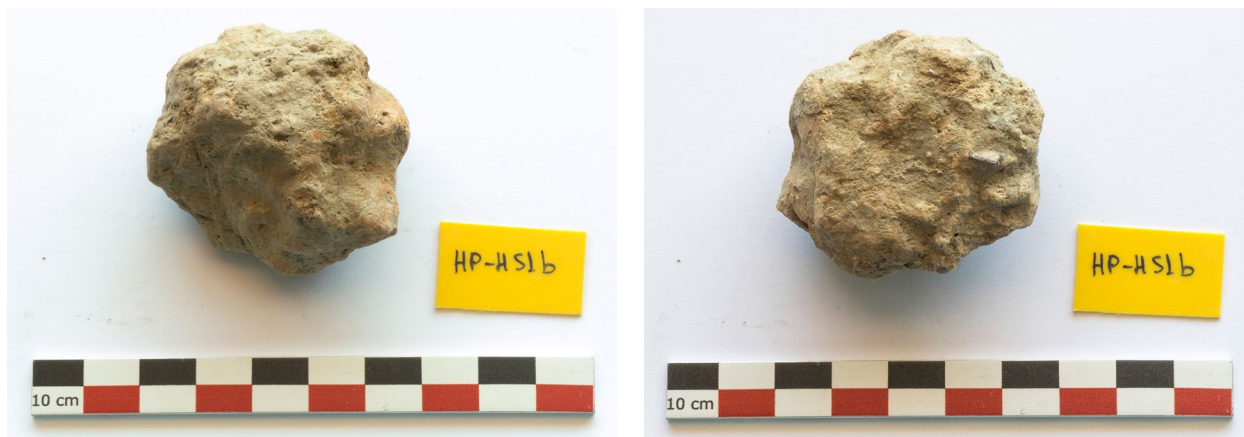
είται επίσης και η παρουσία αστρίων στο δείγμα, τόσο αλκαλιούχων λόγω της παρουσίας ορθόκλαστου, όσο και πλαγιόκλαστων λόγω της παρουσίας ανορθίτη. Ο χρωμιούχος διοψίδιος είναι πιθανώς υπεύθυνος για την παρουσία χρωμίου στο υλικό.

Η ανάλυση με FTIR έδειξε παρουσία ανθρακικού ασβεστίου και αργιλοπυριτικών ενώσεων, όπως και χαλαζακής άμμου. Εντοπίζεται επίσης απορροφημένο από το δείγμα νερό και δεσμοί υδροξυλίων από διάφορες ομάδες ενώσεων.

Συμπερασματικά, πρόκειται για ωμόπλινθο με αργιλοπυριτική λεπτόκοκκη μήτρα και λεπτόκοκκα εγκλείσματα.

A. Οπτική παρατήρηση

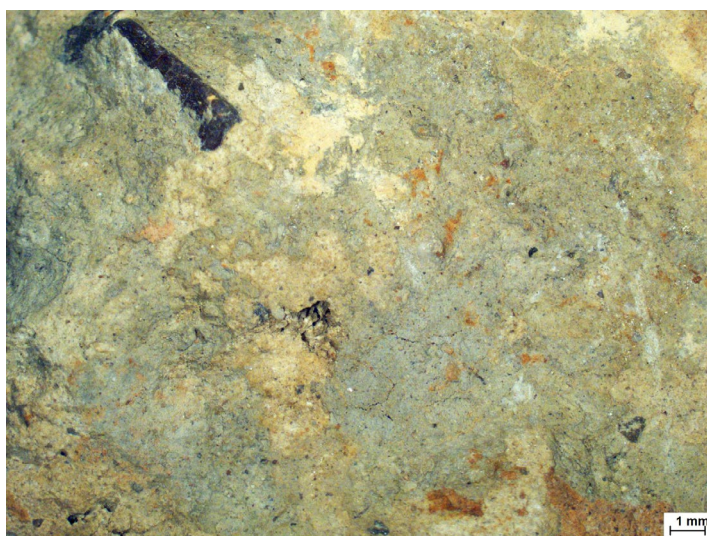
A1. Φωτογράφιση δείγματος



Εικ.8.60-8.61. Φωτογράφιση των 2 όψεων του δείγματος © Δελγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α.

Το δείγμα είναι συσσωμάτωμα κοκκινωπού χρώματος με μέγεθος περίπου 5x4,5 cm. Στην επιφάνειά του παρατηρείται λεπτό στρώμα επικαθίσεων γκριζοπράσινης απόχρωσης. Έχει ομοιόμορφη σύσταση, αποτελούμενη από λεπτόκοκκο υλικό με διασπορά εγκλεισμάτων. Η επιφάνεια του δείγματος έχει αρκετές ανομοιομορφίες και εξογκώματα και η υφή του είναι εύθρυπτη.

A2. Παρατήρηση στο στερεοσκόπιο



Εικ.8.62. Στερεοσκοπική παρατήρηση του δείγματος © Δελγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α.

Το δείγμα έχει λεπτόκοκκο σώμα, με αρκετά εγκλείσματα μικρού και μεσαίου μεγέθους, κυρίως πορτοκαλί, λευκού και γκριζού χρώματος. Η κοκκομετρία του υλικού φαίνεται πολύ λεπτή και το σώμα χαρακτηρίζεται από ομοιομορφία με μεγάλη διασπορά εγκλεισμάτων. Στην επιφάνεια του αντικειμένου εντοπίζονται περιορισμένα και όχι ομοιόμορφα κατανεμημένα μαύρα εγκλείσματα μεγαλύτερου μεγέθους.

B. Χημική και ορυκτολογική ανάλυση

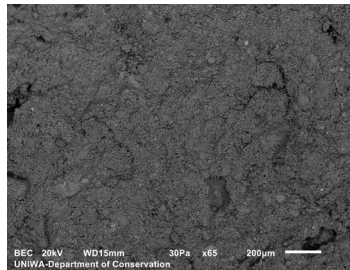
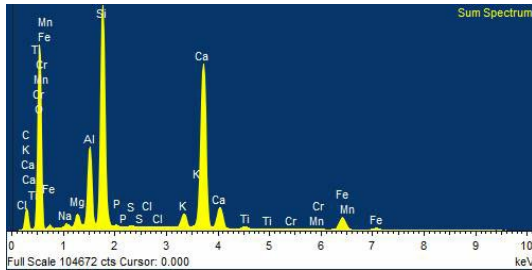
B1. Αποτελέσματα ανάλυσης με SEM/EDS

Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε σε φρεσκοσπασμένο τμήμα του δείγματος, το οποίο τοποθετήθηκε ως είχε στον δειγματοφορέα. Συνολικά πραγματοποιήθηκαν 4 αναλύσεις σε διαφορετικές περιοχές του δείγματος.



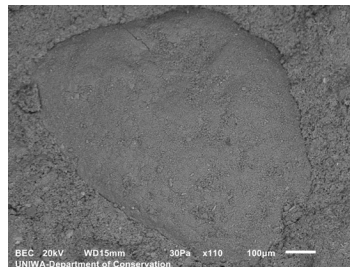
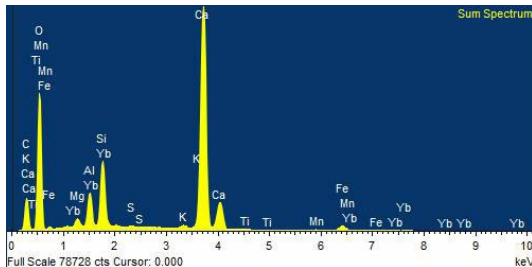
Εικ. 8.63. Φρεσκοσπασμένη τομή του δείγματος, © Δελγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α.

Γενική απεικόνιση 1 (Bulk 1 - Site of interest 1) - Μεγέθυνση x65



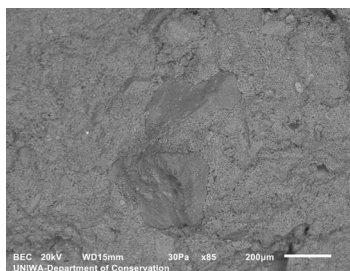
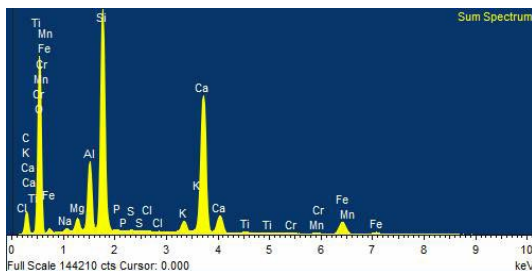
Element	Weight%	Sigma
C	7.9	0.3
Na	0.36	0.01
Mg	0.9	0.01
Al	4.74	0.03
Si	13.92	0.09
P	0.14	0.01
S	0.07	0.01
Cl	0.03	0.01
K	1.24	0.01
Ca	16.51	0.1
Ti	0.33	0.01
Cr	0.07	0.01
Mn	0.15	0.01
Fe	3.41	0.03
O	50.23	0.31

Γκριζος κόκκος (Grey grain - Site of interest 3) - Μεγέθυνση x110



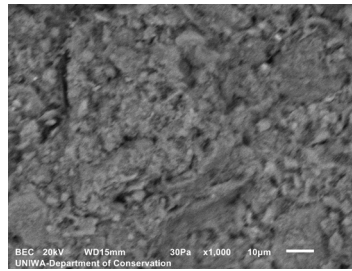
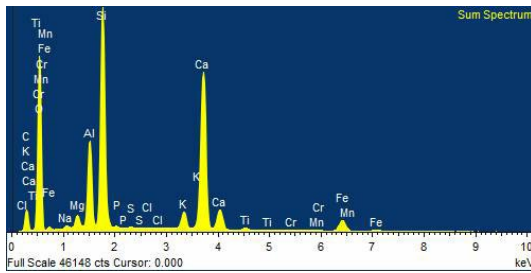
Element	Weight%	Sigma
C	12.86	0.22
Mg	0.7	0.01
Al	2.35	0.02
Si	4.58	0.03
S	0.09	0.01
K	0.28	0.01
Ca	24.44	0.12
Ti	0.12	0.01
Mn	0.16	0.01
Fe	1.38	0.02
Yb	0.44	0.05
O	52.58	0.23

Γενική απεικόνιση 2 (Bulk 2 - Site of interest 3) - Μεγέθυνση x85



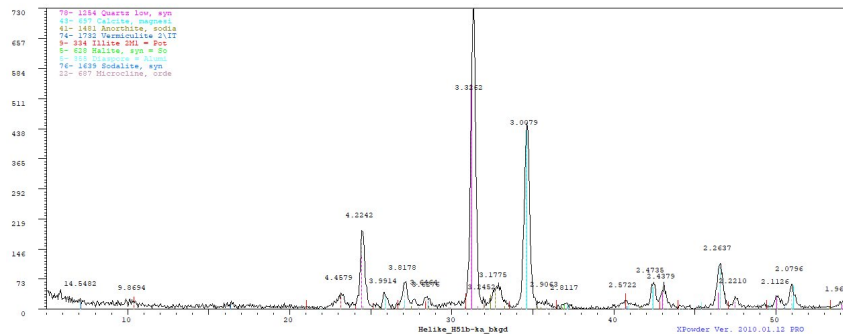
Element	Weight%	Sigma
C	9.44	0.24
Na	0.31	0.01
Mg	0.89	0.01
Al	4.09	0.02
Si	13.82	0.07
P	0.13	0.01
S	0.08	0.01
Cl	0.04	0.01
K	0.99	0.01
Ca	13.89	0.07
Ti	0.26	0.01
Cr	0.07	0.01
Mn	0.11	0.01
Fe	3.42	0.03
O	52.47	0.25

Γενική απεικόνιση 3 (Bulk 3 - Site of interest 4) - Μεγέθυνση x1000



Element	Weight%	Sigma
C	8.54	0.42
Na	0.25	0.02
Mg	0.86	0.02
Al	5.04	0.05
Si	13.52	0.12
P	0.12	0.01
S	0.07	0.01
Cl	0.05	0.01
K	1.43	0.02
Ca	15.51	0.14
Ti	0.29	0.02
Cr	0.09	0.02
Mn	0.16	0.02
Fe	2.92	0.04
O	51.15	0.44

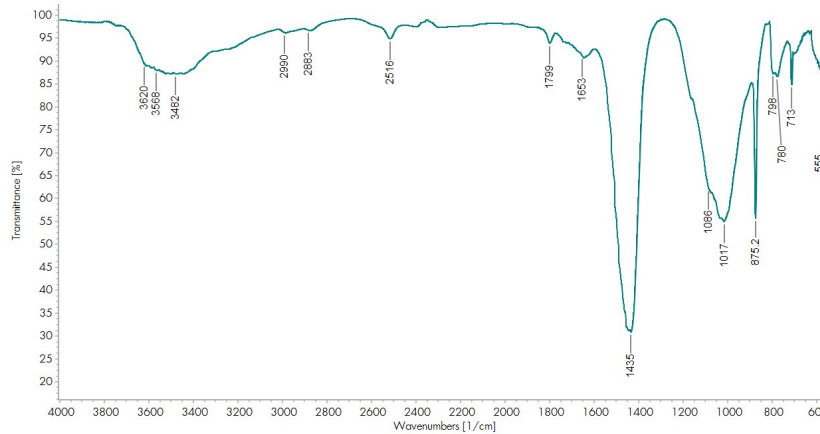
B2. Αποτελέσματα ανάλυσης με XRD



Εικ. 8.64. Γράφημα αποτελεσμάτων XRD

Ορυκτό	Χημικός τύπος
Μαγνησιακός Ασβεστίτης (Magnesian Calcite)	(Ca, Mg) (CO ₃)
α-Χαλαζίας (Low Quartz)	SiO ₂
Ιλλίτης (Illite)	K Na Mg Fe Al Si O H ₂ O
Αλίτης (Halite)	NaCl
Διάσπορο (Diaspore)	Al O (OH)
Σοδαλίτης (Sodalite)	Na ₈ Al ₆ Si ₆ O ₂₄ (OH) ₂ (H ₂ O) ₂
Μικροκλινίτης (Microcline)	K Al Si ₃ O ₈
Βερμικουλίτης (Vermiculite)	Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂
Ανορθίτης (Anorthite)	(Ca,Na) (Al,Si) ₄ O ₈

B3. Αποτελέσματα ανάλυσης με FTIR



Εικ. 8.65. Γράφημα αποτελεσμάτων FTIR

Κορυφές απορρόφησης (cm ⁻¹)	Χημικές Ενώσεις
3620, 3567	Δεσμοί Υδροξυλίου (OH, HOH)
2516, 1799, 1435, 875, 713	Ανθρακικό Ασβέστιο (CaCO ₃)
1017	Αργιλοπυριτικές ενώσεις
1086, 798, 780, 697	Χαλαζιακή άμμος
1636	Απορροφημένο νερό (H ₂ O)

Γ. Παρατηρήσεις - Συμπεράσματα

Από τη μορφολογική παρατήρηση του δείγματος διαπιστώνεται πολύ λεπτόκοκκη και ομοιογενής μήτρα (<0,1 mm) με παρουσία λεπτόκοκκων εγκλεισμάτων (0,1-0,8 mm). Στις φρεσκοσπασμένες περιοχές του δείγματος παρατηρήθηκαν ανακρυσταλλώσεις του ασβεστιτικού υλικού (Γενική απεικόνιση 3 - Site of interest 3).

Από την στοιχειακή ανάλυση στο SEM/EDS, βλέπουμε ότι η μήτρα του κονιάματος είναι αργιλοπυριτικής σύστασης με υψηλή παρουσία ασβεστίτη. Εντοπίζεται παρουσία αργιλίου (Al) 4,09-5,04%, πυριτίου (Si) 13,52-13,92% και ασβεστίου (Ca) 13,89-16,51%. Η παρουσία σιδήρου (Fe) βρίσκεται στο 2,92-3,45%. Η παρουσία του άνθρακα (C) κινείται σε υψηλές τιμές 7,4-9,44% ενώ το κάλιο (K) εντοπίζεται σε ποσοστό 0,99-1,43%. Άλλα στοιχεία που εμφανίζονται σε μικρότερη ποσότητα κάτω του 1% είναι το μαγνήσιο (Mg), ο φώσφορος (P), το θείο (S), το νάτριο (Na), το τιτάνιο (Ti), το μαγγάνιο (Mn), το χλώριο (Cl) και το χρώμιο (Cr).

Όσον αφορά τα αδρανή, στρογγυλός κόκκος που αναλύθηκε βρέθηκε να έχει ασβεστολιθική σύσταση, με ποσοστό ασβεστίου 24,44%. Τέλος, εντοπίζονται εγκλείσματα με βασική σύσταση το νάτριο (Na) και το κάλιο (K), πιθανότατα άστριοι, εγκλείσματα πυριτίου (Si) που αποδίδονται σε παρουσία χαλαζιακών αδρανών και τέλος κάποια ίχνη από φώσφορο (P) και τιτάνιο (Ti).

Η ανάλυση με XRD έδειξε ότι τα κυρίαρχα ορυκτά είναι ο μαγνησιακός ασβεστίτης και ο χαλαζίας. Η παρουσία αργιλίου οφείλεται κυρίως στον ιλλίτη, στον οποίο αποδίδεται

κατά βάση το χρώμα της μήτρας. Ταυτοποιείται επίσης και η παρουσία αστρίων στο δείγμα, τόσο αλκαλιούχων λόγω της παρουσίας μικροκλινή, όσο και πλαγιόκλαστων λόγω της παρουσίας ανορθίτη. Τέλος εντοπίστηκε αλίτης, που εξηγεί την παρουσία κλωρίου.

Η ανάλυση με FTIR έδειξε παρουσία ανθρακικού ασβεστίου και αργιλοπυριτικών ενώσεων, όπως και χαλαζακής άμμου. Εντοπίζεται επίσης απορροφημένο από το δείγμα νερό και δεσμοί υδροξυλίων από διάφορες ομάδες ενώσεων.

Συμπερασματικά, πρόκειται για ωμόπλινθο με αργιλοπυριτική λεπτόκοκκη μήτρα και λεπτόκοκκα εγκλείσματα. Πιθανολογείται ότι κάποια μαύρα εγκλείσματα που εντοπίστηκαν στην επιφάνεια του δείγματος είναι ίχνη κάρβουνου που υπήρχε στο χώμα του στρωματογραφικού επιπέδου.

A. Οπτική παρατήρηση

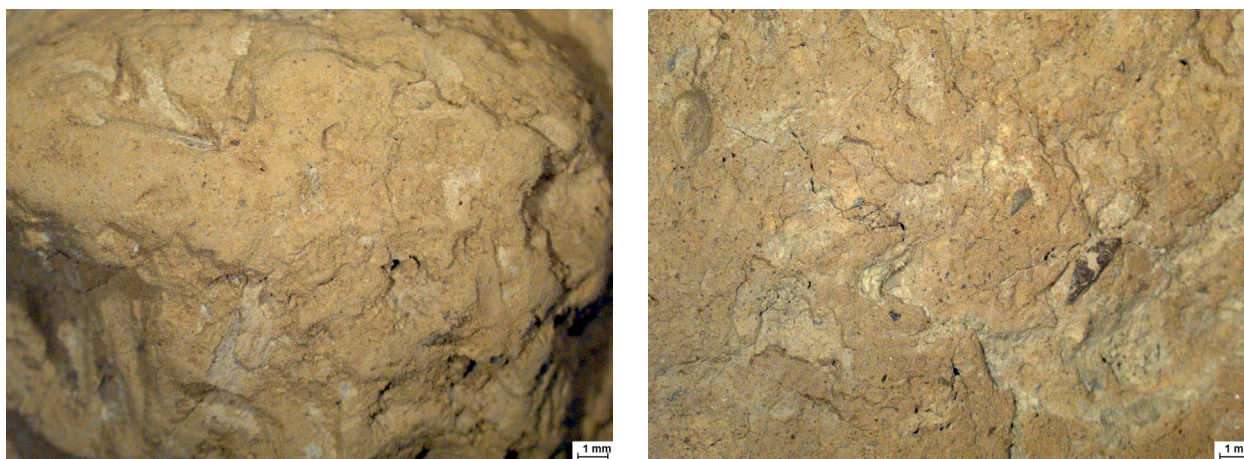
A1. Φωτογράφιση δείγματος



Εικ. 8.66-8.67. Φωτογράφιση των 2 όψεων του δείγματος © Δελγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α.

Το δείγμα είναι συσσωμάτωμα κοκκινωπού χρώματος με μέγεθος περίπου 6x5 cm. Έχει ομοιόμορφη σύσταση, αποτελούμενη από εξαιρετικά λεπτόκοκκο υλικό με διασπορά εγκλεισμάτων μικρού μεγέθους. Η μια πλευρά του δείγματος έχει αρκετές ανομοιομορφίες και εξογκώματα ενώ η άλλη είναι σχετικά ομοιόμορφη. Η υφή του είναι εύθρυπτη.

A2. Παρατήρηση στο στερεοσκόπιο



Εικ. 8.68-8.69. Στερεοσκοπική παρατήρηση του δείγματος © Δελγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α.

Το δείγμα έχει εξαιρετικά λεπτόκοκκο σώμα, με αρκετά εγκλείσματα μικρού μεγέθους, κυρίως λευκού, καφετί και γκριζού χρώματος, ενώ υπάρχουν και κάποια μεγαλύτερα καφέ χρώματος. Η κοκκομετρία του υλικού φαίνεται πολύ λεπτή και το σώμα χαρακτηρίζεται από μεγάλη ομοιομορφία.

B. Χημική και ορυκτολογική ανάλυση

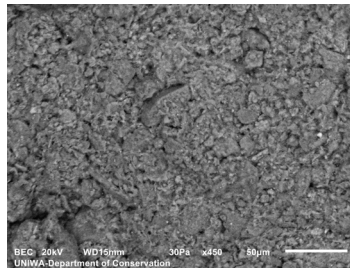
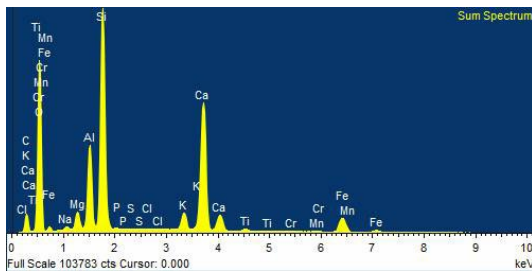
B1. Αποτελέσματα ανάλυσης με SEM/EDS

Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε σε φρεσκοσπασμένο τμήμα του δείγματος, το οποίο τοποθετήθηκε ως είχε στον δειγματοφορέα. Στο δείγμα πραγματοποιήθηκε μία μόνο ανάλυση, που αφορούσε την γενική απεικόνιση της επιφάνειας.



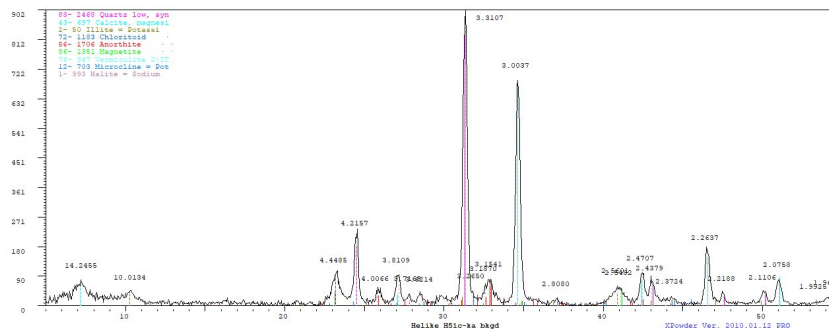
Εικ.8.70. Φρεσκοσπασμένη τομή του δείγματος, © Δεληγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α.

Γενική απεικόνιση (Bulk - Site of interest 1) - Μεγέθυνση x450



Element	Weight%	Sigma
C	7.04	0.32
Na	0.36	0.01
Mg	1.33	0.02
Al	5.42	0.04
Si	15.24	0.1
P	0.09	0.01
S	0.07	0.01
Cl	0.03	0.01
K	1.7	0.02
Ca	14.02	0.1
Ti	0.34	0.01
Cr	0.08	0.01
Mn	0.22	0.01
Fe	4.38	0.04
O	49.69	0.33

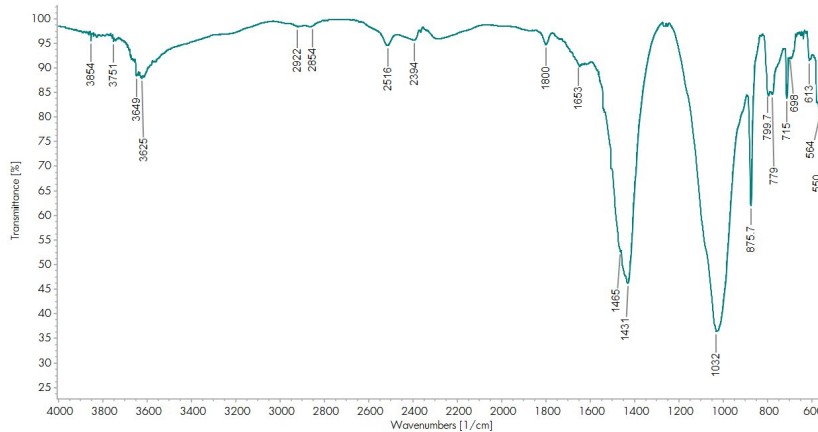
B2. Αποτελέσματα ανάλυσης με XRD



Εικ.8.71. Γράφημα αποτελεσμάτων XRD

Ορυκτό	Χημικός τύπος
Μαγνησιακός Ασβεστίτης (Magnesian Calcite)	(Ca, Mg) (CO ₃)
α-Χαλαζίας (Low Quartz)	SiO ₂
Χλωριτοειδές (Chloritoid)	Al ₁₃ Fe ₇ Mg _{1,2} Si ₈ (OH) _{13,6} O ₄₀
Ιλλίτης (Illite)	2K ₂ O 3MgO Al ₂ O ₃ 24SiO ₂ 12H ₂ O
Μικροκλινίς (Microcline)	KAlSi ₃ O ₈
Αλίτης (Halite)	NaCl
Ανορθίτης (Anorthite)	Ca(Al ₂ Si ₂ O ₈)
Βερμικουλίτης (Vermiculite)	Mg _{3,4} Si _{2,86} Al _{1,14} O ₁₀ (OH) ₂ (H ₂ O) _{3,72}
Μαγνητίτης (Magnetite)	Fe _{2,936} O ₄

B3. Αποτελέσματα ανάλυσης με FTIR



Εικ. 8.72. Γράφημα αποτελεσμάτων FTIR

Κορυφές απορρόφησης (cm ⁻¹)	Χημικές Ενώσεις
3649, 3629	Δεσμοί Υδροξυλίου (OH, HOH)
2516, 1800, 1431, 875, 714	Ανθρακικό Ασβεστό (CaCO ₃)
1032	Αργιλοπυριτικές ενώσεις
1084, 799, 779, 698	Χαλαζιακή άμμος
1635	Απορροφημένο νερό (H ₂ O)

Γ. Παρατηρήσεις - Συμπεράσματα

Από τη μορφολογική παρατήρηση του δείγματος διαπιστώνεται πολύ λεπτόκοκκη και ομοιογενής μήτρα (<0,1 mm) με παρουσία πολύ λεπτόκοκκων εγκλεισμάτων (0,1-0,2 mm). Στο δείγμα παρατηρούνται μακρόστενες οπές πιθανώς λόγω απώλειας προϋπάρχοντος υλικού, όπως κάποιο οργανικό πρόσθετο. Στις φρεσκοσπασμένες περιοχές του δείγματος παρατηρήθηκαν ανακρυσταλλώσεις του ασβεστιτικού υλικού.

Από την στοιχειακή ανάλυση στο SEM/EDS, βλέπουμε ότι η μήτρα του κονιάματος είναι αργιλοπυριτικής σύστασης με υψηλή παρουσία ασβεστίτη. Εντοπίζεται παρουσία αργιλίου (Al) 5,42%, πυριτίου (Si) 15,24% και ασβεστίου (Ca) 14,02%. Η παρουσία σιδήρου (Fe) βρίσκεται στο 4,38%. Η παρουσία του άνθρακα (C) κινείται σε υψηλές τιμές 7,04% ενώ το κάλιο (K) εντοπίζεται σε ποσοστό 1,7%. Άλλα στοιχεία που εμφανίζονται σε μικρότερη ποσοστωση κάτω του 1% είναι το μαγνήσιο (Mg), ο φώσφορος (P), το θείο (S), το νάτριο (Na), το τιτάνιο (Ti), το μαγγάνιο (Mn), το χλώριο (Cl) και το χρώμιο (Cr).

Η ανάλυση με XRD έδειξε ότι τα κυρίαρχα ορυκτά είναι ο μαγνησιακός ασβεστίτης και ο χαλαζίας. Η παρουσία αργιλίου οφείλεται κυρίως στον ιλλίτη, στον οποίο αποδίδεται κατά βάση το χρώμα της μήτρας. Ταυτοποιείται επίσης και η παρουσία αστρίων στο δείγμα, τόσο αλκαλιούχων λόγω της παρουσίας μικροκλινή, όσο και πλαγιόκλαστων λόγω της παρουσίας ανορθίτη. Τελος εντοπίστηκε αλίτης, που εξηγεί την παρουσία χλωρίου.

Η ανάλυση με FTIR έδειξε παρουσία ανθρακικού ασβεστίου και αργιλοπυριτικών ενώσεων, όπως και χαλαζιακής άμμου. Εντοπίζεται επίσης απορροφημένο από το δείγμα νερό και δεσμοί υδροξυλίων από διάφορες ομάδες ενώσεων.

Συμπερασματικά, πρόκειται για ωμόπλινθο με αργιλοπυριτική λεπτόκοκκη μήτρα και λεπτόκοκκα εγκλείσματα, με ίχνη παλαιότερης παρουσίας οργανικών προσθέτων.

A. Οπτική παρατήρηση

A1. Φωτογράφιση δείγματος



Εικ.8.73-8.74. Φωτογράφιση των 2 όψεων του δείγματος © Δελγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α.

Το δείγμα είναι συσσωμάτωμα κοκκινωπού χρώματος με μέγεθος περίπου 4x8 cm. Έχει ομοιόμορφη σύσταση, αποτελούμενη από εξαιρετικά λεπτόκοκκο υλικό με διασπορά εγκλεισμάτων μικρού μεγέθους. Στην επιφάνειά του παρατηρείται λεπτό στρώμα επικαθίσεων γκριζοπράσινης απόχρωσης. Στο εσωτερικό του παρατηρούνται κενά μακρόστενου σχήματος. Η μια πλευρά του δείγματος έχει αρκετές ανομοιομορφίες και εξογκώματα ενώ η άλλη είναι σχετικά ομοιόμορφη. Η υφή του είναι εύθρυπτη.

A2. Παρατήρηση στο στερεοσκόπιο

Το δείγμα έχει εξαιρετικά λεπτόκοκκο σώμα, με αρκετά εγκλείσματα μικρού μεγέθους, κυρίως λευκού, και καφετί χρώματος. Η κοκκομετρία του υλικού φαίνεται πολύ λεπτή και το σώμα χαρακτηρίζεται από μεγάλη ομοιομορφία. Στο σώμα του δείγματος υπάρχει μεγάλη παρουσία μακρόστενων κενών, στο εσωτερικό των οποίων παρατηρείται σε κάποιες περιπτώσεις σκουρόχρωμος χρωματισμός (καφέ ή και μαύρος), που προσομοιάζει με επικαθίση.



Εικ.8.75-8.77. Στερεοσκοπική παρατήρηση του δείγματος © Δελγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α.

B. Χημική και ορυκτολογική ανάλυση

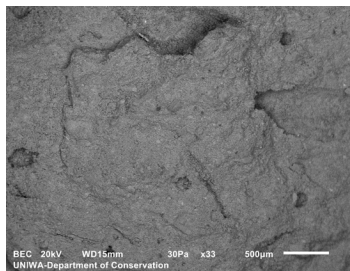
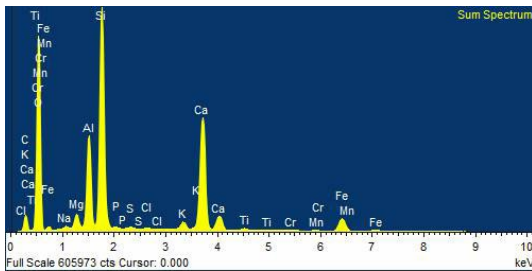
B1. Αποτελέσματα ανάλυσης με SEM/EDS

Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε σε φρεσκοσπασμένο τμήμα του δείγματος, το οποίο τοποθετήθηκε ως είχε στον δειγματοφορέα. Συνολικά πραγματοποιήθηκαν 5 αναλύσεις σε διαφορετικές περιοχές του δείγματος.



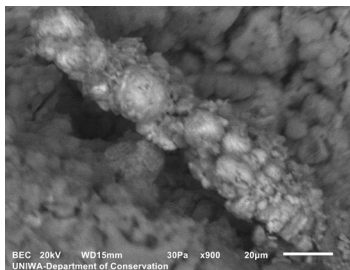
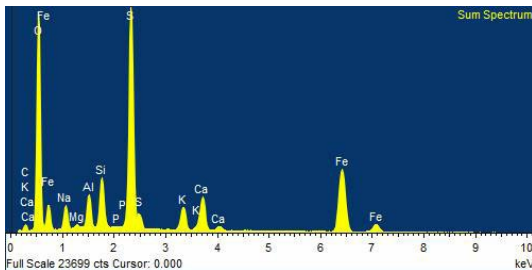
Εικ. 8.78. Φρεσκοσπασμένη τομή του δείγματος, © Δεληγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α.

Γενική απεικόνιση 1 (Bulk 1 - Site of interest 1) - Μεγέθυνση x33



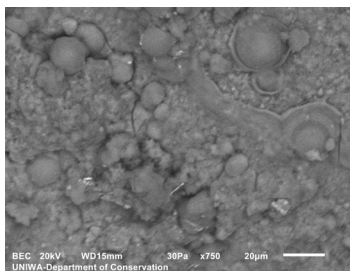
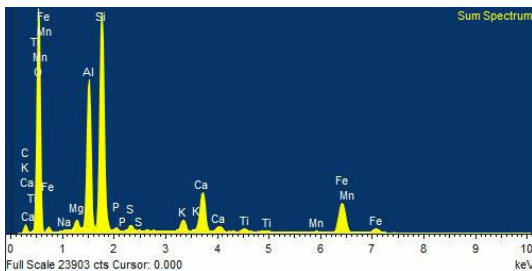
Element	Weight%	Sigma
C	6.81	0.15
Na	0.28	0.01
Mg	1.11	0.01
Al	6.32	0.02
Si	16.26	0.05
P	0.18	0
S	0.15	0
Cl	0.07	0
K	0.74	0
Ca	13.18	0.04
Ti	0.31	0
Cr	0.06	0.01
Mn	0.12	0.01
Fe	4.03	0.02
O	50.39	0.15

Επιμήκης κόκκος (Elongated grain - Site of interest 2) - Μεγέθυνση x900



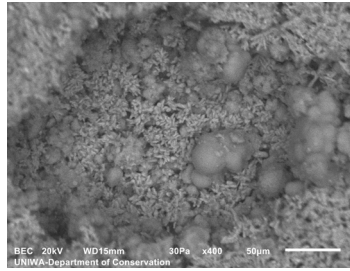
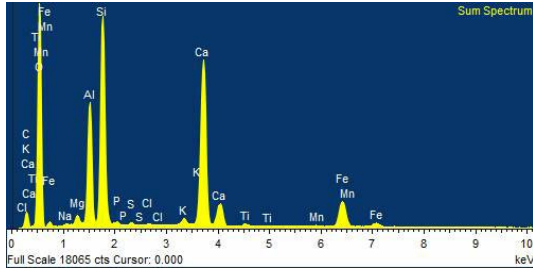
Element	Weight%	Sigma
C	6.23	0.39
Na	2.65	0.05
Mg	0.19	0.02
Al	2	0.03
Si	2.97	0.04
P	0.06	0.02
S	14.44	0.13
K	2.02	0.03
Ca	3.01	0.04
Fe	15.77	0.15
O	50.65	0.4

Μαύρη περιοχή (Black area - Site of interest 3) - Μεγέθυνση x750



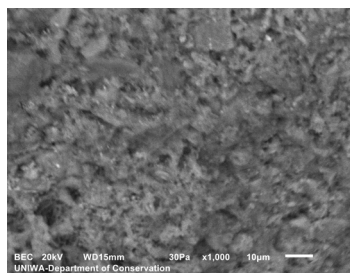
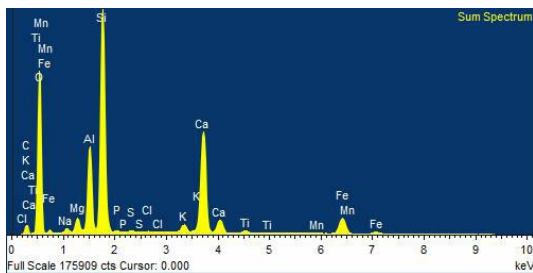
Element	Weight%	Sigma
C	5.33	0.55
Na	0.17	0.03
Mg	0.84	0.03
Al	10.38	0.13
Si	17.02	0.2
P	0.35	0.02
S	0.53	0.02
K	1.16	0.03
Ca	4.55	0.06
Ti	0.44	0.03
Mn	0.15	0.03
Fe	9.38	0.13
O	49.73	0.57

Κίτρινος κόκκος (Yellow grain - Site of interest 4) - Μεγέθυνση x400



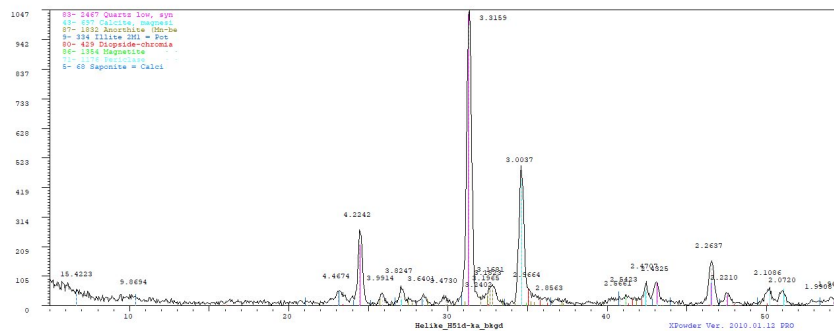
Element	Weight%	Sigma
C	4.44	0.82
Na	0.16	0.03
Mg	0.68	0.03
Al	7.84	0.14
Si	14.46	0.25
P	0.3	0.03
S	0.18	0.02
Cl	0.08	0.02
K	0.56	0.03
Ca	17.38	0.29
Ti	0.32	0.03
Mn	0.19	0.04
Fe	7.51	0.15
O	45.91	0.86

Γενική απεικόνιση 2 (Bulk 2 - Site of interest 5) - Μεγέθυνση x1000



Element	Weight%	Sigma
C	3.93	0.29
Na	0.47	0.01
Mg	1.29	0.01
Al	6.7	0.04
Si	19.06	0.11
P	0.14	0.01
S	0.12	0.01
Cl	0.06	0.01
K	0.87	0.01
Ca	13.64	0.08
Ti	0.42	0.01
Mn	0.23	0.01
Fe	5.9	0.04
O	47.17	0.3

B2. Αποτελέσματα ανάλυσης με XRD

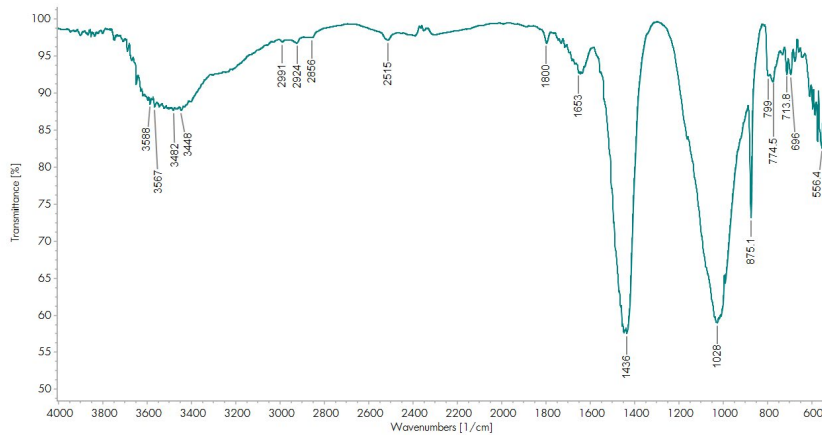


Εικ. 8.79. Γράφημα αποτελεσμάτων XRD

Ορυκτό	Χημικός τύπος
Μαγνησιακός Ασβεστίτης (Magnesian Calcite)	(Ca, Mg) (CO ₃)
α-Χαλαζίας (Low Quartz)	SiO ₂
Διοπίδιος (Diopside-chromian sodian)	(Na _{0.45} Ca _{0.55})(Cr _{0.45} Mg _{0.55})(Si ₂ O ₆)
Περίκλαστο (Periclase)	MgO
Ιλλίτης (Illite)	K Na Mg Fe Al Si O H ₂ O
Μικροκλινίτης (Microcline)	KAlSi ₃ O ₈
Σαπωνίτης (Saponite)	Ca _{0.5} (Mg,Fe) ₃ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₂ ·4H ₂ O

Ορυκτό	Χημικός τύπος
Ανορθίτης (Anorthite)	$(Ca_{0,715}Mn_{0,196}Na_{0,045})(Al_{1,911}Si_{2,089}O_8)$
Βερμικουλίτης (Vermiculite)	$(Mg,Al)_3(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4H_2O$
Μαγνητίτης (Magnetite)	$Fe_{2,933}O_4$
Παραγωνίτης (Paragonite)	$3Al_2O_3 \cdot Na_2O \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$

Β3. Αποτελέσματα ανάλυσης με FTIR



Εικ. 8.80. Γράφημα αποτελεσμάτων FTIR

Κορυφές απορρόφησης (cm-1)	Χημικές Ενώσεις
3567	Δεσμοί Υδροξυλίου (OH, HOH)
2515, 1800, 1436, 875, 713	Ανθρακικό Ασβέστιο ($CaCO_3$)
1028	Αργιλοπυριτικές ενώσεις
1080, 799, 774, 696	Χαλαζιακή άμμος
1636	Απορροφημένο νερό (H_2O)

Γ. Παρατηρήσεις - Συμπεράσματα

Στο σώμα του υλικού παρατηρείται μεγάλος αριθμός μακρόστενων οπών που πιθανώς οφείλονται σε απώλεια προϋπάρχοντος υλικού, όπως κάποιο οργανικό πρόσθετο. Οι σκουρόχρωμοι χρωματισμοί στο εσωτερικό των χαραγών θα μπορούσαν να οφείλονται σε ίχνη του απολεσθέντος υλικού. Από τη μορφολογική παρατήρηση διαπιστώνεται λεπτόκοκκη και ομοιογενής μήτρα (<0,1 mm) με παρουσία λεπτόκοκκων εγκλεισμάτων (0,1-1 mm). Στις φρεσκοσπασμένες περιοχές του δείγματος παρατηρήθηκαν εκτεταμένες δενδριτικές ανακρυσταλλώσεις του ασβεστιτικού υλικού (Site of interest 4&5).

Με βάση τα αποτελέσματα από το SEM/EDS, η στοιχειακή ανάλυση του δείγματος φανερώνει ότι η μήτρα του κονιάματος είναι κατά βάση αργιλοπυριτικής σύστασης με παρουσία ασβεστίτη. Συγκεκριμένα εντοπίζεται παρουσία αργιλίου (Al) 6,32-6,7%, πυριτίου (Si) 16,26-19,06% και ασβεστίου (Ca) 13,18-13,64%. Η παρουσία σιδήρου (Fe) βρίσκεται στο 4,03-5,9% και του άνθρακα (C) στο 3,93-6,81% και του μαγνησίου (Mg) στο 1,11-1,29%. Άλλα στοιχεία που εμφανίζονται σε μικρότερη ποσότητα κάτω του 1% είναι το κάλιο (K), ο φώσφορος (P), το θείο (S), το νάτριο (Na), το τιτάνιο (Ti), το χρώμιο (Cr), το χλώριο (Cl) και το μαγγάνιο (Mn).

Όσον αφορά τα αδρανή, αναλύθηκε επιμήκης κόκκος (Site of interest 2) που φαίνεται να αποτελείται από θειικό σίδηρο και κίτρινος κόκκος (Site of interest 4) με αργιλοπυριτική σύσταση και υψηλή παρουσία ασβεστίτη που φέρει εκτεταμένες ανακρυσταλλώσεις αλλά και σιδήρου. Επίσης εντοπίζονται εγκλείσματα με βασική σύσταση το νάτριο (Na) και το κάλιο (K), πιθανότατα άστριοι, εγκλείσματα πυριτίου (Si) και κάποια ίχνη από φώσφορο (P) και τιτάνιο (Ti).

Τέλος η μαύρη περιοχή που προσομοιάζει με επικάθιση βρέθηκε να είναι αργιλοπυριτικής σύστασης με αυξημένη παρουσία σιδήρου. Μορφολογικά φαίνεται σαν κάποιο από τα υλικά να έχει υποστεί τήξη.

Κατά την ανάλυση με XRD διαπιστώθηκε ότι τα κυρίαρχα ορυκτά είναι ο μαγνησιακός ασβεστίτης και ο χαλαζίας. Η παρουσία αργιλίου οφείλεται κυρίως στον ιλλίτη. Ταυτοποιείται επίσης και η παρουσία αστρίων στο δείγμα, τόσο αλκαλιούχων λόγω της παρουσίας μικροκλινή, όσο και πλαγιόκλαστων λόγω της παρουσίας ανορθίτη. Ο χρωμιούχος διοψίδιος είναι πιθανώς υπεύθυνος για την παρουσία χρωμίου στο υλικό. Το ορυκτό θειικού σιδήρου δεν ήταν εφικτό να ταυτοποιηθεί ορυκτολογικά, λογικά λόγω της μικρής ποσότητας εντός του δείγματος.

Η ανάλυση με FTIR έδειξε παρουσία ανθρακικού ασβεστίου και αργιλοπυριτικών ενώσεων, όπως και χαλαζακής άμμου. Εντοπίζεται επίσης απορροφημένο από το δείγμα νερό και δεσμοί υδροξυλίων από διάφορες ομάδες ενώσεων.

Συμπερασματικά, πρόκειται για ωμόπλινθο με αργιλοπυριτική λεπτόκοκκη μήτρα και λεπτόκοκκα εγκλείσματα, με ίχνη παλαιότερης παρουσίας οργανικών προσθέτων.

Α. Οπτική παρατήρηση

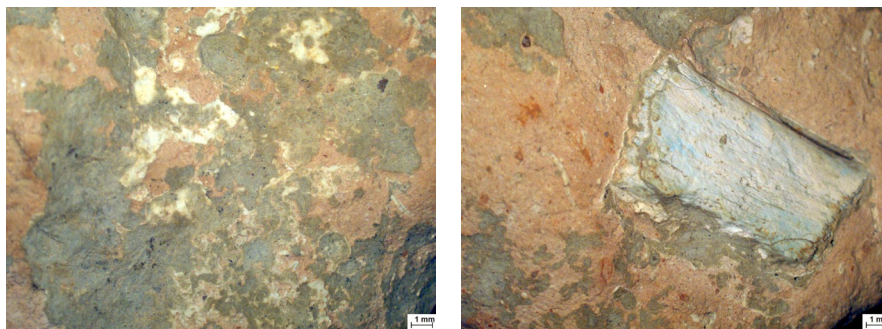
A1. Φωτογράφιση δείγματος



Εικ. 8.81-8.82. Φωτογράφιση των 2 όψεων του δείγματος © Δεληγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α.

Το δείγμα είναι συσσωμάτωμα κοκκινωπού χρώματος με μέγεθος περίπου 6x5 cm. Έχει ομοιόμορφη σύσταση, αποτελούμενη από εξαιρετικά λεπτόκοκκο υλικό με διασπορά εγκλεισμάτων μικρού μεγέθους. Σε μεγάλο κομμάτι της επιφάνειάς του παρατηρείται λεπτό στρώμα επικαθίσεων γκριζοπράσινης απόχρωσης. Και οι δύο πλευρές του δείγματος είναι σχετικά ομοιόμορφες, με κάποια λίγα εξογκώματα. Η υφή του είναι εύθρυπτη.

A2. Παρατήρηση στο στερεοσκόπιο



Εικ. 8.83-8.84. Στερεοσκοπική παρατήρηση του δείγματος © Δεληγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α.

Το δείγμα έχει εξαιρετικά λεπτόκοκκο σώμα, με αρκετά εγκλείσματα μικρού μεγέθους, κυρίως λευκού, μαύρου και καφετί χρώματος. Η κοκκομετρία του υλικού φαίνεται πολύ λεπτή και το σώμα χαρακτηρίζεται από μεγάλη ομοιομορφία. Οι πρασινωπές σε

συνδυασμό με κάποιες λευκές επικαθίσεις καταλαμβάνουν μεγάλο μέρος του δείγματος. Σε σημείο της επιφάνειας του δείγματος εντοπίζεται ασύνηθες έγκλεισμα μεγάλου μεγέθους (περίπου 1,3x0,7 cm), απροσδιορίστου φύσεως υλικού, που δεν είναι σαφές αν είναι πράγματι μέρος του δείγματος ή εάν πρόκειται για μέρος των επικαθίσεων.

B. Χημική και ορυκτολογική ανάλυση

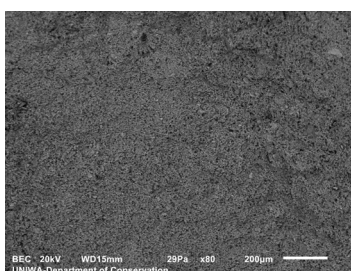
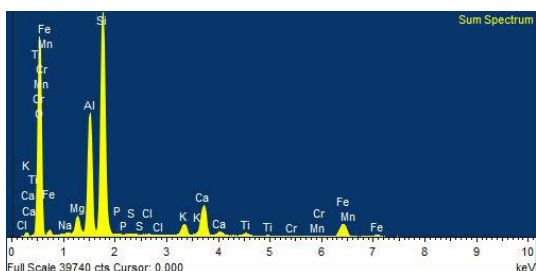
B1. Αποτελέσματα ανάλυσης με SEM/EDS

Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε σε φρεσκοσπασμένο τμήμα του δείγματος, το οποίο τοποθετήθηκε ως είχε στον δειγματοφορέα. Συνολικά πραγματοποιήθηκαν 6 αναλύσεις σε διαφορετικές περιοχές του δείγματος.



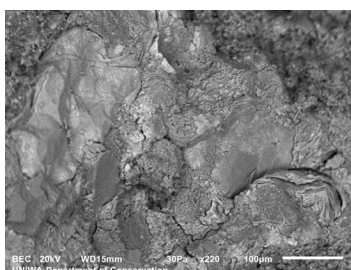
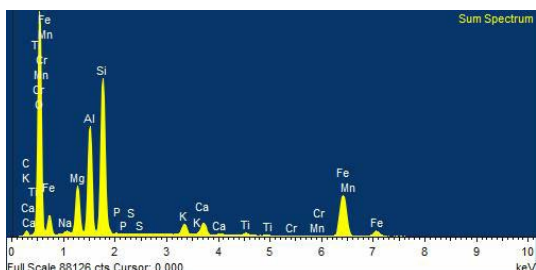
Εικ. 8.85. Φρεσκοσπασμένη τομή του δείγματος, © Δεληγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α.

Γενική απεικόνιση (Bulk - Site of interest 1) - Μεγέθυνση x80



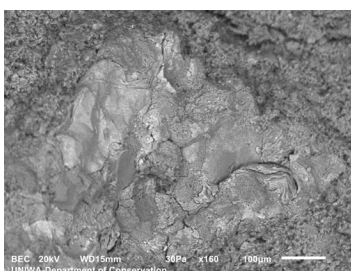
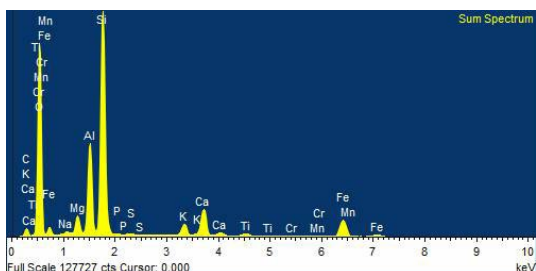
Element	Weight%	Sigma
Na	0.14	0.03
Mg	2.01	0.03
Al	11.92	0.05
Si	25.52	0.07
P	0.14	0.02
S	0.04	0.02
Cl	0.04	0.02
K	1.81	0.03
Ca	5.35	0.04
Ti	0.66	0.03
Cr	0.07	0.03
Mn	0.07	0.03
Fe	6.18	0.06
O	46.06	0.09

Κόκκινος κόκκος 1 (Red grain 1 - Site of interest 2) - Μεγέθυνση x220



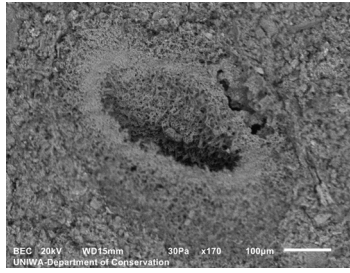
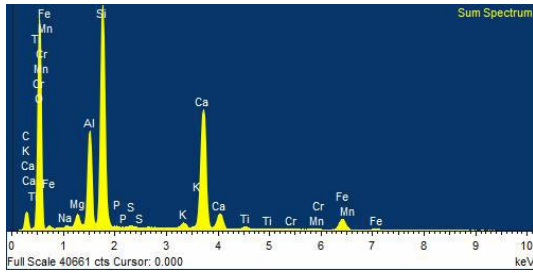
Element	Weight%	Sigma
C	3.91	0.33
Na	0.39	0.02
Mg	5.1	0.04
Al	9.77	0.07
Si	15.4	0.11
P	0.08	0.01
S	0.03	0.01
K	1.31	0.02
Ca	1.66	0.02
Ti	0.42	0.01
Cr	0.05	0.01
Mn	0.16	0.02
Fe	15.66	0.11
O	46.06	0.34

Κόκκινος κόκκος 2 (Red grain 2 - Site of interest 3) - Μεγέθυνση x160



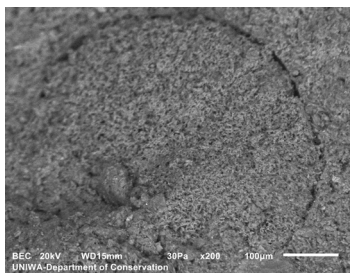
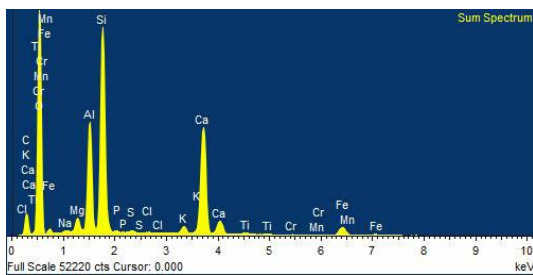
Element	Weight%	Sigma
C	6.89	0.26
Na	0.38	0.01
Mg	1.67	0.02
Al	7.23	0.04
Si	19.5	0.11
P	0.1	0.01
S	0.07	0.01
K	1.34	0.01
Ca	3.62	0.03
Ti	0.5	0.01
Cr	0.06	0.01
Mn	0.07	0.01
Fe	6.24	0.04
O	52.34	0.27

Λευκός κόκκος 1 (White grain 1 - Site of interest 4) - Μεγέθυνση x170



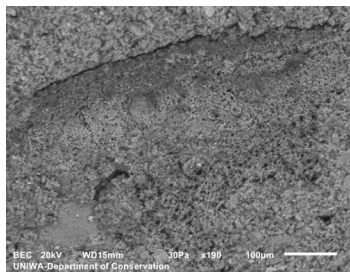
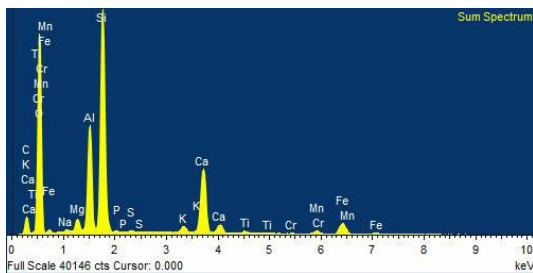
Element	Weight%	Sigma
C	9.86	0.35
Na	0.12	0.02
Mg	0.87	0.02
Al	5.63	0.05
Si	13.81	0.11
P	0.08	0.01
S	0.12	0.01
K	0.42	0.01
Ca	11.85	0.09
Ti	0.31	0.02
Cr	0.08	0.02
Mn	0.08	0.02
Fe	2.95	0.04
O	53.83	0.36

Λευκός κόκκος 2 (White grain 2 - Site of interest 5) - Μεγέθυνση x200



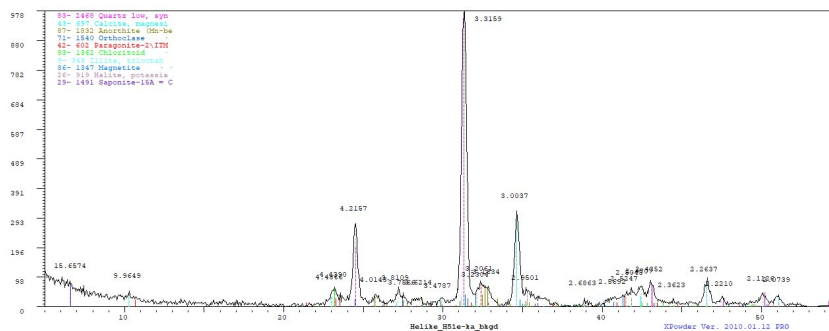
Element	Weight%	Sigma
C	9.72	0.46
Na	0.18	0.02
Mg	0.97	0.02
Al	6.72	0.07
Si	13.65	0.14
P	0.11	0.01
S	0.14	0.01
Cl	0.03	0.01
K	0.61	0.01
Ca	11.12	0.11
Ti	0.3	0.01
Cr	0.06	0.01
Mn	0.05	0.02
Fe	2.39	0.04
O	53.95	0.47

Καφέ κόκκος (Brown grain - Site of interest 6) - Μεγέθυνση x190



Element	Weight%	Sigma
C	10.59	0.37
Na	0.21	0.02
Mg	0.9	0.02
Al	6.46	0.06
Si	14.61	0.12
P	0.1	0.01
S	0.11	0.01
K	0.58	0.02
Ca	6.71	0.06
Ti	0.31	0.02
Cr	0.04	0.02
Mn	0.68	0.02
Fe	3.03	0.04
O	55.66	0.38

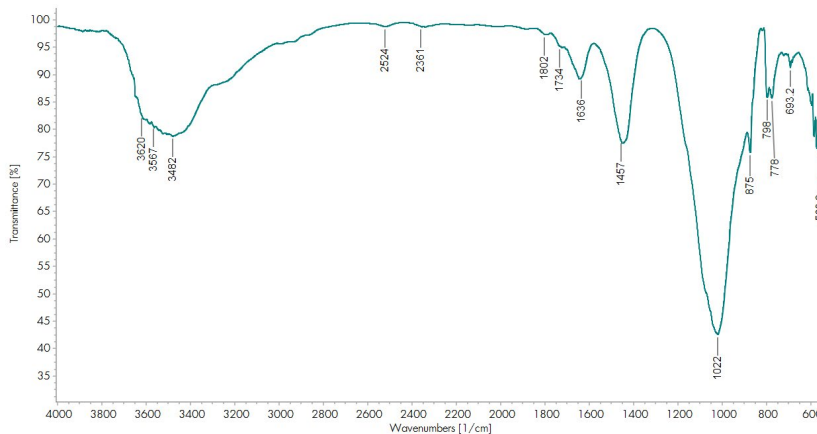
B2. Αποτελέσματα ανάλυσης με XRD



Εικ. 8.86. Γράφημα αποτελεσμάτων XRD

Ορυκτό	Χημικός τύπος
Μαγνησιακός Ασβεστίτης (Magnesian Calcite)	$(Ca, Mg) CO_3$
α-Χαλαζίας (Low Quartz)	SiO_2
Ορθόκλαστο (Orthoclase)	KSi_3AlO_8
Αλίτης (Halite)	$K_{0.4}Na_{0.6}Cl$
Ιλλίτης (Illite)	$K_{0.5} (Al, Fe, Mg)_3 (Si, Al)_4 O_{10} (OH)_2$
Χλωριτοειδές (Chloritoid)	$Fe_{1.77}Mg_{0.15}Al_{3.84}Fe_{0.16}Si_2O_{10}(OH)_4$
Σαπωνίτης (Saponite)	$Ca_{0.2}Mg_3 (Si, Al)_4 O_{10}(OH)_2 \cdot 4H_2O$
Ανορθίτης (Anorthite)	$(Ca_{0.715}Mn_{0.196}Na_{0.045})(Al_{1.911}Si_{2.089}O_8)$
Μαγνητίτης (Magnetite)	$Fe_{2.959}O_4$
Παραγωνίτης (Paragonite)	$NaAl_2 (Si_3Al) O_{10} (OH)_2$

B3. Αποτελέσματα ανάλυσης με FTIR



Εικ. 8.87. Γράφημα αποτελεσμάτων FTIR

Κορυφές απορρόφησης (cm ⁻¹)	Χημικές ενώσεις
3620, 3567	Δεσμοί Υδροξυλίου (OH, HOH)
2516, 1802, 1436, 875, 718	Ανθρακικό Ασβέστιο (CaCO ₃)
1022	Αργιλοπιρριτικές ενώσεις
1075, 718, 778, 693	Χαλαζιακή άμμος
1636	Απορροφημένο νερό (H ₂ O)

Γ. Παρατηρήσεις - Συμπεράσματα

Από τη μορφολογική παρατήρηση διαπιστώνεται πολύ λεπτόκοκκη και ομοιογενής μήτρα (<0,1 mm) με παρουσία λεπτόκοκκων εγκλεισμάτων (0,1-0,7 mm). Στις φρεσκο-σπασμένες περιοχές του δείγματος παρατηρήθηκαν ανακρυσταλλώσεις του ασβεστιτικού υλικού.

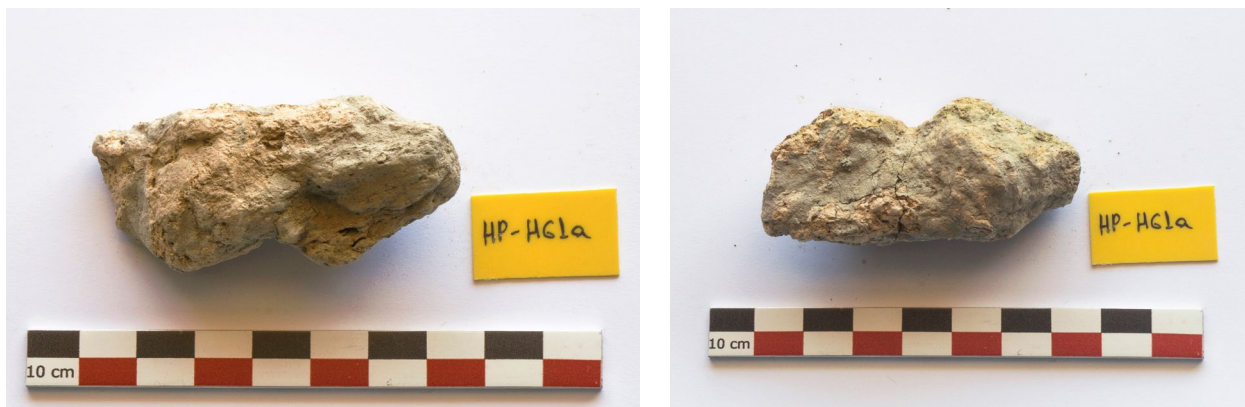
Με βάση τα αποτελέσματα από το SEM/EDS, η στοιχειακή ανάλυση του δείγματος φανερώνει ότι η μήτρα του κονιάματος είναι κυρίως αργιλοपुरιτικής σύστασης με παρουσία ασβεστίτη. Συγκεκριμένα εντοπίζεται παρουσία αργιλίου (Al) 11,92%, πυριτίου (Si) 25,52% και ασβεστίου (Ca) 5,35%. Η παρουσία σιδήρου (Fe) βρίσκεται στο 6,18%, του μαγνησίου (Mg) στο 2,01% και του καλίου (K) στο 1,81%. Χαρακτηριστική είναι η απουσία άνθρακα κατά την γενική ανάλυση της μήτρας. Άλλα στοιχεία που εμφανίζονται σε μικρότερη ποσότητα κάτω του 1% είναι ο φώσφορος (P), το θείο (S), το νάτριο (Na), το τιτάνιο (Ti), το χρώμιο (Cr), το χλώριο (Cl) και το μαγγάνιο (Mn).

Όσον αφορά τα αδρανή, αναλύθηκε κόκκινος κόκκος (Site of interest 2&3) που φαίνεται να αποτελείται κατά βάση από σίδηρο και μαγγάνιο. Αναλύθηκαν δύο λευκοί κόκκοι, (Site of interest 4&5) και οι δύο καθαρά ασβεστολιθικής σύστασης. Η μορφολογία του λευκού κόκκου 1 φανερώνει κάποιου είδους μικροοργανισμό, κατά πάσα πιθανότητα θαλάσσιο. Η θαλάσσια προέλευση του υλικού φανερώνεται και από τη μορφολογία του λευκού κόκκου 2, οι στρογγυλεμένες ακμές του οποίου δείχνουν επαφή με το νερό. Ο καφέ κόκκος έχει αργιλοपुरιτική σύσταση. Τέλος εντοπίζονται εγκλείσματα με βασική σύσταση το νάτριο (Na) και το κάλιο (K), πιθανότατα άστριοι, εγκλείσματα πυριτίου (Si) και κάποια ίχνη από φώσφορο (P) και τιτάνιο (Ti).

Κατά την ανάλυση με XRD διαπιστώθηκε ότι τα κυρίαρχα ορυκτά είναι ο μαγνησιακός ασβεστίτης και ο χαλαζίας. Η παρουσία αργιλίου οφείλεται κυρίως στον ιλλίτη. Ταυτοποιείται επίσης και η παρουσία αστρίων στο δείγμα, τόσο αλκαλιούχων λόγω της παρουσίας ορθόκλαστου, όσο και πλαγιόκλαστων λόγω της παρουσίας ανορθίτη.

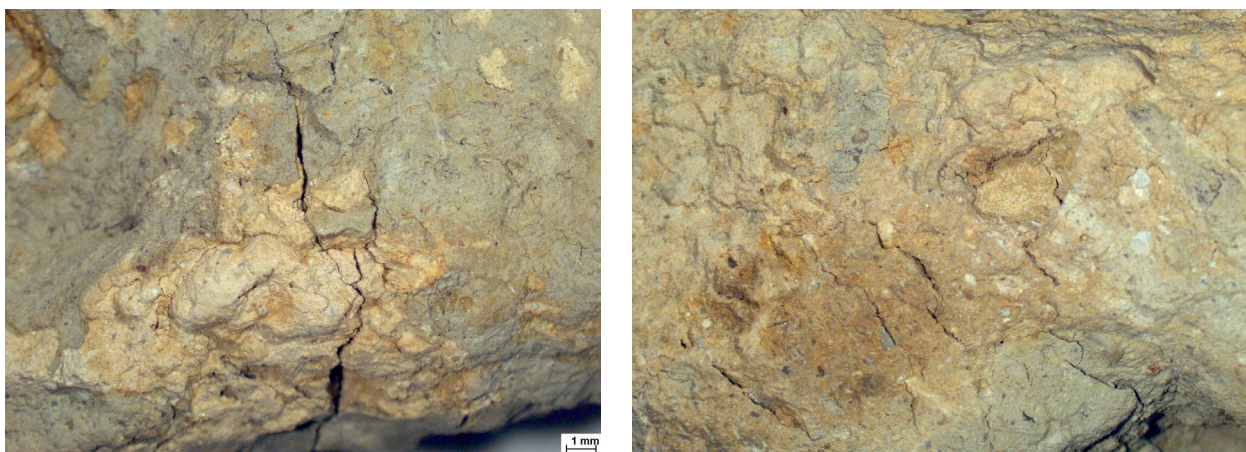
Η ανάλυση με FTIR έδειξε παρουσία ανθρακικού ασβεστίου και αργιλοपुरιτικών ενώσεων, όπως και χαλαζιακής άμμου. Εντοπίζεται επίσης απορροφημένο από το δείγμα νερό και δεσμοί υδροξυλίων από διάφορες ομάδες ενώσεων.

Συμπερασματικά, πρόκειται για ωμόπλινθο με αργιλοपुरιτική λεπτόκοκκη μήτρα και λεπτόκοκκα εγκλείσματα.

A. Οπτική παρατήρηση**A1. Φωτογράφιση δείγματος**

Εικ. 8.88-8.89. Φωτογράφιση των 2 όψεων του δείγματος © Δελγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α.

Το δείγμα είναι συσσωμάτωμα κιτρινωπού/κοκκινωπού χρώματος με μέγεθος περίπου 7,5x3,5 cm. Στην επιφάνειά του παρατηρούνται επικαθίσεις γκριζοπράσινης απόχρωσης. Έχει ομοιόμορφη σύσταση, αποτελούμενη από λεπτόκοκκο υλικό με διασπορά εγκλεισμάτων μικρού μεγέθους. Η μία πλευρά του δείγματος είναι σχετικά ομαλή, ενώ η άλλη έχει μεγαλύτερη ανομοιομορφία.

A2. Παρατήρηση στο στερεοσκόπιο

Εικ. 8.90-8.91. Στερεοσκοπική παρατήρηση του δείγματος © Δελγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α.

Το δείγμα αποτελείται από πολύ λεπτόκοκκο σώμα, με εγκλείσματα μικρού και μεσαίου μεγέθους γκριζου και λευκού χρώματος. Στο δείγμα εμφανίζονται ρωγμές και κενά μακρόστενου και στρογγυλού μεγέθους.

B. Χημική και ορυκτολογική ανάλυση

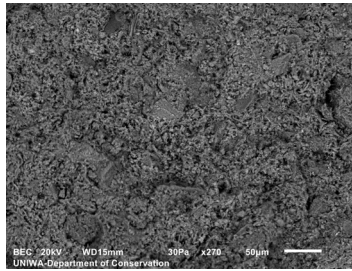
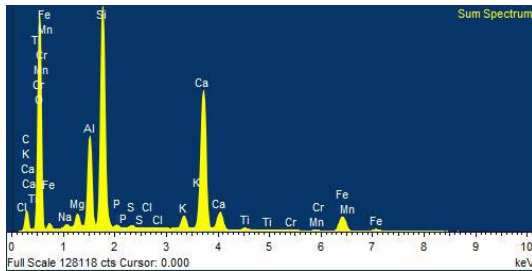
B1. Αποτελέσματα ανάλυσης με SEM/EDS

Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε σε φρεσκοσπασμένο τμήμα του δείγματος, το οποίο τοποθετήθηκε ως είχε στον δειγματοφορέα. Συνολικά πραγματοποιήθηκαν 5 αναλύσεις σε διαφορετικές περιοχές του δείγματος.



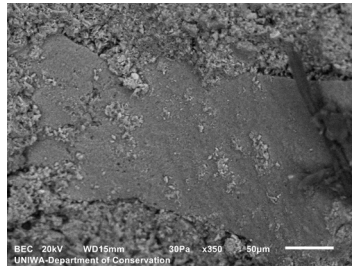
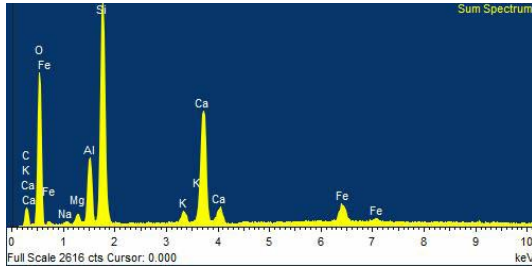
Εικ.8.92. Φρεσκοσπασμένη τομή του δείγματος, © Δεληγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α.

Γενική απεικόνιση 1 (Bulk 1 - Site of interest 1) - Μεγέθυνση x270



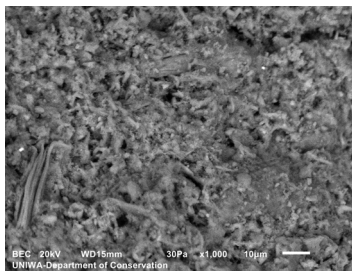
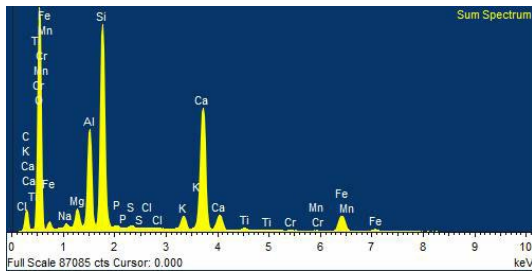
Element	Weight%	Sigma
C	5.86	0.23
O	58.17	0.15
Na	0.35	0.01
Mg	0.86	0.01
Al	4.84	0.02
Si	12.37	0.04
P	0.19	0.01
S	0.16	0.01
Cl	0.04	0.01
K	0.98	0.01
Ca	12.22	0.04
Ti	0.24	0.01
Cr	0.05	0.01
Mn	0.08	0.01
Fe	3.58	0.02

Γκριζος κόκκος (Grey grain - Site of interest 2) - Μεγέθυνση x350



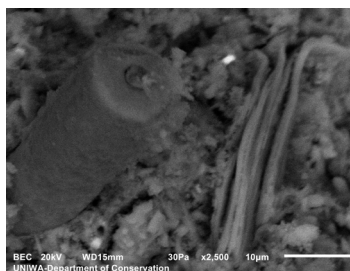
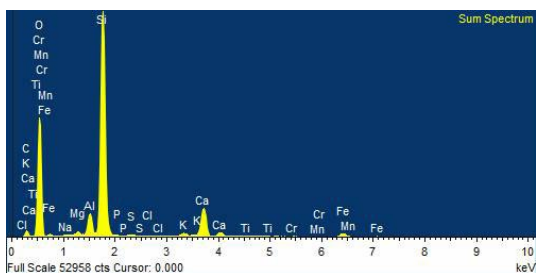
Element	Weight%	Sigma
C	12.83	1.03
O	51.27	0.74
Na	0.26	0.07
Mg	0.7	0.06
Al	3.98	0.11
Si	13.82	0.25
K	1.02	0.07
Ca	11.39	0.22
Fe	4.74	0.22

Γενική απεικόνιση 2 (Bulk 2 - Site of interest 3) - Μεγέθυνση x1000



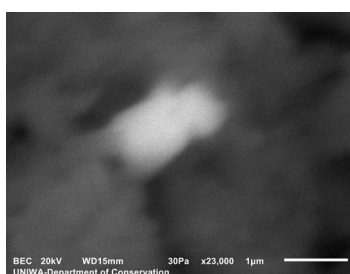
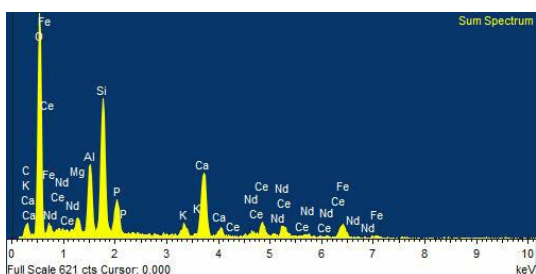
Element	Weight%	Sigma
C	6.79	0.28
O	58.25	0.19
Na	0.37	0.01
Mg	1.16	0.01
Al	5.31	0.02
Si	11.61	0.04
P	0.17	0.01
S	0.17	0.01
Cl	0.04	0.01
K	1.01	0.01
Ca	10.89	0.04
Ti	0.26	0.01
Cr	0.05	0.01
Mn	0.09	0.01
Fe	3.82	0.03

Κυλινδρικό έγκλεισμα (Cylindrical inclusion- Site of interest 4) - Μεγέθυνση x2500



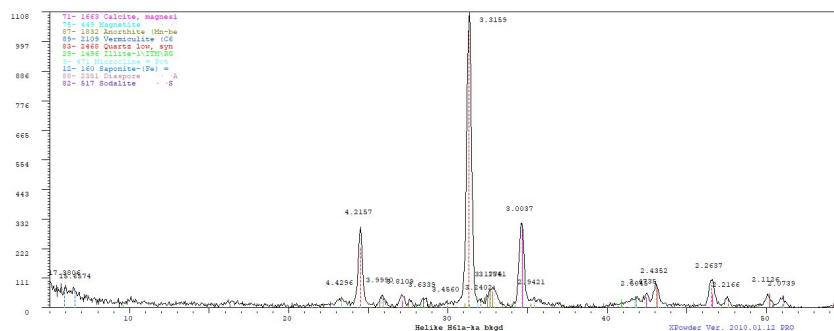
Element	Weight%	Sigma
C	3.93	0.68
O	58.89	0.43
Na	0.16	0.02
Mg	0.43	0.02
Al	2.31	0.03
Si	26.05	0.2
P	0.09	0.02
S	0.07	0.01
Cl	0.03	0.01
K	0.45	0.02
Ca	5.58	0.05
Ti	0.11	0.02
Cr	0.05	0.02
Mn	0.05	0.02
Fe	1.79	0.04

Λευκός κόκκος (White grain- Site of interest 5) - Μεγέθυνση x23000



Element	Weight%	Sigma
C	6.64	2.5
O	55.68	1.74
Mg	1.25	0.2
Al	4.72	0.28
Si	9.35	0.42
P	3.04	0.25
K	1.03	0.14
Ca	6.67	0.32
Fe	3.65	0.33
Ce	4.97	0.57
Nd	3.02	0.51

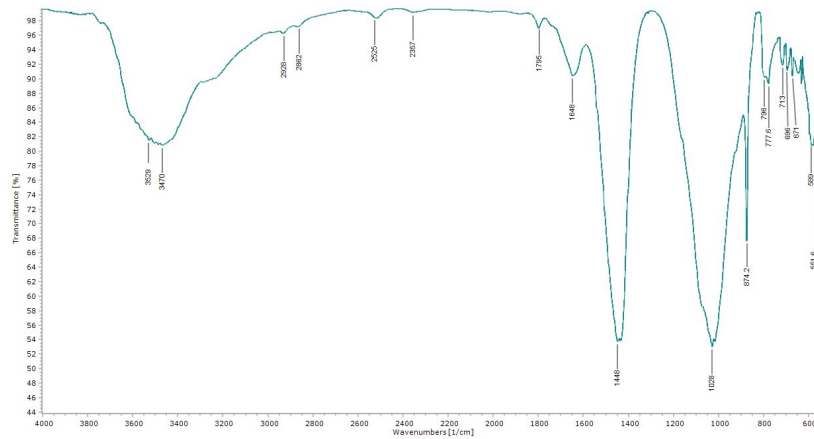
B2. Αποτελέσματα ανάλυσης με XRD



Εικ. 8.93. Γράφημα αποτελεσμάτων XRD

Ορυκτό	Χημικός τύπος
Μαγνησιακός Ασβεστίτης (Magnesian Calcite)	$Mg_{0.1} Ca_{0.9} CO_3$
α-χαλαζίας (Low Quartz)	SiO_2
Μικροκλινίτης (Mikrocline)	$K_2O Al_2O_3 6SiO_2$
Διάσπορο (Diaspore)	$AlO (OH)$
Ιλλίτης (Illite)	$K_{0.7} Al_2 (Si, Al)_4 O_{10} (OH)_2$
Σοδαλίτης (Sodalite)	$Na_4Cl (Al_3 Si_3 O_{12})$
Σαπωνίτης (Saponite)	$(Mg_{2.09} Ca_{0.46} Fe_{0.35} Mn_{0.02}) (Al_{0.58} Si_{3.42}) O_{10}$
Ανορθίτης (Anorthite)	$(Ca_{0.715} Mn_{0.196} Na_{0.045}) (Al_{1.911} Si_{2.089} O_8)$
Βερμικουλίτης (Vermiculite)	$(Mg_{2.36} Fe_{.48} Al_{.16}) (Al_{1.28} Si_{2.72})$
Μαγνητίτης (Magnetite)	Fe_3O_4

B3. Αποτελέσματα ανάλυσης με FTIR



Εικ. 8.94. Γράφημα αποτελεσμάτων FTIR

Κορυφές απορρόφησης (cm-1)	Χημικές Ενώσεις
3568	Δεσμοί Υδροξυλίου (OH, HOH)
2519, 1795, 1434, 874, 713	Ανθρακικό Ασβέστιο (CaCO ₃)
1028	Αργιλοπυριτικές ενώσεις (Si-O)
1076, 796, 777, 696	Χαλαζιακή άμμος
1637	Απορροφημένο νερό (H ₂ O)

Γ. Παρατηρήσεις - Συμπεράσματα

Από τη μορφολογική παρατήρηση διαπιστώνεται πολύ λεπτόκοκκη και ομοιογενής μήτρα (<0,1 mm) με παρουσία λεπτόκοκκων εγκλεισμάτων (0,1-0,5 mm) και κάποια λίγα εγκλείσματα μεγαλύτερου μεγέθους (έως 1 mm). Στις φρεσκοσπασμένες περιοχές του δείγματος παρατηρήθηκαν ανακρυσταλλώσεις του ασβεστιτικού υλικού (Γενική απεικόνιση 2 - Site of interest 3).

Από την ανάλυση με SEM/EDS, προκύπτει ότι η μήτρα του κονιάματος είναι κατά βάση αργιλοπυριτικής σύστασης με παρουσία ασβεστίτη. Συγκεκριμένα εντοπίζεται παρουσία αργιλίου (Al) 4,84-5,31%, πυριτίου (Si) 12,37-11,61% και ασβεστίου (Ca) 10,89-12,22%. Σημαντική είναι και η παρουσία σιδήρου (Fe) 3,58-3,82%. Ο άνθρακας (C) εντοπίζεται σε ποσοστό 5,86-6,79%. Άλλα στοιχεία που εμφανίζονται σε μικρότερη ποσόστωση, κάτω του 1%, είναι το μαγνήσιο (Mg), το κάλιο (K), ο φώσφορος (P), το θείο (S), το νάτριο (Na), το τιτάνιο (Ti), το χρώμιο (Cr), το χλώριο (Cl) και το μαγγάνιο (Mn).

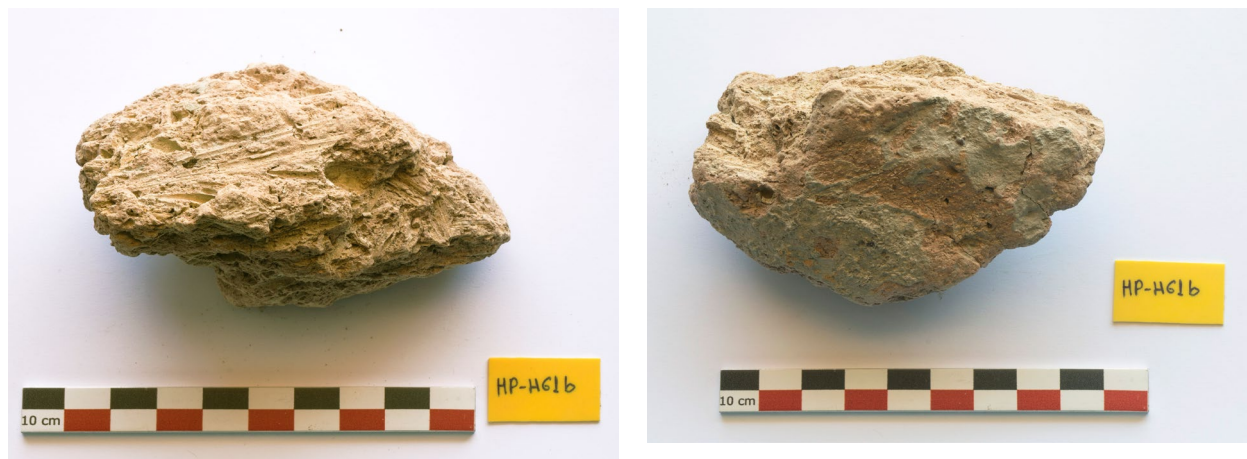
Όσον αφορά τα αδρανή, αναλύθηκε γκρι κόκκος πλούσιος σε άνθρακα και ασβέστιο (πιθανώς κάποιο έγκλεισμα ανθρακικού ασβεστίου με αυξημένη παρουσία πυριτίου). Το κυλινδρικό έγκλεισμα είναι πυριτικής σύστασης. Ο λευκός κόκκος είναι αργιλοπυριτικής σύστασης με ιδιαίτερη την παρουσία δημητρίου (Ce). Τέλος, εντοπίζονται διάσπαρτα εγκλείσματα με βασική σύσταση το νάτριο (Na) και το κάλιο (K), πιθανότατα άστριοι και κάποια ίχνη από φώσφορο (P) και τιτάνιο (Ti).

Κατά την ανάλυση με XRD διαπιστώθηκε ότι τα κυρίαρχα ορυκτά είναι ο μαγνησιακός ασβεστίτης και ο χαλαζίας. Η παρουσία αργιλίου οφείλεται κυρίως στον ιλλίτη. Η παρου-

σία σιδήρου εξηγείται με την παρουσία οξειδίων σιδήρου, κυρίως του βερμικουλίτη, του σαπωνίτη και του μαγνητίτη. Ταυτοποιείται επίσης και η παρουσία αστρίων στο δείγμα, τόσο αλκαλιούχων λόγω της παρουσίας μικροκλινή, όσο και πλαγιόκλαστων λόγω της παρουσίας ανορθίτη. Η παρουσία χλωρίου αποδίδεται στον σοδαλίτη.

Η ανάλυση με FTIR έδειξε παρουσία ανθρακικού ασβεστίου και αργιλοपुरιτικών ενώσεων, όπως και χαλαζακής άμμου. Εντοπίζεται επίσης απορροφημένο από το δείγμα νερό και δεσμοί υδροξυλίων από διάφορες ομάδες ενώσεων.

Συμπερασματικά, πρόκειται για ωμόπλινθο με αργιλοपुरιτική λεπτόκοκκη μήτρα και λεπτόκοκκα εγκλείσματα.

A. Οπτική παρατήρηση**A1. Φωτογράφιση δείγματος**

Εικ. 8.95-8.96. Φωτογράφιση των 2 όψεων του δείγματος © Δεληγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α.

Το δείγμα είναι συσσωμάτωμα κιτρινωπού/κοκκινωπού χρώματος με μέγεθος περίπου 10x6 cm. Στην επιφάνειά του παρατηρούνται περιορισμένες επικαθίσεις γκριζοπράσινης απόχρωσης. Έχει ομοιόμορφη σύσταση, αποτελούμενη από λεπτόκοκκο υλικό με διασπορά εγκλεισμάτων μικρού μεγέθους. Η μία πλευρά του δείγματος είναι σχετικά ομαλή, ενώ η άλλη είναι ανομοιόμορφη με παρουσία ευθείων χαραγών.

A2. Παρατήρηση στο στερεοσκόπιο

Εικ. 8.97-8.99. Στερεοσκοπική παρατήρηση του δείγματος © Δεληγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α.

Το δείγμα αποτελείται από λεπτόκοκκο σώμα, με εγκλείσματα μικρού και μεσαίου μεγέθους γκριζου και λευκού χρώματος. Στο δείγμα εμφανίζονται ρωγμές και κενά μακρόστενου και στρογγυλού μεγέθους. Το σώμα του δείγματος δεν είναι ιδιαίτερα ομοιόμορφο, με παρουσία μεγαλύτερου μεγέθους εγκλεισμάτων, ενώ το διατρέχει ανά σημεία υλικό πιο κιτρινωπού χρώματος και παρόμοιας αλλά πιο λεπτόκοκκης μορφής.

B. Χημική και ορυκτολογική ανάλυση

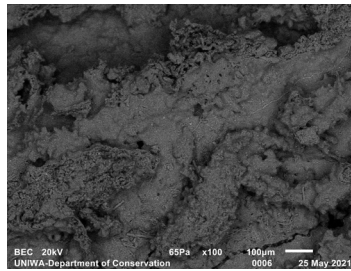
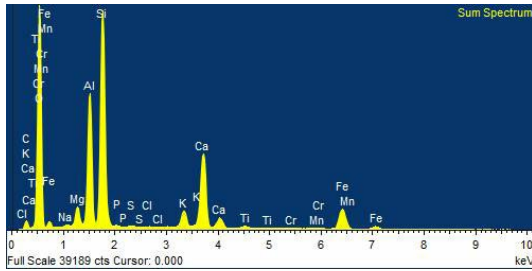
B1. Αποτελέσματα ανάλυσης με SEM/EDS

Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε σε φρεσκοσπασμένο τμήμα του δείγματος, το οποίο τοποθετήθηκε ως είχε στον δειγματοφορέα. Συνολικά πραγματοποιήθηκαν 4 αναλύσεις σε διαφορετικές περιοχές του δείγματος.



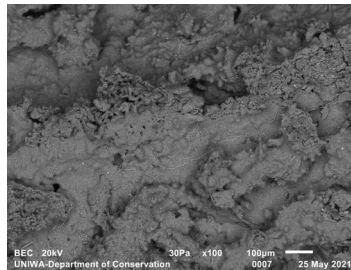
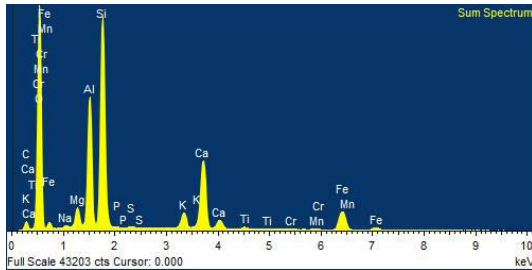
Εικ. 8.100. Φρεσκοσπασμένη τομή του δείγματος, © Δελιγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α.

Γενική απεικόνιση 1 (Bulk 1 - Site of interest 1) - Μεγέθυνση x100



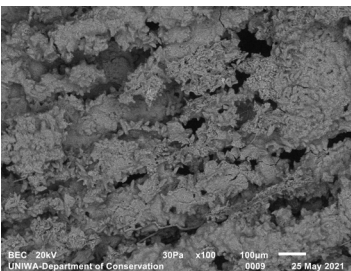
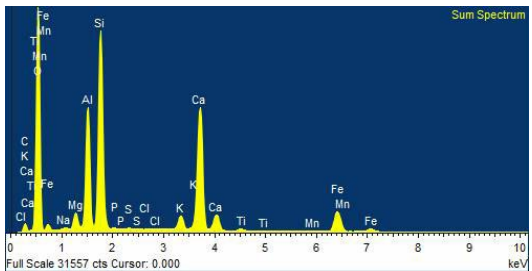
Element	Weight%	Sigma
C	1.80	0.54
O	57.93	0.33
Na	0.15	0.02
Mg	1.45	0.02
Al	8.38	0.06
Si	14.80	0.10
P	0.10	0.01
S	0.10	0.01
Cl	0.03	0.01
K	1.54	0.02
Ca	7.70	0.06
Ti	0.27	0.02
Cr	0.07	0.02
Mn	0.10	0.02
Fe	5.60	0.06

Γενική απεικόνιση 2 (Bulk 2 - Site of interest 2) - Μεγέθυνση x100



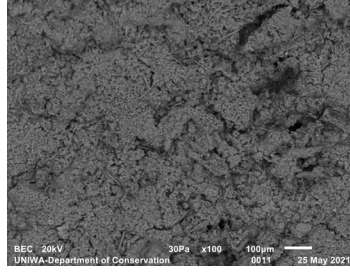
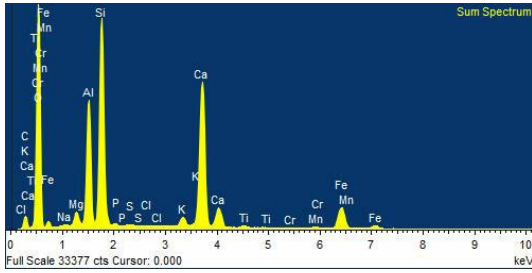
Element	Weight%	Sigma
C	4.79	0.33
O	57.42	0.22
Na	0.14	0.02
Mg	1.41	0.02
Al	8.06	0.04
Si	13.99	0.07
P	0.11	0.01
S	0.11	0.01
K	1.45	0.02
Ca	6.88	0.04
Ti	0.27	0.02
Cr	0.07	0.02
Mn	0.09	0.02
Fe	5.22	0.05

Κίτρινη περιοχή (Yellow Bulk - Site of interest 4) - Μεγέθυνση x100



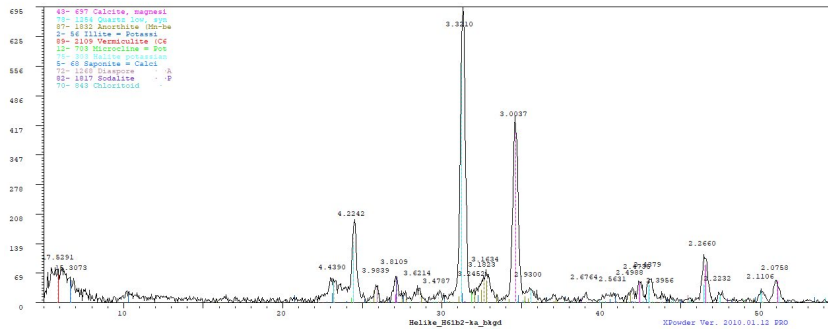
Element	Weight%	Sigma
C	1.67	0.49
O	58.88	0.32
Na	0.15	0.02
Mg	1.14	0.02
Al	7.17	0.05
Si	12.37	0.08
P	0.11	0.02
S	0.09	0.01
Cl	0.02	0.01
K	1.19	0.02
Ca	11.59	0.08
Ti	0.23	0.02
Mn	0.11	0.02
Fe	5.29	0.06

Ανοιχτή κίτρινη περιοχή (Light Yellow Bulk - Site of interest 5) - Μεγέθυνση x100



Element	Weight%	Sigma
C	3.54	0.48
O	57.59	0.31
Na	0.12	0.02
Mg	0.87	0.02
Al	6.77	0.05
Si	11.86	0.08
P	0.14	0.01
S	0.10	0.01
Cl	0.03	0.01
K	0.74	0.02
Ca	12.54	0.08
Ti	0.24	0.02
Cr	0.04	0.02
Mn	0.29	0.02
Fe	5.11	0.05

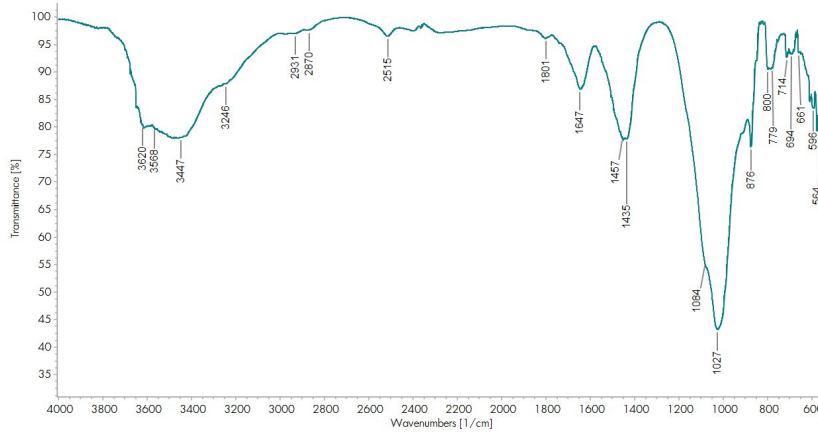
B2. Αποτελέσματα ανάλυσης με XRD



Εικ.8.101. Γράφημα αποτελεσμάτων XRD

Ορυκτό	Χημικός τύπος
Μαγνησιακός Ασβεστίτης (Magnesian Calcite)	(Ca, Mg) CO ₃
α-Χαλαζίας (Low Quartz)	SiO ₂
Μικροκλινής (Mikrocline)	KAl Si ₃ O ₈
Διάσπορο (Diaspore)	AlO (OH)
Ιλλίτης (Illite)	KAl ₂ Si ₃ Al O ₁₀ (OH) ₂
Σοδαλίτης (Sodalite)	K _{7.7} Na _{0.3} (Al Si O ₄) ₆ (Cl O) ₄
Σαπωνίτης (Saponite)	Ca _{0.5} (Mg,Fe) ₃ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₂ 4H ₂ O
Ανορθίτης (Anorthite)	(Ca _{0.715} Mn _{0.196} Na _{0.045})(Al _{1.911} Si _{2.089} O ₈)
Βερμικουλίτης (Vermiculite)	(Mg _{2.36} Fe _{4.8} Al _{1.6})(Al _{1.28} Si _{2.72})
Χλωριτοειδές (Chloritoid)	Fe _{1.81} Mg _{0.27} Al _{3.92} Si ₂ O ₁₀ (OH) ₄
Αλίτης (Halite)	Na _{0.6990} K _{0.3010} Cl

Β3. Αποτελέσματα ανάλυσης με FTIR



Εικ.8.102. Γράφημα αποτελεσμάτων FTIR

Κορυφές απορρόφησης (cm-1)	Χημικές Ενώσεις
3620, 3568	Δεσμοί Υδροξυλίου (OH, HOH)
2515, 1801, 1435, 875, 714	Ανθρακικό Ασβέστιο (CaCO ₃)
1027	Αργιλοπυριτικές ενώσεις
1084, 800, 779, 694	Χαλαζιακά άμμος
1636	Απορροφημένο νερό (H ₂ O)

Γ. Παρατηρήσεις - Συμπεράσματα

Από τη μορφολογική παρατήρηση διαπιστώνεται το δείγμα έχει ανομοιογενή μήτρα μικρής κοκκομετρίας μεν (<0,1 mm) διαφορετικών χρωμαρισμών δε, που είναι διάσπαρτη με εγκλείσματα (0,1-0,5 mm) και παρουσία λίγων εγκλεισμάτων μεγαλύτερου μεγέθους (έως 1 mm). Στις φρεσκοσπασμένες περιοχές του δείγματος παρατηρήθηκαν εκτεταμένες ανακρυσταλλώσεις του ασβεστιτικού υλικού (Site of interest 1-4), που φαίνεται να είναι εντονότερες στα σημεία που υπάρχει αυξημένη παρουσία ασβεστίου.

Από την ανάλυση με SEM/EDS, προκύπτει ότι η μήτρα του κονιάματος είναι κατά βάση αργιλοπυριτικής σύστασης με παρουσία ασβεστίτη. Συγκεκριμένα εντοπίζεται παρουσία αργιλίου (Al) 8,06-8,38%, πυριτίου (Si) 13,99-14,80% και ασβεστίου (Ca) 6,88-7,70%. Σημαντική είναι και η παρουσία σιδήρου (Fe) 5,22-5,60%. Ο άνθρακας (C) εντοπίζεται σε ποσοστό 1,80-4,79%. Σε μικρότερα ποσοστά, εμφανίζεται μαγνήσιο (Mg) 1,41-1,44% και κάλιο (K) 1,45-1,54%. Άλλα στοιχεία που εμφανίζονται σε μικρότερη ποσότητα, κάτω του 1%, είναι ο φώσφορος (P), το θείο (S), το νάτριο (Na), το τιτάνιο (Ti), το χρώμιο (Cr), το χλώριο (Cl) και το μαγγάνιο (Mn).

Οι πιο ανοικτόχρωμες και κιτρινωπές περιοχές του δείγματος εντοπίζεται να είναι παρόμοιας σύστασης με την μήτρα, με βασική διαφορά την μεγαλύτερη ποσότητα ασβεστίου, (11,59-12,54%). Τέλος, εντοπίζονται διάσπαρτα εγκλείσματα με βασική σύσταση το νάτριο (Na) και το κάλιο (K), πιθανότατα άστριοι και κάποια ίχνη από φώσφορο (P) και τιτάνιο (Ti).

Κατά την ανάλυση με XRD διαπιστώθηκε ότι τα κυρίαρχα ορυκτά είναι ο μαγνησιακός

ασβεστίτης και ο χαλαζίας. Η παρουσία αργιλίου οφείλεται κυρίως στον ιλλίτη. Η παρουσία σιδήρου εξηγείται με την παρουσία οξειδίων σιδήρου, κυρίως του βερμικουλίτη, του σαπωνίτη και του μαγνητίτη. Ταυτοποιείται επίσης και η παρουσία αστρίων στο δείγμα, τόσο αλκαλιούχων λόγω της παρουσίας μικροκλινή, όσο και πλαγιόκλαστων λόγω της παρουσίας ανορθίτη. Η παρουσία χλωρίου αποδίδεται στον αλίτη και τον σοδαλίτη.

Η ανάλυση με FTIR έδειξε παρουσία ανθρακικού ασβεστίου και αργιλοपुरιτικών ενώσεων, όπως και χαλαζακής άμμου. Εντοπίζεται επίσης απορροφημένο από το δείγμα νερό και δεσμοί υδροξυλίων από διάφορες ομάδες ενώσεων.

Συμπερασματικά, πρόκειται για ωμόπλινθο με αργιλοपुरιτική λεπτόκοκκη μήτρα και λεπτόκοκκα εγκλείσματα.

A. Οπτική παρατήρηση

A1. Φωτογράφιση δείγματος



Εικ.8.103-8.104. Φωτογράφιση των 2 όψεων του δείγματος © Δεληγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α.

Το δείγμα είναι συσσωμάτωμα κιτρινωπού/κοκκινωπού χρώματος με μέγεθος περίπου 6 cm. Στην επιφάνειά του παρατηρούνται λεπτού πάχους επικαθίσεις γκριζοπράσινης απόχρωσης. Έχει ομοιόμορφη σύσταση, αποτελούμενη από λεπτόκοκκο υλικό με διασπορά εγκλεισμάτων μικρού μεγέθους. Το δείγμα έχει στρογγυλή μορφή με την μια πλευρά να είναι πιο πεπλατυσμένη.

A2. Παρατήρηση στο στερεοσκόπιο



Εικ.8.105-8.107. Στερεοσκοπική παρατήρηση του δείγματος © Δεληγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α.

Το δείγμα αποτελείται από πολύ λεπτόκοκκο σώμα, με εγκλείσματα μικρού μεγέθους γκριζου και λευκού χρώματος. Στο δείγμα εμφανίζονται ρωγμές και κάποια εγκλείσματα μεγαλύτερου μεγέθους και λευκού χρώματος. Η σύσταση είναι γενικά ομοιόμορφη και η υφή εύθρυπτη.

B. Χημική και ορυκτολογική ανάλυση

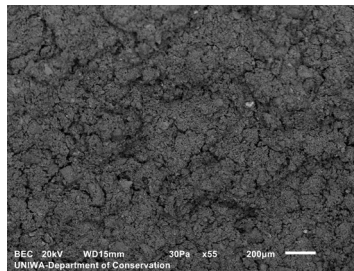
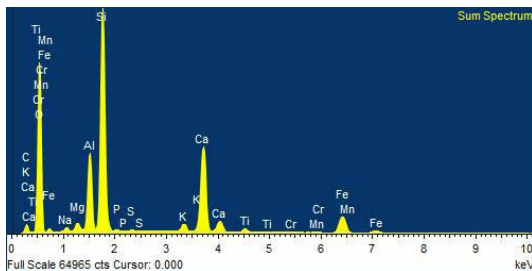
B1. Αποτελέσματα ανάλυσης με SEM/EDS

Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε σε φρεσκοσπασμένο τμήμα του δείγματος, το οποίο τοποθετήθηκε ως είχε στον δειγματοφορέα. Συνολικά πραγματοποιήθηκαν 3 αναλύσεις σε διαφορετικές περιοχές του δείγματος.



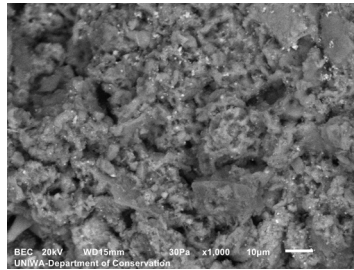
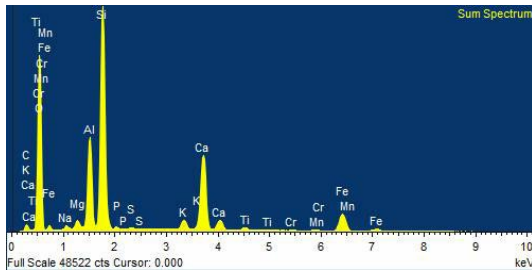
Εικ.8.108. Φρεσκοσπασμένη τομή του δείγματος, © Δελγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α.

Γενική απεικόνιση 1 (Bulk 1 - Site of interest 1) - Μεγέθυνση x55



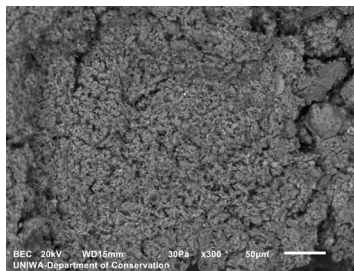
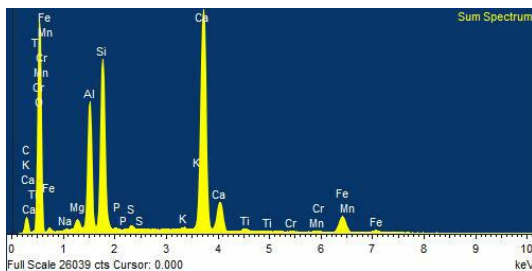
Element	Weight%	Sigma
C	4.99	0.28
O	55.57	0.19
Na	0.51	0.02
Mg	0.63	0.01
Al	5.31	0.03
Si	16.1	0.06
P	0.13	0.01
S	0.13	0.01
K	0.79	0.01
Ca	9.82	0.04
Ti	0.55	0.02
Cr	0.06	0.02
Mn	0.16	0.02
Fe	5.24	0.04

Γενική απεικόνιση 2 (Bulk 2 - Site of interest 2) - Μεγέθυνση x1000



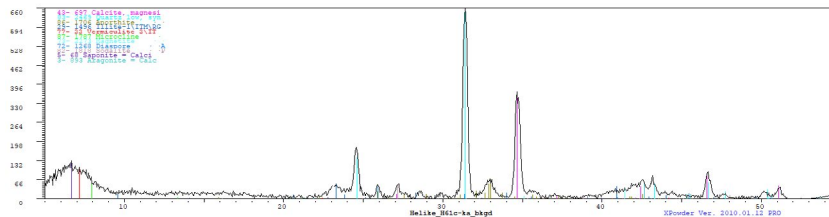
Element	Weight%	Sigma
C	3.58	0.33
O	56.08	0.22
Na	0.42	0.02
Mg	0.67	0.02
Al	6.37	0.04
Si	16.6	0.08
P	0.2	0.01
S	0.11	0.01
K	0.95	0.02
Ca	8.81	0.05
Ti	0.49	0.02
Cr	0.04	0.02
Mn	0.18	0.02
Fe	5.5	0.05

Λευκός κόκκος (White grain - Site of interest 3) - Μεγέθυνση x300



Element	Weight%	Sigma
C	5.4	0.29
O	57.23	0.22
Na	0.09	0.02
Mg	0.59	0.02
Al	6.13	0.04
Si	8.72	0.05
P	0.09	0.01
S	0.2	0.01
K	0.14	0.01
Ca	17.27	0.08
Ti	0.35	0.02
Cr	0.05	0.02
Mn	0.21	0.02
Fe	3.53	0.04

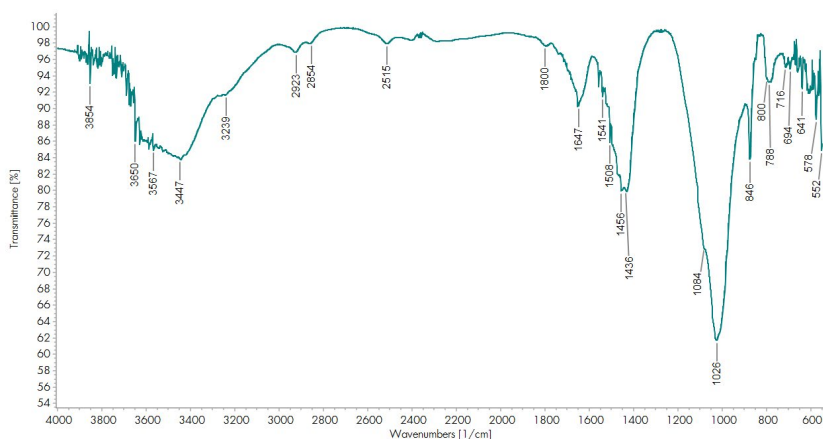
B2. Αποτελέσματα ανάλυσης με XRD



Εικ.8.109. Γράφημα αποτελεσμάτων XRD

Ορυκτό	Χημικός τύπος
Μαγνησιακός Ασβεστίτης (Magnesian Calcite)	(Ca, Mg) CO ₃
α-Χαλαζίας (Low Quartz)	SiO ₂
Μικροκλινής (Microcline)	K Al Si ₃ O ₈
Διάσπορο (Diaspore)	AlO (OH)
Ιλλίτης (Illite)	K _{0,7} Al ₂ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₂
Σοδαλίτης (Sodalite)	K _{7,7} Na _{0,3} (Al Si O ₄) ₆ (Cl O) ₄
Σαπωνίτης (Saponite)	Ca _{0,5} (Mg,Fe) ₃ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₂ 4H ₂ O
Ανορθίτης (Anorthite)	Ca (Al ₂ Si ₂ O ₈)
Βερμικουλίτης (Vermiculite)	(Mg _{2,36} Fe _{4,8} Al _{1,6})(Al _{1,28} Si _{2,72})
Αραγωνίτης (Aragonite)	CaCO ₃
Μαγνητίτης (Magnetite)	Mg _{0,4} Fe _{2,96} O ₄

B3. Αποτελέσματα ανάλυσης με FTIR



Εικ.8.110. Γράφημα αποτελεσμάτων FTIR

Κορυφές απορρόφησης (cm-1)	Χημικές Ενώσεις
3629, 3575	Δεσμοί Υδροξυλίου (OH, HOH)
2515, 1800, 1436, 875, 716	Ανθρακικό Ασβέστιο (CaCO ₃)
1026	Αργιλοπυριτικές ενώσεις
1084, 800, 775, 694	Χαλαζιακή άμμος
1456, 846, 716, 694	Αραγωνίτης
1636	Απορροφημένο νερό (H ₂ O)

Γ. Παρατηρήσεις - Συμπεράσματα

Από τη μορφολογική παρατήρηση διαπιστώνεται πολύ λεπτόκοκκη και ομοιογενής μήτρα (<0,1 mm) με παρουσία εξαιρετικά λεπτόκοκκων εγκλεισμάτων ($\leq 0,1$ mm). Στις φρεσκοσπασμένες περιοχές του δείγματος παρατηρήθηκαν ανακρυσταλλώσεις του ασβεστίου υλικού (Γενική απεικόνιση 2 - Site of interest 2).

Από την ανάλυση με SEM/EDS, προκύπτει ότι η μήτρα του κονιάματος είναι κατά βάση αργιλοπυριτικής σύστασης με παρουσία ασβεστίτη. Συγκεκριμένα εντοπίζεται παρουσία αργιλίου (Al) 5,31-6,37%, πυριτίου (Si) 16,1-16,6% και ασβεστίου (Ca) 8,81-9,82%. Σημαντική είναι και η παρουσία σιδήρου (Fe) 5,24-5,5%. Ο άνθρακας (C) εντοπίζεται σε ποσοστό 3,58-4,99%. Άλλα στοιχεία που εμφανίζονται σε μικρότερη ποσότητα, κάτω του 1%, είναι το μαγνήσιο (Mg), το κάλιο (K), ο φώσφορος (P), το θείο (S), το νάτριο (Na), το τιτάνιο (Ti), το χρώμιο (Cr) και το μαγγάνιο (Mn).

Τα ορατά αδρανή περιορίζονταν κατά βάση στην ύπαρξη λευκών κόκκων. Κατά την ανάλυση βρέθηκαν να είναι κατά βάση ασβεστολιθικής σύστασης με την παρουσία ασβεστίου να βρίσκεται στο 17,27%. Τέλος, εντοπίζονται διάσπαρτα εγκλείσματα με βασική σύσταση το νάτριο (Na), το κάλιο (K), πιθανότατα άστριοι και κάποια ίχνη από φώσφορο (P) και τιτάνιο (Ti).

Κατά την ανάλυση με XRD διαπιστώθηκε ότι τα κυρίαρχα ορυκτά είναι ο μαγνησιακός ασβεστίτης και ο χαλαζίας. Η παρουσία αργιλίου οφείλεται κυρίως στον ιλλίτη. Η παρουσία σιδήρου εξηγείται με την παρουσία οξειδίων σιδήρου, κυρίως του βερμικουλίτη, του σαπωνίτη και του μαγνητίτη. Ταυτοποιείται επίσης και η παρουσία αστρίων στο δείγμα, τόσο αλκαλιούχων λόγω της παρουσίας μικροκλινή, όσο και πλαγιόκλαστων λόγω της παρουσίας ανορθίτη.

Η ανάλυση με FTIR έδειξε παρουσία ανθρακικού ασβεστίου και αργιλοπυριτικών ενώσεων, όπως και χαλαζακής άμμου. Εντοπίζεται επίσης απορροφημένο από το δείγμα νερό και δεσμοί υδροξυλίων από διάφορες ομάδες ενώσεων. Τέλος, ενδιαφέρον έχει και η παρουσία αραγωνίτη (Toffolo et al. 2019), από την οποία φανερώνεται η επίδραση του θαλάσσιου περιβάλλοντος στα ευρήματα, αφού προκύπτει ως προϊόν βιογένεσης λόγω της ιζηματοποίησης θαλάσσιων κελυφών και μαλακίων (Weiner 2010).

Συμπερασματικά, πρόκειται για ωμόπλινθο με αργιλοπυριτική λεπτόκοκκη μήτρα και λεπτόκοκκα εγκλείσματα.

A. Οπτική παρατήρηση

A1. Φωτογράφιση δείγματος



Εικ.8.111-8.112. Φωτογράφιση των 2 όψεων του δείγματος © Δεληγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α.

Το δείγμα αποτελείται από δύο κομμάτια όμοιας σύστασης. Πρόκειται για συσσωματώματα γκριζωπού χρώματος, το ένα στρογγυλό με μέγεθος περίπου 3,5x3,5 cm, και το άλλο σε σχήμα καρδιάς με μέγεθος 2,5x2,5 cm. Έχουν ιδιαίτερως ομοιόμορφη σύσταση, αποτελούμενη από λεπτόκοκκο υλικό με διασπορά εγκλεισμάτων μικρού μεγέθους.

A2. Παρατήρηση στο στερεοσκόπιο



Εικ.8.113-8.115. Στερεοσκοπική παρατήρηση του δείγματος © Δεληγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α.

Το δείγμα αποτελείται από πολύ λεπτόκοκκο σώμα γκριζωπού χρώματος, με πληθώρα εγκλεισμάτων μικρού μεγέθους γκριζου, μαύρου, κεραμιδί, κίτρινου και λευκού χρώματος, ενώ υπάρχει παρουσία και μεγαλύτερων εγκλεισμάτων λευκού χρώματος. Η σύσταση είναι αρκετά ομοιόμορφη και η υφή εύθρυπτη.

B. Χημική και ορυκτολογική ανάλυση

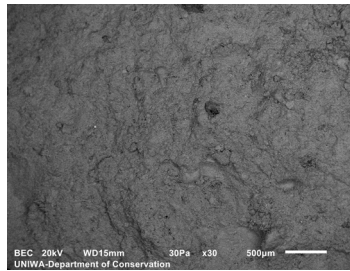
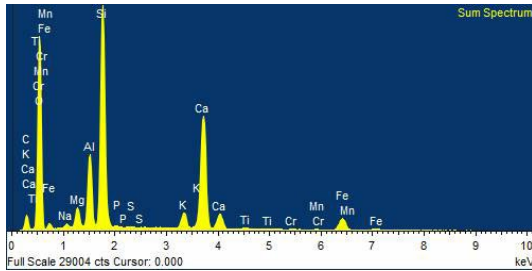
B1. Αποτελέσματα ανάλυσης με SEM/EDS

Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε σε φρεσκοσπασμένο τμήμα του δείγματος, το οποίο τοποθετήθηκε ως είχε στον δειγματοφορέα. Συνολικά πραγματοποιήθηκαν 4 αναλύσεις σε διαφορετικές περιοχές του δείγματος.



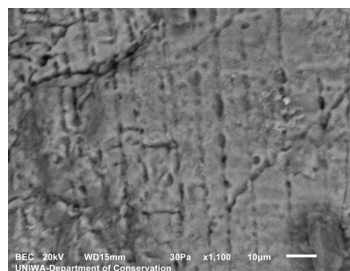
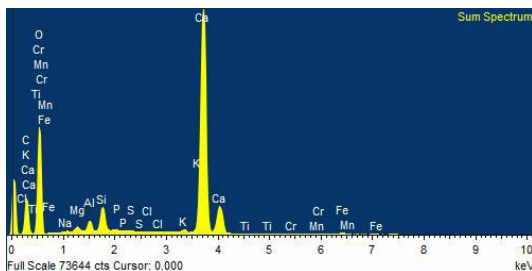
Εικ. 8.116. Φρεσκοσπασμένη τομή του δείγματος, © Δεληγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α.

Γενική απεικόνιση (Bulk 1 - Site of interest 1) - Μεγέθυνση x30



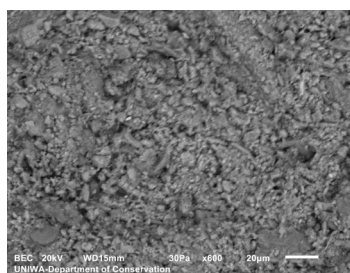
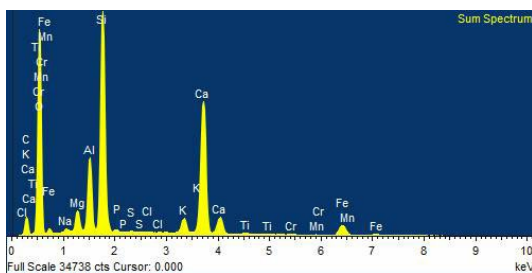
Element	Weight%	Sigma
C	8.51	0.44
Na	0.4	0.03
Mg	1.53	0.03
Al	4.65	0.05
Si	15.05	0.14
P	0.16	0.02
S	0.06	0.01
K	1.52	0.03
Ca	12.39	0.12
Ti	0.27	0.02
Cr	0.04	0.02
Mn	0.09	0.02
Fe	3.44	0.05
O	51.88	0.45

Γκριζος κόκκος (Grey grain - Site of interest 2) - Μεγέθυνση x1100



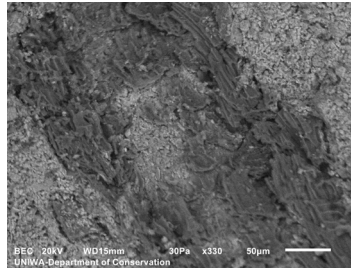
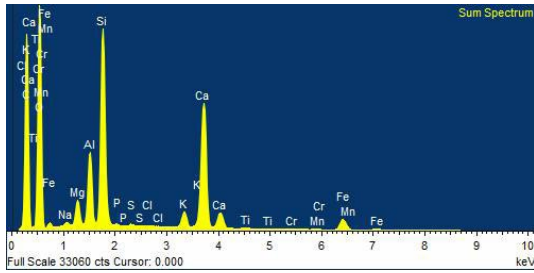
Element	Weight%	Sigma
C	13.2	0.28
Na	0.11	0.02
Mg	0.48	0.02
Al	0.85	0.02
Si	2.06	0.02
P	0.11	0.01
S	0.05	0.01
Cl	0.02	0.01
K	0.34	0.01
Ca	30.68	0.19
Ti	0.07	0.01
Cr	0.05	0.02
Mn	0.07	0.02
Fe	0.49	0.02
O	51.40	0.30

Πορτοκαλί κόκκος (Orange grain - Site of interest 3) - Μεγέθυνση x600



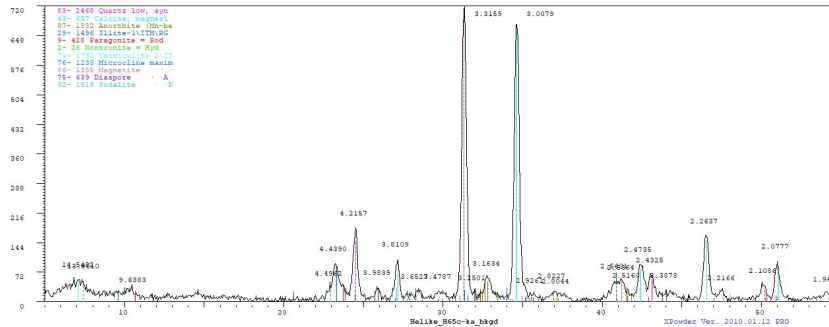
Element	Weight%	Sigma
C	7.59	0.59
Na	0.37	0.02
Mg	1.66	0.03
Al	4.74	0.06
Si	15.2	0.19
P	0.2	0.02
S	0.1	0.01
Cl	0.04	0.01
K	1.45	0.03
Ca	14.62	0.18
Ti	0.25	0.02
Cr	0.07	0.02
Mn	0.04	0.02
Fe	3.08	0.05
O	50.59	0.6

Μαύρος κόκκος (Black grain - Site of interest 4) - Μεγέθυνση x330



Element	Weight%	Sigma
C	21.95	0.19
Na	0.11	0.01
Mg	0.59	0.01
Al	1.4	0.01
Si	3.82	0.02
P	0.04	0.01
S	0.04	0
Cl	0.02	0
K	0.43	0.01
Ca	3.93	0.02
Ti	0.07	0.01
Cr	0.02	0.01
Mn	0.02	0.01
Fe	0.96	0.01
O	66.61	0.19

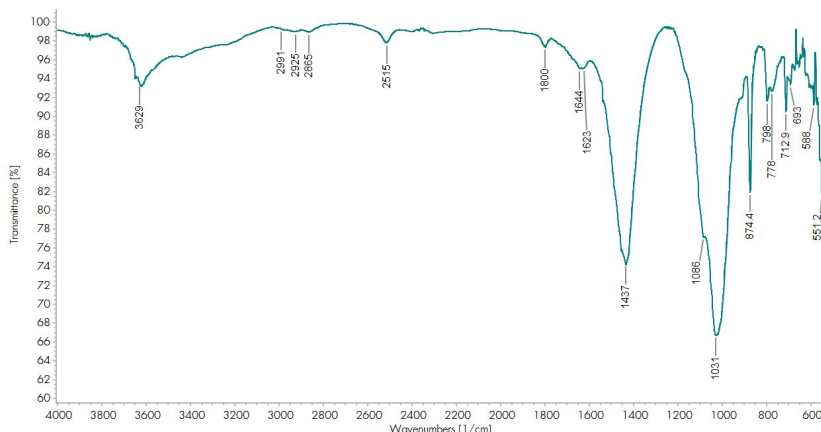
B2. Αποτελέσματα ανάλυσης με XRD



Εικ. 8.117. Γράφημα αποτελεσμάτων XRD

Ορυκτό	Χημικός τύπος
Μαγνησιακός Ασβεστίτης (Magnesian Calcite)	(Ca, Mg) CO ₃
α-Χαλαζίας (Low Quartz)	SiO ₂
Μικροκλινίτης (Mikrocline)	K Al Si ₃ O ₈
Διάσπορο (Diaspore)	AlO (OH)
Ιλλίτης (Illite)	K _{0.7} Al ₂ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₂
Σοδαλίτης (Sodalite)	K _{7.7} Na _{0.3} (Al Si O ₄) ₆ (Cl O) ₄
Νοντρονίτης (Nontronite)	H ₄ (Al,Fe) ₂ Si ₂ O ₉
Ανορθίτης (Anorthite)	(Ca _{0.715} Mn _{0.196} Na _{0.045}) (Al _{1.911} Si _{2.089} O)
Βερμικουλίτης (Vermiculite)	Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂
Παραγωνίτης (Paragonite)	NaAl ₂ (Si ₃ Al O ₁₀) (OH) ₂
Μαγνητίτης (Magnetite)	Fe _{2.942} O ₄

B3. Αποτελέσματα ανάλυσης με FTIR



Εικ.8.118. Γράφημα αποτελεσμάτων FTIR

Κορυφές απορρόφησης (cm-1)	Χημικές Ενώσεις
3629	Δεσμοί Υδροξυλίου (OH, HOH)
2515, 1800, 1437, 874, 712	Ανθρακικό Ασβέστιο (CaCO ₃)
1031	Αργιλοπυριτικές ενώσεις
1086, 798, 778, 693	Χαλαζιακά άμμος
3629, 1644	Ιλλίτης
588	Μαγνητίτης
1636	Απορροφημένο νερό (H ₂ O)

Γ. Παρατηρήσεις - Συμπεράσματα

Από τη μορφολογική παρατήρηση διαπιστώνεται πολύ λεπτόκοκκη και ομοιογενής μήτρα (<0,1 mm) με παρουσία λεπτόκοκκων εγκλεισμάτων (0,1-0,6 mm) και μεγαλύτερου εγκλείσματος μεγέθους 3 mm. Στις φρεσκοσπασμένες περιοχές του δείγματος παρατηρήθηκαν ανακρυσταλλώσεις του ασβεστιτικού υλικού (Site of interest 3).

Από την ανάλυση με SEM/EDS, προκύπτει ότι η μήτρα του κονιάματος είναι κατά βάση αργιλοπυριτικής σύστασης με παρουσία ασβεστίτη. Συγκεκριμένα εντοπίζεται παρουσία αργιλίου (Al) 4,65%, πυριτίου (Si) 15,05% και ασβεστίου (Ca) 12,39%. Η παρουσία σιδήρου (Fe) είναι 3,44%, του μαγνήσιου (Mg) 1,53% και του άνθρακα (C) 8,51%. Άλλα στοιχεία που εμφανίζονται σε μικρότερη ποσότητα, κάτω του 1%, είναι το κάλιο (K), ο φώσφορος (P), το θείο (S), το νάτριο (Na), το τιτάνιο (Ti), το χρώμιο (Cr) και το μαγγάνιο (Mn).

Όσον αφορά τα αδρανή, η ανάλυση του γκρι κόκκου έδειξε ένα καθαρά ασβεστολιθικό υλικό με πολύ μεγάλη συγκέντρωση ασβεστίου (30,68%) και άνθρακα (13,12%) και αμελητέα παρουσία άλλων στοιχείων. Στην επιφάνεια του κόκκου εμφανίζονται παράλληλες χαραγές που δεν μπόρεσε να προσδιοριστεί το πού μπορεί να οφείλονται. Ο πορτοκαλί κόκκος είχε παρόμοια σύσταση με τη μήτρα του υλικού. Ο μαύρος κόκκος ταυτοποιήθηκε ως απανθρακωμένη οργανική ύλη (κάρβουνο) τόσο λόγω της πολύ υψηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα (21,95%), όσο και της παρατήρησης ινιδίων στην επιφάνειά του. Πιθανολογείται να υπάρχει γενικότερη παρουσία απανθρακωμένης οργανικής ύλης στο δείγμα, μιας

και από την οπτική παρατήρηση εντοπίζονται μαύροι κόκκοι, αλλά και η παρουσία ανθρακα είναι σχετικά αυξημένη. Τέλος, εντοπίζονται διάσπαρτα εγκλείσματα με βασική σύσταση το νάτριο (Na), το κάλιο (K), πιθανότατα άστριοι και κάποια ίχνη από φώσφορο (P) και τιτάνιο (Ti).

Κατά την ανάλυση με XRD διαπιστώθηκε ότι τα κυρίαρχα ορυκτά είναι ο μαγνησιακός ασβεστίτης και ο χαλαζίας. Η παρουσία αργιλίου οφείλεται κυρίως στον ιλλίτη. Η παρουσία σιδήρου εξηγείται με την παρουσία οξειδίων σιδήρου, κυρίως του βερμικουλίτη, του σαπωνίτη και του μαγνητίτη. Ταυτοποιείται επίσης και η παρουσία αστρίων στο δείγμα, τόσο αλκαλιούχων λόγω της παρουσίας μικροκλινή, όσο και πλαγιόκλαστων λόγω της παρουσίας ανορθίτη. Η παρουσία χλωρίου αποδίδεται στον σοδαλίτη.

Η ανάλυση με FTIR έδειξε παρουσία ανθρακικού ασβεστίου και αργιλοपुरιτικών ενώσεων, χαλαζακής άμμου, όπως και ιλλίτη. Εντοπίζεται επίσης απορροφημένο από το δείγμα νερό και δεσμοί υδροξυλίων από διάφορες ομάδες ενώσεων.

Συμπερασματικά, πρόκειται για ωμόπλινθο με αργιλοपुरιτική λεπτόκοκκη μήτρα και λεπτόκοκκα εγκλείσματα. Η σύστασή του αποτελείται κυρίως από ιλλίτη.

8.1 Συγκριτικά αποτελέσματα

Ο μεγάλος αριθμός των ωμόπλινθων που αναλύθηκαν, επιτρέπει την διεξαγωγή αρκετά ασφαλών συμπερασμάτων όσον αφορά την τεχνολογία κατασκευής τους. Αρχικά το ότι πρόκειται πράγματι για ωμόπλινθους, έρχεται από μια σειρά ευρημάτων:

- **Η τοποθεσία και η μορφολογία:** Τα δείγματα βρέθηκαν κοντά σε τοιχεία, πέριξ των λίθινων θεμελίων. Η μορφή τους είναι πακτωμένα συσσωματώματα με σχετικά στρογγυλεμένες ακμές διαφόρων χρωματισμών, κυρίως όμως στις αποχρώσεις του κιτρινωπού και του κοκκινωπού. Η ομοιομορφία των ευρημάτων και τα χαρακτηριστικά τους δείχνουν πως πρόκειται για ωμόπλινθους της ανωδομής των τοίχων των κτιρίων που δεν έχουν συγκρατηθεί από τα συνδετικά τους κονιάματα και έχουν καταρρεύσει πλησίον των θεμελίων. Η απώλεια της αρχικής μορφής τους έχει επέλθει από τα εκατοντάδες χρόνια κατά τα οποία έρχονταν σε επαφή με υπόγεια ύδατα, μιας και ένα χαρακτηριστικό της θέσης είναι ότι στο σημείο της ανασκαφής υπάρχει υπόγεια πηγή γλυκού νερού με διαρκή ροή (Κατσωνοπούλου, προσωπική επικοινωνία, 19/7/2022).
- **Η ομοιομορφία της σύστασης:** Όπως θα παρουσιαστεί και παρακάτω, η σύσταση των δειγμάτων χαρακτηρίζεται από μεγάλη ομοιομορφία όσον αφορά την αναλογία των πρώτων υλών. Αυτό υποδεικνύει συγκεκριμένη μεθοδολογία στην κατασκευή τους. Μπορεί να υποτεθεί ότι η κατασκευή έχει γίνει από κάποιο τοπικό εργαστήριο ή εργάτες που εξειδικεύονταν στην παρασκευή των ωμοπλίνθων, με την μορφοποίηση να γίνεται είτε με το χέρι είτε με καλούπι.
- **Η σύσταση της πρώτης ύλης:** Τα υλικά που έχουν χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή των πλίνθων, συνάδουν με τα χαρακτηριστικά των ωμοπλίνθων όπως υπαγορεύονται από τη βιβλιογραφία. Πρόκειται για πλίνθους με αργιλώδη βάση (πηλό), στον οποίο έχουν προστεθεί διάφορα πρόσθετα, κυρίως χαλαζιακή άμμος παραποτάμιας ή παραθαλάσσιας προέλευσης όπως διαφαίνεται από την μορφολογία της (έχει στρογγυλεμένες ακμές). Ένα ακόμα καθοριστικό χαρακτηριστικό είναι η ανεύρεση ίχνων οργανικών προσθέτων φυτικής προέλευσης, πιθανότατα άχυρου. Τα ίχνη έχουν εντοπιστεί σε αρκετά από τα δείγματα, κάτι που αποκλείει την τυχαιότητα. Επίσης υπάρχει η εκτίμηση ότι μια πιο συστηματική εξέταση των δειγμάτων (με συνέπεια όμως την καταστροφή τους), θα έφερνε στο φως επιπλέον ίχνη οργανικών προσθέτων.

Παρακάτω παρατίθενται τα δείγματα με κάποια από τα βασικά χαρακτηριστικά τους. Να σημειωθεί ότι αν και έγινε απόπειρα ανίχνευσης, σε κανένα δείγμα δεν εντοπίστηκαν εγκλείσματα κεραμικής προέλευσης ή κεραμάλευρο, γι' αυτό και δεν αναφέρεται σαν πρόσθετο.

Δείγμα	Χρώμα	Μέγεθος πορώδους (mm)	Μέγεθος αδρανών (mm)	Ανακρ/λώσεις	Ίχνη Οργανικών εγκλεισμάτων	Απανθράκωση
HP-H21b	Κιτρινωπό	<0,1	≤0,1	•	•	•
HP-H21c	Κιτρινωπό	<0,1	0,1-0,4	•	•	
HP-H22b	Πορτοκαλί/κοκκινωπό	<0,1	0,1-1	•	•	
HP-H38a	Υπόλευκο	<0,1	0,1-1	•		
HP-H38b	Κοκκινωπό	<0,1	0-0,5	•		•
HP-H38c	Κίτρινο/κοκκινωπό	<0,1	≤0,1	•	•	•
HP-H43a	Υπόλευκο/Κιτρινωπό	<0,1	≤0,1	•	•	
HP-H51a_B	Κιτρινωπό	<0,1	0,1-0,5	•		
HP-H51b	Κοκκινωπό	<0,1	0,1-0,8	•		
HP-H51c	Κοκκινωπό	<0,1	0,1-0,2	•	•	
HP-H51d	Κοκκινωπό	<0,1	0,1-1	•	•	
HP-H51e	Κοκκινωπό	<0,1	0,1-0,7	•		
HP-H61a	Κίτρινο/κοκκινωπό	<0,1	0,1-1	•		
HP-H61b	Κίτρινο/κοκκινωπό	<0,1	0,1-1	•		
HP-H61c	Κίτρινο/κοκκινωπό	<0,1	≤0,1	•		
HP-H65c	Γκριζωπό	<0,1	0,1-3	•		

Πίνακας 8.1. Χαρακτηριστικά των δειγμάτων που ταυτοποιήθηκαν ως ωμόπλιθοι.

Όπως φαίνεται και παραπάνω, η μορφολογία των δειγμάτων χαρακτηρίζεται από μεγάλη ομοιογένεια. Η μήτρα τους είναι εξαιρετικά μικρού πορώδους (<0,1 mm) και το μέγεθος των αδρανών είναι επίσης μικρό και περιορίζεται σε μέγεθος στο 0,1-1 mm, αν και η πλειονότητά τους είναι μεγέθους 0,1-0,5 mm και λίγα ξεφεύγουν από αυτό το μέγεθος.

Το χρώμα των δειγμάτων διαμορφώνεται εν μέρει από το ποσοστό αργιλίου και σιδήρου στη μήτρα των κονιαμάτων. Κάποια δείγματα με απόχρωση πιο κοντινή στα λευκό, όπως το HP-H38a και το HP-H65c, έχουν χαμηλότερο ποσοστό σιδήρου σε σχέση με τον μέσο όρο των δειγμάτων. Πάντως σε γενικές γραμμές το ποσοστό μπορεί να θεωρηθεί σχετικά σταθερό και κυμαίνεται σε τιμές από 3,41-7,52%.

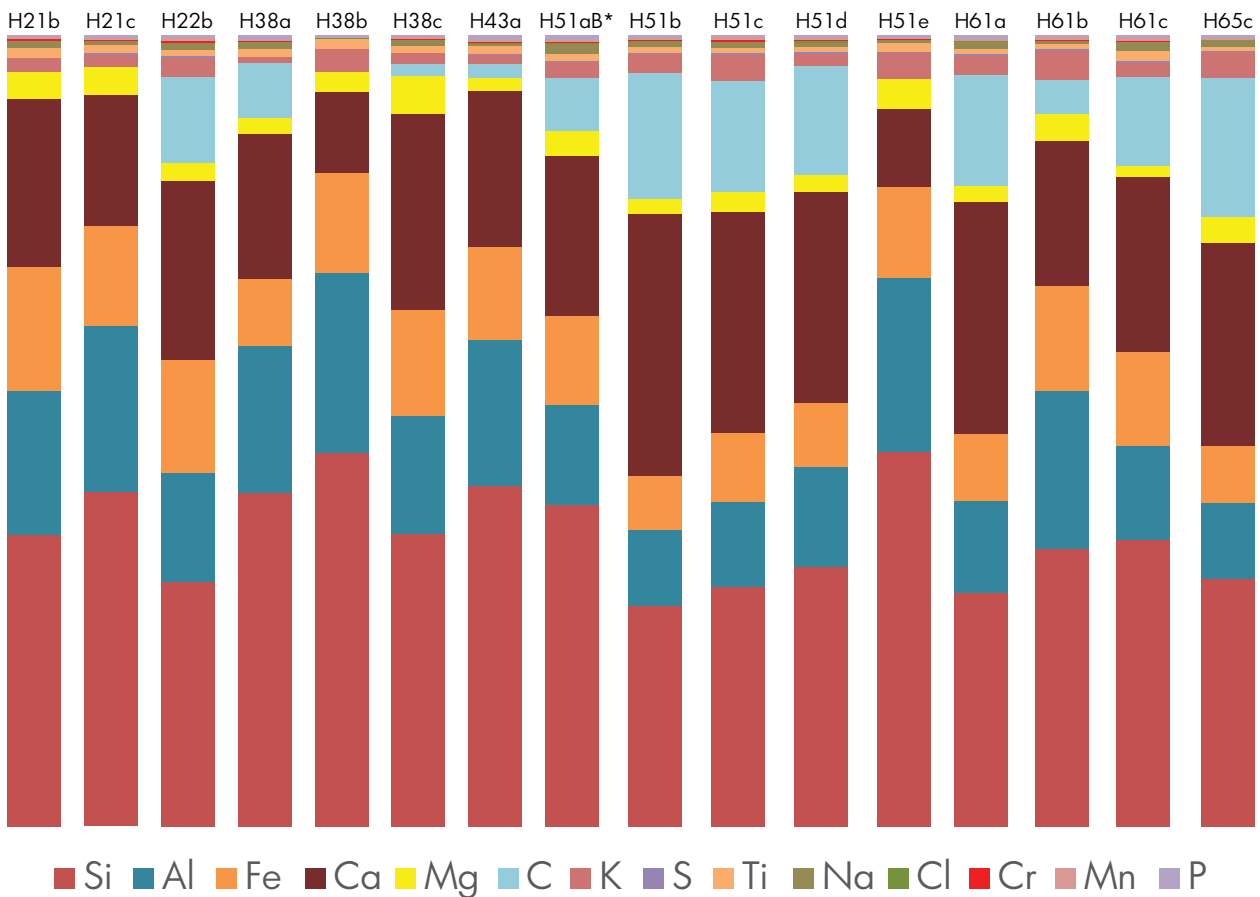
Σε όλα τα δείγματα έχουν εντοπιστεί ανακρυσταλλώσεις του ασβεστιτικού υλικού. Η παρουσία τους οφείλεται σε χημικό μηχανισμό διάβρωσης του υλικού (Κυροπούλου 2016, Οικονόμου 2014) και είναι ένας από τους βασικούς λόγους που τα δείγματα στην πλειονότητά τους χαρακτηρίζονται από μεγάλη ευθρυπτότητα.

Η απανθράκωση όπως έχει αναφερθεί και νωρίτερα, πιθανολογείται ότι οφείλεται σε παρελθούσα επαφή των δειγμάτων με υψηλές θερμοκρασίες, που με βάση την βιβλιογραφία θα μπορούσαν να κυμαίνονται από τους 600 °C (Pachta, Konopisi & Stefanidou 2021) έως τους περίπου 800 °C. Η έκθεση σε φωτιά έχει προσδιοριστεί με μεγαλύτερη βεβαιότητα σε τρία δείγματα, αν και πιθανολογείται ότι και άλλα έχουν εκτεθεί σε υψηλές θερμοκρασίες, κάτι τέτοιο όμως δεν μπορεί να ειπωθεί με σιγουριά.

Σε γενικές γραμμές τα δείγματα χαρακτηρίζονται από ομοιομορφία, τόσο όσον αφορά την εικόνα τους, όσο και όσον αφορά την χημική τους σύσταση.

Δείγμα	Στοιχείο (Weight %)													
	C	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe
HP-H21b		0.43	1.56	8.31	16.95	0.1	0.04		0.84	9.71	0.54	0.08	0.11	7.23
HP-H21c	2.37	0.2	1.49	8.76	18.34	0.11	0.04	0.03	0.86	6.42	0.47		0.12	4.8
HP-H22b	4.56	0.36	0.99	5.76	13.05	0.14	0.07	0.02	1.05	9.47	0.33	0.08	0.17	6.05
HP-H38a	2.86	0.36	0.81	7.56	17.11	0.22	0.04		0.27	7.43	0.38	0.08	0.05	3.44
HP-H38b		0.25	1.43	12.26	25.4	0.18		0.06	1.49	5.44	0.7			6.8
HP-H38c	0.83	0.43	2.7	8.43	20.78	0.12	0.02		0.82	13.94	0.46	0.08	0.12	7.52
HP-H43a	0.92	0.2	0.91	10.02	23.35	0.31	0.06	0.06	0.67	10.66	0.5	0.05	0.14	6.41
HP-H51a_B	3.47	0.66	1.69	6.64	21.26	0.24	0.04	0.04	1.12	10.54	0.44	0.11	0.11	5.85
HP-H51b	7.9	0.36	0.9	4.74	13.92	0.14	0.07	0.03	1.24	16.51	0.33	0.07	0.15	3.41
HP-H51c	7.04	0.36	1.33	5.42	15.24	0.09	0.07	0.03	1.7	14.02	0.34	0.08	0.22	4.38
HP-H51d	6.81	0.28	1.11	6.32	16.26	0.18	0.15	0.07	0.74	13.18	0.31	0.06	0.12	4.03
HP-H51e		0.14	2.01	11.92	25.52	0.14	0.04	0.04	1.81	5.35	0.66	0.07	0.07	6.18
HP-H61a	5.86	0.35	0.86	4.84	12.37	0.19	0.16	0.04	0.98	12.22	0.24	0.05	0.08	3.58
HP-H61b	1.8	0.15	1.45	8.38	14.8	0.1	0.1	0.03	1.54	7.7	0.27	0.07	0.1	5.6
HP-H61c	4.99	0.51	0.63	5.31	16.1	0.13	0.13		0.79	9.82	0.55	0.06	0.16	5.24
HP-H65c	8.51	0.4	1.53	4.65	15.05	0.16	0.06		1.52	12.39	0.27	0.04	0.09	3.44

Πίνακας 8.2. Η χημική σύσταση των δειγμάτων όπως προκύπτει από τις αναλύσεις γενικής απεικόνισης με το SEM.



Γράφημα 8.1. Ποσοτική αναπαράσταση της χημικής σύστασης των δειγμάτων

Με βάση τις χημικές αναλύσεις, τα δείγματα μπορούν να χωριστούν σε δύο κατηγορίες όσον αφορά τη σύστασή τους, αυτά που είναι πιο πλούσια σε ασβέστιο (Ca) και αυτά που η παρουσία του είναι κάπως πιο περιορισμένη. Η μικρή αυτή διαφοροποίηση γίνεται πιο κατανοητή και από το γράφημα.

	Ομάδα 1			Ομάδα 2	
	C	Ca		C	Ca
HP-H22b	4.56	9.47	HP-H21b		9.71
HP-H38c	0.83	13.94	HP-H21c	2.37	6.42
HP-H43a	0.92	10.66	HP-H38a	2.86	7.43
HP-H51a_B	3.47	10.54	HP-H38b		5.44
HP-H51b	7.9	16.51	HP-H51e		5.35
HP-H51c	7.04	14.02	HP-H61b	1.8	7.7
HP-H51d	6.81	13.18			
HP-H61a	5.86	12.22			
HP-H61c	4.99	9.82			
HP-H65c	8.51	12.39			

Πίνακας 8.3. Ομαδοποίηση των δειγμάτων με βάση το ποσοστό άνθρακα (C) και ασβεστίου (Ca).

Σε γενικές γραμμές μπορεί να ειπωθεί ότι η πιο περιορισμένη παρουσία ασβεστίου συνάδει με τα χαμηλότερα ποσοστά άνθρακα (C) (το ασβέστιο δηλαδή σε αυτές τις περιπτώσεις βρίσκεται στη μορφή ανθρακικού ασβεστίου), αν και αυτό δεν ισχύει σε όλες τις περιπτώσεις (δείγματα HP-H21b, HP-H38c και HP-H43a). Η μικρή παρουσία άνθρακα σε αυτές τις περιπτώσεις πιθανώς οφείλεται σε ολική ή μερική απανθράκωση, όπως έχει αναφερθεί νωρίτερα. Το μαγνήσιο (Mg) (0,63-2,01%), προέρχεται από την εκτεταμένη παρουσία μαγνησιακού ασβεστίτη που εντοπίστηκε μέσω των αναλύσεων με XRD, και αποδίδεται στα δολομιτικά πετρώματα που είναι πολύ κοινά στην περιοχή με βάση το γεωλογικό προφίλ της.

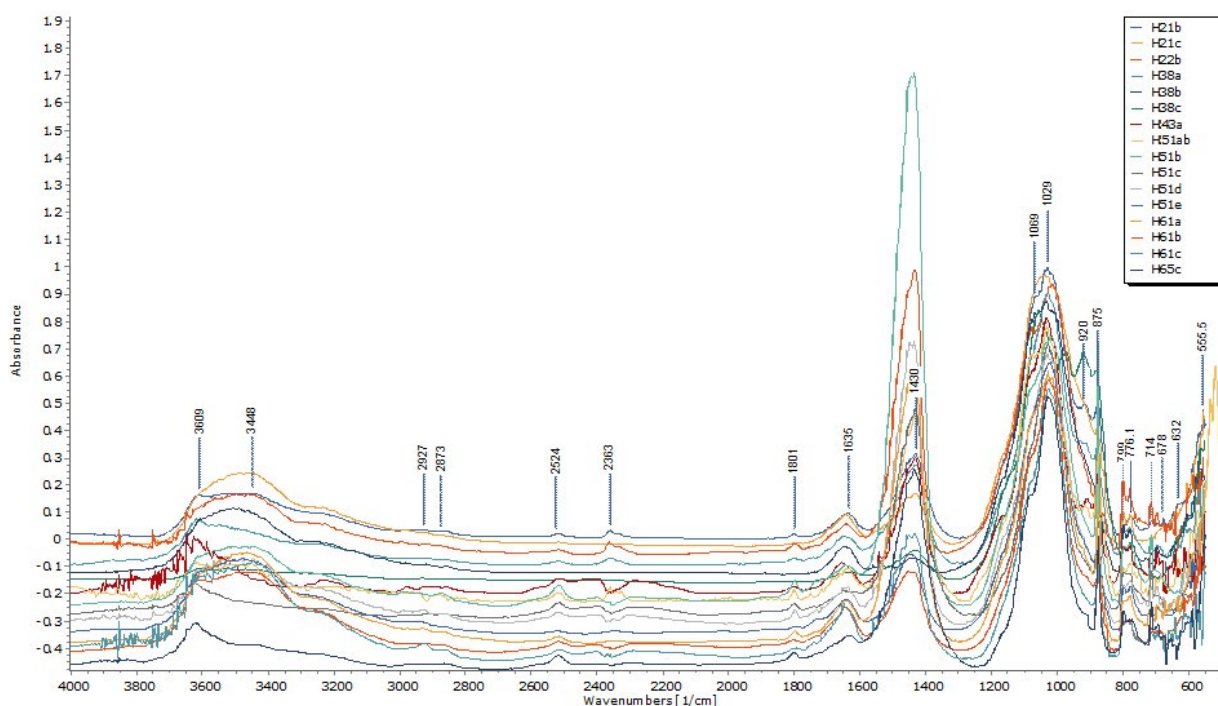
Ορυκτά	Δείγματα (HP-H...)															
	21b	21c	22b	38a	38b	38c	43a	51aB	51b	51c	51d	51e	61a	61b	61c	65c
Μαγνησιακός ασβεστίτης	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
Χαλαζίας	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
Ανορθίτης	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
Ιλλίτης	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
Ορθόκλαστο								•				•				
Διοψίδιο	•	•		•	•	•	•	•			•					
Παραγωνίτης								•			•	•				•
Φαυλίτης	•	•														
Βερμικουλίτης	•	•	•	•	•		•	•	•	•	•		•	•	•	•
Μικροκλινίτης	•	•	•	•	•	•	•		•	•	•		•	•	•	•
Αλίτης		•					•		•	•		•		•		
Αιματίτης	•		•		•											
Μαγνητίτης	•	•	•	•	•	•	•	•		•	•	•	•		•	•
Βαρύτης						•										
Σαπωνίτης											•	•	•	•	•	
Διάσπορο	•		•			•			•				•	•	•	•
Σοδαλίτης	•		•						•				•	•	•	•
Χλωριτοειδές					•						•		•	•		
Περίκλαστο											•					
Ενστατίτης	•			•				•								
Νοντρονίτης																•
Ανδραδίτης						•										
Αραγωνίτης															•	

Πίνακας 8.4. Συγκριτικά αποτελέσματα αναλύσεων με XRD

Όσον αφορά τα άλλα κύρια στοιχεία των δειγμάτων, το αργίλιο (Al) κινείται σε ποσοστά 4,65-12,26% και το πυρίτιο (Si) στο 12,37-25,52%. Η ποσόστωση των δύο αυτών

στοιχείων είναι αλληλένδετη και οφείλεται κατά βάση στο ποσοστό αργιλοπυριτικών υλικών και πυριτικών πρόσμικτων που υπάρχουν στο μείγμα, και κυριότερα του ιλλίτη και του χαλαζία, που εντοπίζονται σε όλα τα δείγματα. Σε αρκετά δείγματα επίσης εντοπίζονται το διάσπορο και ο βερμικουλίτης.

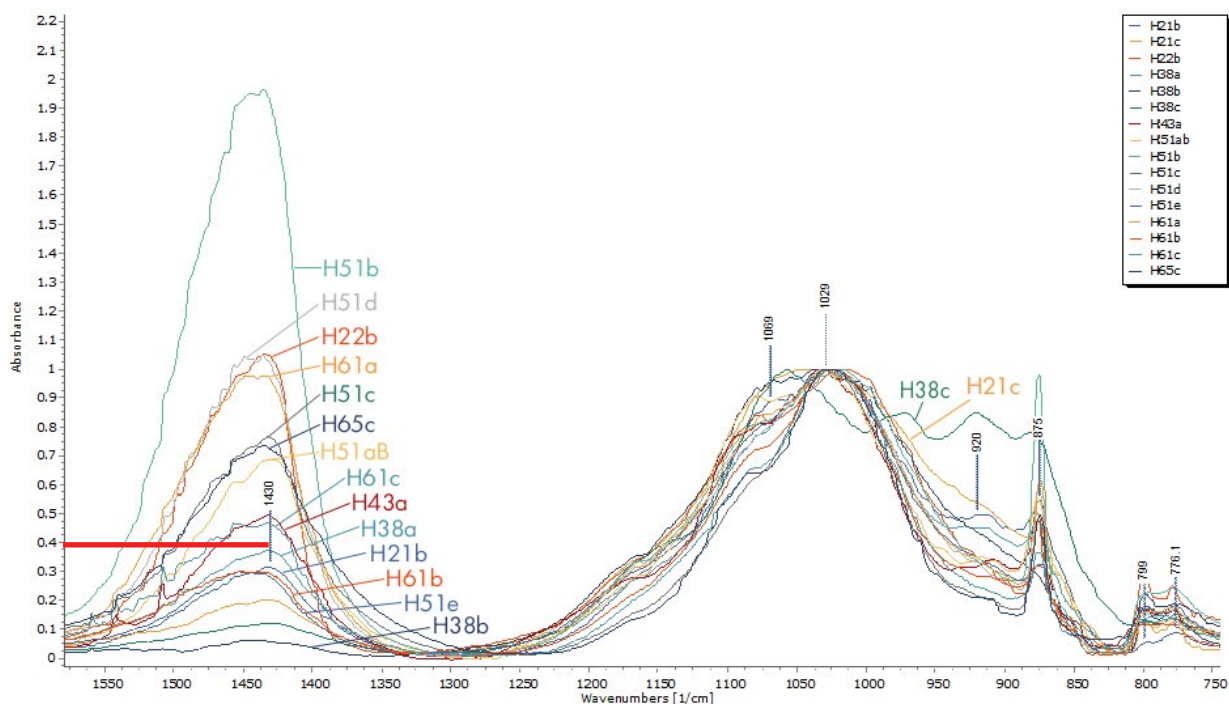
Ο σίδηρος (Fe) κινείται στο 3,41-7,52% και αποδίδεται στο ποσοστό ενυπάρχοντος σιδήρου στο χώμα που έχει χρησιμοποιηθεί για τον πηλό. Ως ορυκτό μπορεί να αποδοθεί κατά βάση στην παρουσία μαγνητίτη, που βρέθηκε σχεδόν σε όλα τα δείγματα, ενώ σε λίγες περιπτώσεις έχει εντοπιστεί και αιματίτης. Το νάτριο (Na) και το κάλιο (K) αποδίδονται στους άστριους που εντοπίστηκαν στα δείγματα. Χαρακτηριστικότερη είναι η παρουσία ανορθίτη, που υπάρχει σε όλα τα δείγματα, ενώ σε αρκετά από αυτά εντοπίζεται μικροκλινής, αλλά και ορθόκλαστο.



Εικ.8.119. Συγκριτικά αποτελέσματα αναλύσεων με FTIR

Από αναλύσεις που έγιναν με FTIR, διαπιστώνεται ότι υπάρχουν κατά βάση δύο ζώνες ενδιαφέροντος, αυτή που αφορά τα πυριτικά και αυτή που αφορά τα ασβεστιτικά υλικά. Εν γένει αυτό που μπορεί να ειπωθεί για τα δείγματα που μελετήθηκαν είναι ότι πρόκειται για πλίνθους με αρκετή ομοιογένεια, κάτι που γίνεται ιδιαίτερα αντιληπτό και από την συγκριτική παράθεση των αποτελεσμάτων των αναλύσεων. Οι πλίνθοι που ξεφεύγουν από την κατά τ' άλλα γενική ομοιομορφία είναι κυρίως ο ΗΡ-Η38c, και δευτερευόντως ο ΗΡ-Η21b. Στις περιπτώσεις αυτές έχουμε υλικά που έχουν εκτεθεί σε υψηλές θερμοκρασίες, πιθανόν λόγω κάποιας πυρκαγιάς και έχουν υποστεί μερική απανθράκωση, ενώ παρουσιάζουν εικόνα ψημένου κεραμικού

Διαπιστώνεται επίσης διακύμανση στα ποσοστά ανθρακικού ασβεστίου επιβεβαιώνο-



Εικ. 8. 120. Μεγέθυνση στις περιοχές ενδιαφέροντος των δειγμάτων (στα φάσματα έχει πραγματοποιηθεί normalize στα πυριτικά για να γίνει σύγκριση στα ασβεστιτικά).

ντας την ύπαρξη δύο ομάδων ωμόπλινθων με βάση τη σύστασή τους. Για παράδειγμα και εδώ ο πλίνθος HP-H51b έχει ιδιαίτερα υψηλά ποσοστά ανθρακικού ασβεστίου, ενώ ο HP-H38b έχει πολύ χαμηλά. Για την ακρίβεια, όλα τα δείγματα που έχουν κατηγοριοποιηθεί στην ομάδα β' του πίνακα 9, δηλαδή όσα έχουν χαμηλά ποσοστά ασβεστίου στη σύστασή τους, βρίσκονται κάτω από την κόκκινη γραμμή στο συγκριτικό φάσμα της εικόνας 190, κάτι που ενισχύει την υπόθεση ύπαρξης συνταγών κονιάματος με μικροδιαφορές. Οι διακυμάνσεις αυτές πάντως δεν είναι τέτοιες που να επιτρέπουν την υπόθεση ότι πρόκειται για υλικά με μεγάλες διαφοροποιήσεις στην τεχνολογία κατασκευής

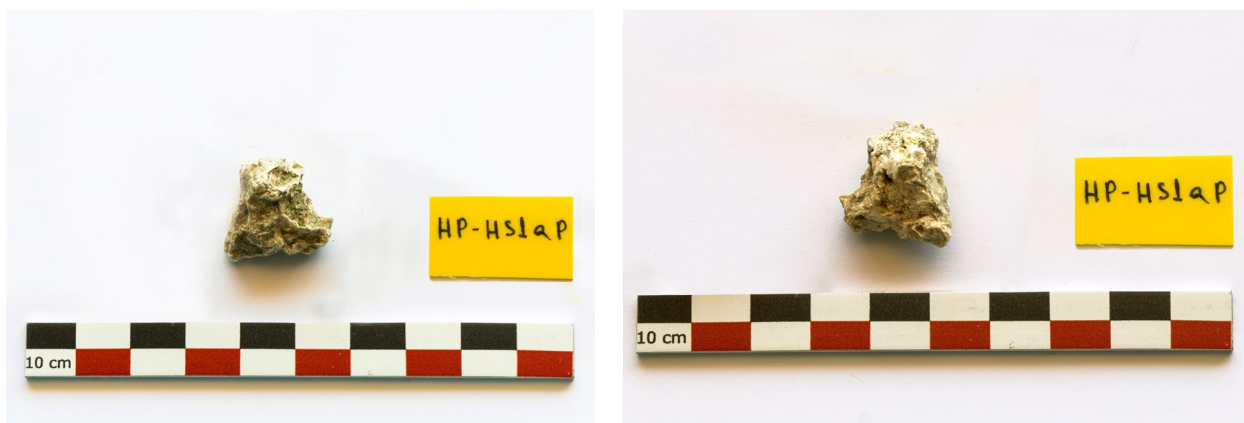
Σαν γενικό συμπέρασμα, εκτιμάται ότι η κατασκευή έχει γίνει στην περιοχή με υλικά που έχουν ανακτηθεί από την ευρύτερη γεωγραφική περιοχή. Οι μικρές διαφοροποιήσεις στην σύσταση του κονιάματος αποδίδεται στην κατασκευή των πλίνθων με λήψη πρώτων υλών από διαφορετικά σημεία της περιοχής και την κατασκευή τους σε διαφορετικές χρονικές περιόδους. Παρόλα αυτά, η σταθερή σύσταση και παραπλήσιες αναλογίες των υλικών, δείχνουν προς την ύπαρξη μιας, υποτυπώδους έστω, συνταγής για την κατασκευή του κονιάματος. Σε αρκετές περιπτώσεις, δείγματα που έχουν ανασυρθεί από το ίδιο σκάμμα έχουν πολύ κοντινή, σχεδόν ίδια, σύσταση, κάτι που υποδεικνύει ωμόπλινθους που έχουν κατασκευαστεί στην ίδια «παρτίδα». Σε κάθε περίπτωση, γίνεται αντιληπτό ότι μιλάμε για μια διαδικασία συστηματοποιημένης κατασκευής πλίνθων, που έχουν παραχθεί σε μια περιοχή με ανάγκες σε οικοδομικό υλικό, όπου σίγουρα υπάρχει έντονη -για τα δεδομένα της εποχής- οικιστική ανάπτυξη.

Κεφάλαιο 9

Αποτελέσματα αναλύσεων κονιαμάτων

A. Οπτική παρατήρηση

A1. Φωτογράφιση δείγματος



Εικ. 9.1-9.2. Φωτογράφιση των 2 όψεων του δείγματος © Δεληγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α.

Το δείγμα είναι κονίαμα λευκόγκριζου χρώματος με μέγεθος περίπου 2x2,5 cm. Στην επιφάνειά του παρατηρούνται περιορισμένες και μικρού πάχους επικαθίσεις γκριζοπράσινης απόχρωσης. Το δείγμα παρουσιάζει αρκετή ανομοιομορφία σε όλη την επιφάνειά του, με αρκετές εσοχές και εξοχές. Η υφή του είναι σκληρή.

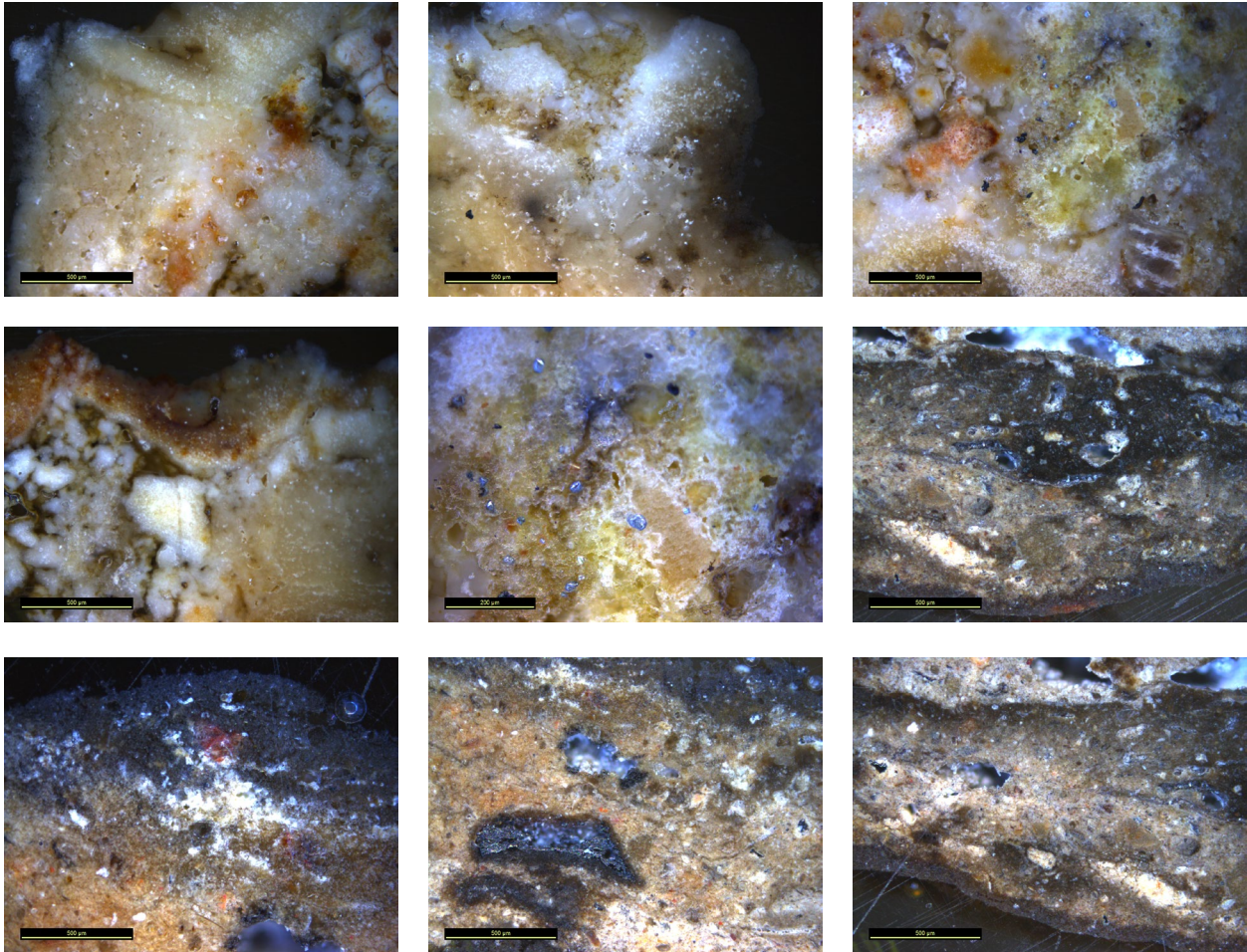
A2. Παρατήρηση στο στερεοσκόπιο



Εικ. 9.3-9.5. Στερεοσκοπική παρατήρηση του δείγματος © Δεληγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α.

Το δείγμα έχει αρκετά ανομοιομόρφη σύσταση με λευκού χρώματος εξωτερική επιφάνεια που φέρει κάποιες επικαθίσεις, και εσωτερικό με μεγάλες διακυμάνσεις στην κοκκομετρία του. Το σώμα της συνδετικής κονιάς φαίνεται να είναι λεπτόκοκκο κυρίως γκριζωπού αλλά και λευκού χρώματος, ενώ εντοπίζονται εγκλείσματα λευκού και ανοικτού καφετί χρώματος.

A3. Παρατήρηση στο μεταλλογραφικό μικροσκόπιο



Εικ. 9.6-9.14. Παρατήρηση του δείγματος στο μικροσκόπιο © Δελγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α.

Στο δείγμα φαίνεται να περιέχονται εγκλείσματα μεγάλου μεγέθους και κατά βάση λευκού χρώματος, από την όψη τους μάλλον ασβεστολιθικής προέλευσης. Τα ασβεστολιθικά αυτά ορυκτά φαίνεται να έχουν κάποια ποικιλία, μιας και πέρα από τα λευκά μπορούν να εντοπιστούν καφετιά αλλά και πρασινωπά. Η συνδετική κονία στα σημεία που υπάρχουν τα μεγάλα εγκλείσματα είναι μετά βίας ορατή ανάμεσά τους.

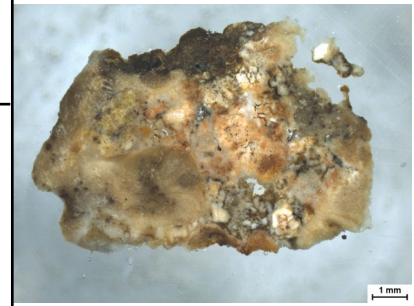
Σε άλλη περιοχή του δείγματος παρόλα αυτά, διακρίνεται συνδετική κονία με πολύ λεπτή κοκκομετρία, το εσωτερικό της οποίας διατρέχουν αδρανή λευκού χρώματος, πιθανώς ασβεστολιθικά, αλλά και πιο γκριζωπού χρώματος με ελαφρά μεταλλική λάμψη, μάλλον κάποια χαλαζιακά πετρώματα.

Λόγω της ανομοιομόρφης σύστασης του δείγματος δεν ήταν δυνατόν να γίνει διακριτή μια σαφής στρωματογραφία ώστε να γίνει πιο καλά αντιληπτή η δομή του κονιάματος.

B. Χημική και ορυκτολογική ανάλυση

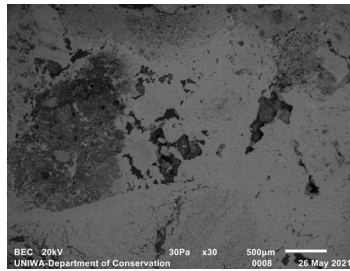
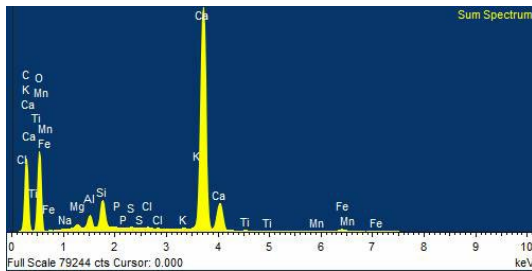
B1. Αποτελέσματα ανάλυσης με SEM/EDS

Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε σε φρεσκοσπασμένο τμήμα του δείγματος εγκιβωτισμένου σε ρητίνη και λειασμένου σε τροχό, το οποίο τοποθετήθηκε ως είχε στον δειγματοφορέα. Συνολικά πραγματοποιήθηκαν 4 αναλύσεις σε διαφορετικές περιοχές του δείγματος.



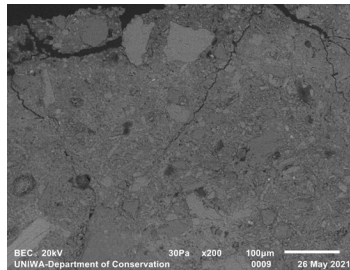
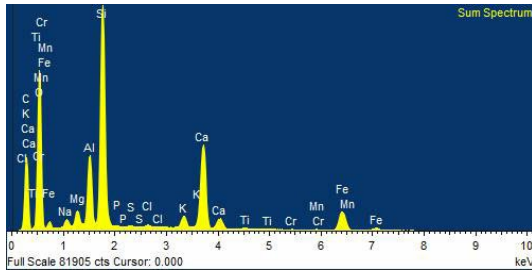
Εικ. 9.15. Εγκιβωτισμένο δείγμα
© Δεληγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α.

Γενική απεικόνιση (Bulk - Site of interest 1) - Μεγέθυνση x30



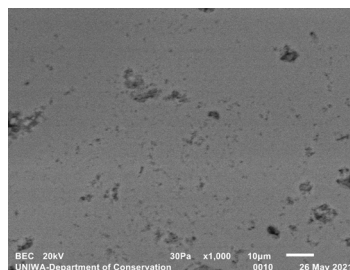
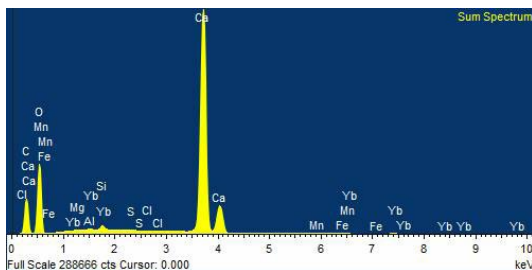
Element	Weight%	Sigma
C	20.54	0.26
O	49.20	0.20
Na	0.04	0.01
Mg	0.33	0.01
Al	0.88	0.01
Si	2.02	0.02
P	0.03	0.01
S	0.06	0.01
Cl	0.13	0.01
K	0.12	0.01
Ca	25.71	0.11
Ti	0.05	0.01
Mn	0.18	0.02
Fe	0.71	0.02

Γενική απεικόνιση επικάλυψης (Bulk deposit - Site of interest 2) - Μεγέθυνση x200



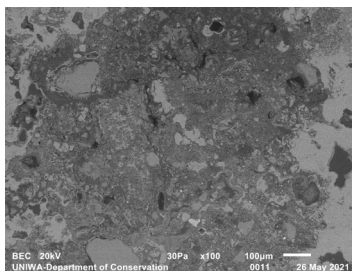
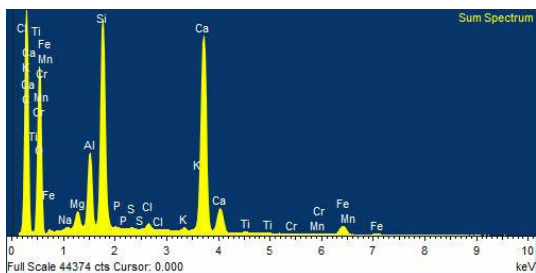
Element	Weight%	Sigma
C	25.09	0.30
O	46.39	0.20
Na	0.62	0.01
Mg	0.89	0.01
Al	3.43	0.02
Si	11.20	0.05
P	0.04	0.01
S	0.03	0.01
Cl	0.15	0.01
K	0.86	0.01
Ca	6.78	0.03
Ti	0.15	0.01
Cr	0.03	0.01
Mn	0.08	0.01
Fe	4.28	0.03

Συνδεδετική κονία (Binding mortar - Site of interest 3) - Μεγέθυνση x1000



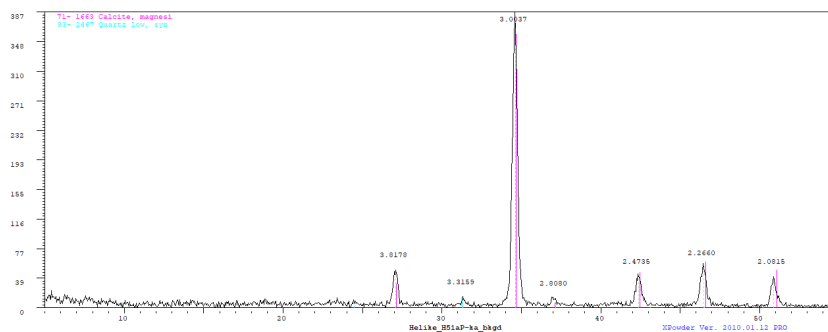
Element	Weight%	Sigma
C	13.79	0.05
O	53.29	0.07
Mg	0.11	0.01
Al	0.15	0.01
Si	0.36	0.01
S	0.06	0.01
Cl	0.02	0.01
Ca	31.28	0.05
Mn	0.11	0.01
Fe	0.22	0.01
Yb	0.61	0.03

Πρασινωπό έγκλεισμα (Green inclusion - Site of interest 4) - Μεγέθυνση x100



Element	Weight%	Sigma
C	37.44	0.26
O	40.74	0.19
Na	0.11	0.01
Mg	0.61	0.01
Al	2.27	0.02
Si	6.55	0.03
P	0.03	0.01
S	0.04	0.01
Cl	0.25	0.01
K	0.13	0.01
Ca	10.29	0.05
Ti	0.15	0.01
Cr	0.03	0.01
Mn	0.08	0.01
Fe	1.27	0.02

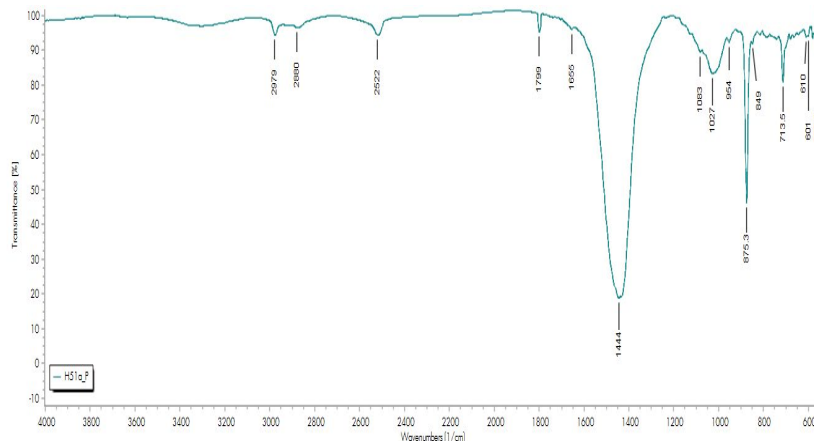
B2. Αποτελέσματα ανάλυσης με XRD



Εικ. 9.16. Γράφημα αποτελεσμάτων XRD

Ορυκτό	Χημικός τύπος
Μαγνησιακός Ασβεστίτης (Magnesian Calcite)	$Mg_{0.1}Ca_{0.9}CO_3$
α-Χαλαζίας (Low Quartz)	SiO_2
Αλίτης (Halite)	$NaCl$

B3. Αποτελέσματα ανάλυσης με FTIR



Εικ. 9.17. Γράφημα αποτελεσμάτων FTIR

Κορυφές απορρόφησης (cm ⁻¹)	Χημικές Ενώσεις
3649, 3629, 3567	Δεσμοί Υδροξυλίου (OH, HOH)
2519, 1800, 1430, 875, 714	Ανθρακικό Ασβέστιο (CaCO ₃)
1027	Αργιλοπυριτικές ενώσεις
1082, 799, 778, 683	Χαλαζιακή άμμος

Γ. Παρατηρήσεις - Συμπεράσματα

Από τις αναλύσεις στο δείγμα διαπιστώθηκε κυμαινόμενη κοκκομετρία. Εντοπίστηκαν μεγάλα αδρανή μεγέθους έως 3 mm, μεσαίου μεγέθους (0,1-0,8 mm), αλλά και συνδετική κόνια με εγκλείσματα κοκκομετρίας <0,1 mm. Τα εγκλείσματα έχουν στρογγυλεμένες ακμές, οπότε πιθανώς προέρχονται από παραθαλάσσια ή παραποτάμια περιοχή.

Από την ανάλυση με SEM/EDS, προκύπτει ότι η σύσταση του δείγματος είναι κατά βάση ασβεστιτική. Συγκεκριμένα η κόνια αποτελείται ουσιαστικά εξολοκλήρου από ανθρακικό ασβέστιο, με τον άνθρακα (C) να βρίσκεται στο 13,79% και το ασβέστιο (Ca) στο 31,28%. Το πυρίτιο (Si) ήταν σε ποσοστό 2,02%. Σε ποσοστά κάτω του 1% και στις περισσότερες περιπτώσεις κάτω του 0,3% βρέθηκε αργίλιο (Al), μαγνήσιο (Mg), κάλιο (K), φώσφορος (P), θείο (S), νάτριο (Na), τιτάνιο (Ti), μαγγάνιο (Mn) και χλώριο (Cl). Τα εγκλείσματα που αναλύθηκαν, ένα λευκό και ένα πρασινωπό και η γενική εικόνα του δείγματος είναι επίσης από ασβεσίτη, με ποσοστό άνθρακα 20,54-32,44% και ασβεστίου 25,71-10,29%. Το πράσινο έγκλεισμα εμπεριέχει ένα μικρό ποσοστό αργιλοπυριτικών. Διαφορετική εικόνα παρουσιάζει μέρος των επικαθίσεων, που είναι αργιλοπυριτικής σύστασης με παρουσία ασβεσίτη και χαρακτηριστικό το ιδιαίτερα υψηλό ποσοστό άνθρακα (25,09%). Η επικάθιση φαίνεται να αποτελείται από το χώμα της περιοχής, αν και η υψηλή παρουσία άνθρακα δεν είναι εύκολο να εξηγηθεί, παρά ίσως μόνο με την παρουσία καμμένης οργανικής ύλης (κάρβουνου) στο χώμα.

Κατά την ανάλυση με XRD διαπιστώθηκε ότι το κυρίαρχο ορυκτό είναι ο μαγνησιακός ασβεσίτης. Η παρουσία του στο δείγμα είναι σχεδόν απόλυτη, με αποτέλεσμα κορυφές

άλλων ορυκτών να είναι σχεδόν μη ανιχνεύσιμες. Μπόρεσαν να εντοπιστούν κορυφές που αποδίδονται σε ίχνη χαλαζία καθώς και παρουσία αλίτη. Ο ασβεστίτης οφείλει την παρουσία του τόσο στα αδρανή όσο και στη συνδετική κονία. Τα ίχνη χαλαζία αποδίδονται στην παρουσία κάποιων χαλαζιακών αδρανών, ενώ ο αλίτης στην προσρόφηση χλωρίου από το έδαφος λόγω της γεινίασης της περιοχής με τη θάλασσα.

Η ανάλυση με FTIR έδειξε ιδιαίτερα υψηλή παρουσία ανθρακικού ασβεστίου. Επιπροσθέτως εντοπίζονται αργιλοπυριτικές ενώσεις, χαλαζιακή άμμος καθώς και δεσμοί υδροξυλίων από διάφορες ομάδες ενώσεων.

Συμπερασματικά, εικάζεται ότι πρόκειται για συνδετικό κονίαμα που χρησιμοποιούνταν για την στερέωση των ωμοπλίνθων. Το γεγονός ότι βρέθηκε μαζί με τον ωμόπλινθο με κωδικό όνομα HP-H51a_B, ενισχύει αυτή την εκτίμηση, όπως και το γεγονός ότι το κονίαμα έχει ιδιαιτέρως «καθαρή» σύσταση.

Α. Οπτική παρατήρηση

Α1. Φωτογράφιση δείγματος



Εικ. 9.18-9.19. Φωτογράφιση των 2 όψεων του δείγματος © Δελγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α.

Το δείγμα είναι κονίαμα σε σχήμα «Υ» μεγέθους περίπου 7x5 cm. Στην επιφάνειά του παρατηρούνται επικαθίσεις γκριζόλευκης απόχρωσης. Το δείγμα έχει σχετικά επίπεδη μορφή ομοιόμορφου πάχους, με κάποιες ανομοιομορφίες στην επιφάνειά του. Η υφή του είναι σκληρή.

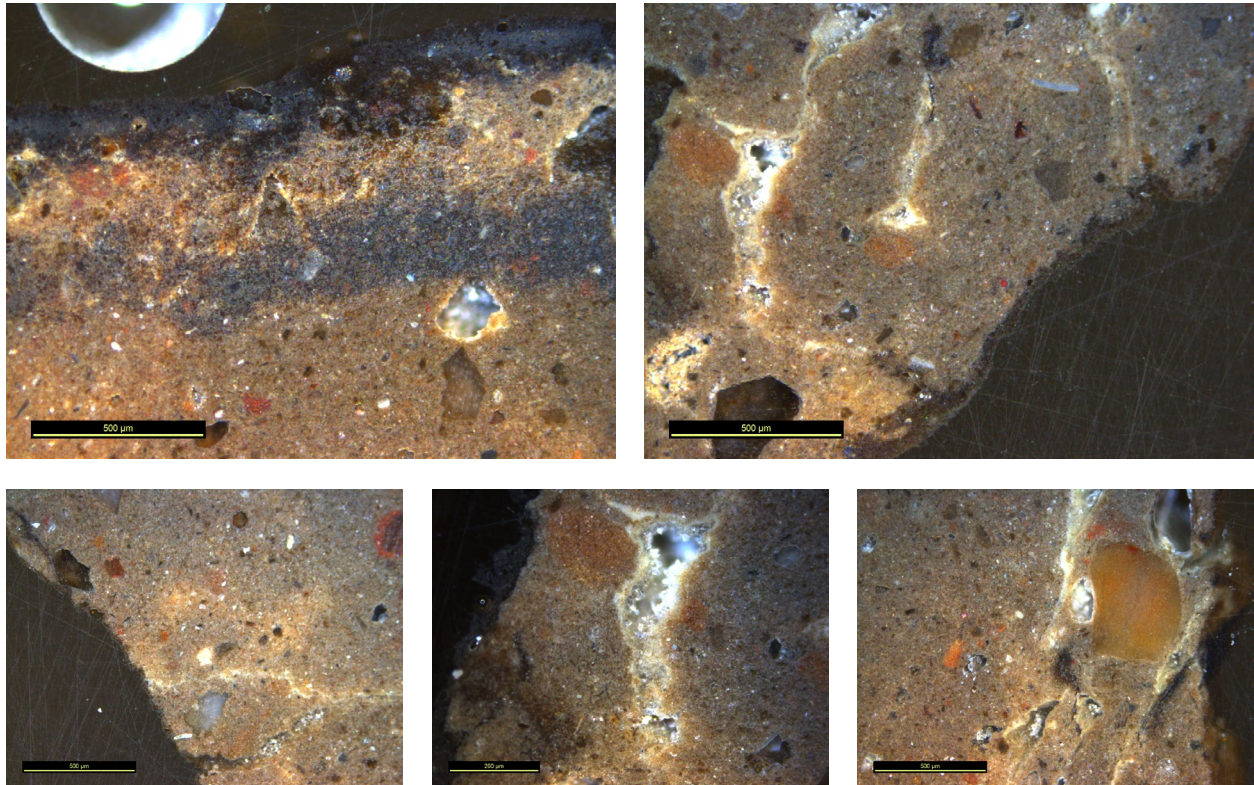
Α2. Παρατήρηση στο στερεοσκόπιο



Εικ. 9.20-9.21. Στερεοσκοπική παρατήρηση του δείγματος © Δελγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α.

Το δείγμα έχει ιδιαίτερως ομοιόμορφη και συμπαγή σύσταση. Κάτω από το στρώμα των επικαθίσεων, το σώμα του κονιάματος είναι σκούρο καφέ, είναι λεπτόκοκκο και έχει πολύ μικρό πορώδες. Παρατηρούνται εγκλείσματα μαύρου και κεραμιδί χρώματος, είναι πολύ σκληρό σαν υλικό και δεν θρύπτεται καθόλου εύκολα.

A3. Παρατήρηση στο μεταλλογραφικό μικροσκόπιο



Εικ. 9.22-9.26. Παρατήρηση του δείγματος στο μικροσκόπιο © Δεληγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α.

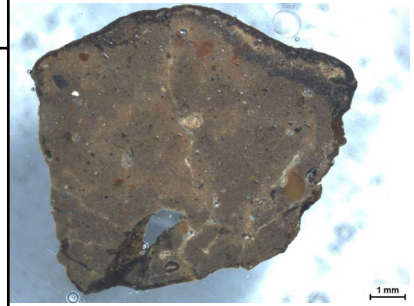
Στο δείγμα φαίνεται να περιέχονται εγκλείσματα μικρού μεγέθους, κατά βάση καφέ, γκρι και λευκού χρώματος. Η κοκκομετρία της μήτρας είναι πολύ ομοιόμορφη και κυμαίνεται από εξαιρετικά μικρή έως μεσαία. Στο άνω μέρος του δείγματος, στο σημείο της επιφάνειάς του δηλαδή, παρατηρείται πιο σκουρόχρωμος χρωματισμός στις αποχρώσεις του γκρι-μαύρου.

Το σώμα του δείγματος διακόπεται από κενά, τα οποία θα μπορούσαν να οφείλονται είτε σε κυψελίδες αέρα που φυλακίστηκαν στο σώμα του υλικού κατά την παρασκευή του, είτε σε μεταγενέστερη απώλεια κάποιου πρόσθετου οργανικής φύσεως. Ένα σημαντικό χαρακτηριστικό της μορφολογίας του δείγματος είναι ότι εντός των κενών αυτών εντοπίζεται πλούσια παρουσία κρυστάλλων λευκού χρώματος. Φαίνεται μάλιστα ότι υπάρχει ένας πιο ανοικτόχρωμος χρωματισμός που πλαισιώνει τα κενά αυτά, σαν συνέχεια των κρυσταλλώσεων. Είναι πιθανόν οι «φλεβώσεις» αυτές στο υλικό να αποτελούνται από υλικό με μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε ασβεστιτικά υλικά και οι κρύσταλλοι στο εσωτερικό των κενών να είναι ασβεστιτικές ανακρυσταλώσεις.

B. Χημική και ορυκτολογική ανάλυση

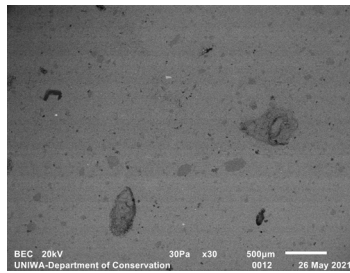
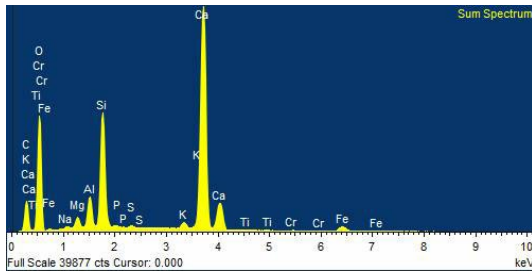
B1. Αποτελέσματα ανάλυσης με SEM/EDS

Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε σε φρεσκοσπασμένο τμήμα του δείγματος εγκιβωτισμένου σε ρητίνη και λειασμένου σε τροχό, το οποίο τοποθετήθηκε ως είχε στον δειγματοφορέα. Συνολικά πραγματοποιήθηκαν 5 αναλύσεις σε διαφορετικές περιοχές του δείγματος.



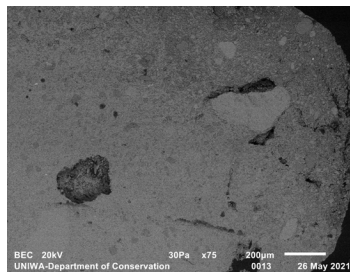
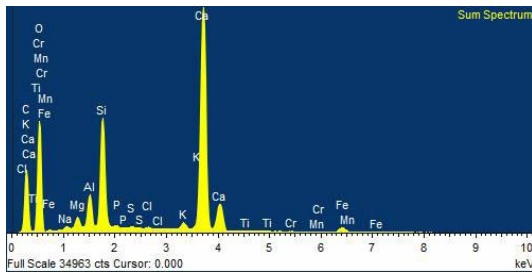
Εικ. 9.27. Εγκιβωτισμένο δείγμα
© Δελγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α.

Γενική απεικόνιση 1 (Bulk 1 - Site of interest 1) - Μεγέθυνση x30



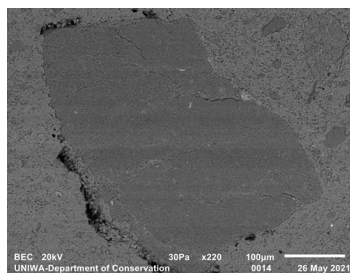
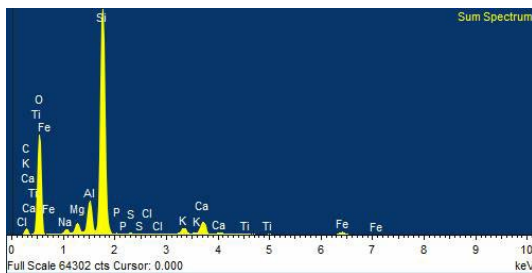
Element	Weight%	Sigma
C	11.15	0.31
O	53.10	0.23
Na	0.25	0.02
Mg	0.77	0.02
Al	1.93	0.02
Si	7.43	0.04
P	0.07	0.01
S	0.13	0.01
K	0.61	0.02
Ca	22.91	0.11
Ti	0.14	0.02
Cr	0.07	0.02
Fe	1.44	0.03

Επιφάνεια άνω πλευράς (Upper surface - Site of interest 2) - Μεγέθυνση x75



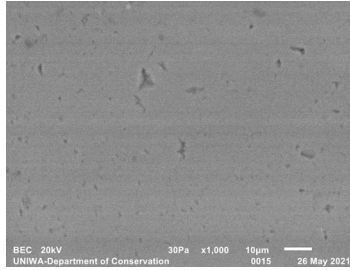
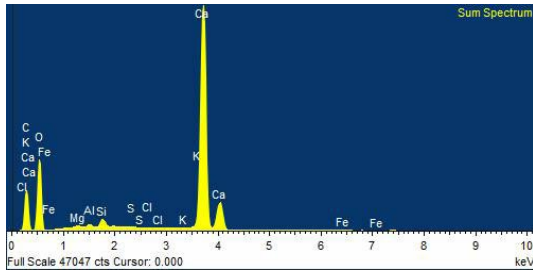
Element	Weight%	Sigma
C	17.58	0.45
O	49.51	0.31
Na	0.27	0.02
Mg	0.76	0.02
Al	1.89	0.02
Si	6.56	0.05
P	0.13	0.02
S	0.11	0.01
Cl	0.11	0.01
K	0.57	0.02
Ca	21.14	0.14
Ti	0.08	0.02
Cr	0.07	0.02
Mn	0.05	0.02
Fe	1.16	0.03

Γκρι έγκλεισμα (Grey inclusion - Site of interest 3) - Μεγέθυνση x220



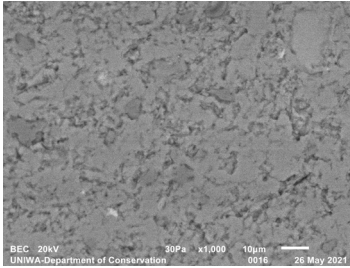
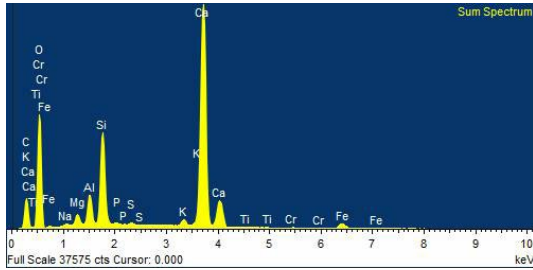
Element	Weight%	Sigma
C	7.40	0.74
O	53.56	0.44
Na	0.78	0.03
Mg	1.27	0.02
Al	3.63	0.04
Si	27.80	0.23
P	0.04	0.02
S	0.03	0.01
Cl	0.02	0.01
K	1.13	0.02
Ca	2.59	0.03
Ti	0.21	0.02
Fe	1.53	0.03

Καφέ έγκλεισμα (Brown inclusion - Site of interest 4) - Μεγέθυνση x1000



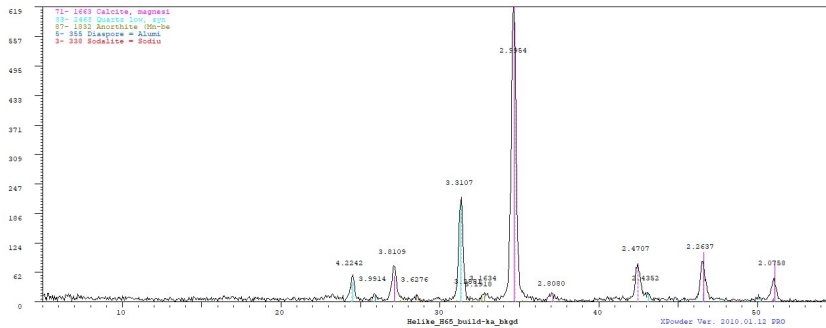
Element	Weight%	Sigma
C	12.75	0.26
O	54.12	0.22
Mg	0.20	0.02
Al	0.19	0.02
Si	0.69	0.02
S	0.02	0.01
Cl	0.03	0.01
K	0.07	0.01
Ca	31.74	0.14
Fe	0.18	0.02

Γενική απεικόνιση 2 (Bulk 2 - Site of interest 5) - Μεγέθυνση x1000



Element	Weight%	Sigma
C	10.59	0.32
O	54.08	0.24
Na	0.19	0.02
Mg	0.88	0.02
Al	2.01	0.02
Si	6.20	0.04
P	0.09	0.02
S	0.13	0.01
K	0.62	0.02
Ca	23.56	0.12
Ti	0.14	0.02
Cr	0.07	0.02
Fe	1.45	0.03

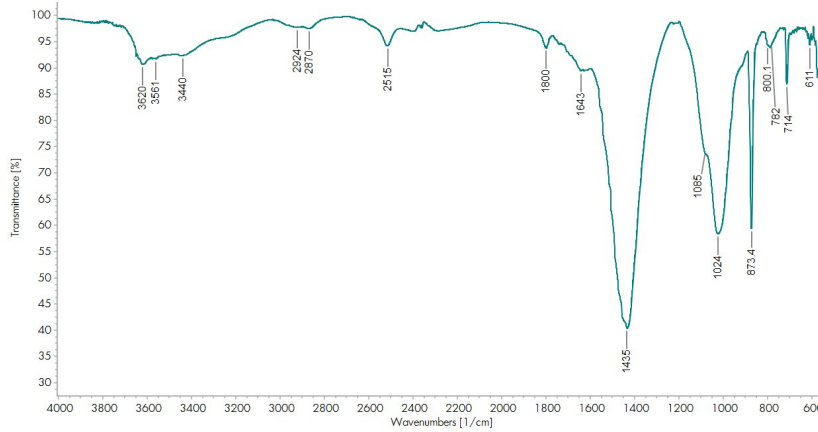
B2. Αποτελέσματα ανάλυσης με XRD



Εικ. 9.28. Γράφημα αποτελεσμάτων XRD

Ορυκτό	Χημικός τύπος
Μαγνησιακός Ασβεστίτης (Magnesian Calcite)	$Mg_{0.1}Ca_{0.9}CO_3$
α-Χαλαζίας (Low Quartz)	SiO_2
Διάσπορο (Diaspore)	$AlO(OH)$
Σοδαλίτης (Sodalite)	$Na_4Al_3ClSi_3O_{12}$
Ανορθίτης (Sodian Anorthite)	$(Ca_{0.715}Mn_{0.196}Na_{0.045})(Al_{1.911}Si_{2.089}O_8)$

Β3. Αποτελέσματα ανάλυσης με FTIR



Εικ. 9.29. Γράφημα αποτελεσμάτων FTIR

Κορυφές απορρόφησης (cm-1)	Χημικές Ενώσεις
3650, 3620, 3568	Δεσμοί Υδροξυλίου (OH, HOH)
2515, 1800, 1435, 874, 714	Ανθρακικό Ασβέστιο (CaCO ₃)
1024	Αργιλοπυριτικές ενώσεις
1085, 800, 782, 621	Χαλαζιακά άμμος
3620, 3440, 1643	Ιλλίτης
1636	Απορροφημένο νερό (H ₂ O)

Γ. Παρατηρήσεις - Συμπεράσματα

Από τις αναλύσεις στο δείγμα διαπιστώθηκε εξαιρετικά συμπαγές σώμα με μικρή κοκκομετρία. Η συνδετική κονία έχει κοκκομετρία <0,1 mm και τα αδρανή είναι μεγέθους 0,1-0,5 mm. Τα εγκλείσματα έχουν στρογγυλεμένες ακμές, οπότε πιθανώς προέρχονται από παραθαλάσσια ή παραποτάμια περιοχή. Στην άνω πλευρά φαίνεται να έχει υπάρξει ενσωμάτωση επικαθίσεων κυρίως λόγω ασβεστιτικών ανακρυσταλλώσεων.

Από την ανάλυση με SEM/EDS, προκύπτει ότι η σύσταση του δείγματος είναι κατά βάση ασβεστιτική, με αργιλοπυριτικά στοιχεία. Συγκεκριμένα η κονία αποτελείται από ανθρακικό ασβέστιο, με τον άνθρακα (C) να βρίσκεται στο 10,59-11,15% και το ασβέστιο (Ca) στο 22,91-23,56%. Το αργίλιο (Al) και το πυρίτιο (Si) βρέθηκαν σε ποσοστά 1,93-2,01% και 6,20-7,43% αντίστοιχα, ενώ ο σίδηρος (Fe) είχε ποσοστό 1,44-1,45%. Σε ποσοστά κάτω του 1% βρέθηκε μαγνήσιο (Mg), κάλιο (K), φώσφορος (P), θείο (S), νάτριο (Na), τιτάνιο (Ti), μαγγάνιο (Mn) και χρώμιο (Cr).

Η επιφάνεια του δείγματος είχε παρόμοια σύσταση, με μεγαλύτερο όμως ποσοστό άνθρακα, ενώ εντοπίστηκε και χλώριο. Στην περίπτωση του άνθρακα μάλλον πρόκειται για ένδειξη απανθρακωμένης οργανικής ύλης στο χώμα της περιοχής, ενώ όσον αφορά το χλώριο, πιθανώς πρόκειται για προσρόφησή του και πάλι από το χώμα. Επιπροσθέτως, αναλύθηκαν δύο εγκλείσματα, ένα ασβεστολιθικό με ποσοστό ασβεστίου 31,74% και άνθρακα 12,75%, και ένα πυριτικό με ποσοστό πυριτίου 22,80%.

Κατά την ανάλυση με XRD διαπιστώθηκε ότι τα κυρίαρχα ορυκτά είναι ο μαγνησιακός

ασβεστίτης, ενώ αρκετά διακριτή είναι και η παρουσία χαλαζία, που αποδίδεται κατά βάση στην παρουσία εγκλεισμάτων. Ταυτοποιείται επίσης και η παρουσία πλαγιόκλαστων αστρίων στο δείγμα, λόγω της παρουσίας ανορθίτη. Τέλος πιθανολογείται η παρουσία διάσπορου και σοδαλίτη.

Η ανάλυση με FTIR έδειξε παρουσία ανθρακικού ασβεστίου και αργιλοπυριτικών ενώσεων, όπως και ιλλίτη και χαλαζιακής άμμου. Εντοπίζεται επίσης απορροφημένο από το δείγμα νερό και δεσμοί υδροξυλίων από διάφορες ομάδες ενώσεων. Μία σημαντική παράμετρος είναι η διαφανιόμενη τάση εξάλειψης του «ώμου» στα πυριτικά (στα 1085 cm^{-1}), κάτι που υποδεικνύει την επίδραση υψηλής θερμοκρασίας στο δείγμα (Yan et al. 2021).

Συμπερασματικά, εκτιμάται ότι πρόκειται για κονίαμα που είχε χρησιμοποιηθεί ως επίχρισμα σε τοιχοποιία. Την εκτίμηση ενισχύει η ομοιόμορφη μορφολογία και το επίπεδο σχήμα του. Διάφορα χαρακτηριστικά του δείγματος όπως η μεγάλη σκληρότητα και η μικρή ευθρυπτότητα, το πολύ μικρό πορώδες και το προαναφερθέν εύρημα στο FTIR, οδηγούν προς το συμπέρασμα ότι κάποια στιγμή το κονίαμα εκτέθηκε σε υψηλές θερμοκρασίες. Με δεδομένο ότι πρόκειται για επίχρισμα τοιχοποιίας, το δείγμα μάλλον βρέθηκε σε συνθήκες πυρκαγιάς.

A. Οπτική παρατήρηση

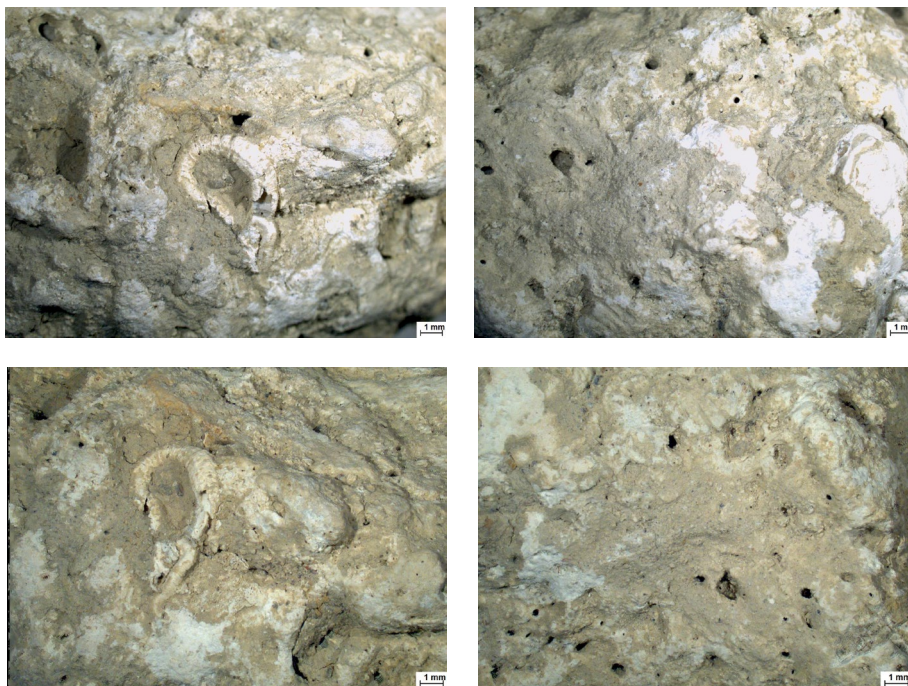
A1. Φωτογράφιση δείγματος



Εικ. 9.30-9.31. Φωτογράφιση των 2 όψεων του δείγματος © Δεληγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α.

Το δείγμα είναι κονίαμα μεγέθους περίπου 4x3 cm. Έχει περίπου στρογγυλό σχήμα με στρώμα επικαθίσεων γκριζόλευκου χρώματος. Η επιφάνεια φέρει ανομοιομορφίες και οπές, με την υφή να είναι σχετικά σκληρή και να θρύπτεται εύκολα.

A2. Παρατήρηση στο στερεοσκόπιο



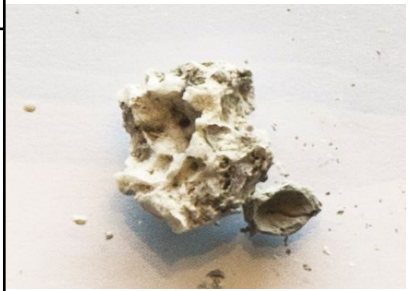
Το δείγμα έχει σχετικά συμπαγή σύσταση. Το σώμα του είναι λευκόγκριζο και λεπτόκοκκο. Στην επιφάνεια παρατηρείται έγκλεισμα μικροοργανισμού πιθανώς θαλάσσιας προέλευσης.

Εικ. 9.32-9.35. Στερεοσκοπική παρατήρηση του δείγματος © Δεληγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α.

B. Χημική και ορυκτολογική ανάλυση

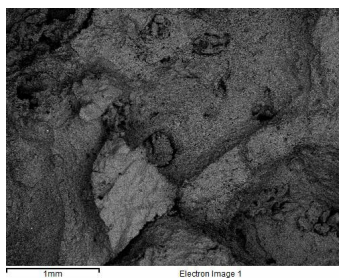
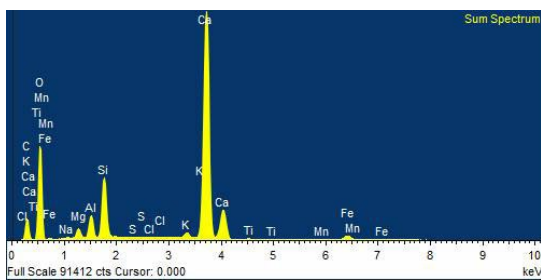
B1. Αποτελέσματα ανάλυσης με SEM/EDS

Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε σε φρεσκοσπασμένο τμήμα του δείγματος, το οποίο τοποθετήθηκε ως είχε στον δειγματοφόρο. Συνολικά πραγματοποιήθηκαν 2 αναλύσεις σε διαφορετικές περιοχές του δείγματος.



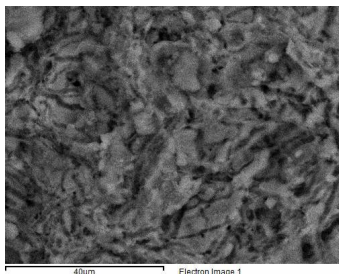
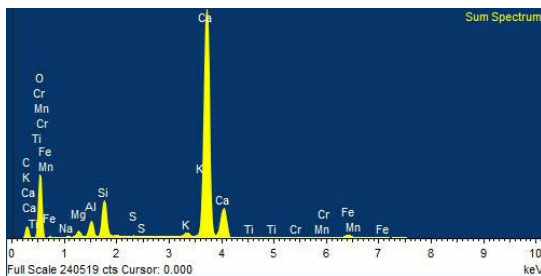
Εικ. 9.36. Φρεσκοσπασμένο τμήμα του δείγματος, © Δεληγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α.

Γενική απεικόνιση 1 (Bulk 1 - Site of interest 1) - Μεγέθυνση x33



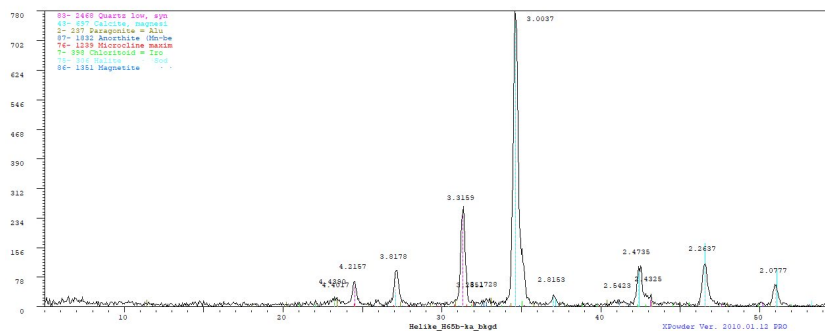
Element	Weight%	Sigma
C	9.23	0.31
O	60.83	0.23
Na	0.14	0.02
Mg	1.00	0.02
Al	1.76	0.02
Si	4.49	0.03
S	0.05	0.01
Cl	0.02	0.01
K	0.44	0.01
Ca	20.93	0.09
Ti	0.08	0.01
Mn	0.07	0.01
Fe	0.98	0.01

Γενική απεικόνιση 2 (Bulk 2 - Site of interest 2) - Μεγέθυνση x1400



Element	Weight%	Sigma
C	8.45	0.13
O	58.23	0.11
Na	0.10	0.01
Mg	0.77	0.01
Al	1.53	0.01
Si	3.38	0.01
S	0.03	0.00
K	0.36	0.01
Ca	26.14	0.06
Ti	0.06	0.01
Cr	0.03	0.01
Mn	0.04	0.01
Fe	0.87	0.01

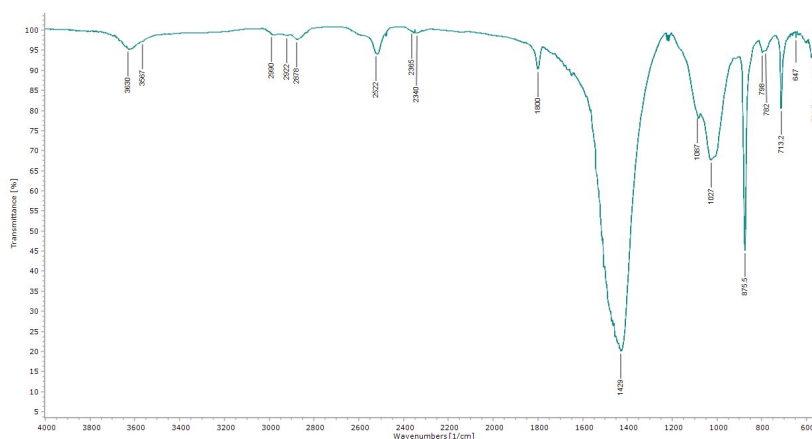
B2. Αποτελέσματα ανάλυσης με XRD



Εικ. 9.37. Γράφημα αποτελεσμάτων XRD

Ορυκτό	Χημικός τύπος
Μαγνησιακός Ασβεστίτης (Magnesian Calcite)	(Ca,Mg) CO ₃
α-Χαλαζίας (Low Quartz)	SiO ₂
Μικροκλινής (Microcline)	K (Si ₃ Al) O ₈
Διάσπορο (Diaspore)	AlO (OH)
Χλωριτοειδές (Chloritoid)	FeAl ₂ SiO ₅ (OH) ₂
Ανορθίτης (Sodian Anorthite)	(Ca _{0.715} Mn _{0.196} Na _{0.045}) (Al _{1.911} Si _{2.089} O ₈)
Παραγωνίτης (Paragonite)	3AlO ₃ Na ₂ O 6SiO ₂ 2H ₂ O
Αλίτης (Halite)	NaCl
Μαγνητίτης (Magnetite)	Fe _{2.936} O ₄

B3. Αποτελέσματα ανάλυσης με FTIR



Εικ. 9.38. Γράφημα αποτελεσμάτων FTIR

Κορυφές απορρόφησης (cm ⁻¹)	Χημικές ενώσεις
3630, 3567	Δεσμοί Υδροξυλίου (OH, HOH)
2520, 1800, 1429, 875, 713	Ανθρακικό Ασβέστιο (CaCO ₃)
1027	Αργιλοπυριτικές ενώσεις
1087, 798, 782, 677	Χαλαζιακή άμμος

Γ. Παρατηρήσεις - Συμπεράσματα

Από τις αναλύσεις στο δείγμα διαπιστώθηκε ομοιόμορφη και μικρή κοκκομετρία μεγέθους $<0,1$ mm με παρουσία κάποιων εγκλεισμάτων μεγαλύτερου μεγέθους που μάλλον δεν είναι αδρανή και η παρουσία τους κρίνεται ως τυχαία. Το δείγμα παρουσιάζει ανομοιομορφία στην υφή, καθώς υπάρχει μεγάλη παρουσία κενών που παραπέμπουν σε κυψελίδες εγκλωβισμένου αέρα. Επιπροσθέτως, παρατηρείται παρουσία ασβεστιτικών ανακρυσταλώσεων (Site of interest 2).

Από την ανάλυση με SEM/EDS, προκύπτει ότι η σύσταση του δείγματος είναι κατά βάση ασβεστιτική. Συγκεκριμένα η κονία αποτελείται ουσιαστικά εξολοκλήρου από ανθρακικό ασβέστιο, με τον άνθρακα (C) να βρίσκεται στο 8,45-9,23% και το ασβέστιο (Ca) στο 20,93-26,14%. Παρατηρείται επίσης μικρή παρουσία αργιλοπιριτικών με το αργίλιο (Al) να κυμαίνεται σε ποσοστά 1,53-1,76% και το πυρίτιο (Si) σε ποσοστά 3,38-4,49%. Σε ποσοστά κάτω του 1% βρέθηκε μαγνήσιο (Mg), κάλιο (K), θείο (S), νάτριο (Na), τιτάνιο (Ti), μαγγάνιο (Mn) και χλώριο (Cl), χρώμιο (Cr) και σίδηρος (Fe).

Κατά την ανάλυση με XRD διαπιστώθηκε ότι τα κυρίαρχα ορυκτά είναι ο μαγνησιακός ασβεστίτης και ο χαλαζίας. Η παρουσία αργιλοπιριτικών εξηγείται από ορυκτά όπως το χλωριτοειδές και ο παραγωνίτης. Ταυτοποιείται η παρουσία αστρίων στο δείγμα, τόσο αλκαλιούχων λόγω της παρουσίας μικροκλινή, όσο και πλαγιόκλαστων λόγω της παρουσίας ανορθίτη, ενώ εντοπίζονται και ίχνη μαγνητίτη. Ο αλίτης οφείλει την παρουσία του στην προσρόφηση χλωρίου από το έδαφος,

Η ανάλυση με FTIR έδειξε παρουσία ανθρακικού ασβεστίου και αργιλοπιριτικών ενώσεων, όπως και χαλαζακής άμμου. Εντοπίζονται επίσης δεσμοί υδροξυλίων από διάφορες ομάδες ενώσεων.

Συμπερασματικά, εικάζεται ότι πρόκειται για συνδετικό κονίαμα που χρησιμοποιούνταν για την στερέωση των ωμοπλίνθων. Η εκτίμηση είναι κάπως αβέβαιη μιας και η σύστασή του είναι πιο μικτή σε σχέση με άλλα ασβεστιτικά κονιάματα και η μορφολογία του πιο ασαφής λόγω των πολλών επικαθίσεων. Οι αναλύσεις επί του δείγματος κρίνονται σχετικά ανεπαρκείς και προτείνεται παρατήρηση σε οπτικό μικροσκόπιο για την καλύτερη διερεύνηση της μορφολογίας του.

Α. Οπτική παρατήρηση

A1. Φωτογράφιση δείγματος



Εικ. 9.39-9.40. Φωτογράφιση των 2 όψεων του δείγματος © Δελγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α.

Το δείγμα είναι κονίαμα μεγέθους περίπου 11,5x8 cm με πάχος περίπου 0,8 cm. Το κονίαμα έχει μορφή πλάκας που μοιάζει να έχει αποκολληθεί από τμήμα τοικοποιίας. Φέρει σε όλη την επιφάνειά του επικαθίσεις ανοικτού καφέ χρώματος. Η μια πλευρά του είναι πιο ανομοιόμορφη και με περισσότερες επικαθίσεις από την άλλη. Το σώμα του δείγματος είναι σκληρό και δεν θρύπτεται με ευκολία.

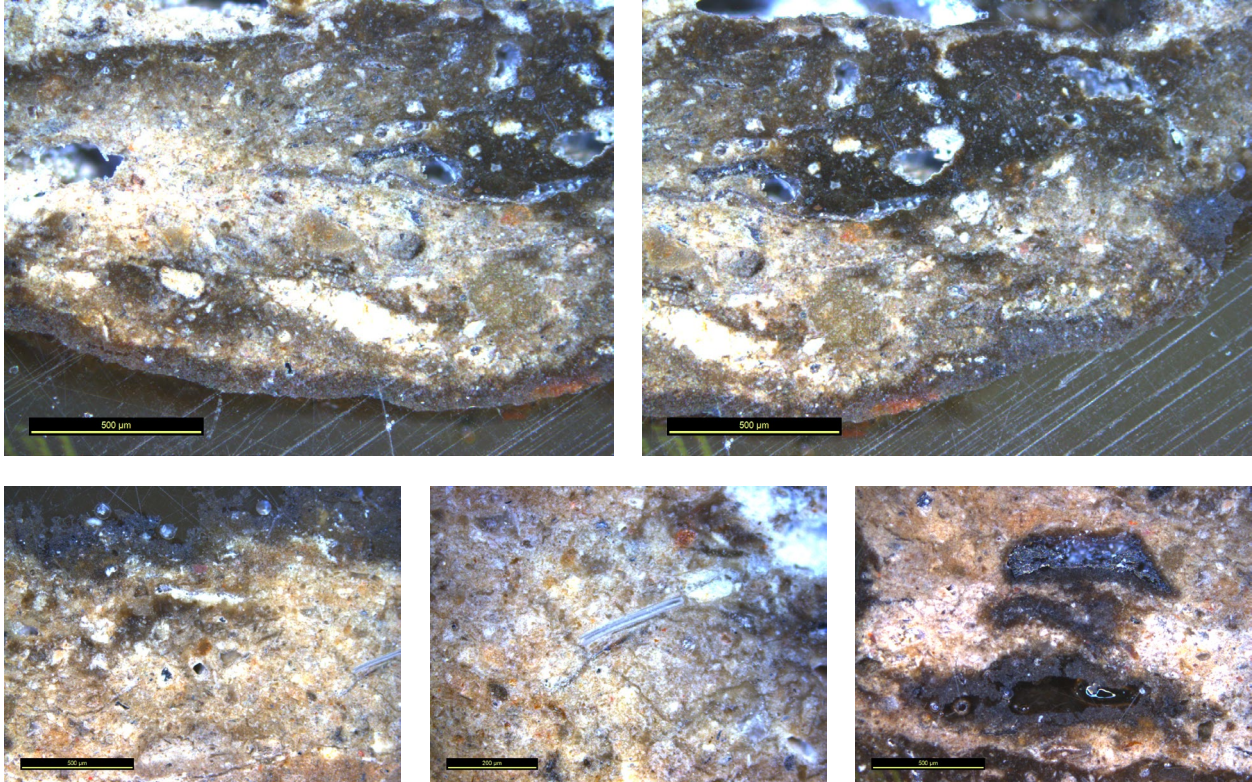
A2. Παρατήρηση στο στερεοσκόπιο



Εικ. 9.41-9.43. Στερεοσκοπική παρατήρηση του δείγματος © Δελγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α.

Το δείγμα έχει ιδιαίτερως ομοιόμορφη και συμπαγή σύσταση. Κάτω από το στρώμα των επικαθίσεων, το σώμα του κονιάματος είναι σκούρο καφέ, είναι λεπτόκοκκο και έχει πολύ μικρό πορώδες. Παρατηρούνται εγκλείσματα μαύρου και κεραμιδί χρώματος, είναι πολύ σκληρό σαν υλικό και δεν θρύπτεται καθόλου εύκολα.

A3. Παρατήρηση στο μεταλλογραφικό μικροσκόπιο



Εικ. 9.44-9.48. Παρατήρηση του δείγματος στο μικροσκόπιο © Δεληγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α.

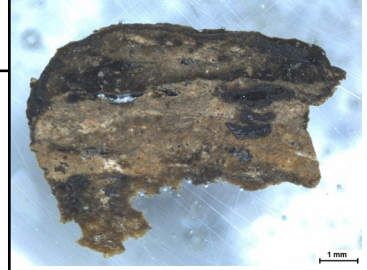
Στο δείγμα φαίνεται να περιέχονται εγκλείσματα μικρού μεγέθους, κατά βάση καφέ, γκρι και λευκού χρώματος. Η κοκκομετρία της μήτρας είναι πολύ ομοιόμορφη και κυμαίνεται από μικρή έως μεσαία. Το δείγμα αποτελείται από μια υποτυπώδη στρωματογραφία, με το έξω μέρος (το οποίο πρέπει να είναι μέρος των επικαθίσεων) να είναι πιο σκουρόχρωμο, ακολουθεί ένα επίπεδο με πιο ανοιχτόχρωμο χρωματισμό, ενώ το απώτερο μέρος έχει σκούρο καφέ χρώμα.

Το σώμα του δείγματος διακόπεται από κενά, τα οποία θα μπορούσαν να οφείλονται σε κυψελίδες αέρα που φυλακίστηκαν στο σώμα του υλικού κατά την παρασκευή του. Στο εσωτερικό κάποιων εκ των κενών αυτών εντοπίζεται παρουσία κρυστάλλων λευκού χρώματος, που πιθανολογείται ότι οφείλονται σε ασβεστιτικές ανακρυσταλώσεις.

B. Χημική και ορυκτολογική ανάλυση

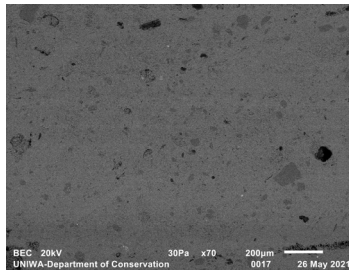
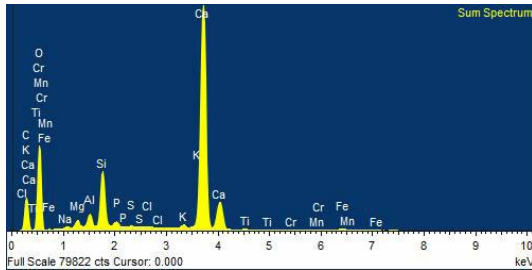
B1. Αποτελέσματα ανάλυσης με SEM/EDS

Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε σε φρεσκοσπασμένο τμήμα του δείγματος εγκιβωτισμένου σε ρητίνη και λειασμένου σε τροχό, το οποίο τοποθετήθηκε ως είχε στον δειγματοφορέα. Συνολικά πραγματοποιήθηκαν 3 αναλύσεις σε διαφορετικές περιοχές του δείγματος.



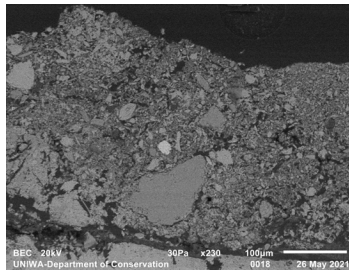
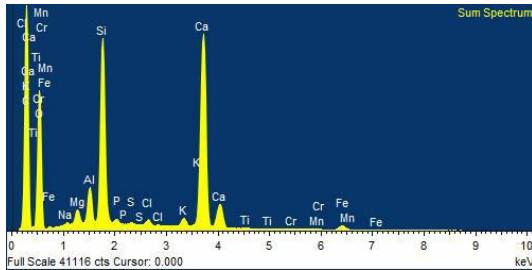
Εικ. 9.49. Εγκιβωτισμένο δείγμα
© Δεληγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α.

Γενική απεικόνιση (Bulk - Site of interest 1) - Μεγέθυνση x70



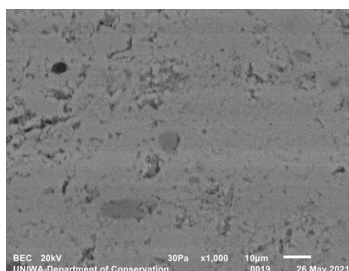
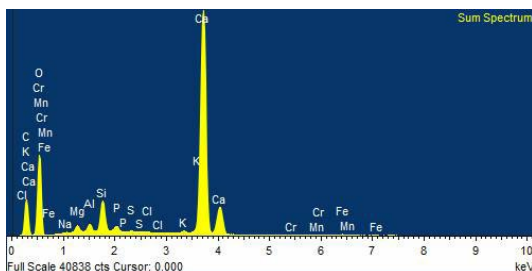
Element	Weight%	Sigma
C	10.16	0.31
O	53.51	0.22
Na	0.22	0.02
Mg	0.71	0.02
Al	0.98	0.01
Si	4.38	0.03
P	0.45	0.01
S	0.09	0.01
Cl	0.03	0.01
K	0.37	0.01
Ca	28.24	0.12
Ti	0.06	0.01
Cr	0.02	0.01
Mn	0.09	0.02
Fe	0.68	0.02

Επικαθίσεις (Deposition - Site of interest 2) - Μεγέθυνση x230



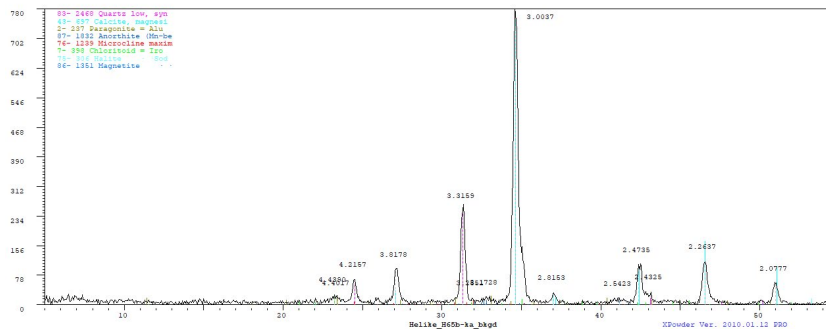
Element	Weight%	Sigma
C	38.66	0.28
O	39.93	0.21
Na	0.15	0.01
Mg	0.58	0.01
Al	1.20	0.01
Si	6.39	0.04
P	0.19	0.01
S	0.09	0.01
Cl	0.25	0.01
K	0.42	0.01
Ca	11.32	0.06
Ti	0.06	0.01
Cr	0.02	0.01
Mn	0.05	0.01
Fe	0.68	0.02

Κονία (Mortar - Site of interest 3) - Μεγέθυνση x1000



Element	Weight%	Sigma
C	11.91	0.30
O	53.75	0.24
Na	0.11	0.02
Mg	0.67	0.02
Al	0.57	0.02
Si	2.55	0.03
P	0.51	0.02
S	0.09	0.01
Cl	0.05	0.01
K	0.27	0.01
Ca	28.99	0.14
Cr	0.04	0.02
Mn	0.11	0.02
Fe	0.40	0.03

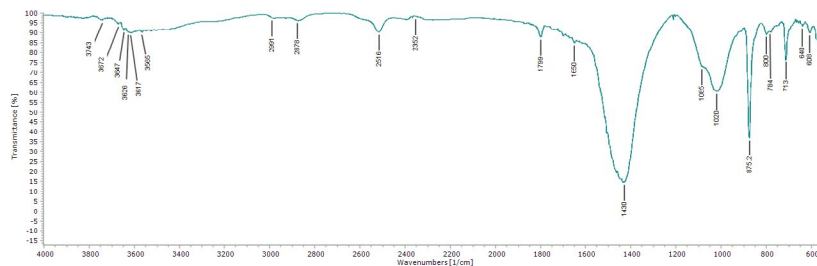
B2. Αποτελέσματα ανάλυσης με XRD



Εικ. 9.50. Γράφημα αποτελεσμάτων XRD

Ορυκτό	Χημικός τύπος
Μαγνησιακός Ασβεστίτης (Magnesian Calcite)	$Mg_{0.1}Ca_{0.9}CO_3$
α-Χαλαζίας (Low Quartz)	SiO_2
Ενστατίτης (Enstatite)	$MgSiO_3$
Διάσπορο (Diaspore)	$AlO(OH)$
Χλωριτοειδές (Chloritoid)	$FeAl_2SiO_5(OH)_2$
Ανορθίτης (Sodian Anorthite)	$(Ca_{0.715}Mn_{0.196}Na_{0.045})(Al_{1.911}Si_{2.089}O_8)$
Αλίτης (Halite)	$NaCl$

B3. Αποτελέσματα ανάλυσης με FTIR



Εικ. 9.51. Γράφημα αποτελεσμάτων FTIR

Κορυφές απορρόφησης (cm ⁻¹)	Χημικές Ενώσεις
3567	Δεσμοί Υδροξυλίου (OH, HOH)
2516, 1799, 1430, 875, 713	Ανθρακικό Ασβέστιο ($CaCO_3$)
1020	Αργιλοπυριτικές ενώσεις
1085, 800, 782, 693	Χαλαζιακή άμμος
3743, 3673, 3647, 3626, 3617, 1650	Ιλλίτης
1636	Απορροφημένο νερό (H_2O)

Γ. Παρατηρήσεις - Συμπεράσματα

Από τις αναλύσεις στο δείγμα διαπιστώθηκε εξαιρετικά συμπαγές σώμα με μικρή κοκκομετρία, μεγέθους $<0,1$ mm. Τα εγκλείσματα, μεγέθους $\leq 0,1$ mm, έχουν στρογγυλεμένες ακμές, οπότε πιθανώς προέρχονται από παραθαλάσσια ή παραποτάμια περιοχή. Στην άνω πλευρά φαίνεται να έχει υπάρξει ενσωμάτωση επικαθίσεων σκούρου χρωματισμού και πάχους περίπου 0,3-0,5 mm.

Από την ανάλυση με SEM/EDS, προκύπτει ότι η σύσταση του δείγματος είναι κατά βάση ασβεσπιτική, με περιορισμένη παρουσία αργιλοपुरιτικών στοιχείων. Συγκεκριμένα η κονία αποτελείται από ανθρακικό ασβέστιο, με τον άνθρακα (C) να βρίσκεται στο 10,16-11,91% και το ασβέστιο (Ca) στο 28,24-28,99%. Το αργίλιο (Al) και το πυρίτιο (Si) βρέθηκαν σε ποσοστά 0,57-0,98% και 2,55-4,38% αντίστοιχα. Να σημειωθεί ότι όταν πραγματοποιήθηκε μέτρηση σε σημείο που η παρουσία της κονίας ήταν κυρίαρχη, το ποσοστό των αργιλοपुरιτικών ήταν στις χαμηλότερες τιμές, υποδεικνύοντας ότι η κονία είναι ασβεσπιτική. Σε ποσοστά κάτω του 1% βρέθηκε μαγνήσιο (Mg), κάλιο (K), φώσφορος (P), θείο (S), νάτριο (Na), τιτάνιο (Ti), μαγγάνιο (Mn), χλώριο (Cl), σίδηρος (Fe) και χρώμιο (Cr).

Η επιφάνεια του δείγματος είχε παρόμοια σύσταση, με αρκετά μεγαλύτερο όμως ποσοστό άνθρακα (38,66%) και ελαφρώς μεγαλύτερη ποσότητα αργιλοपुरιτικών. Πιθανολογείται ότι οι επικαθίσεις αφορούν χώμα της περιοχής, με ένδειξη απανθρακωμένης οργανικής ύλης εντός της, κάτι που εξηγεί τα μεγάλα ποσοστά άνθρακα όσο και το σκούρο χρώμα.

Κατά την ανάλυση με XRD διαπιστώθηκε ότι τα κυρίαρχο ορυκτό είναι ο μαγνησιακός ασβεστίτης, ενώ διακριτή είναι και η παρουσία χαλαζία, που αποδίδεται κατά βάση στην παρουσία εγκλεισμάτων. Ταυτοποιείται επίσης η παρουσία αστρίων στο δείγμα, κυρίως πλαγιόκλαστων λόγω της παρουσίας ανορθίτη. Τέλος πιθανολογείται η παρουσία διάσπορου και κλωριτοειδή. Ο αλίτης οφείλει την παρουσία του στην προσρόφηση κλωρίου από το έδαφος.

Η ανάλυση με FTIR έδειξε παρουσία ανθρακικού ασβεστίου και αργιλοपुरιτικών ενώσεων, όπως και χαλαζιακής άμμου. Βρέθηκε επίσης υλικό που θα μπορούσε να είναι μοντμοριλονίτης ή ιλλίτης, σε συνάρτηση όμως με τα αποτελέσματα από το XRD, εικάζεται ότι μάλλον πρόκειται για ιλλίτη. Τέλος βρέθηκε απορροφημένο από το δείγμα νερό και δεσμοί υδροξυλίων από διάφορες ομάδες ενώσεων. Και εδώ παρατηρείται τάση εξάλειψης του «ώμου» στα πυριτικά, κάτι που υποδεικνύει την επίδραση υψηλής θερμοκρασίας στο δείγμα.

Συμπερασματικά, εκτιμάται ότι πρόκειται για κονίαμα που είχε χρησιμοποιηθεί ως επίχρισμα σε τοιχοποιία. Την εκτίμηση ενισχύει η ομοιόμορφη μορφολογία και το επίπεδο σχήμα του. Ομοίως με το δείγμα HP-H65a, τα χαρακτηριστικά του όπως η μεγάλη σκληρότητα και η μικρή ευθρυπτότητα, το πολύ μικρό πορώδες και το προαναφερθέν εύρημα στο FTIR, οδηγούν προς το συμπέρασμα ότι κάποια στιγμή το κονίαμα εκτέθηκε σε υψηλές θερμοκρασίες. Με δεδομένο ότι πρόκειται για επίχρισμα τοιχοποιίας, το δείγμα μάλλον επίσης βρέθηκε σε συνθήκες πυρκαγιάς.

9.1 Συγκριτικά αποτελέσματα

Με δεδομένο τον σχετικά περιορισμένο αριθμό των δειγμάτων προς μελέτη, δεν είναι εύκολο να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα για την τεχνολογία κατασκευής κονιαμάτων στην Πρωτοελλαδική Ελίκη. Παρόλα αυτά, μπορούν με κάποια επιφύλαξη να διαπιστωθούν κάποιες τάσεις όσον αφορά την χρήση των υλικών.

Δείγμα	Χρώμα	Μέγεθος κονιάς (mm)	Μέγεθος αδρανών (mm)	Ύπαρξη στρωματογραφίας	Είδος χρήσης	Σκληρότητα	Εκθεση σε φωτιά
HP-H51a_P	Λευκόγκριζο	<0,1	0,1-3	-	Συνδετικό	•	
HP-H65a	Καφετί	<0,1	0,1-0,5	-	Επίχρισμα	•••	•
HP-H65b	Λευκόγκριζο	<0,1			Μάλλον συνδετικό	•	
HP-H65d	Καφετί	<0,1	≤0,1	Υποτυπώδης	Επίχρισμα	•••	•

Πίνακας 9.1. Χαρακτηριστικά των κονιαμάτων.

Δείγμα	Στοιχείο (Weight %)													
	C	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe
HP-H51a_P	20,54	0,04	0,33	0,88	2,02	0,03	0,06	0,13	0,12	25,71	0,05		0,18	0,71
HP-H65a	11,15	0,25	0,77	1,93	7,43	0,07	0,13		0,61	22,91	0,14	0,07		1,44
HP-H65b	9,23	0,14	1,00	1,76	4,49		0,05	0,02	0,44	20,93	0,08		0,07	0,98
HP-H65d	10,16	0,22	0,71	0,98	4,38	0,45	0,09	0,03	0,37	28,24	0,06	0,02	0,09	0,68

Πίνακας 9.2. Η χημική σύσταση των δειγμάτων όπως προκύπτει από τις αναλύσεις γενικής απεικόνισης με το SEM.

Αρχικά το προφίλ της πρώτης ύλης, υποδεικνύει χρήση υλικών από την ευρύτερη περιοχή του Δέλτα της Ελίκης. Τα εγκλείσματα έχουν στρογγυλεμένες ακμές, οπότε πιθανώς προέρχονται από παραθαλάσσια ή παραποτάμια περιοχή, κάτι που συνάδει με το γεωλογικό χαρακτήρα της περιοχής.

Από την στοιχειακή ανάλυση προκύπτει πως τα τρία κονιάματα από το σκάμμα 65 εμπεριέχουν άνθρακα (C) που κινείται στο 9,23-11,15% και ασβέστιο (Ca) στο 20,93-28,24%. Το αργίλιο (Al) είναι στο 0,98-1,93% και το πυρίτιο (Si) στο 4,38-7,43%. Με βάση τα διαθέσιμα στοιχεία μπορούμε να πούμε ότι πρόκειται για συμβατικά ασβεστοπηλοκονιάματα, που έχουν ως συνδετική ύλη την υδράσβεστο, και αδρανή αργιλοπυριτικής φύσης. Από το μοτίβο αυτό διαφοροποιείται κάπως το δείγμα HP-H51a_P, που φαίνεται να είναι ασβεστιτικό κονίαμα με πρόσθετα κυρίως ασβεστιτικής φύσης και λιγότερο αργιλοπυριτικής, με πολύ μεγάλο ποσοστό άνθρακα στο 20,54% και ασβέστιο στο 25,71%, και τα αργιλοπυριτικά να κινούνται σε αρκετά χαμηλά ποσοστά, με το αργίλιο στο 0,88% και το πυρίτιο στο 2,02%.

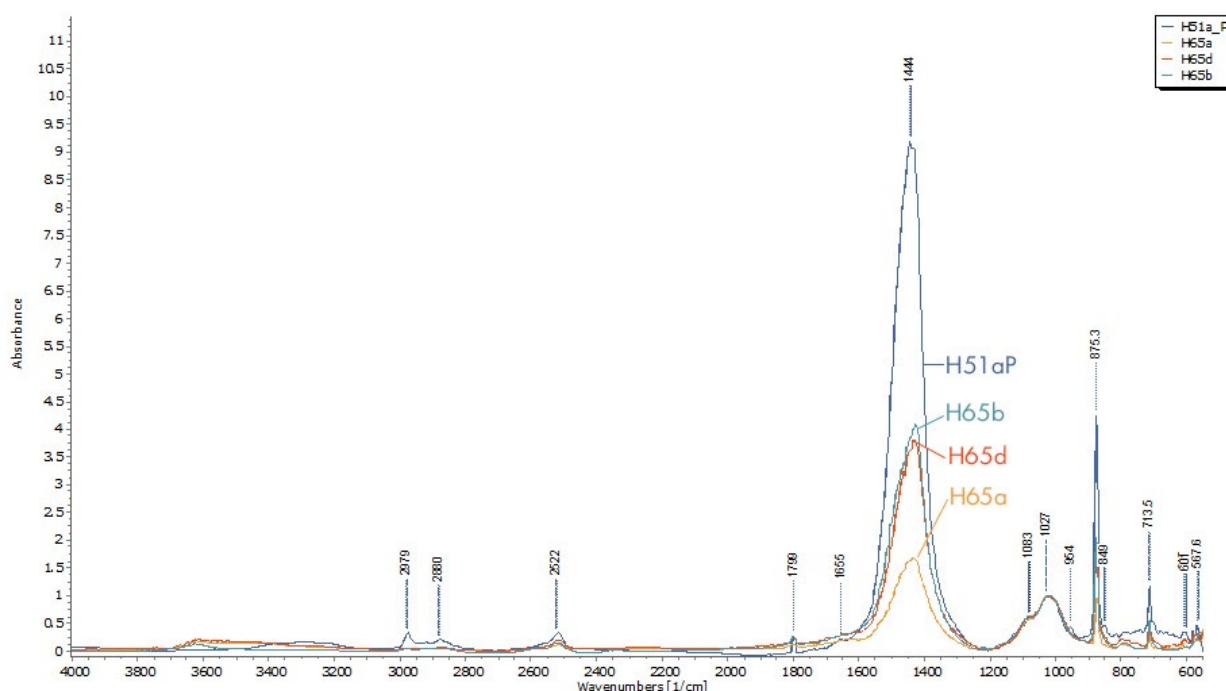
Μία ακόμα διαφοροποίηση του συγκεκριμένου δείγματος έχει να κάνει με την ορυκτολογική του σύσταση, αφού πρόκειται για ένα αρκετά «καθαρό» κονίαμα, που φαίνεται ότι έχει γίνει βάση κάποιας πιο προσεγγισμένης συνταγής, μιας και απουσιάζουν πολλά ορυκτά που έχουν εντοπιστεί στις αναλύσεις των υπόλοιπων δειγμάτων της έρευνας και αφορούν

κυρίως στοιχεία από το χώμα της περιοχής. Χαρακτηριστική είναι η απουσία ανορθίτη, που έχει βρεθεί σχεδόν σε όλα τα υπόλοιπα δείγματα που ερευνώνται. Αντιθέτως, τα δείγματα από το σκάμμα 65 παρουσιάζουν πιο πλούσια ορυκτολογική σύνθεση, κάτι που οφείλεται κατά βάση στην μεγαλύτερη παρουσία αργιλοπυριτικών υλικών.

Ορυκτά	Δείγματα			
	HP-H51a_P	HP-H65a	HP-H65b	HP-H65d
Μαγνησιακός ασβεσίτης	•	•	•	•
Χαλαζίας	•	•	•	•
Ανορθίτης		•	•	•
Παραγωνίτης			•	
Μικροκλινής			•	
Αλίτης	•		•	•
Μαγνητίτης			•	
Διάσπορο		•	•	•
Σοδαλίτης		•		
Χλωριποειδές			•	•
Ενσταίτης				•

Πίνακας 9.3. Συγκριτικά αποτελέσματα αναλύσεων με XRD

Τα επιχρίσματα από τοίχους (HP-H65a και HP-H65d) έχουν συναφή χαρακτηριστικά, με βασικότερο την μεγάλη σκληρότητα του υλικού, το εξαιρετικά μικρό πορώδες, και τη συμπαγή δομή. Όλα αυτά δίνουν εικόνα υλικού που έχει έρθει σε επαφή με φωτιά και έχει επέλθει κάποια σκλήρυνση του πηλού μέσω όπτησης. Την παρατήρηση των φυσικών χαρακτηριστικών τους ενισχύουν οι αναλύσεις με FTIR, όπου η τάση εξάλειψης των «ώμων» στα πυριτικά, δείχνει ακριβώς ότι τα δείγματα έχουν εκτεθεί σε συνθήκες πυρκαγιάς. Με δεδομένο ότι δεν έχουν βρεθεί φάσεις υαλοποίησης στο υλικό, εικάζεται ότι οι θερμοκρασίες αυτές δεν έχουν ξεπεράσει τους 750 °C (Μαγιατίς & Τίτε 1981).



Εικ. 9.52. Συγκριτικά αποτελέσματα αναλύσεων με FTIR

Από τις αναλύσεις με FTIR επιβεβαιώνεται και η σχεδόν καθαρή ασβεστίτη φύση του δείγματος HP-H51a_P.

Για να γίνει πιο καθαρή η εικόνα για την τεχνολογία κατασκευής των κονιαμάτων, θα πρέπει να πραγματοποιηθούν επιπλέον αναλύσεις, και κυρίως θερμοβαρυτική ανάλυση για να διαπιστωθεί αν τα κονιάματα είναι υδραυλικά. Παρόλο που δεν έχουν βρεθεί ορυκτά που να προκύπτουν από υδραυλικές ή ποζολανικές αντιδράσεις, ώστε να υποτεθεί υδραυλικότητα, ούτε εντοπίζονται θραυσμένα κεραμικά ως πρόσθετο, οι αναλύσεις που έχουν πραγματοποιηθεί δεν μπορούν να οδηγήσουν σε ασφαλή συμπεράσματα όσον αφορά αυτή την παράμετρο (Μπακόλας-Καραγιάννης 2002).

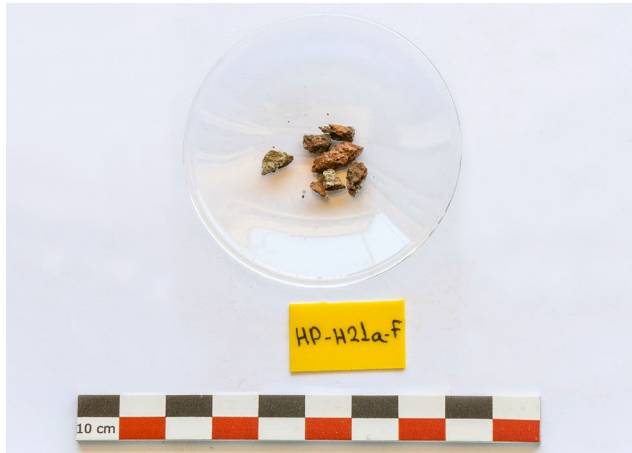
Σαν γενικό συμπέρασμα, εκτιμάται ότι τα δείγματα από το σκάμμα 65 έχουν κατασκευαστεί στην περιοχή, με πρώτες ύλες που έχουν ανακτηθεί από τον γεωγραφικό ορίζοντα της περιοχής του Δέλτα της Ελίκης. Όσον αφορά το δείγμα HP-H51a_P, η στοιχειακή και ορυκτολογική ανάλυση δεν είναι επαρκής, ώστε να μπορεί να απαντηθεί με ασφάλεια κάτι τέτοιο. Παρόλα αυτά, επειδή έχει βρεθεί μαζί με ωμόπλινθο (HP-H51a_B) του οποίου τα χαρακτηριστικά έχουν οδηγήσει στο συμπέρασμα ότι έχει κατασκευαστεί στην περιοχή της Ελίκης, καθώς και το ότι δεν έχουν βρεθεί άλλες ενδείξεις για εισαγωγή πρώτων υλών κονιαμάτων από άλλες περιοχές, το να είναι εισαγόμενο το συγκεκριμένο δείγμα θεωρείται μάλλον δύσκολο, αν και δεν μπορεί να αποκλειστεί σαν ενδεχόμενο.

Κεφάλαιο 10

Αποτελέσματα αναλύσεων κεραμικών

A. Οπτική παρατήρηση

A1. Φωτογράφιση δείγματος



Εικ. 10.1. Φωτογράφιση του δείγματος
© Δεληγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α.

Το δείγμα αποτελείται από θραύσματα κεραμικού. Πρόκειται για 7 θραύσματα μικρού μεγέθους (μήκος κάτω του 0,5-1 cm έκαστο), κοκκινωπού χρώματος με οξείες ακμές. Το υλικό είναι εξαιρετικά εύθραστο και κονιορτοποιείται εύκολα ακόμα και με λεπτούς χειρισμούς.

A2. Παρατήρηση στο στερεοσκόπιο



Εικ. 10.2-10.3. Στερεοσκοπική παρατήρηση του δείγματος © Δεληγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α.

Κατά την στερεοσκοπική παρατήρηση, διαπιστώθηκε κοκκινωπό λεπτόκοκκο υλικό με μικρά εγκλείσματα. Σε διάφορα σημεία διαπιστώνεται ύπαρξη μαύρου χρώματος επικαθίσεων ή και χρωματισμού του υλικού. Επίσης παρατηρούνται διάσπαρτες λευκές επικαθίσεις. Η δομή του κεραμικού είναι φυλλοειδής και εύθρυπτη.

B. Χημική και ορυκτολογική ανάλυση

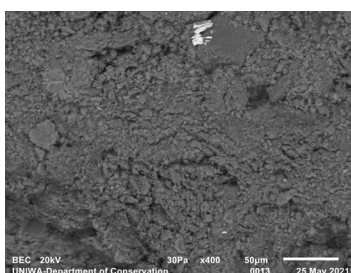
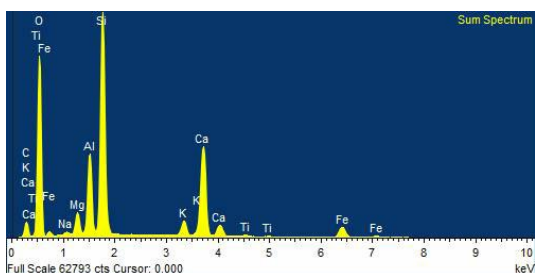
B1. Αποτελέσματα ανάλυσης με SEM/EDS

Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε σε φρεσκοσπασμένο τμήμα του δείγματος, το οποίο τοποθετήθηκε ως είχε στον δειγματοφορέα. Συνολικά πραγματοποιήθηκαν 3 αναλύσεις σε διαφορετικές περιοχές του δείγματος.



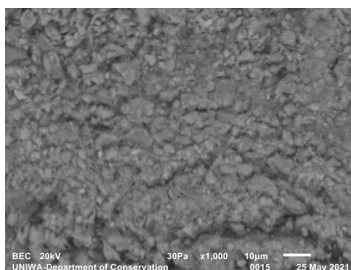
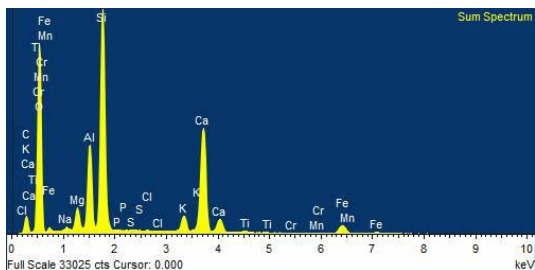
Εικ. 10.4. Φρεσκοσπασμένη τομή του δείγματος
© Δεληγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α.

Γενική απεικόνιση επικάθισης 1 (Deposit bulk 1 - Site of interest 1) - Μεγέθυνση x400



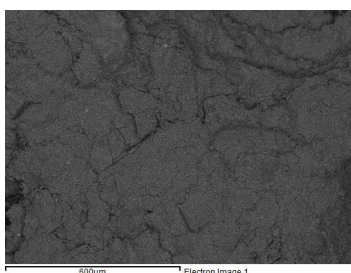
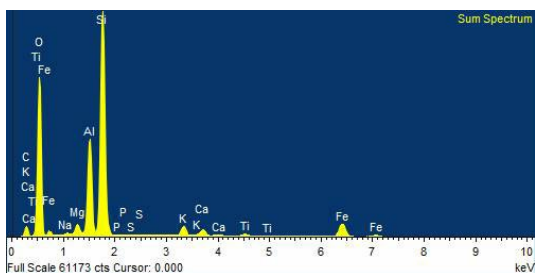
Element	Weight%	Sigma
C	5.91	0.47
O	57.08	0.30
Na	0.25	0.02
Mg	1.65	0.02
Al	5.26	0.04
Si	15.33	0.09
P	0.03	0.01
S	0.03	0.01
Cl	0.02	0.01
K	1.40	0.02
Ca	9.71	0.06
Ti	0.23	0.01
Cr	0.05	0.01
Mn	0.04	0.02
Fe	3.02	0.03

Γενική απεικόνιση επικάθισης 2 (Deposit bulk 2 - Site of interest 2) - Μεγέθυνση x1000



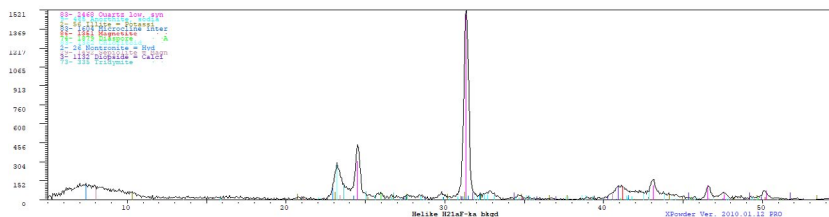
Element	Weight%	Sigma
C	5.71	0.61
O	57.66	0.39
Na	0.33	0.02
Mg	1.60	0.03
Al	5.30	0.05
Si	14.42	0.11
P	0.04	0.02
S	0.03	0.01
Cl	0.03	0.01
K	1.44	0.02
Ca	10.69	0.08
Ti	0.26	0.02
Cr	0.04	0.02
Mn	0.04	0.02
Fe	2.42	0.04

Γενική απεικόνιση κεραμικού (Ceramic bulk - Site of interest 3) - Μεγέθυνση x100



Element	Weight%	Sigma
C	8.11	0.30
O	56.33	0.20
Na	0.24	0.02
Mg	1.59	0.02
Al	5.06	0.03
Si	14.77	0.06
K	1.35	0.02
Ca	9.38	0.04
Ti	0.22	0.01
Fe	2.93	0.03

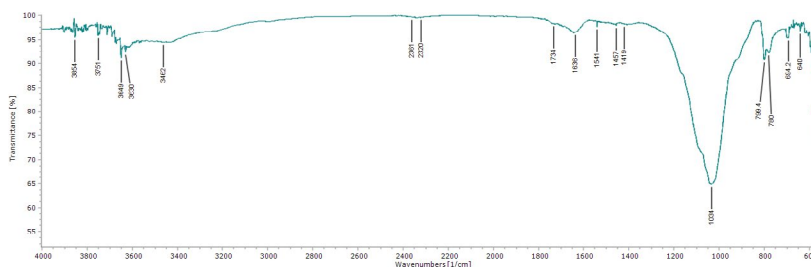
B2. Αποτελέσματα ανάλυσης με XRD



Εικ. 10.5. Γράφημα αποτελεσμάτων XRD

Ορυκτό	Χημικός τύπος
Χλωριποιδές (Chloritoid)	$Fe_{1.77} Mg_{0.15} Al_{3.84} Fe_{0.16} Si_2 O_{10}$
α-Χαλαζίας (Low Quartz)	SiO_2
Διάσπορο (Diaspore)	$Al O OH$
Ιλλίτης (Illite)	$KAl_2Si_3AlO_{10} (OH)_2$
Τριδυμίτης (Tridymite)	SiO_2
Ανορθίτης (Sodian Anorthite)	$(Ca,Na) (Al,Si)_2 Si_2O_8$
Μικροκλινίτης (Microcline)	$K Al Si_3 O_8$
Μαγνητίτης (Magnetite)	$Fe_{2.936} O_4$
Διοψίδιος (Diopside)	$Ca Mg (SiO_3)_2$
Νοντρονίτης (Nontronite)	$H_4 (Al,Fe)_2 Si_2O_9$
Σεπιόλιθος (Sepiolite)	$Mg_4Si_6O_{15} (OH)_2 \cdot 6H_2O$

B3. Αποτελέσματα ανάλυσης με FTIR



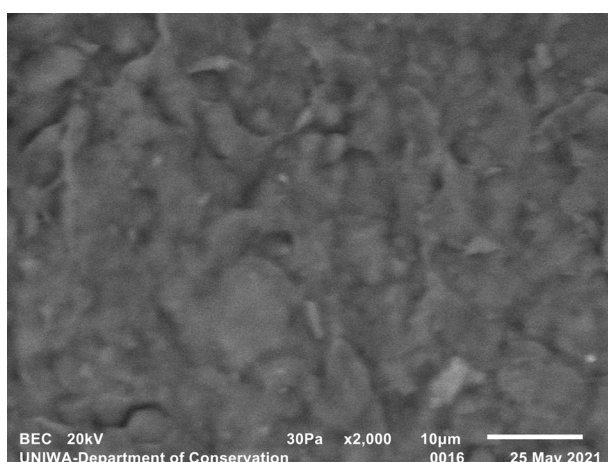
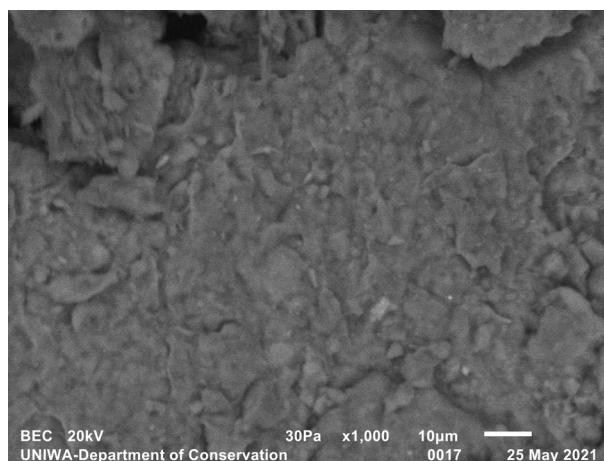
Εικ. 10.6. Γράφημα αποτελεσμάτων FTIR

Κορυφές απορρόφησης (cm ⁻¹)	Χημικές Ενώσεις
3649, 3630	Δεσμοί Υδροξυλίου (OH, HOH)
1034	Αργιλοπυριτικές ενώσεις
799, 780, 694	Χαλαζιακή άμμος
1636	Απορροφημένο νερό (H ₂ O)

Γ. Παρατηρήσεις - Συμπεράσματα

Οι αναλύσεις έγιναν σε δύο βασικές περιοχές, στην λευκή επικάλυψη και στο σώμα του κεραμικού. Και οι δύο περιοχές παρουσιάζουν πολύ μικρή κοκκομετρία (<0,1 mm) και πολύ μικρά εγκλείσματα μεγέθους $\leq 0,1$ mm. Παρατηρούνται επίσης οπές που θα μπορούσαν να οφείλονται στην απώλεια προϋπάρχοντος οργανικού υλικού. Οι επικαθίσεις παρουσιάζουν χαμηλό βαθμό συνοχής και ευθρυπτότητα, ενώ δεν υπάρχει προσρόφσή τους από το κεραμικό σώμα (τα όρια ανάμεσα στις δύο περιοχές είναι σαφώς διαχωρισμένα). Οι μαύρες περιοχές στο δείγμα πιθανολογείται ότι οφείλονται στην οξείδωση του περιεχομένου σιδήρου του αργίλου (Νοδάρου 2010) κατά την καύση σε αναγωγική ατμόσφαιρα. Αυτό που δεν μπορεί να προσδιοριστεί είναι εάν η αμαύρωση έγινε κατά την όπτηση του αντικειμένου ή εάν έγινε σε κάποια στιγμή της ζωής του (π.χ. σε κάποια πυρκαγιά). Επιπροσθέτως, το χρώμα του σώματος του κεραμικού (το ότι είναι κοκκινωπής απόχρωσης) προϋποθέτει για όπτηση σε οξειδωτική ατμόσφαιρα (Maniatis & Tite 1981). Ως εκ τούτου και με αρκετή επιφύλαξη, εικάζεται ότι το κεραμικό έχει ψηθεί σε οξειδωτική ατμόσφαιρα και σε κάποια στιγμή, πιθανώς ακόμα και μετά τη θραύση του, εκτέθηκε σε υψηλή θερμοκρασία και αναγωγικές ατμοσφαιρικές συνθήκες. Τέλος το κεραμικό έχει συνεχές και ενιαίο χρώμα, χωρίς να παρουσιάζονται διχρωμίες ή τριχρωμίες, κάτι που φανερώνει όπτηση σε υψηλή θερμοκρασία και άρα πλήρη διαχωρισμό του ασβεστίτη (Ξανθοπούλου 2012).

Από την ανάλυση με SEM/EDS, προκύπτει ότι οι επικαθίσεις είναι κατά βάση αργιλοπυριτικής σύστασης με υψηλή παρουσία ασβεστίτη. Συγκεκριμένα εντοπίζεται παρουσία αργιλίου (Al) 5,26-6,30%, πυριτίου (Si) 14,42-15,33% και ασβεστίου (Ca) 9,71-10,69%. Ο άνθρακας (C) εντοπίζεται σε ποσοστό 5,71-5,91%, ο σίδηρος (Fe) 2.42-3.02%, ενώ σε ποσοστό περί του 1,5% εμφανίζονται το μαγνήσιο (Mg) και το κάλιο (K). Άλλα στοιχεία που εμφανίζονται σε μικρότερη ποσότητα, κάτω του 1% είναι ο φώσφορος (P), το θείο (S), το νάτριο (Na), το τιτάνιο (Ti), το χρώμιο (Cr), το χλώριο (Cl) και το μαγγάνιο (Mn). Χαρακτηριστικό είναι εγκλείσμα σιδήρου, ενώ εντοπίζονται διάσπαρτα εγκλείσματα με βασική σύσταση το νάτριο (Na) και το κάλιο (K), πιθανότατα άστριοι, εγκλείσματα πυριτίου (Si) και τέλος



Εικ.10.7-10.8. Φωτογράφιση στο SEM του κεραμικού σώματος σε μεγέθυνση $\times 1000$ και $\times 2000$ αντίστοιχα

κάποια ίχνη από φώσφορο (P) και τιτάνιο (Ti).

Το σώμα του κεραμικού είναι επίσης αργιλοπυριτικής σύστασης με υψηλή παρουσία ασβεστίτη. Συγκεκριμένα εντοπίζεται παρουσία αργιλίου (Al) 5,06%, πυριτίου (Si) 14,77% και ασβεστίου (Ca) 9,38%. Να σημειωθεί ότι με βάση την απεικόνιση των χημικών στοιχείων, το ασβέστιο δεν εντοπίζεται ως μέρος της μήτρας του κεραμικού, αλλά με την μορφή εγκλεισμάτων. Ο άνθρακας (C) εντοπίζεται σε ποσοστό 8,11%, ο σίδηρος (Fe) 2,93%, ενώ σε ποσοστό περί του 1,5% εμφανίζονται το μαγνήσιο (Mg) και το κάλιο (K). Άλλα στοιχεία που εμφανίζονται σε μικρότερη ποσόστωση, κάτω του 1%, είναι το νάτριο (Na) και το τιτάνιο (Ti). Με βάση τα παραπάνω προκύπτει ότι το κεραμικό έχει κατασκευαστεί από ασβεστιούχο άργιλο (με ποσοστό δηλαδή ασβεστίου >6%) (Maniatis & Tite 1981). Το δείγμα περιέχει επίσης εγκλείσματα από νάτριο (Na) και κάλιο (K), πιθανότατα άστριους, πυρίτιο (Si) και τιτάνιο (Ti).

Από την φωτογράφιση σε πολύ υψηλή ανάλυση στο SEM μπορεί να γίνει ορατός και ο βαθμός υαλοποίησης του κεραμικού. Όπως γίνεται αντιληπτό από τις εικόνες 248-249, η φυλλοειδής μορφή της αργίλου είναι ακόμα ορατή, έχει αρχίσει όμως να διαχωρίζεται και να εμφανίζεται έναρξη ενιαίου σώματος με μικρούς πόρους. Εκτιμάται ότι πρόκειται για στάδιο αρχικής υαλοποίησης, οπότε με βάση την ερμηνεία των Maniatis & Tite (1981), η όπτηση για ασβεστιούχο πηλό σε οξειδωτική ατμόσφαιρα υπολογίζεται στους 800-850°C.

Κατά την ανάλυση με XRD διαπιστώθηκε ότι το κυρίαρχο ορυκτό είναι ο χαλαζίας. Η παρουσία αργίλου οφείλεται κυρίως στον ιλλίτη και το διάσπορο. Ταυτοποιείται η παρουσία αστρίων στο δείγμα, τόσο αλκαλιούχων λόγω της παρουσίας μικροκλινή, όσο και πλαγιόκλαστων λόγω της παρουσίας ανορθίτη. Σημαντική παρατήρηση είναι η πλήρης απουσία ανθρακικού ασβεστίου, κάτι που υποδηλώνει ότι το κεραμικό έχει ψηθεί σε θερμοκρασία άνω των 850°C, κατά την οποία συνίσταται ο διαχωρισμός $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$. Πιθανολογείται επίσης παρουσία τριδυμίτη, ο οποίος επίσης σχηματίζεται στην παραπάνω θερμοκρασία από την μετατροπή του β-χαλαζία. Η παρουσία ιλλίτη αλλά και των αστρίων, φανερώνει την όπτηση σε θερμοκρασία κάτω των 950-1000°C (Rice 1987).

Η ανάλυση με FTIR έδειξε σχεδόν ολική απουσία ανθρακικού ασβεστίου. Στο δείγμα κυριαρχούν οι αργιλοπυριτικές ενώσεις και χαλαζιακή άμμος. Εντοπίζεται επίσης απορροφημένο από το δείγμα νερό και δεσμοί υδροξυλίων από διάφορες ομάδες ενώσεων. Χαρακτηριστική είναι η εξάλειψη του «ώμου» στα πυριτικά, κάτι που υποδεικνύει την επίδραση υψηλής θερμοκρασίας στο δείγμα, σε αυτή την περίπτωση από την όπτησή του σε κλίβανο. Με δεδομένο ότι η κορυφή απορρόφησης του δεσμού Si-O-Si, εντοπίζεται στα 1034 cm^{-1} και δεν υπάρχει μετατόπιση προς τα 1080 cm^{-1} , συμπεραίνεται ότι η όπτηση του κεραμικού έχει γίνει κάτω από τους 900 °C (Yan et al. 2021).

Συμπερασματικά, εικάζεται ότι πρόκειται για κεραμικό από ασβεστιούχο πηλό, εψημένο σε οξειδωτική ατμόσφαιρα, περίπου στους 850 °C. Εκτιμάται ότι το σκεύος έχει εκτεθεί σε φωτιά, πιθανώς μετά την καταστροφή του.

A. Οπτική παρατήρηση

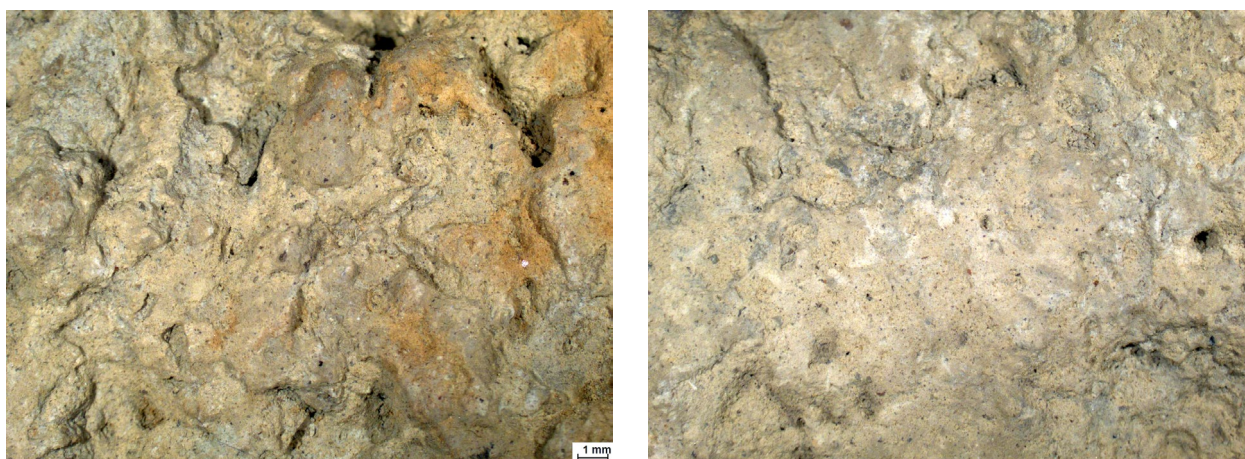
A1. Φωτογράφιση δείγματος



Εικ. 10.9-10.10. Φωτογράφιση των 2 όψεων του δείγματος © Δελγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α.

Το δείγμα αποτελείται από δύο όστρακα κεραμικής. Πρόκειται για ένα όστρακο περίπου στρογγυλού σχήματος και μεγέθους 4x4 cm και για ένα δεύτερο τεμάχιο σχήματος «Π» μεγέθους 5x4 cm. Το στρογγυλό όστρακο φέρει μεγάλης έκτασης και πάχους λευκού-γκρι χρώματος επικαθίσεις στην επιφάνειά του, και ιδιαίτερα στην πίσω πλευρά όπου παρατηρείται και μεγαλύτερο ανάγλυφο. Το όστρακο σχήματος «Π» επίσης φέρει επικαθίσεις, οι οποίες φαίνεται να είναι μικρότερου πάχους με πιο κοκκινωπή χροιά.

A2. Παρατήρηση στο στερεοσκόπιο



Εικ. 10.11-10.12. Στερεοσκοπική παρατήρηση στρογγυλού οστράκου © Δελγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α.

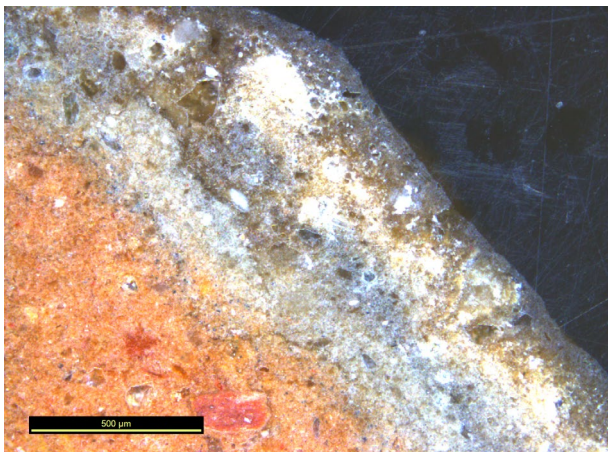
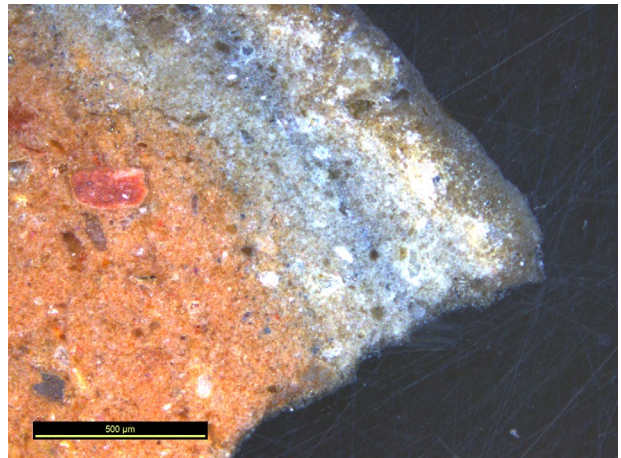
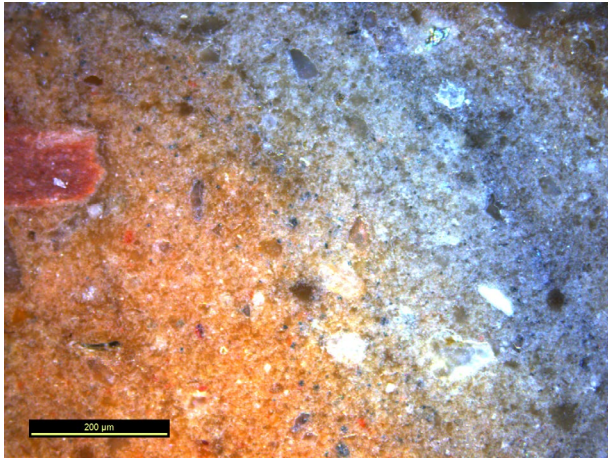
Κατά την στερεοσκοπική παρατήρηση, δεν ήταν εφικτή η παρατήρηση του εσωτερικού των οστράκων παρά μόνο η εξωτερική τους επιφάνεια, με δεδομένο ότι και τα δύο ήταν



Εικ. 10.13-10.14. Στερεοσκοπική παρατήρηση οστράκου σχήματος «Γ» © Δεληγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α.

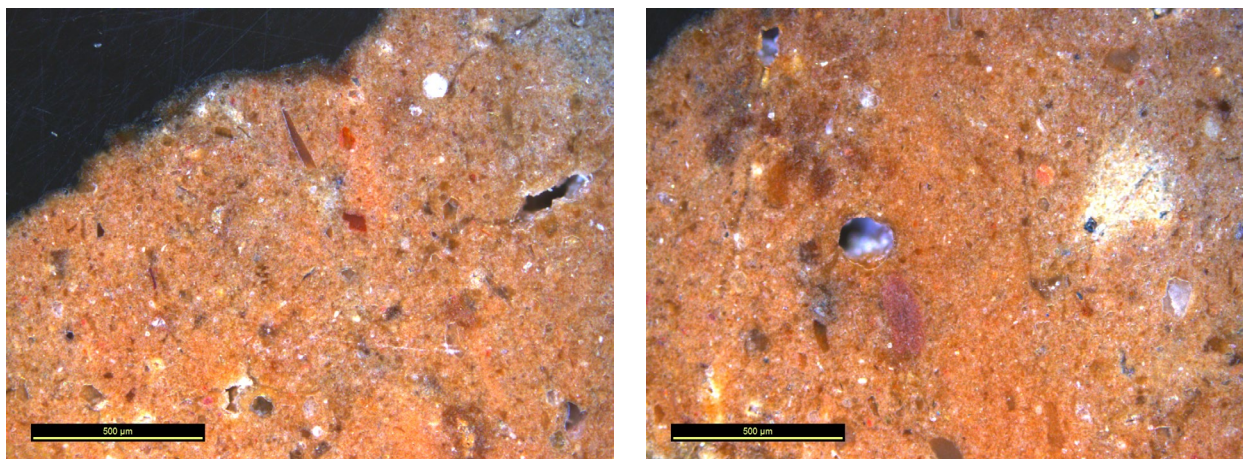
εξολοκλήρου επικαλυμμένα με παχύ στρώμα επικαθίσεων. Στο στρογγυλό όστρακο είναι ξεκάθαρη η ύπαρξη λευκόγκριζου ασβεστιτικού υλικού, κάτι που παρατηρείται και στο άλλο δείγμα σε μικρότερο βαθμό όμως. Κατά τη θραύση των δειγμάτων αποκαλύφθηκε ο πυρήνας τους, που φανέρωσε την ύπαρξη εξαιρετικά λεπτόκοκκου κεραμικού υλικού κεραμιδί χρώματος και για τα δύο όστρακα.

A3. Παρατήρηση στο μεταλλογραφικό μικροσκόπιο



Εικ. 10.15-10.17. Απεικόνιση των επικαθίσεων στο μικροσκόπιο © Δεληγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α.

Κατά την παρατήρηση στο μικροσκόπιο, διαπιστώνεται ότι οι επικαθίσεις, αν και έχουν κάποια πρόσφυση στο σώμα του κεραμικού, πιθανώς λόγω ανακρυστάλλωσης που συνέβησαν στην επιφάνεια, παρόλα αυτά είναι σαφώς διαχωρισμένες και διακρίνεται η διαφορετική τους σύσταση. Επίσης, φαίνεται ότι



Εικ. 10.18-10.19. Απεικόνιση του κεραμικού σώματος στο μικροσκόπιο © Δελγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α. η απόθεσή τους έχει γίνει σταδιακά, μιας και διαφαίνεται μια κάποια στρωματογραφία με τέσσερα επίπεδα. Όσον αφορά το σώμα του κεραμικού, φαίνεται μια πολύ λεπτόκοκκη και ομοιόμορφη σύνθεση, την οποία διατρέχουν διαφόρων ειδών εγκλείσματα, από κάποια λευκού χρώματος, πιθανώς ασβεστίτικα, μέχρι κάποια σκουρόχρωμα, μάλλον πυριτικά. Διακρίνονται επίσης εγκλείσματα με πορτοκαλί/καφετί χρωματισμό, κάτι που μας κάνει να συμπεραίνουμε ότι έχει γίνει προσθήκη θραυσμένης κεραμικής ως πρόσθετο στον πηλό. Εντοπίζονται επίσης οπές μακρόστενου σχήματος, κάτι που μάλλον οφείλεται σε οργανικά πρόσθετα (π.χ. άχυρο) που εξαυλώθηκε κατά την όπτηση του αντικειμένου.

B. Χημική και ορυκτολογική ανάλυση

B1. Αποτελέσματα ανάλυσης με SEM/EDS

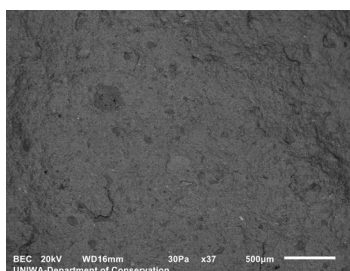
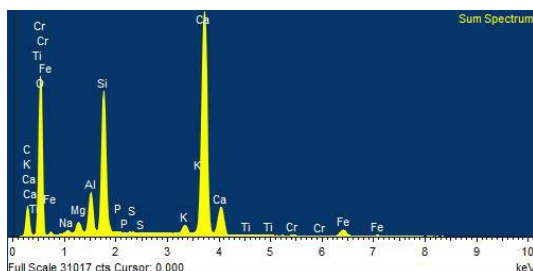
A. Ανάλυση στο όστρακο σχήματος «Π»

Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε σε φρεσκοσπασμένο τμήμα του δείγματος, το οποίο τοποθετήθηκε ως είχε στον δειγματοφορέα. Συνολικά πραγματοποιήθηκαν 4 αναλύσεις σε διαφορετικές περιοχές του δείγματος.



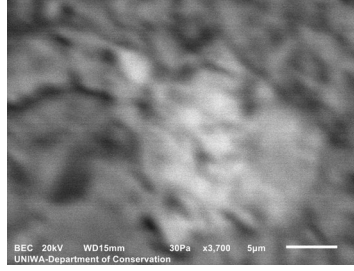
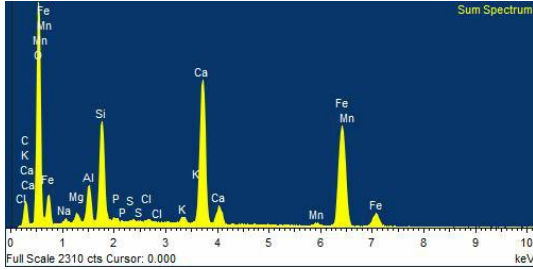
Εικ. 10.20. Φρεσκοσπασμένη τομή του δείγματος, © Δελγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α.

Γενική απεικόνιση 1 (Bulk 1 - Site of interest 1) - Μεγέθυνση x37



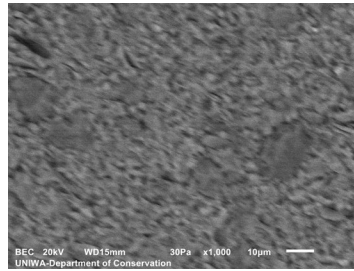
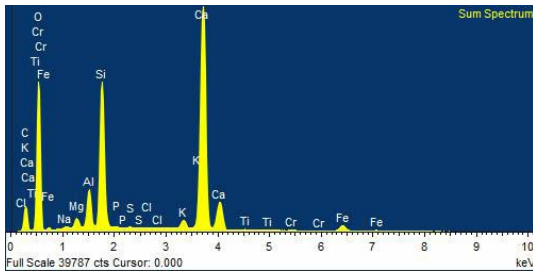
Element	Weight%	Sigma
C	10.53	0.29
O	56.41	0.22
Na	0.28	0.02
Mg	0.70	0.02
Al	2.12	0.02
Si	7.78	0.05
P	0.07	0.01
S	0.03	0.01
K	0.64	0.02
Ca	19.67	0.09
Ti	0.13	0.02
Cr	0.07	0.02
Fe	1.59	0.03

Λευκός κόκκος (White grain - Site of interest 2) - Μεγέθυνση x3700



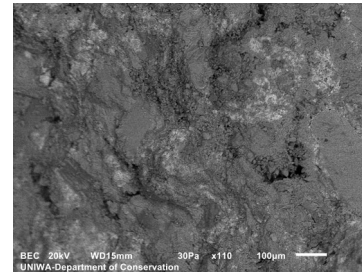
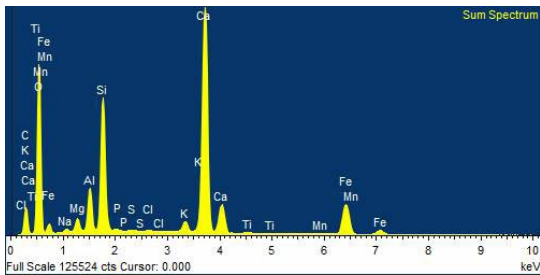
Element	Weight%	Sigma
C	9.34	1.03
O	47.99	0.69
Na	0.49	0.09
Mg	0.63	0.07
Al	1.99	0.08
Si	5.45	0.13
P	0.22	0.06
S	0.09	0.05
Cl	0.14	0.05
K	0.47	0.05
Ca	10.84	0.19
Mn	0.47	0.09
Fe	21.88	0.37

Γενική απεικόνιση 2 (Bulk 2 - Site of interest 3) - Μεγέθυνση x1000



Element	Weight%	Sigma
C	8.09	0.34
O	56.57	0.24
Na	0.24	0.02
Mg	0.67	0.02
Al	2.16	0.02
Si	8.62	0.05
P	0.04	0.01
S	0.02	0.01
Cl	0.02	0.01
K	0.71	0.01
Ca	21.09	0.10
Ti	0.12	0.01
Cr	0.08	0.02
Fe	1.57	0.03

Καφέ έγκλεισμα (Brown inclusion - Site of interest 4) - Μεγέθυνση x110



Element	Weight%	Sigma
C	7.56	0.19
O	54.08	0.13
Na	0.29	0.01
Mg	0.84	0.01
Al	2.34	0.01
Si	7.35	0.02
P	0.08	0.01
S	0.05	0.01
Cl	0.04	0.01
K	0.78	0.01
Ca	19.03	0.05
Ti	0.15	0.01
Mn	0.17	0.01
Fe	7.25	0.03

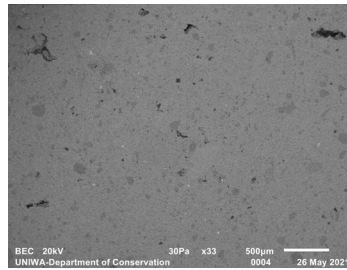
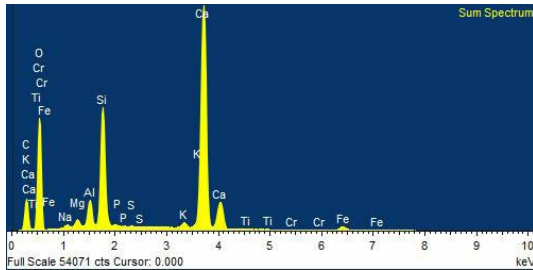
Β. Ανάλυση στο στρογγυλό όστρακο

Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε σε τομή δείγματος, η οποία εγκιβωτίστηκε σε ρητίνη και λειάνθηκε σε τροχό. Το εγκιβωτισμένο δείγμα τοποθετήθηκε ως είχε στον δειγματοφορέα. Συνολικά πραγματοποιήθηκαν 3 αναλύσεις σε διαφορετικές περιοχές του δείγματος.



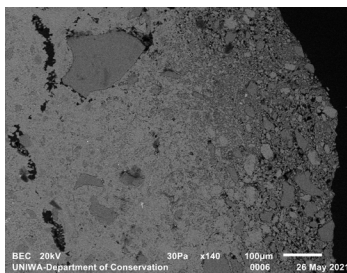
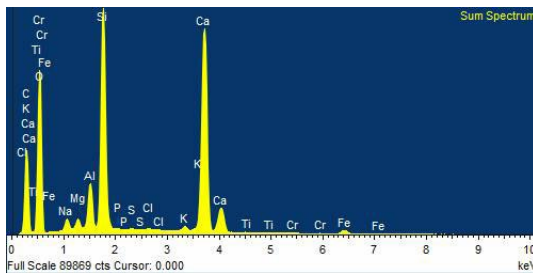
Εικ. 10.21. Φρεσκοσπασμένη τομή του δείγματος, © Δεληγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α.

Γενική απεικόνιση 1 (Bulk 1 - Site of interest 1) - Μεγέθυνση x30



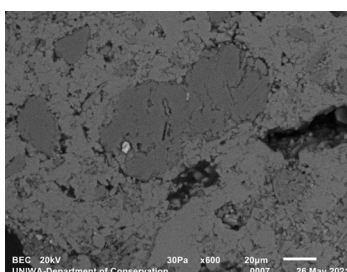
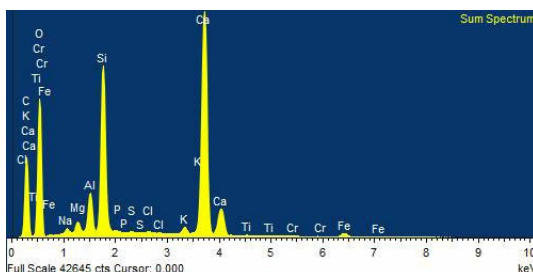
Element	Weight%	Sigma
C	11.78	0.27
O	52.89	0.20
Na	0.35	0.02
Mg	0.53	0.02
Al	1.68	0.02
Si	7.75	0.04
P	0.10	0.01
S	0.05	0.01
K	0.47	0.01
Ca	23.15	0.10
Ti	0.10	0.01
Cr	0.05	0.01
Fe	1.11	0.02

Επικάθιση στα αριστερά (Left side deposit bulk - Site of interest 2) - Μεγέθυνση x600



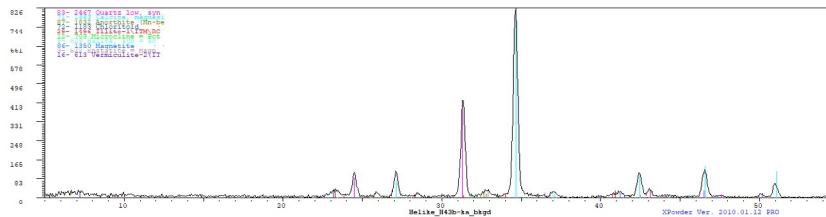
Element	Weight%	Sigma
C	21.72	0.25
O	49.33	0.17
Na	0.85	0.01
Mg	0.49	0.01
Al	1.94	0.01
Si	9.71	0.04
P	0.03	0.01
S	0.03	0.01
Cl	0.09	0.01
K	0.30	0.01
Ca	14.73	0.06
Ti	0.05	0.01
Cr	0.04	0.01
Fe	0.70	0.01

Γκριζα επικάθιση στα δεξιά (Right grey side bulk - Site of interest 3) - Μεγέθυνση x140



Element	Weight%	Sigma
C	20.89	0.36
O	48.96	0.25
Na	0.39	0.02
Mg	0.60	0.01
Al	1.83	0.02
Si	8.12	0.05
P	0.07	0.01
S	0.04	0.01
Cl	0.10	0.01
K	0.46	0.01
Ca	17.69	0.10
Ti	0.07	0.01
Cr	0.04	0.01
Fe	0.74	0.02

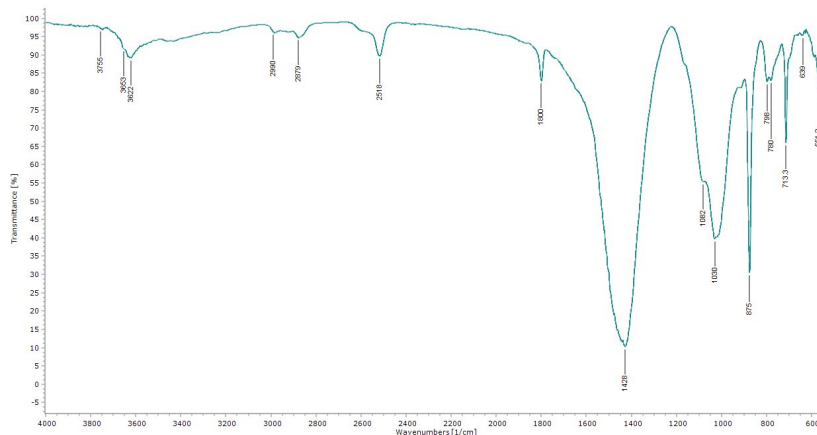
B2. Αποτελέσματα ανάλυσης με XRD



Εικ. 10.22. Γράφημα αποτελεσμάτων XRD

Ορυκτό	Χημικός τύπος
Μαγνησιακός Ασβεστίτης (Magnesian Calcite)	$Mg_{0.1} Ca_{0.9} CO_3$
α-Χαλαζίας (Low Quartz)	SiO_2
Διάσπορο (Diaspore)	$Al O OH$
Ιλλίτης (Illite)	$(Ca_{0.716}Mn_{0.196}Na_{0.045}) (Al_{1.911}Si_{2.089}O_8)$
Χλωριτοειδές (Chloritoid)	$Al_{15}Fe_7Mg_{1.2}Si_8 (OH)_{13.6} O_{40}$
Ανορθίτης (Sodian Anorthite)	$(Ca_{0.715}Mn_{0.196}Na_{0.045}) (Al_{1.911}Si_{2.089}O_8)$
Μικροκλινίτης (Microcline)	$K Al Si_3 O_8$
Μαγνητίτης (Magnetite)	$Fe_{2.937} O_4$
Αλίτης (Halite)	$NaCl$
Ενστατίτης (Enstatite)	$Mg Si O_3$
Βερμικουλίτης (Vermiculite)	$Mg_x (Mg, Fe)_3 (Si, Al)_4 O_{10} (OH)_2 \cdot 4H_2O$

B3. Αποτελέσματα ανάλυσης με FTIR



Εικ. 10.23. Γράφημα αποτελεσμάτων FTIR

Κορυφές απορρόφησης (cm ⁻¹)	Χημικές ενώσεις
3622	Δεσμοί Υδροξυλίου (OH, HOH)
2518, 1800, 1428, 875, 713	Ανθρακικό Ασβέστιο ($CaCO_3$)
1030	Αργιλοπυριτικές ενώσεις
1082, 798, 780, 695	Χαλαζιακή άμμος

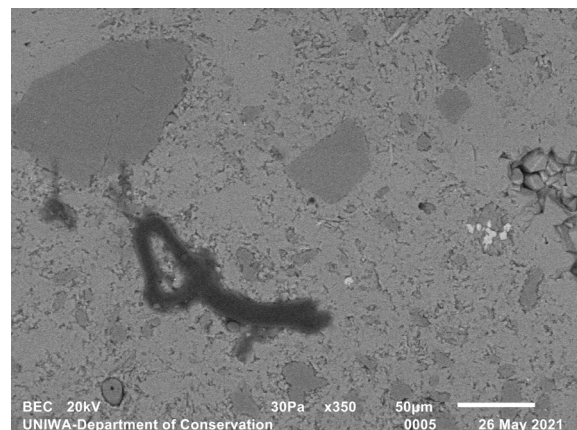
Γ. Παρατηρήσεις - Συμπεράσματα

Από τις αναλύσεις στα δύο όστρακα διαπιστώθηκε πολύ μικρή κοκκομετρία ($<0,1$ mm), εξαιρετικά μικρό πορώδες και πολύ μικρά εγκλείσματα μεγέθους $<0,1$ mm. Εξαιτίας αυτού, τα κεραμικά έχουν πολύ μεγάλη πυκνότητα (αλλά και σκληρότητα, κάτι που έγινε αντιληπτό και κατά την απόσπαση των θραυσμάτων προς ανάλυση), πράγμα που εξηγεί την αρχική εικασία ότι ίσως εμπεριέχουν υπολείμματα μετάλλου λόγω του αυξημένου βάρους τους. Οι επικαθίσεις είναι επίσης αυξημένης σκληρότητας, και στην περίπτωση του εγκλιβωτισμένου όστρακου (στρογγυλού σχήματος) υπάρχει προσρόφησή τους από το κεραμικό σώμα μιας και διαφαίνεται διαφορετικός χρωματισμός στις ακμές. Ο χρωματισμός δεν φαίνεται να οφείλεται σε διχρωμία του υλικού της μήτρας του κεραμικού λόγω της όπτησης. Με βάση αυτό, συμπεραίνεται ότι τα όστρακα έχουν συνεχές και ενιαίο χρώμα, κάτι που φανερώνει όπτηση σε υψηλή θερμοκρασία και άρα πλήρη διαχωρισμό του ασβεστίτη (Ξανθοπούλου 2012), συμπέρασμα που όμως δεν συνάδει με τα υπόλοιπα ευρήματα για το δείγμα. Το χρώμα της κεραμικής μήτρας (κοκκινωπής απόχρωσης) δείχνει όπτηση σε οξειδωτική ατμόσφαιρα (Maniatis & Tite 1981). Τα εγκλείσματα έχουν στρογγυλεμένες ακμές και στις δύο περιπτώσεις, οπότε προέρχονται από παραθαλάσσια ή παραποτάμια περιοχή.

Από την ανάλυση με SEM/EDS, προκύπτει ότι το σώμα του κεραμικού είναι αργιλοπυριτικής σύστασης με πολύ υψηλή παρουσία ασβεστίτη. Συγκεκριμένα εντοπίζεται παρουσία αργιλίου (Al) 1,68-2,16%, πυριτίου (Si) 7,75-8,62% και ασβεστίου (Ca) 19,67-23,15%. Ο άνθρακας (C) εντοπίζεται σε ποσοστό 8,09-11,78% και ο σίδηρος (Fe) σε χαμηλά ποσοστά 1,11-1,59%. Άλλα στοιχεία που εμφανίζονται σε ποσοστωση κάτω του 1%, είναι το μαγνήσιο (Mg), το νάτριο (Na), το κάλιο (K), ο φώσφορος (P), το θείο (S), το χρώμιο (Cr) και το τιτάνιο (Ti). Με βάση τα παραπάνω προκύπτει ότι το κεραμικό έχει κατασκευαστεί από ασβεστιούχο άργιλο (με ποσοστό δηλαδή ασβεστίου $>6\%$) (Maniatis & Tite 1981). Το δείγμα περιέχει επίσης εγκλείσματα από νάτριο (Na) και κάλιο (K), πιθανότατα άστριους, πυρίτιο (Si) και τιτάνιο (Ti).

Από την φωτογράφιση σε υψηλή ανάλυση στο SEM (ανάλυση σε όστρακο σχήματος «Π», Site of interest 3) παρατηρήθηκε τυχόν βαθμός υαλοποίησης του κεραμικού. Το σώμα του πηλού είναι ενιαίο και συμπαγές με πλήρη απουσία πόρων. Εκτιμάται ότι πρόκειται για στάδιο μη υαλοποίησης, οπότε με βάση την ερμηνεία των Maniatis & Tite (1981), η όπτηση για ασβεστιούχο πηλό σε οξειδωτική ατμόσφαιρα υπολογίζεται κάτω των 750°C .

Σε φωτογράφιση του στρογγυλού οστράκου ανακαλύφθηκε υπόλειμμα οργανικού εγκλείσματος, κάτι που πιθανώς δείχνει είτε την τυχαία παρουσία οργανικών υλικών στην πλώ-



Εικ. 10.24. Φωτογράφιση οργανικού εγκλείσματος

τη ύλη, είτε την εσκεμμένη χρήση τους ως πρόσθετα για την βελτίωση των ιδιοτήτων του πηλού.

Όσον αφορά τις επικαθίσεις στο στρογγυλό όστρακο, έγινε παρατήρησή τους στα site of interest 2 και 3. Οι επικαθίσεις έχουν χαλαρή συνοχή με το κεραμικό υλικό και φαίνονται τα όρια των δύο υλικών. Από την οπτική παρατήρηση μπορεί να υποθεθεί ότι έχει γίνει «τσιμέντωμα» των ανακρυσταλλώσεων του ασβεστιτικού υλικού επί της κεραμικής μήτρας. Η σχετικά αυξημένη παρουσία χλωρίου σε αυτά τα σημεία υποδηλώνει προσρόφηση χλωρίου κατά πάσα πιθανότητα από τον περιβάλλοντα χώρο και κυρίως το χώμα της περιοχής.

Κατά την ανάλυση με XRD διαπιστώθηκε ότι τα κυρίαρχο ορυκτό είναι ο μαγνησιακός ασβεστίτης και ο χαλαζίας. Η παρουσία αργίλου οφείλεται κυρίως στον ιλλίτη και το διάσπορο. Η προσρόφηση χλωρίου από το έδαφος υποδεικνύεται από την παρουσία αλίτη. Ταυτοποιείται η παρουσία αστρίων στο δείγμα, τόσο αλκαλιούχων λόγω της παρουσίας μικροκλινή, όσο και πλαγιόκλαστων λόγω της παρουσίας ανορθίτη. Η παρουσία ιλλίτη αλλά και των αστρίων, φανερώνει την όπτηση σε θερμοκρασία κάτω των 950-1000°C. Επίσης, η παρουσία ασβεστίτη δείχνει όπτηση σε θερμοκρασία κάτω των 850°C (Rice 1987).

Η ανάλυση με FTIR έδειξε πολύ υψηλή παρουσία ανθρακικού ασβεστίου. Το σώμα αποτελείται επίσης από αργιλοπυριτικές ενώσεις και χαλαζιακή άμμο. Εντοπίζονται δεσμοί υδροξυλίων από διάφορες ομάδες ενώσεων. Χαρακτηριστικότερο στο δείγμα είναι η μη εξάλειψη των «ώμων» στα πυριτικά. Γενικά στο φάσμα δεν διαφαίνεται εικόνα εψημένου κεραμικού, αλλά πηλοκονιάματος.

Συμπερασματικά, αν και από τις αναλύσεις η εικόνα του δείγματος προσομοιάζει με αυτή μη ψημένου πηλοκονιάματος, πιθανολογείται ότι ίσως πρόκειται για τμήμα μεγάλου πήθου, που σύμφωνα με τους Ιλιόπουλος, Χανθοπούλου & Τσολίς-Κατάγας (2011) η όπτηση γινόταν σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες κάτω των 500 °C. Εικάζεται με κάποια επιφύλαξη λοιπόν ότι πρόκειται για τμήμα μεγάλου πήθου από ασβεστιούχο πηλό, εψημένο σε οξειδωτική ατμόσφαιρα, κάτω των 500 °C. Η εκτίμηση των αρχαιολόγων ότι ίσως περιέχει υπολείμματα μετάλλου δεν επιβεβαιώνεται, μιας και οι τιμές του σιδήρου είναι σχετικά χαμηλές και δεν έχει εντοπιστεί κάποιο άλλο μέταλλο στη σύστασή του.

10.1 Συγκριτικά αποτελέσματα

Το γεγονός ότι τα δείγματα είναι περιορισμένα σε αριθμό, δεν επιτρέπει κάποιου είδους συγκριτική μελέτη ώστε να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα για την τεχνολογία κατασκευής των κεραμικών της Πρωτοελλαδικής Ελίκης. Η παρούσα μελέτη μπορεί μόνο να λειτουργήσει συμπληρωματικά, όσον αφορά τα συμπεράσματα, σε άλλες έρευνες που έχουν γίνει πάνω στο θέμα.

Σαν γενική τάση μπορεί μόνο να παρατηρηθεί ότι σαν πρώτη ύλη έχει χρησιμοποιηθεί ασβεστιούχος πηλός και η όπτηση έχει γίνει σε οξειδωτική ατμόσφαιρα. Τα πρόσθετα εγκλείσματα έχουν στρογγυλεμένες ακμές, γεγονός που υποδεικνύει περισυλλογή τους από παραποτάμιες ή παραθαλάσσιες περιοχές, κατά πάσα πιθανότητα το ίδιο το Δέλτα της Ελίκης. Το προφίλ της πρώτης ύλης που έχει χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή των κεραμικών, συνάδει με αυτό των υπόλοιπων δειγμάτων της έρευνας, οπότε συμπεραίνεται ότι έχουν κατασκευαστεί πέριξ του οικισμού (δεν είναι δηλαδή εισαγόμενα), με υλικά που έχουν περισυλλεχθεί από την ευρύτερη περιοχή. Πρόκειται όμως για σκεύη με διαφορετική τυπολογία που σε καμία περίπτωση δεν μπορεί να ειπωθεί ότι έχουν παραπλήσια τεχνολογία κατασκευής.

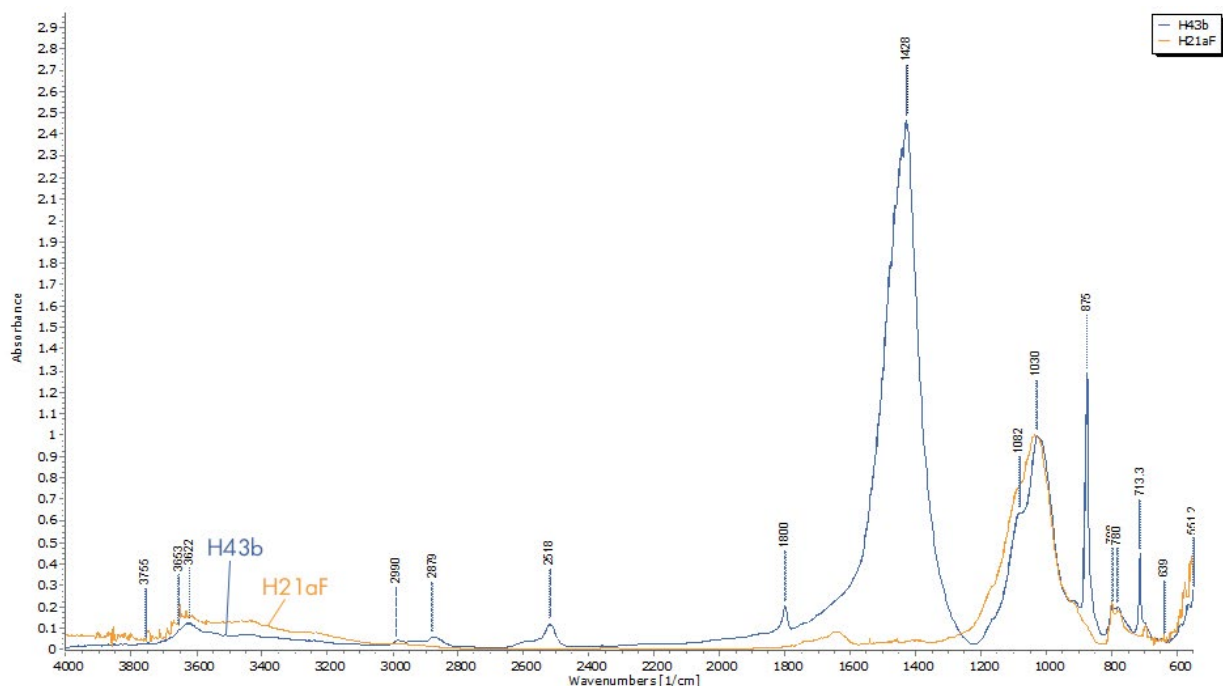
Χαρακτηριστικά	Δείγμα	
	HP-H21a_F	HP-H43b
Χρώμα	Κοκκινωπό	Κοκκινωπό
Μέγεθος πορώδους (mm)	<0,1	<0,1
Μέγεθος εγκλεισμάτων (mm)	≤0,1	<0,1
Κεραμικά εγκλείσματα	Άγνωστο	Ναι
Διχρωμία	Όχι	Όχι
Σκληρότητα σώματος	Εύθρυπτο	Σκληρό
Ασβεστιπικός πηλός	Ναι	Ναι
Ατμόσφαιρα όπτησης	Οξειδωτική	Οξειδωτική
Θερμοκρασία όπτησης (°C)	800-850	<500
Υαλοποίηση	Ναι	Όχι

Πίνακας 10.1. Παράθεση των χαρακτηριστικών των κεραμικών δειγμάτων

Δείγμα	Στοιχείο (Weight %)											
	C	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Ti	Cr	Fe
HP-H21a_F	8,11	0,24	1,59	5,06	14,77			1,35	9,38	0,22		2,93
HP-H43b	10,53	0,28	0,70	2,12	7,78	0,07	0,03	0,64	19,67	0,13	0,07	1,59

Πίνακας 10.2. Η χημική σύσταση των δειγμάτων όπως προκύπτει από τις αναλύσεις γενικής απεικόνισης με το SEM.

Από την χημική σύσταση προκύπτει ότι αν και πρόκειται και στις δύο περιπτώσεις για ασβεστιούχους πηλούς, με ποσοστό δηλαδή ασβεστίου (Ca) >6% (Maniatis & Tite 1981), το δείγμα HP-H43a έχει ιδιαίτερα υψηλό ποσοστό ασβεστίου (19,67%). Από τις αναλύσεις με XRD και FTIR επιβεβαιώνεται η διαφορετική τυπολογία των δειγμάτων, με χαρακτηριστικότερη την ιδιαίτερα πλούσια παρουσία μαγνησιακού ασβεστίτη στο δείγμα HP-H43b, σε



Εικ. 10.25. Συγκριτικά αποτελέσματα αναλύσεων με FTIR

αντιπαράθεση με την πλήρη απουσία του στο δείγμα HP-H21a_F. Όσον αφορά το δείγμα HP-H43b η παρουσία ανθρακικού ασβεστίου σε συνδυασμό με την έλλειψη υαλοποίησης, δίνει εικόνα μη ψημένου πηλού. Επιπροσθέτως, η παρουσία «ώμων» στα πυριτικά στις αναλύσεις με FTIR και η παρουσία βερμικουλίτη στο XRD δείχνει προς αυτή την κατεύθυνση. Εκτιμάται ότι ίσως πρόκειται για τμήμα μεγάλου πίθου, όπως προκύπτει από την συγκριτική παράθεση με τις αναλύσεις και την έρευνα που έχουν γίνει από τους Ιλιόπουλος, Χανθοπούλου & Tsolis-Katagas (2011).

Ορυκτά	Δείγματα	
	HP-H21a_F	HP-H43b
Μαγνησιακός ασβεστίτης		•
Χαλαζίας	•	•
Ανορθίτης	•	•
Ιλλίτης	•	•
Διοψίδιο	•	
Βερμικουλίτης		•
Μικροκλινής	•	•
Αλίτης		•
Μαγνητίτης	•	•
Διάσπορο	•	•
Σοδαλίτης		
Χλωριτοειδές	•	•
Ενστατίτης		•
Νοντρονίτης	•	
Σεπιόλιθος	•	
Τριδυμίτης	•	

Πίνακας 10.3. Συγκριτικά αποτελέσματα αναλύσεων με XRD

Η τυποποίηση του δείγματος HP-H21a_F είναι επίσης δύσκολο να γίνει, αν και έχουν υπάρξει εκτεταμένες μελέτες πάνω στα κεραμικά ευρήματα της περιοχής (κυρίως από την Ξανθοπούλου, 2012 και τον Ιλιόπουλος, 2011). Αν και η τυπολογία του φαίνεται να συνάδει με κάποιες από τις κατηγοριοποιήσεις που έχουν γίνει από τους ανωτέρω (και ειδικότερα μάλλον ανήκει στον τύπο Fabric Group A του Ιλιόπουλος, 2011), θα πρέπει να γίνουν κάποιες επιπλέον αναλύσεις, κυρίως πετρογραφική ανάλυση, για να είναι ασφαλή τα συμπεράσματα.

Κεφάλαιο 11

Αποτελέσματα αναλύσεων χώματος
από το εσωτερικό σκευών

A. Οπτική παρατήρηση

A1. Φωτογράφιση δείγματος



Εικ. 11.1. Φωτογράφιση του δείγματος
© Δεληγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α.

Το δείγμα είναι χώμα το οποίο συλλέχθηκε από το εσωτερικό του κεραμικού. Πρόκειται για υλικό χαλαρής συνοχής χωρίς συσσωματώσεις που αποτελείται από μικρού και μεσαίου μεγέθους κόκκους οι οποίοι είναι γωνιώδεις στο σχήμα. Το χρώμα του είναι γκριζοκίτρινο.

A2. Παρατήρηση στο στερεοσκόπιο



Εικ. 11.2. Στερεοσκοπική παρατήρηση του δείγματος
© Δεληγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α.

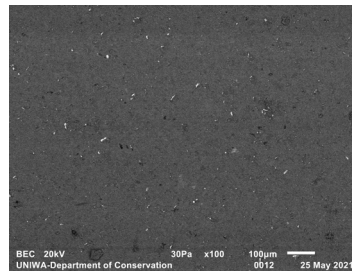
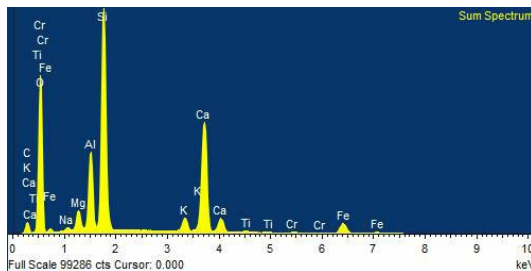
Κατά την στερεοσκοπική παρατήρηση, διαπιστώθηκε ότι το υλικό αποτελείται από κόκκους λευκού, γκρι και κίτρινου χρώματος, ενώ διάσπαρτα υπάρχουν θραύσματα κεραμικής. Η σύσταση είναι ανομοιομορφη και αποτελείται από διαφόρων μεγεθών γωνιώδεις κόκκους.

B. Χημική και ορυκτολογική ανάλυση

B1. Αποτελέσματα ανάλυσης με SEM/EDS

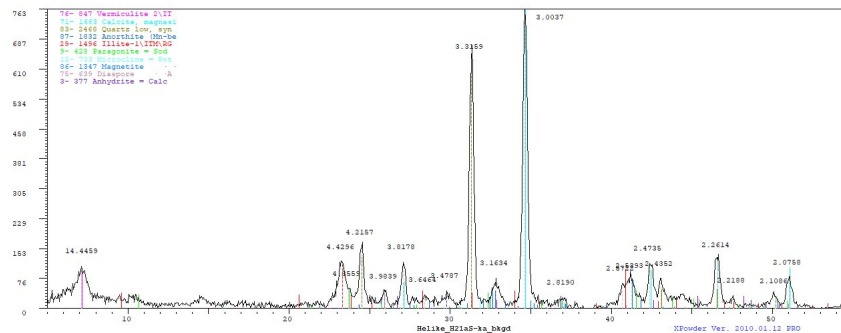
Με δεδομένο ότι το δείγμα ήταν κονία χωρίς συνοχή, η ανάλυση πραγματοποιήθηκε σε παστίλια. Μέρος του δείγματος βάρους περίπου 1gr κονιορτοποιήθηκε σε γουδί από αχάτη και πιέστηκε με υδραυλική πρέσα υπό πίεση 10 at για διάρκεια ενός λεπτού. Πραγματοποιήθηκε μόνο μια ανάλυση στο δείγμα μιας και η σύσταση αναμένεται να είναι όμοια σε κάθε σημείο της παστίλιας.

Γενική απεικόνιση (Bulk - Site of interest 1) - Μεγέθυνση x100



Element	Weight%	Sigma
C	6.15	0.23
O	54.83	0.15
Na	0.34	0.01
Mg	1.54	0.01
Al	5.06	0.02
Si	15.36	0.05
P	0.04	0.01
S	0.04	0.01
K	1.32	0.01
Ca	11.97	0.04
Ti	0.25	0.01
Cr	0.12	0.01
Fe	2.98	0.02

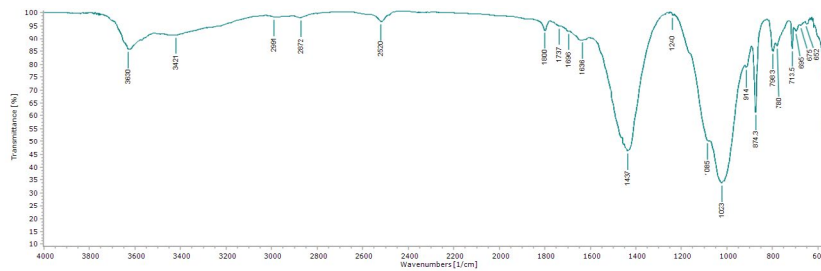
B2. Αποτελέσματα ανάλυσης με XRD



Εικ. 11.3. Γράφημα αποτελεσμάτων XRD

Ορυκτό	Χημικός τύπος
Μαγνησιακός Ασβεστίτης (Magnesian Calcite)	$Mg_{0.1} Ca_{0.9} CO_3$
α-Χαλαζίας (Low Quartz)	SiO_2
Ανυδρίτης (Anhydrite)	$Ca S O_4$
Μικροκλινίς (Microcline)	$K Al Si_3 O_8$
Βερμικουλίτης (Vermiculite)	$Mg_{3.41} Si_{2.86} Al_{1.14} O_{10} (OH)_2 (H_2O)_{3.72}$
Ανορθίτης (Anorthite)	$(Ca_{0.715} Mn_{0.196} Na_{0.045}) (Al_{1.911} Si_{2.089} O_8)$
Παραγωνίτης (Paragonite)	$NaAl_2 (Al Si_3 O_{10}) (OH)_2$
Ιλλίτης (Illite)	$K_{0.7} Al_2 (Si, Al)_4 O_{10} (OH)_2$
Μαγνητίτης (Magnetite)	$Fe_{2.959} O_4$
Διάσπορο (Diaspore)	$Al O OH$

B3. Αποτελέσματα ανάλυσης με FTIR



Εικ. 11.4. Γράφημα αποτελεσμάτων FTIR

Κορυφές απορρόφησης (cm ⁻¹)	Χημικές Ενώσεις
3651, 3630	Δεσμοί Υδροξυλίου (OH, HOH)
2520, 1800, 1437, 874, 713	Ανθρακικό Ασβέστιο (CaCO ₃)
1023	Αργιλοπυριτικές ενώσεις
1085, 798, 780, 695	Χαλαζιακή άμμος
2991, 2872, 1737, 1696, 1240	Λιπαρή ύλη (εστέρες)
1636	Απορροφημένο νερό (H ₂ O)

Γ. Παρατηρήσεις - Συμπεράσματα

Το δείγμα έχει μεγάλο εύρος κοκκομετρίας που κυμαίνεται από <0,1 mm-5 mm και δεν παρουσιάζει καμία συνοχή.

Από την στοιχειακή ανάλυση στο SEM/EDS, βλέπουμε ότι το δείγμα έχει μεγάλη παρουσία πυριτίου (Si) 15,36% και ασβεστίου (Ca) 11,97%. Εντοπίζεται επίσης αργίλιο (Al) 5,06%, σίδηρος (Fe) 2,98%, μαγνήσιο (Mg) 1,54% και άνθρακας (C) 6,15%. Άλλα στοιχεία που εμφανίζονται σε μικρότερη ποσότητα κάτω του 1% είναι το νάτριο (Na), το κάλιο (K), ο φώσφορος (P), το θείο (S), το τιτάνιο (Ti) και το χρώμιο (Cr).

Η ανάλυση με XRD έδειξε ότι τα κυρίαρχα ορυκτά είναι ο μαγνησιακός ασβεστίτης και ο χαλαζίας. Η παρουσία αργίλου οφείλεται κυρίως στον ιλλίτη και το διάσπορο. Ταυτοποιείται επίσης και η παρουσία αστρίων στο δείγμα, τόσο αλκαλιούχων λόγω της παρουσίας μικροκλινή, όσο και πλαγιόκλαστων λόγω της παρουσίας ανορθίτη. Ο σίδηρος εντοπίζεται σε ορυκτά όπως ο μαγνητίτης.

Η ανάλυση με FTIR έδειξε παρουσία ανθρακικού ασβεστίου και αργιλοπυριτικών ενώσεων, όπως και χαλαζιακής άμμου. Εντοπίζεται επίσης απορροφημένο από το δείγμα νερό και δεσμοί υδροξυλίων από διάφορες ομάδες ενώσεων. Ένα σημαντικό εύρημα είναι η πιθανή παρουσία λιπαρής οργανικής ύλης. Η εκτίμηση προκύπτει από το ότι παρατηρούνται κορυφές στα 2991 cm⁻¹ και στα 2871 cm⁻¹, κάτι που είναι χαρακτηριστικό των αλειφατικών ενώσεων ενώ υπάρχουν ίχνη κορυφών στα 1696 και 1737 cm⁻¹, χαρακτηριστικό των δεσμών C=O (Tinti et al. 2015). Υπάρχει επίσης μικρή κορυφή στα 1241 cm⁻¹, κάτι που σε συνδυασμό με

τα υπόλοιπα, δείχνει προς την παρουσία εστέρων στο δείγμα (Smith 2018) ως αποτέλεσμα αποικοδόμησης λιπαρής ουσίας.

Το βασικό ερώτημα που προκύπτει είναι ο λόγος παρουσίας της λιπαρής ουσίας στο δείγμα. Με βάση την εικόνα του φάσματος, μπορεί να ειπωθεί με αρκετή επιφύλαξη ότι ίσως πρόκειται για οργανικά υπολείμματα ως αποτέλεσμα αποικοδόμησης λιπαρής ουσίας, η παρουσία των οποίων θα μπορούσε να οφείλεται στα περιεχόμενα του αγγείου (για παράδειγμα κάποιο έλαιο) και σίγουρα είναι κάτι το οποίο χρίζει περαιτέρω διερεύνησης.

Συμπερασματικά, πρόκειται για χαλαρή συνοχή χώμα της περιοχής, αργιλοπηριτικής σύστασης, με περιεχόμενα θραύσματα κεραμικού και υποψία παρουσίας λιπαρής ύλης.

A. Οπτική παρατήρηση

A1. Φωτογράφιση δείγματος



Εικ. 11.5. Φωτογράφιση του δείγματος
© Δεληγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α.

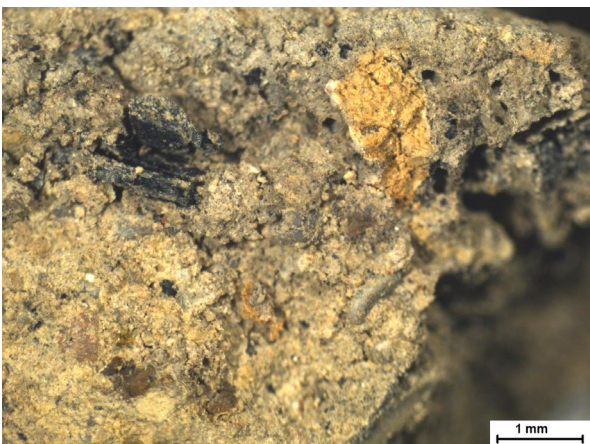
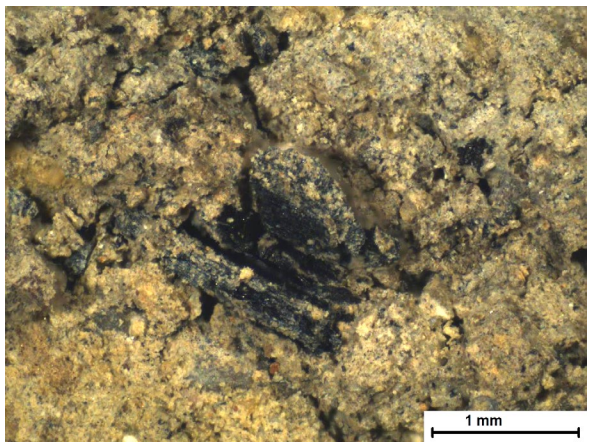
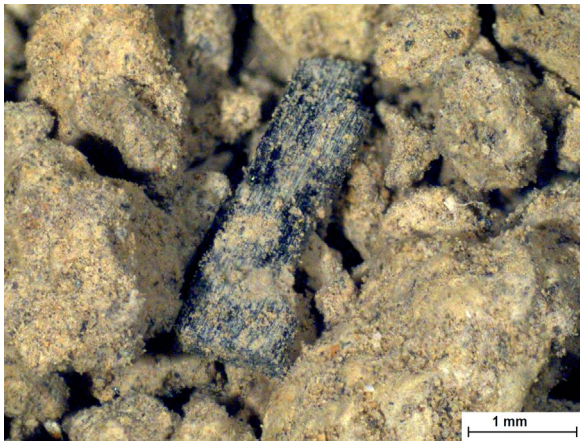
Το δείγμα είναι χώμα το οποίο συλλέχθηκε από το εσωτερικό του δέπατος που ανακαλύφθηκε στην ανασκαφή. Το δείγμα σε κάποια σημεία του είναι πεπιεσμένο ώστε να σχηματίζει συσσωματώματα (πιθανώς σημεία που είχαν συμπιεστεί στα τοιχώματα του δέπατος, κάτι που συμπεραίνεται από την κλίση που ακολουθούν), ενώ υπάρχει και αρκετό ελεύθερο υλικό. Η υφή είναι γενικά λεπτόκοκκη και το χρώμα του είναι καφετί/γκριζωπό.

A2. Παρατήρηση στο στερεοσκόπιο

Κατά την στερεοσκοπική παρατήρηση, διαπιστώθηκε πληθώρα εγκλεισμάτων στο υλικό, με χαρακτηριστικότερα πολύ μικρά θραύσματα κεραμικής και κομμάτια κάρβουνου. Το κάρβουνο ποικίλει σε μέγεθος από κονία που ενσωματώνεται στο χώμα, μέχρι κομμάτια μεγέθους μερικών χιλιοστών τα οποία διατηρούν τα οπτικά χαρακτηριστικά του ξύλου. Εν μέρη ο χρωματισμός του χώματος αποδίδεται στην παρουσία του κάρβουνου. Ομοίως το κεραμικό εντοπίζεται σε θραύσματα μεγέθους κάποιων χιλιοστών, ενώ ανά σημεία παρουσιάζονται κιτρινωποί χρωματισμοί που θα μπορούσαν να αποδοθούν είτε σε κονιορτοποιημένο κεραμικό είτε σε παρουσία άλλου υλικού με οξειδία του σιδήρου. Ταυτόχρονα εντοπίστηκαν και άλλα υλικά όπως μικροί λίθοι και μικρού μεγέθους όστρακα.



Εικ. 11.6-11.7. Στερεοσκοπική παρατήρηση του δείγματος © Δεληγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α.



Εικ. 11.8-11.15. Στερεοσκοπική παρατήρηση του δείγματος του δείγματος © Δελγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α.

B. Χημική και ορυκτολογική ανάλυση

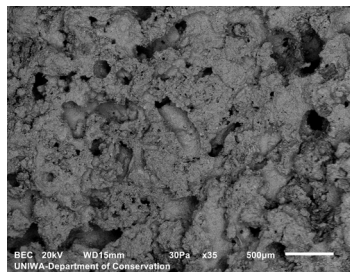
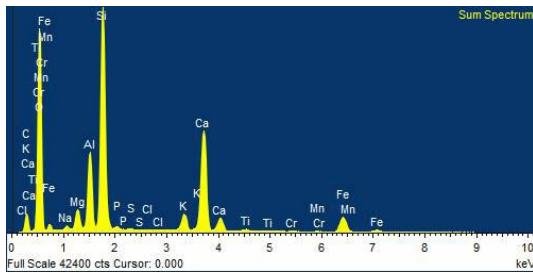
B1. Αποτελέσματα ανάλυσης με SEM/EDS

Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε σε φρεσκοσπασμένο τμήμα του συσσωματωμένου δείγματος, το οποίο τοποθετήθηκε ως είχε στον δειγματοφορέα. Συνολικά πραγματοποιήθηκαν 3 αναλύσεις σε διαφορετικές περιοχές του δείγματος.



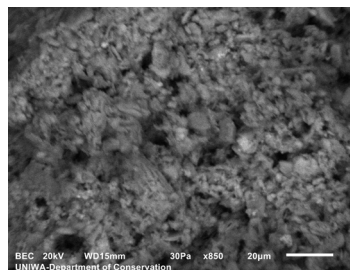
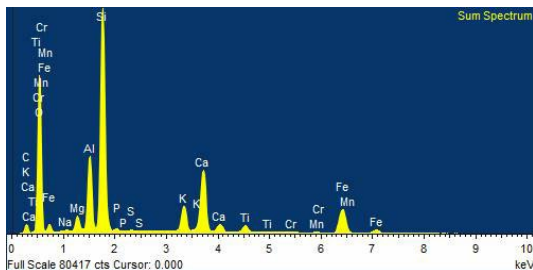
Εικ. 11.16. Φρεσκοσπασμένο τμήμα του δείγματος, © Δεληγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α.

Γενική απεικόνιση (Bulk - Site of interest 1) - Μεγέθυνση x35



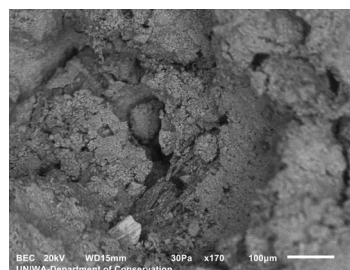
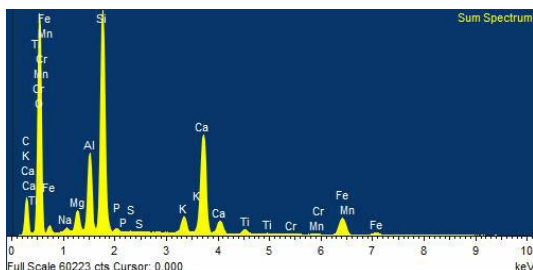
Element	Weight%	Sigma
C	7.49	0.54
Na	0.43	0.02
Mg	1.61	0.03
Al	5.18	0.06
Si	15.94	0.18
P	0.27	0.02
S	0.05	0.01
Cl	0.02	0.01
K	1.64	0.03
Ca	11.43	0.13
Ti	0.32	0.02
Cr	0.08	0.02
Mn	0.06	0.02
Fe	4.63	0.07
O	50.85	0.56

Κόκκινος κόκκος (Red spot - Site of interest 2) - Μεγέθυνση x850



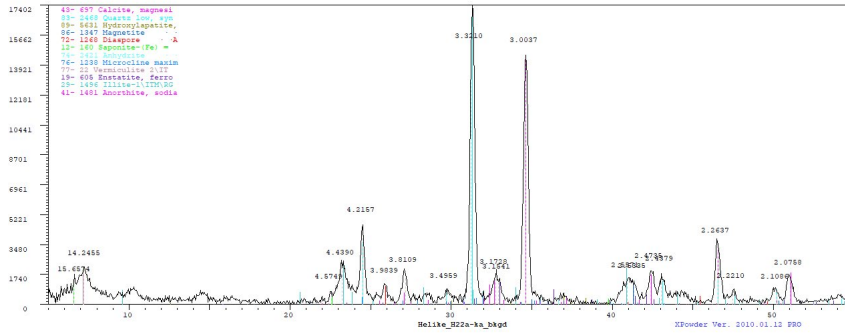
Element	Weight%	Sigma
C	6.21	0.28
Na	0.12	0.02
Mg	1.28	0.02
Al	5.50	0.04
Si	17.40	0.11
P	0.22	0.01
S	0.08	0.01
K	2.80	0.02
Ca	7.54	0.05
Ti	1.14	0.02
Cr	0.05	0.01
Mn	0.13	0.02
Fe	8.21	0.06
O	49.30	0.29

Μαύρος κόκκος (Black spot - Site of interest 3) - Μεγέθυνση x170



Element	Weight%	Sigma
C	13.89	0.23
Na	0.30	0.01
Mg	1.17	0.01
Al	3.56	0.02
Si	10.41	0.06
P	0.20	0.01
S	0.03	0.01
K	1.08	0.01
Ca	7.47	0.04
Ti	0.51	0.01
Cr	0.05	0.01
Mn	0.05	0.01
Fe	3.50	0.03
O	57.78	0.24

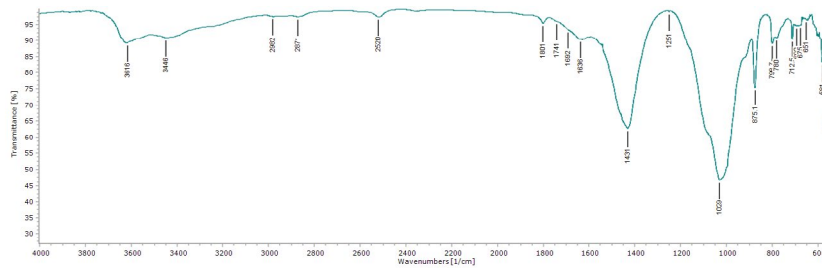
B2. Αποτελέσματα ανάλυσης με XRD



Εικ. 11.17 Γράφημα αποτελεσμάτων XRD

Ορυκτό	Χημικός τύπος
Μαγνησιακός Ασβεσίτης (Magnesian Calcite)	$(Ca,Mg) CO_3$
α-Χαλαζίας (Low Quartz)	SiO_2
Ανυδρίτης (Anhydrite)	$Ca S O_4$
Μικροκλινής (Microcline)	$K Al Si_3 O_8$
Βερμικουλίτης (Vermiculite)	$(Mg_{2.36} Fe_{.48} Al_{1.16}) (Al_{1.28} Si_{2.72}) O_{10} (OH)_2 (H_2O)_{4.32}$
Ανορθίτης (Anorthite)	$(Ca,Na) (Si,Al)_4 O_8$
Σαπωνίτης (Saponite)	$(Mg_{2.09} Ca_{0.46} Fe_{0.35} Mn_{0.02}) (Al_{0.58} Si_{3.42}) O_{10}$
Ιλλίτης (Illite)	$K_{0.7} Al_2 (Si,Al)_4 O_{10} (OH)_2$
Μαγνητίτης (Magnetite)	$Fe_{2.959} O_4$
Διάσπορο (Diaspore)	$Al O OH$
Ενσταίτης (Enstatite)	$(Mg,Fe) SiO_3$
Υδροξυαπατίτης (Hydroxylapatite)	$Ca_5 (PO_4)_3 (OH)$

B3. Αποτελέσματα ανάλυσης με FTIR



Εικ. 11.18. Γράφημα αποτελεσμάτων FTIR

Κορυφές απορρόφησης (cm ⁻¹)	Χημικές ενώσεις
3616	Δεσμοί Υδροξυλίου (OH, HOH)
2520, 1801, 1431, 875, 713	Ανθρακικό Ασβέστιο (CaCO ₃)
1029	Αργιλοπυριτικές ενώσεις
1076, 798, 780, 692	Χαλαζιακή άμμος
2982, 2871, 1741, 1692, 1251	Λιπαρή ύλη (εστέρες)
1636	Απορροφημένο νερό (H ₂ O)

Γ. Παρατηρήσεις - Συμπεράσματα

Το δείγμα έχει διαφορετικούς βαθμούς συσσωμάτωσης, με κάποια σημεία σχεδόν χωρίς συνοχή ενώ κάποια άλλα πακτωμένα. Εικάζεται ότι ο μεγαλύτερος βαθμός συνοχής εμφανίζεται στα σημεία που ακουμπούσαν στα τοιχώματα του δέπτος. Το βασικό υλικό, δηλαδή το χώμα, έχει πολύ μικρή κοκκομετρία ($<0,1$ mm), τα κομμάτια κάρβουνου έχουν μέγεθος που ποικίλει από $<0,1$ mm μέχρι 2,5 mm, ενώ τα υπόλοιπα στοιχεία, όπως τα θραύσματα κεραμικής και τα θραύσματα λίθων έχουν μέγεθος $<0,1$ mm-5 mm. Σε περιοχές του δείγματος παρατηρήθηκαν ανακρυσταλλώσεις του ασβεστιπικού υλικού (Site of interest 3).

Από την στοιχειακή ανάλυση στο SEM/EDS, βλέπουμε ότι το δείγμα έχει μεγάλη παρουσία πυριτίου (Si) 15,94% και ασβεστίου (Ca) 11,43%. Εντοπίζεται επίσης αργίλιο (Al) 5,18%, σίδηρος (Fe) 4,63%, μαγνήσιο (Mg) 1,6%, κάλιο (K) 1,64% και άνθρακας (C) 7,49%. Άλλα στοιχεία που εμφανίζονται σε μικρότερη ποσότητα κάτω του 1% είναι το νάτριο (Na), ο φώσφορος (P), το θείο (S), το τιτάνιο (Ti), το χλώριο (Cl), το μαγγάνιο (Mn) και το χρώμιο (Cr).

Όσον αφορά τα εγκλείσματα, αναλύθηκε κόκκινος κόκκος πλούσιος αργιλοπυριτικής σύστασης με αυξημένη παρουσία σιδήρου (Fe). Το αρκετά κοκκινωπό χρώμα υποδηλώνει επαφή με φωτιά. Αυτό μπορεί να έχει συμβεί είτε λόγω όπτησης, να πρόκειται δηλαδή για θραύσμα κεραμικής, είτε το δείγμα να έχει εκτεθεί σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας (π.χ. κάποια πυρκαγιά) και ο σίδηρός του να έχει οξειδωθεί. Ο μαύρος κόκκος είναι απανθρακωμένη οργανική ύλη (κάρβουνο) κάτι που φανερώνεται από την υψηλή παρουσία άνθρακα (13,89%) αλλά και από τα ινίδια που γίνονται ορατά στην απεικόνιση της περιοχής. Να σημειωθεί ότι σε πολλές περιπτώσεις το κάρβουνο είναι κονιορτοποιημένο και άρα ομογενοποιημένο με το χώμα, κάτι που φαίνεται από την γενική παρουσία άνθρακα στο δείγμα αλλά και από το χρώμα του. Τέλος, εντοπίζονται διάσπαρτα εγκλείσματα με βασική σύσταση το νάτριο (Na) και το κάλιο (K), πιθανότατα άστριοι και κάποια ίχνη από φώσφορο (P) και τιτάνιο (Ti).

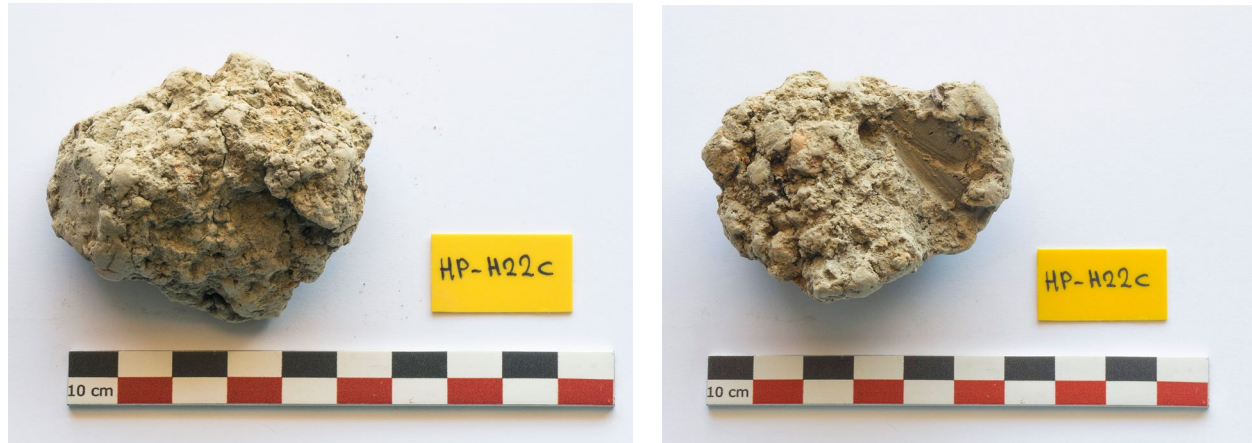
Η ανάλυση με XRD έδειξε ότι τα κυρίαρχα ορυκτά είναι ο μαγνησιακός ασβεστίτης και ο χαλαζίας. Η παρουσία αργίλου οφείλεται κυρίως στον ιλλίτη και το διάσπορο. Ταυτοποιείται επίσης και η παρουσία αστρίων στο δείγμα, τόσο αλκαλιούχων λόγω της παρουσίας μικροκλινή, όσο και πλαγιόκλαστων λόγω της παρουσίας ανορθίτη. Ο σίδηρος εντοπίζεται σε ορυκτά όπως ο μαγνητίτης και ο βερμικουλίτης. Ο υδροξυαπατίτης φανερώνει την παρουσία υπολειμμάτων οστών και κελυφών από όστρακα.

Η ανάλυση με FTIR έδειξε παρουσία ανθρακικού ασβεστίου και αργιλοπυριτικών ενώσεων, όπως και χαλαζιακής άμμου. Εντοπίζεται επίσης απορροφημένο από το δείγμα νερό και δεσμοί υδροξυλίων από διάφορες ομάδες ενώσεων. Και εδώ υπάρχει η υποψία παρουσίας λιπαρής οργανικής ύλης και η παρουσία εστέρων ως αποτέλεσμα αποικοδόμησης λιπαρής ουσίας, αν και με μικρότερη βεβαιότητα σε σχέση με το δείγμα HP-H21a_S. Με δεδομένη τη σημαντικότητα του ευρήματος, θα πρέπει να γίνει περαιτέρω διερεύνηση.

Συμπερασματικά, πρόκειται για μέτριας συνοχής χώμα της περιοχής, αργιλοπυριτικής σύστασης. Το αντικείμενο έχει έρθει σε επαφή με φωτιά, ενώ φαίνεται να περιέχει λιπαρή ουσία.

A. Οπτική παρατήρηση

A1. Φωτογράφιση δείγματος



Εικ. 11.19-11.20 Φωτογράφιση των 2 όψεων του δείγματος © Δεληγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α.

Το δείγμα είναι συσσωμάτωμα χώματος γκριζοκίτρινου χρώματος με μέγεθος περίπου 7x5 cm, από εσωτερικό πίθου. Αποτελείται από λεπτόκοκκο υλικό που προσομοιάζει με πακτωμένη ίλη, εντός του οποίου υπάρχει παρουσία πρόσθετων υλικών. Το δείγμα έχει γενικά ανομοιόμορφη επιφάνεια, ενώ παρατηρείται και η παρουσία κάποιων χαρακτηριστικών εσοχών, οι οποίες είναι άγνωστο σε τι φάση δημιουργήθηκαν (αν είναι δηλαδή προϋπάρχουσες ή αν έγιναν κατά τη δειγματοληψία). Το χρώμα του είναι γκριζοκίτρινο.

A2. Παρατήρηση στο στερεοσκόπιο



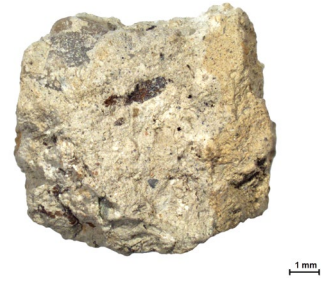
Εικ. 11.21-11.23. Στερεοσκοπική παρατήρηση του δείγματος © Δεληγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α.

Το σώμα του δείγματος είναι αρκετά λεπτόκοκκο και διάσπαρτο με εγκλείσματα όπως κάρβουνο και υποψία ιχνών κεραμικής. Ταυτόχρονα εντοπίζονται κάποια λίθινα εγκλείσματα ενώ το υλικό διατρέχουν κιτρινωπές περιοχές. Τέλος εντοπίζονται ίχνη καφέ-μαύρου χρώματος που δεν είναι όμως κάρβουνο, αλλά προσομοιάζει με ίχνος κάποιου άλλου υλικού, ίσως οργανικής φύσεως, που ερχόταν σε επαφή με το δείγμα.

B. Χημική και ορυκτολογική ανάλυση

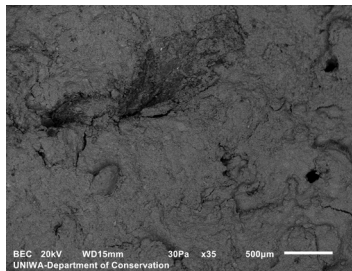
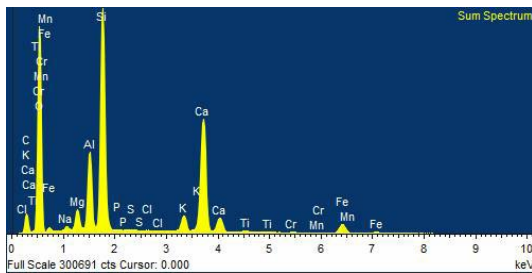
B1. Αποτελέσματα ανάλυσης με SEM/EDS

Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε σε φρεσκοσπασμένο τμήμα του δείγματος, το οποίο τοποθετήθηκε ως είχε στον δειγματοφόρο. Συνολικά πραγματοποιήθηκαν 3 αναλύσεις σε διαφορετικές περιοχές του δείγματος.



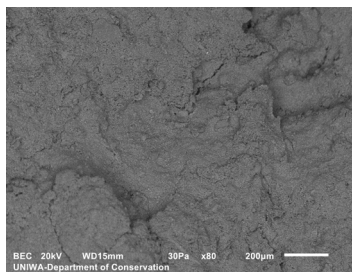
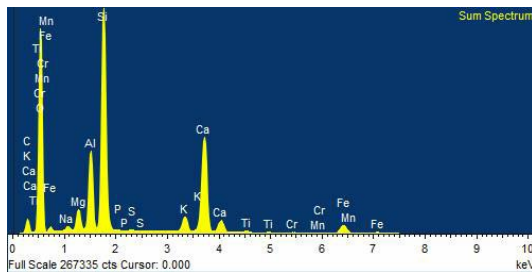
Εικ. 11.24. Φρεσκοσπασμένο τμήμα του δείγματος, © Δεληγιαννάκη, Π.Α.Δ.Α.

Γενική απεικόνιση 1 (Bulk 1 - Site of interest 1) - Μεγέθυνση x35



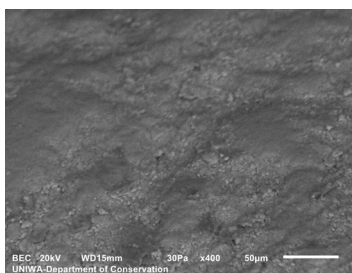
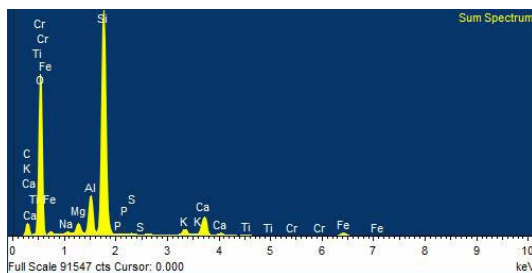
Element	Weight%	Sigma
C	8.64	0.19
Na	0.40	0.01
Mg	1.55	0.01
Al	5.00	0.02
Si	15.09	0.06
P	0.07	0.01
S	0.07	0.00
Cl	0.02	0.00
K	1.50	0.01
Ca	12.37	0.05
Ti	0.27	0.01
Cr	0.09	0.01
Mn	0.08	0.01
Fe	2.62	0.02
O	52.24	0.19

Γενική απεικόνιση 2 (Bulk 2 - Site of interest 2) - Μεγέθυνση x80



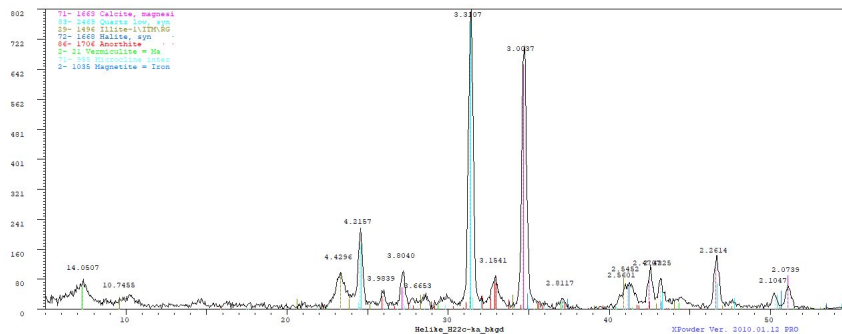
Element	Weight%	Sigma
C	8.30	0.16
Na	0.44	0.01
Mg	1.67	0.01
Al	5.38	0.02
Si	16.11	0.06
P	0.08	0.01
S	0.05	0.01
K	1.53	0.01
Ca	11.01	0.04
Ti	0.26	0.01
Cr	0.11	0.01
Mn	0.05	0.01
Fe	2.63	0.02
O	52.38	0.16

Μεγάλο έγκλεισμα (Big inclusion - Site of interest 3) - Μεγέθυνση x400



Element	Weight%	Sigma
C	11.74	0.32
Na	0.25	0.02
Mg	1.05	0.02
Al	3.16	0.03
Si	19.76	0.14
P	0.03	0.01
S	0.06	0.01
K	0.75	0.01
Ca	2.71	0.02
Ti	0.09	0.01
Cr	0.04	0.01
Fe	1.17	0.02
O	59.18	0.32

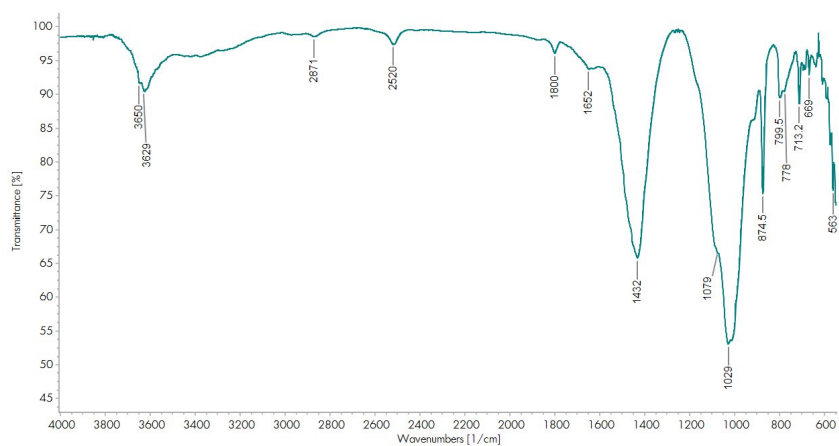
B2. Αποτελέσματα ανάλυσης με XRD



Εικ. 11.25. Γράφημα αποτελεσμάτων XRD

Ορυκτό	Χημικός τύπος
Μαγνησιακός Ασβεστίτης (Magnesian Calcite)	$Mg_{0.1} Ca_{0.9} CO_3$
α-Χαλαζίας (Low Quartz)	SiO_2
Μικροκλινής (Microcline)	$K (Al Si_3 O_8)$
Βερμικουλίτης (Vermiculite)	$22MgO 5Al_2O_3 Fe_2O_3 22SiO_2 4H_2O$
Ανορθίτης (Anorthite)	$Ca (Al_2Si_2O_8)$
Αλίτης (Halite)	$NaCl$
Ιλλίτης (Illite)	$K_{0.7}Al_2 (Si,Al)_4 O_{10} (OH)_2$
Μαγνητίτης (Magnetite)	$Fe_3 O_4$

B3. Αποτελέσματα ανάλυσης με FTIR



Εικ. 11.26. Γράφημα αποτελεσμάτων FTIR

Κορυφές απορρόφησης (cm ⁻¹)	Χημικές Ενώσεις
3650, 3629	Δεσμοί Υδροξυλίου (OH, HOH)
2520, 1800, 1432, 874, 713	Ανθρακικό Ασβέστιο ($CaCO_3$)
1029	Αργιλοπυριτικές ενώσεις
1079, 799, 778, 695	Χαλαζιακή άμμος
1635	Απορροφημένο νερό (H_2O)

Γ. Παρατηρήσεις - Συμπεράσματα

Το δείγμα είναι συσσωματωμένο και συμπαγές. Το βασικό υλικό, δηλαδή το χώμα, έχει πολύ μικρή κοκκομετρία ($<0,1$ mm), ενώ τα υπόλοιπα στοιχεία, όπως τα θραύσματα λίθων και τα λοιπά εγκλείσματα έχουν μέγεθος $<0,1$ mm-3 mm.

Από την στοιχειακή ανάλυση στο SEM/EDS, βλέπουμε ότι το δείγμα έχει μεγάλη παρουσία πυριτίου (Si) 15,09-16,11% και ασβεστίου (Ca) 11,01-12,37%, όπως και άνθρακα (C) 8,30-8,64%. Εντοπίζεται επίσης αργίλιο (Al) 5,00-5,38%, σίδηρος (Fe) 2,62-2,63%, μαγνήσιο (Mg) 1,55-1,67% και κάλιο (K) 1,50-1,53%. Άλλα στοιχεία που εμφανίζονται σε μικρότερη ποσότητα κάτω του 1% είναι το νάτριο (Na), ο φώσφορος (P), το θείο (S), το τιτάνιο (Ti), το χλώριο (Cl), το μαγγάνιο (Mn) και το χρώμιο (Cr).

Όσον αφορά τα εγκλείσματα, αναλύθηκε γκρι κόκκος πυριτικής σύστασης με αυξημένη παρουσία άνθρακα, δηλαδή κάποιο πυριτικής προέλευσης χαλίκι. Επίσης, εντοπίζονται διάσπαρτα εγκλείσματα με βασική σύσταση το νάτριο (Na) και το κάλιο (K), πιθανότατα άστριοι και κάποια ίχνη από φώσφορο (P) και τιτάνιο (Ti).

Η ανάλυση με XRD έδειξε ότι τα κυρίαρχα ορυκτά είναι ο μαγνησιακός ασβεστίτης και ο χαλαζίας. Η παρουσία αργίλου οφείλεται κυρίως στον ιλλίτη. Ταυτοποιείται επίσης και η παρουσία αστρίων στο δείγμα, τόσο αλκαλιούχων λόγω της παρουσίας μικροκλινή, όσο και πλαγιόκλαστων λόγω της παρουσίας ανορθίτη. Ο σίδηρος εντοπίζεται σε ορυκτά όπως ο μαγνητίτης και ο βερμικουλίτης. Το χλώριο αποδίδεται στην παρουσία αλίτη.

Η ανάλυση με FTIR έδειξε παρουσία ανθρακικού ασβεστίου και αργιλοπυριτικών ενώσεων, όπως και χαλαζιακής άμμου. Εντοπίζεται επίσης απορροφημένο από το δείγμα νερό και δεσμοί υδροξυλίων από διάφορες ομάδες ενώσεων. Αν και υπάρχει η υποψία παρουσίας λιπαρής οργανικής ύλης, οι κορυφές είναι πολύ αδύναμες και δεν θεωρήθηκε δόκιμο να συμπεριληφθούν στα αποτελέσματα. Και εδώ θα πρέπει να γίνει περαιτέρω διερεύνηση.

Συμπερασματικά, πρόκειται για μέτριας συνοχής χώμα της περιοχής αργιλοπυριτικής σύστασης, με περιεχόμενα θραύσματα κεραμικού και κάρβουνου.

11.1 Συγκριτικά αποτελέσματα

Τα τρία δείγματα από εσωτερικό σκευών δεν παρουσιάζουν σαφή ομοιογενή χαρακτηριστικά. Το χώμα που έχει ανευρεθεί στο εσωτερικό τους είναι αυτό της ευρύτερης περιοχής και του στρωματογραφικού επιπέδου από το οποίο ανασύρθηκαν.

Δείγμα	Χρώμα	Συνοχή	Μέγεθος κόκκων (mm)	Κεραμικά θραύσματα	Ίχνη κάρβουνου	Ίχνη λιπαρής ύλης
HP-H21a_S	Γκριζοκίτρινο	Χαλαρή	~0,1-5	•	•	•
HP-H22a	Καφετί/γκριζωπό	Μέτρια	~0,1-2,5	•	•	•
HP-H22c	Γκριζοκίτρινο	Μέτρια προς μεγάλη	~0,1-3	•	•	

Πίνακας 11.1. Χαρακτηριστικά των δειγμάτων που έχουν περισυλλεχθεί από κεραμικά σκεύη.

Μεγαλύτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το χώμα από το εσωτερικό του δέπας, που έχει πλούσια παρουσία απανθρακωμένων οργανικών υλών (ξύλου), κάτι που φανερώνει είτε ότι το σκεύος και κατ' επέκταση η οικία μέσα στην οποία βρισκόταν καταστράφηκαν σε κάποια πυρκαγιά, είτε ότι μετά την καταστροφή τους από άλλους παράγοντες, επακολούθησε πυρκαγιά στο σημείο που άφησε τα εν λόγω ίχνη σε όλο το επίπεδο του εδάφους με αποτέλεσμα να καταχωθούν τα ευρήματα σε πλούσιο σε κάρβουνο χώμα. Η εκτίμηση αυτή ενισχύεται από τις σημειώσεις των αρχαιολόγων που ανέσυραν το αντικείμενο, όπου αναφέρουν πως στο στρωματογραφικό επίπεδο 9 από το οποίο ανασύρθηκε το δέπας υπήρχε παρουσία κάρβουνου. Περιορισμένη παρουσία κάρβουνου υπάρχει και στα άλλα δύο δείγματα, με μεγαλύτερη ποσότητα στο HP-H22c, κάτι το αναμενόμενο μιας και βρέθηκε στο ίδιο σκάμμα με το δέπας.

Δείγμα	Στοιχείο (Weight %)													
	C	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe
HP-H21a_S	6,15	0,34	1,54	5,06	15,36	0,04	0,04		1,32	11,97	0,25	0,12		2,98
HP-H22a	7,49	0,43	1,61	5,18	15,94	0,27	0,05	0,02	1,64	11,43	0,32	0,08	0,06	4,63
HP-H22c	8,64	0,40	1,55	5,00	15,09	0,07	0,07	0,02	1,50	12,37	0,27	0,09	0,08	2,62

Πίνακας 11.2. Η χημική σύσταση των δειγμάτων όπως προκύπτει από τις αναλύσεις γενικής απεικόνισης.

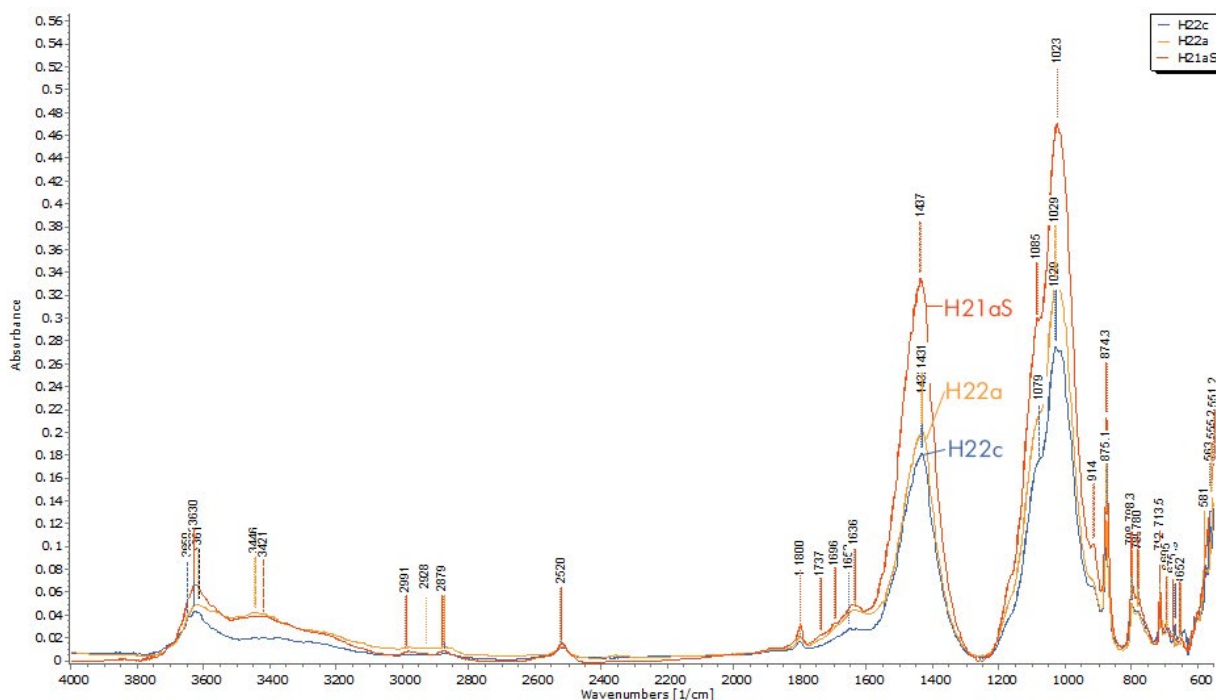
Από την ανάλυση με SEM προκύπτει σχεδόν πανομοιότυπη χημική σύσταση των δειγμάτων. Η μεγάλη ομοιομορφία συνεχίζει και στις αναλύσεις με XRD και FTIR, κάτι που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι τα δείγματα αποτελούνται κατά κύριο λόγο από το χώμα του στρωματογραφικού επιπέδου από το οποίο ανασύρθηκαν τα σκεύη μέσα στα οποία εντοπίστηκαν. Οι διαφοροποιήσεις είναι ελάχιστες, οπότε κατά κύριο λόγο μιλάμε για το χώμα της περιοχής το οποίο γέμισε τα σκεύη κατά την καταστροφή και κατάχωσή τους.

Κάποιες μικρές διαφοροποιήσεις παρόλα αυτά έχουν το ενδιαφέρον τους. Η μεγαλύτερη παρουσία άνθρακα (C) στα δείγματα που βρέθηκαν στο σκάμμα 22, κατά πάσα πιθανότητα οφείλεται και στην πλουσιότερη παρουσία κάρβουνου που υπάρχει στα δείγματα. Το δείγμα HP-H22a έχει ελαφρά μεγαλύτερη ποσότητα σιδήρου (Fe) κάτι που ίσως

υποδεικνύει κάποια γειτνίαση με παλαιομεταλλουργικά υλικά. Στο εν λόγω δείγμα επίσης πιθανολογείται η παρουσία υδροξυαπατίτη -που δεν έχει εντοπιστεί σε κάποιο άλλο δείγμα της έρευνας- γεγονός που δείχνει προς την παρουσία υπολειμμάτων οστών στο σημείο.

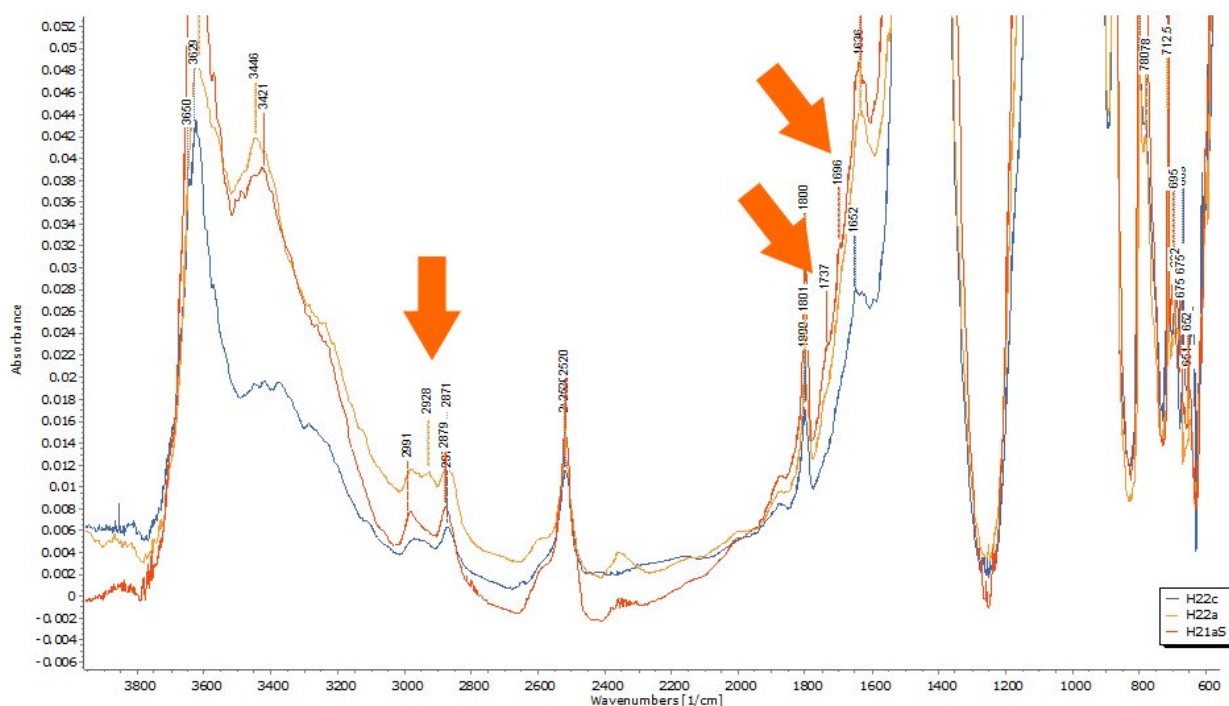
Ορυκτά	Δείγματα		
	HP-H21a_S	HP-H22a	HP-H22c
Μαγνησιακός ασβεσίτης	•	•	•
Χαλαζίας	•	•	•
Ανορθίτης	•	•	•
Ιλλίτης	•	•	•
Παραγωνίτης	•		
Φαυαλίτης			
Βερμικουλίτης	•	•	•
Μικροκλινίης	•	•	•
Αλίτης			•
Μαγνητίτης	•	•	
Διάσπορο	•	•	
Ανυδρίτης	•	•	
Υδροξυαπατίτης		•	
Ενστατίτης		•	

Πίνακας 11.3. Συγκριτικά αποτελέσματα αναλύσεων με XRD



Εικ. 11.27. Συγκριτικά αποτελέσματα αναλύσεων με FTIR

Όσον αφορά τα αποτελέσματα από το FTIR, οι αναλύσεις έδειξαν κατά βάση αργιλοπυριτικές ενώσεις, ανθρακικό ασβέστιο και χαλαζιακή άμμο, πρόκειται δηλαδή για κόμμα από το στρωματογραφικό επίπεδο ανάσυρσης των αντικειμένων. Ένα από τα βασικά ερωτήματα που τέθηκαν για τα συγκεκριμένα ευρήματα, ήταν το ενδεχόμενο ταυτοποίησης των περιεχομένων των σκευών, τι ύλες δηλαδή αποθηκεύονταν εντός τους. Με δεδομένο ότι η αναζήτηση προσανατολίστηκε κατά βάση σε οργανικά κατάλοιπα, μιας και συνήθως στα



Εικ. 11.28. Περιοχές στις οποίες διαφαίνεται παρουσία λιπαρής ύλης.

σκεύη αποθηκεύονταν τρόφιμα, πόσιμα και έλαια, η αναλυτική τεχνική που είναι περισσότερο ικανή από όσες χρησιμοποιήθηκαν να δώσει κάποιες πληροφορίες είναι το FTIR. Από τις αναλύσεις λοιπόν, πράγματι φαίνεται να ταυτοποιείται κάποια λιπαρή ύλη, στην ουσία εστέρες που έχουν προκύψει ως αποτέλεσμα αποικοδόμησης λιπαρών ουσιών. Η παρουσία τους είναι πιο εμφανής στο δείγμα HP-H21a_S, και υπάρχει υποψία για παρουσία και στο δείγμα HP-H22a, ενώ στο δείγμα HP-H22c δεν μπορεί να ειπωθεί με ασφάλεια ότι υπάρχει παρουσία τους. Σε κάθε περίπτωση, οι ερμηνείες αυτές διατυπώνονται με επιφύλαξη, μιας και ποτέ δεν μπορεί να αποκλειστεί το ενδεχόμενο επιμόλυνσης των δειγμάτων είτε κατά τη δειγματοληψία, είτε κατά τον χειρισμό τους. Ειδικά στο δείγμα HP-H21a_S πάντως η παρουσία τους φαίνεται να είναι πραγματική.

Η παρουσία (ή η υποψία παρουσίας) λιπαρών ουσιών είναι πάντως ενθαρρυντική και σίγουρα θα πρέπει να γίνει περαιτέρω διερεύνηση για να απαντηθούν με μεγαλύτερη βεβαιότητα κάποια ερωτήματα. Σε πρώτη φάση θα πρέπει να γίνει επανάληψη των αναλύσεων με FTIR, μιας και ενώ οι αναλύσεις έγιναν σε ταμπλέτα κονιορτοποιημένου δείγματος, από την βιβλιογραφία προκύπτει ότι ένας πιο αποτελεσματικός τρόπος ανάλυσης για την συγκεκριμένη εφαρμογή, είναι αυτή της εκχύλισης των δειγμάτων (Iordanidis, Lagen, Kalaitzidis 2010) σε μια σειρά οργανικών διαλυτών όπως αιθανόλη, ακετόνη, διαιθυλεθέρας, τολουόλιο κλπ. Μετά την ξήρανση οι αναλύσεις πραγματοποιούνται στα στερεά υπολείμματα (Carbó et al. 1996), δίνοντας ακριβέστερα και πιο σίγουρα αποτελέσματα.

Ένα επιπλέον ζήτημα που ίσως θέλει επαναπροσέγγιση είναι η μέθοδος δειγματοληψίας των δειγμάτων, μιας και πρόκειται για περιεχόμενο χώμα το οποίο αν και σε κάποια σημεία ήταν σε επαφή με τα σκεύη, τα σημεία αυτά δεν είναι σαφώς ξεκάθαρα, και σε μεγάλο

μέρος του σώματος των δειγμάτων υπήρχε μια απόσταση από το κεραμικό. Η δειγματοληψία θα ήταν προτιμότερο να γίνεται σε σημεία απόλυτης επαφής με το κεραμικό, μιας και κάποια υλικά όπως έλαια ή ρητίνες μπορεί να έχουν αφήσει κάποια κρούστα υπολειμμάτων στην εσωτερική επιφάνεια του σκεύους. Σε αυτή την περίπτωση η δειγματοληψία πρέπει να γίνεται με πάρα πολύ μεγάλη προσοχή και ιδανικά σε συνδυασμό με μικροσκοπική παρατήρηση για να εξακριβωθεί τυχόν στρωματογραφία των υλικών. Αναλύσεις μπορούν να γίνουν και στην επιφάνεια του ίδιου του σκεύους, μιας και είναι πιθανότερο να εντοπιστούν υπολείμματα οργανικής ύλης στο πορώδες του δείγματος (Oudemans, Boon, & Botto 2007).

Σημαντικό κρίνεται επίσης να γίνουν συμπληρωματικές αναλύσεις, όπως αέρια χρωματογραφία (GC-MS), με την οποία μπορεί να γίνει ακριβής χαρακτηρισμός οργανικών υλικών όπως κεριά, έλαια, ρητίνες και διαφόρων λιπαρών υλών (Colombini et al. 2005).

12. Συζήτηση/Συμπεράσματα

Ως αποτέλεσμα των αναλύσεων εν τέλει, η παρούσα εργασία καταλήγει στα παρακάτω συμπεράσματα:

Τα δείγματα μπορούν να χωριστούν σε δύο ευρύτερες κατηγορίες: Αυτά που έχουν δομική χρήση (ωμόπλινθοι και κονιάματα) και αυτά που αφορούν χρηστικά αντικείμενα (κεραμικά και χώμα που έχει περισυλλεχθεί από σκεύη).

Η σύσταση των δειγμάτων είναι κοινή σε όλες σχεδόν τις περιπτώσεις. Πρόκειται για αντικείμενα που έχουν κατασκευαστεί τοπικά, με χώμα της περιοχής και σύσταση που αποτελείται κατά βάση από μαγνησιακό ασβεστίτη και χαλαζία, πρόκειται δηλαδή για αργιλοπυριτικά υλικά, με ασβεστιτικά και πυριτικά πρόσθετα. Ορυκτά που επίσης συναντώνται με μεγάλη συχνότητα είναι ο ιλλίτης, ο βερμικουλίτης, ο μαγνητίτης, ενώ είναι εκτεταμένη και η παρουσία αστρίων, κυρίως ανορθίτη και μικροκλινή. Εξαιρέση σε αυτή την ομοιομορφία αποτελεί το δείγμα HP-H51a_P, του οποίου η πολύ καθαρή ασβεστολιθική σύσταση δεν επιτρέπει την κατάταξή του μαζί με τα υπόλοιπα δείγματα.

Ένα επίσης κοινό χαρακτηριστικό των δειγμάτων, ανεξαρτήτου κατηγορίας, ήταν η ανεύρεση χαλαζιακών εγκλεισμάτων (χαλαζιακής άμμου δηλαδή) με στρογγυλεμένες, μη αιχμηρές ακμές, κάτι που υποδεικνύει την περισυλλογή τους από παραποτάμιες ή παραθαλάσσιες περιοχές. Με δεδομένη την γεωγραφική θέση της Ελίκης, είναι ασφαλές να υποτεθεί ότι η περισυλλογή έχει γίνει τοπικά, από περιοχές δίπλα στα ποτάμια και τις παραλίες του Δέλτα.

Σε μεγάλο αριθμό των δειγμάτων υπάρχει μικρή ποσότητα χλωρίου (Cl) (0-0,07%), η οποία αποδίδεται στην παρουσία αλίτη (NaCl), αν και η ταυτοποίησή του δεν ήταν δυνατή σε όλα τα δείγματα λόγω της χαμηλής ποσώσωσης. Συναντάται κατά πάσα πιθανότητα λόγω της γεινίασης με τη θάλασσα και της παρελθούσας κάλυψης του οικισμού με θαλασσινό νερό.

Η παρουσία φωσφόρου (P) (0,1-0,24%) αποδίδεται στην ύπαρξη ανθρωπογενών δραστηριοτήτων στην περιοχή (Sjöberg 1976). Προς αυτή την κατεύθυνση συμβάλει η διάχυτη εμφάνισή του στα δείγματα. Ο φώσφορος πιθανώς είναι στην μορφή υδροξυαπατίτη, η μικρή παρουσία όμως του στοιχείου στα δείγματα δεν επέτρεψε την ταυτοποίησή του

μέσω της χρήσης XRD, με εξαίρεση το δείγμα HP-H22a.

Το θείο (S), το τιτάνιο (Ti) και το χρώμιο (Cr) αποδίδονται στη σύσταση του χώματος της περιοχής. Ειδικά το χρώμιο τείνει να είναι χαρακτηριστικό της ταυτότητας των ευρημάτων της Ελίκης μιας και η ανεύρεσή του είναι χαρακτηριστική και σε άλλες αναλυτικές εργασίες που έχουν γίνει σε ευρήματα της περιοχής, χωρίς όμως να μπορεί ακόμα να απαντηθεί με σαφήνεια η ακριβής προέλευσή του. Σε κάποιες περιπτώσεις έχει υπάρξει η υποψία παρουσίας χρωμιούχου διοξειδίου, αλλά θα πρέπει να γίνει συστηματικότερη διερεύνηση για να μπορεί να απαντηθεί με σιγουριά αν η παρουσία χρωμίου οφείλεται εκεί.

Ένα ακόμα κοινό χαρακτηριστικό που διατρέχει όλες τις κατηγορίες δειγμάτων, είναι οι ενδείξεις επαφής με φωτιά. Τα ίχνη υπάρχουν είτε ως απανθρακωμένη οργανική ύλη (κάρβουνο) σε κάποια δείγματα, είτε ως ενδείξεις έψησης και απανθράκωσης της πρώτης ύλης. Με δεδομένο ότι στη δεύτερη περίπτωση τα δείγματα που παρουσίασαν τέτοια χαρακτηριστικά είναι δομικά υλικά (πλίνθοι και κονιάματα), επιβεβαιώνεται η εκτίμηση των αρχαιολόγων ότι έχει υπάρξει στον οικισμό ή σε κάποιες οικίες πυρκαγιά. Ειδικά το γεγονός ότι ανευρέθη κάρβουνο στο χώμα που περισυλλέχθηκε από το εσωτερικό κεραμικών σκευών, δείχνει πως η πυρκαγιά ίσως να ήταν καταστροφική για τον οικισμό.

Οι ωμόπλινθοι έχουν κατασκευαστεί από αργιλοपुरιτική μήτρα, πλούσια σε μαγνησιακό ασβεστίτη. Μπορούν να χωριστούν σε δύο μεγάλες κατηγορίες με βάση την ποσότητα ασβεστίου που περιέχεται στη μήτρα τους. Έχουν εξαιρετικά μικρό πορώδες και μέγεθος αδρανών ~0,1-1 mm. Ως πρόσθετα έχουν χρησιμοποιηθεί ασβεσπιτικά και πυριτικά πετρώματα, κυρίως χαλαζακή άμμος από παραθαλάσσια ή παραποτάμια περιοχή, καθώς και οργανικά πρόσθετα, πιθανώς ίνες από άχυρο. Είναι εύθρυπτα και παρουσιάζουν ανακρυσταλλώσεις στις φρεσκοσπασμένες περιοχές. Σε κάποια από αυτά παρουσιάζονται ίχνη απανθράκωσης, πιθανώς ως αποτέλεσμα έκθεσης σε κάποια πυρκαγιά. Μπορεί να θεωρηθεί ότι πρόκειται για πλίνθους που έχουν παραχθεί ως προϊόν συστηματοποιημένης παραγωγής.

Τα κονιάματα μπορούν να χωριστούν σε δύο κατηγορίες με βάση τη χρήση τους, τα συνδετικά και τα επιχρίσματα. Πρόκειται για συμβατικά ασβεστοπυροκονιάματα, με συνδετική ύλη την υδράσβεστο, και αδρανή αργιλοपुरιτικής φύσης, έχουν πολύ μικρό πορώδες (<0,1 mm) και τα αδρανή τους έχουν μέγεθος ~0,1-3 mm. Το δείγμα HP-H51a_P διαφέρει στη σύσταση και φαίνεται να είναι ασβεσπιτικό κονίαμα με πρόσθετα κυρίως ασβεσπιτικής φύσης και λιγότερο αργιλοपुरιτικής. Τα επιχρίσματα (δείγματα HP-H65a και HP-H65d) έχουν σκληρότητα σαν υλικά, και προσομοιάζουν με κεραμικά στην υφή, ενώ δεν διαφαίνεται κάποια σαφής στρωματογραφία. Εικάζεται ότι έχει επέλθει σκλήρυνση του πηλού λόγω έκθεσης σε πυρκαγιά. Δεν έχουν εντοπιστεί κεραμικά πρόσθετα, ούτε υπάρχει κάποια υποψία υδραυλικής φύσης των δειγμάτων.

Τα κεραμικά (2 σε αριθμό), είναι κατασκευασμένα από ασβεστιούχο πηλό, έχουν κοκκινωπό χρώμα, πορώδες <0,1 mm και η όπτησή τους έχει γίνει σε οξειδωτική ατμόσφαιρα. Το HP-H43b περιέχει κεραμικά εγκλείσματα και είναι αρκετά σκληρό. Αν και οι αναλύσεις δίνουν εικόνα μη εψημένου υλικού, κατέληξε με επιφύλαξη ότι πρόκειται για τμήμα μεγάλου πήθου, και η όπτηση του έχει γίνει κάτω των 500 °C. Το HP-H21a_F είναι εύθρυπτο, δεν μπορεί να ενταχθεί σε κάποια κατηγοριοποίηση με σιγουριά, και η όπτησή του έχει γίνει σε θερμοκρασία 800-850 °C.

Τα δείγματα χώματος που έχουν ανασυρθεί από εσωτερικό σκευών έχουν ταυτοποιηθεί κατά βάση ως χώμα της περιοχής και ειδικότερα του στρωματογραφικού επιπέδου από το οποίο ανασύρθηκαν τα σκεύη που τα περιείχαν. Σε όλα έχουν βρεθεί κεραμικά θραύσματα, πιθανώς από τα σκεύη που τα περιείχαν και περισσότερα ή λιγότερα ίχνη απανθρακωμένης οργανικής ύλης (κάρβουνο), χαρακτηριστικό του στρωματογραφικού επιπέδου ανάσυσής τους. Κατά τις αναλύσεις εκτιμήθηκε ότι τουλάχιστον στα δείγματα HP-H21a_S και HP-H22a εντοπίζονται εστέρες ως προϊόν αποικοδόμησης κάποιας λιπαρής ουσίας. Με κάποια επιφύλαξη μπορεί να ειπωθεί ότι ίσως πρόκειται για ίχνη των περιεχομένων των σκευών και η ένδειξη σίγουρα απαιτεί περαιτέρω διερεύνηση.

Για να μπορέσουν να επιβεβαιωθούν τα αποτελέσματα της παρούσας έρευνας, αλλά και να βγουν πιο ασφαλή συμπεράσματα, προτείνεται να πραγματοποιηθούν οι παρακάτω μελλοντικές κινήσεις και αναλυτικές τεχνικές:

- Επιπλέον αναλύσεις σε χωμάτινα συσσωματώματα της ανασκαφής που πιθανολογείται ότι είναι ωμόπλινθοι, ώστε να επιβεβαιωθούν τα συμπεράσματα της παρούσας έρευνας και να διαπιστωθεί η εικαζόμενη ύπαρξη διαφορετικών τυπολογιών όσον αφορά την τεχνολογία κατασκευής τους.
- Ποροσιμετρία υδραργύρου και κοκκομετρική ανάλυση στους ωμόπλινθους, τα κεραμικά και τα κονιάματα, προκειμένου να διαπιστωθεί με μεγαλύτερη ακρίβεια το μέγεθος του πορώδους τους.
- Πετρογραφικές αναλύσεις (κυρίως στα κεραμικά) για να μπορέσει να γίνει σύγκριση με τις υπάρχουσες κατηγοριοποιήσεις από τους Ξανθοπούλου και Ηλιόπουλο και να γίνει με μεγαλύτερη σιγουριά η ένταξή τους στις εν λόγω κατηγορίες κεραμικών που έχουν εντοπίσει στην περιοχή, αλλά και στα κονιάματα για να διαπιστωθεί με βεβαιότητα εάν υπάρχουν κεραμικά πρόσθετα.
- Θερμοβαρυντικές αναλύσεις (TGA) στα κονιάματα προκειμένου να διαπιστωθεί με σιγουριά ότι δεν πρόκειται για υδραυλικά υλικά.
- Επανάληψη δειγματοληψίας των χωμάτων από το εσωτερικό σκευών ή ανάλυση απευθείας στο πορώδες των κεραμικών. Προτείνεται η εκ νέου ανάλυση με FTIR να γίνει με την μέθοδο της εκκύλισης με οργανικούς διαλύτες.
- Αέρια χρωματογραφία (GC-MS) στα χώματα από το εσωτερικό σκευών για ακριβέστερο προσδιορισμό των οργανικών πρώτων υλών που εντοπίστηκαν.

Βιβλιογραφία

Αγγελακοπούλου, Ε., (2006), *Κριτήρια και Μέθοδοι Αποτίμησης Φυσικοχημικών και Μηχανικών Χαρακτηριστικών κατά την διερεύνηση Αριστοποίησης Συμβατών Κονιαμάτων και Σκυροδεμάτων Αποκατάστασης Ιστορικών Τοιχοποιιών, με έμφαση στις ποζολανικές πρώτες ύλες*, Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Τομέας Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών, 1, 4, 12-16, 23, 55-56 σς.

Adam, J.P., (1994), *Roman building: Materials and techniques*, B.T. Batsford Ltd, eBook edition, London, 107,109,133 pp.

Αλεξοπούλου, Α., (2011), Εφαρμογές της μικροσκοπίας στα έργα τέχνης: Οπτική μικροσκοπία, Πανεπιστήμιο Δυτικής Αττικής, Αθήνα, Πρόσβαση την 9/12/2020 στο <<https://eclass.uniwa.gr/modules/document/file.php/SAET133/Visual%20Microscopy%20Theory%20Alexopoulou%202017.pdf>>

Alvarez-Zarikian, C. A., Soter, S., & Katsonopoulou, D. (2008), Recurrent Submergence and Uplift in the Area of Ancient Helike, Gulf of Corinth, Greece: Microfaunal and Archaeological Evidence, *Journal of Coastal Research*, **1**:110-125.

Ambraseys, N.N., Jackson, J.A., (1997), Seismicity and strain in the Gulf of Corinth(Greece) since 1694, *Journal of earthquake Engineering*, **1**(3): 433-474.

Adriano, P., Silva, A. S., Veiga, M. R., Mirao, J., & Candeias, A., (2008), The importance of SEM-EDS analysis in the study of old mortars, *Microscopy and Microanalysis*, **14**(3): 57-60.

Ανδρουτσόπουλος, Θ., (2003), *Αίγιο: Η αρχαία Ελίκη. Θέση και ιστορία*, Ιδιωτική έκδοση, Αμαλιάδα, 16 σς.

Artioli, G., (2010), *Scientific Methods and Cultural Science*, Oxford University Press Inc., New York, 1-13 pp.

Barilano, D., Barone, G., Crupi, V., Majolino, D., (2005), Characterization of archaeological findings by FT-IR Spectroscopy, In: *Spectroscopy*, **20**(4): 16.

Bunjes H., Kuntsche J. (2016) Light and Electron Microscopy. In: *Analytical Techniques in the Pharmaceutical Sciences. Advances in Delivery Science and Technology* (Eds: Müllertz A., Perrie Y., Rades T.), Springer, New York, 491-522 pp.

Carbó, M. T. D., Reig, F. B., Adelantado, J. V. G., & Martínez, V. P. (1996), Fourier transform infrared spectroscopy and the analytical study of works of art for purposes of

diagnosis and conservation, *Analytica Chimica Acta*, **330**(2-3): 207-215.

Chen, Y., Zou, C., Mastalerz, M., Hu, S., Gasaway, C. and Tao, X., (2015), Applications of Micro-Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) in the Geological Sciences-A Review, *International Journal of Molecular science*, **16**: 30223-30250.

Chukanov, N. V., & Chervonnyi, A. D. (2016), *Infrared Spectroscopy of Minerals and Related Compounds*, Springer Mineralogy, 445-446 pp.

Colombini, M. P., Giachi, G., Modugno, F., & Ribechini, E. (2005), Characterisation of organic residues in pottery vessels of the Roman age from Antinoe (Egypt), *Microchemical Journal*, **79**(1-2): 83-90.

Corti, C., et al. (2013), Thermal analysis and archaeological chronology: The ancient mortars of the site of Baradello (Como, Italy), *Thermochimica Acta*, **572**: 71-84.

Cultrone, G., Rodriguez-Navarro, C., Sebastian, E., Cazalla, O., & De La Torre, M. J. (2001), Carbonate and silicate phase reactions during ceramic firing, *European Journal of Mineralogy*, **13**(3): 621-634.

Di Gianfrancesco, A., (2017), Technologies for chemical analyses, microstructural and inspection investigations, *Materials for Ultra-Supercritical and Advanced Ultra-Supercritical Power Plants*, Woodhead Publishing, 197-245 pp.

Dutrow, B., (2020), X-ray Powder Diffraction (XRD), Geochemical Analytical Instruments and Techniques, Carleton College, Minnesota, Πρόσβαση την 14/12/2020 στο <https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html>

Ebnesajjad, S. (2014), Surface and Material Characterization Techniques, *Surface Treatment of Materials for Adhesive Bonding*, 2nd edition, William Andrew, 39-75 pp.

Eisazadeh, A., Kassim, K. A., & Nur, H. (2012), Solid-state NMR and FTIR studies of lime stabilized montmorillonitic and lateritic clays, *Applied Clay Science*, **67-68**: 5-10.

Engel, M., et al. (2016), New Sediment Cores Reveal Environmental Changes Driven by Tectonic Processes at Ancient Helike, Greece, *Geoarchaeology*, **31**(2): 140-155.

Ferentinos, G., Papatheodorou, G., Geraga, M., Christodoulou, D., Fakiris, E. and Iatrou, M., (2015), The Disappearance of Helike-Classical Greece - New Remote Sensing and Geological Evidence, *Remote Sensing*, **7**(2): 1263–1278.

Ferretti, M., (1993), *Scientific Investigations of Works of Art*, ICCROM, Rome, Italy, 39-42 pp.

Gale, N.H., Einfalt, H.C., Hubberten, H.W., Jones, R.E., (1988), The sources of Mycenaean gypsum, *Journal of Archaeological Science*, **15**(1): 57-72.

Helike Project (2013), Helike, The prehistoric and classical capital of ancient Achaea, Πρόσβαση την 20/12/2020 στο <<http://www.helikeproject.gr/>>

Historic England (Eds: Henry, A., McCaig, I., Willett, C., Godfraind, S., Stewart, J.), (2015), *Practical Building Conservation: Earth, Brick & Terracotta, marketing spread*, 1st edition, London, Ashgate Publishing Limited, 8 pp.

Ibarra, J., Munoz, E., & Moliner, R. (1996), FTIR study of the evolution of coal structure during the coalification process, *Organic Geochemistry*, **24**(6-7): 725-735.

Iliopoulos, I., Xanthopoulou, V. & Tsolis-Katagas, P. (2011), A Petrographic Assessment of Houseware and Storage Pithoi in the Early Helladic Settlement of Helike, Achaea, Greece, In: *Helike IV, PROTOHELLADIKA: The Southern and Central Greek Mainland*, (Ed: D. Katsonopoulou), The Helike Society, Athens, 127-142.

Iordanidis, A., Lagen B. V., Kalaitzidis, S., (2010), FTIR study of archaeological organic residues from ancient Upper Macedonia, northern Greece, *Geologica Balcanica*, **39**: 167.

Κατσωνοπούλου, Ντ., (1991), Αρχαία Ελίμη: Ιστορία και σύγχρονη έρευνα, In: *Achaia und Elis in der Antike: des 1 Internationalen symposiums*, Αθήνα, 19-21 Μαΐου 1989, Κέντρον Ελληνικής και Ρωμαϊκής Αρχαιότητας, Εθνικόν Ίδρυμα Ερευνών, 227-234.

Κατσωνοπούλου, Ντ., (1995), Ελίμη, *Αρχαιολογία*, **54**: 35-40.

Katsonopoulou, D., (2010), Earth science applications in the field of archeology: The Helike example, In: *Proceedings of the 12th International Congress*, Πάτρα, Μάιος 2010, Bulletin of the Geological Society of Greece, 813-820.

Katsonopoulou, D., (2011a), A proto-urban early Helladic settlement found on the Helike Delta, In: *Helike IV, PROTOHELLADIKA: The Southern and Central Greek Mainland*, (Ed: D. Katsonopoulou), The Helike Society, Athens, 63-88.

Katsonopoulou, D., (2011b), The Hellenistic Dye-works at Helike, Achaëa, Greece. In: *Textiles y tintes en la ciudad Antigua. Purpureae Vestes III*, (Eds: C. Alfaro, J.P. Brun, Ph. Borgard and R. Pierobon Benoit), University of Valencia and CNRS –EFR, València and Naples, 237-242.

Katsonopoulou, D., et al. (2016), Craftsmanship of big storage pithoi in the Early Helladic settlement of Helike, Achaëa, In: *Proceedings of the 6th Symposium of the Hellenic Society for Archaeometry*, Athens, May 2013, BAR Oxford Ltd, 13-20.

Katsonopoulou, D., Katsarou, S., (2017), Mainland cosmopolitanism and the rise of personal prestige: New evidence from the coastal Early Helladic town of Helike, North-West Peloponnese, Greece, *The Annual of the British School at Athens*, **112**: 1-32.

Κατσωνοπούλου, Ντ., Κουκουβέλας, Ι., (2019), Η Άγνωστη Γεωμετρική Ελίκη, *Ανασκαφή*, **129**: 66-77.

Kollia, E., (2011), A Sanctuary of the Geometric Period in Ancient Helike, Achaëa, *The Annual of the British School at Athens*, **106**: 201-246.

Κόνσολα, Ντ., (1997), Η πρώτη αστικοποίηση στην Ελλάδα: Ηπειρωτική Ελλάδα, *Αρχαιολογία και τέχνες*, **62**: 30-34.

Kormann, M., Katsarou, S., Katsonopoulou, D. & Lock, G., (2016), Structural integrity modelling of an Early Bronze Age “Corridor House” in Helike of Achaëa, NW Peloponnese, Greece, In: *Keep the Revolution Going. Proceedings of the 43rd Annual Conference on Computer Applications and Quantitative Methods in Archaeology*, (Eds: Campana, S., Scopigno, R., Carpentiero, G. and Cirillo, M.), CAA 2015, University of Siena, 30 March - 3 April 2015, Archaeopress Archeology, Oxford, 825-836.

Κουή, Μ., Αβδελίδης, Ν., Θεοδωρακέας, Π., Χειλάκου, Ε., (2015), Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier με Αποσβένουσα Ολική Ανάκλαση, *Μη καταστρεπτικές και φασματοσκοπικές μέθοδοι εξέτασης των υλικών*, Kalliros Open Academic Editions, Αθήνα, 190-215 σσ.

Koutsios, A., Kontopoulos, N., Kalisperi, D., Soupios, P., & Avramidis, P. (2010), Sedimentological and Geophysical Observations in the Delta Plain of Selinous river, Ancient Helike, Northern Peloponnese, Greece, *Bulletin of the Geological Society of Greece*, **43** (2): 654-662.

Κυροπούλου, Δ., (2016), *Τεχνολογική εξέλιξη και παθογένειες ιστορικών κονιαμάτων*, Δι-

δακτορική διατριβή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Τμήμα Γεωλογίας της Σχολής Θετικών Επιστημών, Θεσσαλονίκη, 39 σς.

Lafuente, B., Downs, R. T., Yang, H., Stone, N., (2015) The power of databases: the RRUFF project. In: *Highlights in Mineralogical Crystallography*, (Eds: Armbruster, T. and Danisi R. M.), Berlin, Germany, De Gruyter, 1-30 pp.

Liritzis, I., Galloway, R.B., & Hong, D.G. (1997), Single aliquot dating of ceramics by green light stimulation of quartz, *Nuclear Instruments & Methods B*, **132**: 457-467.

Liritzis, I., Katsonopoulou, D., Soter, S., Galloway R.B., (2001), In Search of Ancient Helike, Gulf of Corinth, Greece, *Journal of Coastal Research*, **17**(1): 118-123.

Liritzis, I., Laskaris, N., Vafiadou A., Karapanagiotis I., Volonakis, P., Papageorgopoulou, C., Bratitsi, M., (2020), Archaeometry: An Overview, *Scientific Culture*, **6**(1): 49-98.

Madejova, J. (2003), FTIR techniques in clay mineral studies, *Vibrational Spectroscopy*, **31**(1): 1-10.

Maniatis, Y., Facorellis, Y., Soter, S., Katsonopoulou, D., Kromer, B., (1995), Locating Archaeological Horizons with ¹⁴C Sediment Dating: The Case of the Lost City of Helike, *Radiocarbon*, **37**(3): 931-941.

Maniatis, Y, Tite, M.,S., (1981), Technological examination of Neolithic- bronze age pottery from central and southeast Europe and from the near east, *Journal of archeological science*, **8**(1): 59-76.

McConnan Borstad, C., Garvie-Lok, S., & Katsonopoulou, D. (2018), Diet at ancient Helike, Achaea, Greece based on stable isotope analysis: From the Hellenistic to the Roman and Byzantine periods, *Journal of Archaeological Science: Reports*, **18**: 1-10.

Mountrakis, D., Sapountzis, E., Kiliadis, A., Eleftheriadis, G., & Christofides, G. (1983), Paleogeographic conditions in the western Pelagonian margin in Greece during the initial rifting of the continental area, *Canadian Journal of Earth Sciences*, **20**(11): 1673-1681.

Μπακόλας-Καραγιάννης, Α., (2002), *Κριτήρια και Μέθοδοι Χαρακτηρισμού Ιστορικών Κοινωνιών*, Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Τομέας Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών, Αθήνα, 7-13, 22-24, 31-32, 45-47, 54, 98 σς.

Nandiyanto, A.B.D., Oktiani, R., Ragadhita, R., (2019), How to Read and Interpret FTIR Spectroscopy of Organic Material, *Indonesian Journal of Science & Technology*, **4**(1): 97-118.

Νοδάρου, Ε., (2010), Ανάλυση Αρχαίας Κεραμικής: Χαρακτηρισμός, Προέλευση, Τεχνολογία, In: *Αρχαιογλυκία*, (Eds: Ι. Λυριτζής & Ν. Ζαχαριάς), Εκδόσεις Παπαζήση, Αθήνα, 63-101 σσ.

Ξανθοπούλου, Β., (2012), *Τεχνολογική μελέτη της κεραμικής του Πρωτοελλαδικού οικισμού της Ελίκνης*, Μεταπτυχιακή διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών, Τμήμα Γεωλογίας, Πάτρα, 14-16, 48-50, 60-63 σσ.

Οικονόμου, Α., (2014), *Επαναξιολόγηση υλικών συντήρησης αρχαίου λίθου. Η περίπτωση του αρχαίου θεάτρου της Δωδώνης*, Μεταπτυχιακή διατριβή, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Τμήμα Πλαστικών Τεχνών και Επιστήμων της Τέχνης, Ιωάννινα, 26 σσ.

Oudemans, T. F. M., Boon, J. J., & Botto, R. E. (2007), FTIR And Solid-State ^{13}C Cp/Mas Nmr Spectroscopy Of Charred And Non-Charred Solid Organic Residues Preserved In Roman Iron Age Vessels From The Netherlands, *Archaeometry*, **49**(3): 571-294.

Πάχτα, Β., (2011), *Μελέτη εξέλιξης τεχνολογίας κονιαμάτων*, Διδακτορική διατριβή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών, Τομέας Επιστήμης και Τεχνολογίας των κατασκευών, Θεσσαλονίκη, 13, 17-19, 32-33 σσ.

Pachta, V., Konopisi, S., & Stefanidou, M. (2021), The influence of brick dust and crushed brick on the properties of lime-based mortars exposed at elevated temperatures, *Construction and Building Materials*, **296**: 123743.

Petit, S. (2006). Chapter 12.6: Fourier Transform Infrared Spectroscopy, *Handbook of Clay Science*, Elsevier Ltd., 909-918 pp.

Rice, P.M., (1987), *Pottery Analysis: A sourcebook*, The University of Chicago Press, Chicago, 5, 32-44, 103, 333-337, 385 pp.

Rodriguez-Navarro, C., (2012), Binders in historical buildings: Traditional lime in conservation. In: *Archaeometry and Cultural Heritage: the Contribution of Mineralogy* (Eds: J. Herrero, M. Vendrell), Sociedad Espanola de Mineralogia, 91-112 pp.

Σολδάτος, Τ., (2020), Ορυκτολογία, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη, Πρόσβαση την 16/11/2020 στο <<http://www.geo.auth.gr/courses/gmo/>

gmo106y/index.htm>

Scheibler, I. (1992), *Ελληνική Κεραμική*, Εκδόσεις Καρδαμίτσα, Αθήνα, 127-128 σs.

Shaw., J., (1987), The early Helladic II Corridor House: Development and form, *American Journal of Archaeology*, **91**(1): 59-79.

Sjöberg, A. (1976), Phosphate Analysis of Anthropoc Soils, *Journal of Field Archaeology*, **3**(4): 447-454.

Smith, S. C. (2018), The C=O Bond, Part VI: Esters and the Rule of Three, *Spectroscopy*, **33**(7): 20-23.

Soter, S. (1998). Holocene uplift and subsidence of the Helike Delta, Gulf of Corinth, Greece, *Geological Society*, London, Special Publications, **146**(1): 41-56.

Soter, S., Blackwelder, P., Tziavos, C., Katsonopoulou, D., Hood, T. & Zarikian, C., (2001), Environmental Analysis of Cores from the Helike Delta, *Journal of Coastal Research*, **17**: 95-106.

Soter, S. and Katsonopoulou, D., (1999), Occupation horizons found in the search for the ancient Greek city of Helike, *Geoarchaeology: An International Journal*, **14**(6): 531-563.

Soter, S. and Katsonopoulou, D., (2011), Submerge and Uplift of Settlements in the Area of Helike, Greece, from Early Bronze Age to Late Antiquity, *Geoarchaeology: An International Journal*, **26**(4): 584-610.

Sparks, D. L. (2003), Inorganic Soil Components, *Environmental Soil Chemistry*, 2nd edition, Academic Press, 43-73 pp.

Schwartz, M. L. & Tziavos, C., (1979), Geology in the Search for Ancient Helice, *Journal of Field Archaeology*, **6**(3): 243-252.

Tinti, A., Tugnoli, V., Bonora, S., & Francioso, O. (2015), Recent applications of vibrational mid-Infrared (IR) spectroscopy for studying soil components: A review, *Journal of Central European Agriculture*, **16**(1): 1-22.

Toffolo, M., Regev, L., Dubernet, S., Lefrais, Y., & Boaretto, E. (2019), FTIR-Based Crystallinity Assessment of Aragonite-Calcite Mixtures in Archaeological Lime Binders Altered by Diagenesis, *Minerals*, **9**(2): 121.

Τρίκολας, Κ., (2008), *Γεωλογική μελέτη της ευρύτερης περιοχής Αιγιαλείας και Καλαβρύτων*, Διδακτορική διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών, Τομέας Γεωλογικών Επιστημών, 398-403 σς.

Τρίκολας, Κ., & Αλεξούλη-Λειβαδίτη, Α. (2004), Γεωλογική δομή της ευρύτερης περιοχής Αιγιαλείας και Καλαβρύτων (Β. Πελοπόννησος), *Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρείας*, **36**(4): 1568-1577.

Tsokas, G. N., Tsourlos, P. I., Stampolidis, A., Katsonopoulou, D., Soter, S., (2009), Tracing a major Roman road in the area of ancient Helike by resistivity tomography, *Archaeological Prospection*, **16**(4): 251-266.

ΥΠΠΟΑ, (2020), Αποτελέσματα αρχαιολογικής έρευνας στο Ιερό του Ελικωνίου Ποσειδώνα στα Νικολέικα Αιγιάλειας, Δελτίο Τύπου 19/08/2020, ΥΠΠΟΑ, Αθήνα, Πρόσβαση την 28/11/2020 στο <<https://www.culture.gov.gr/el/Information/SitePages/view.aspx?nID=3423>>

Vinnichenko, V. I. et al. (2021), Theoretical and experimental studies of energetics of the dolomite decarbonization process, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **1164**: 012064.

Φιλοκύπρου, Μ., (1998), *Δομικά υλικά και κατασκευές στην κυπριακή αρχιτεκτονική από τη Νεολιθική περίοδο μέχρι την Ύστερη Χαλκοκρατία*, Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Κύπρου, Τμήμα Ιστορίας και Αρχαιολογίας, Λευκωσία, 175-194, 210-215 σς.

Φουντούλης, Ι., (1994), *Νεοτεκτονική εξέλιξη της Κεντροδυτικής Πελοποννήσου*, Διδακτορική διατριβή, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Γεωλογίας, Πρόσβαση την 25/10/2020 στο <<http://labtect.geol.uoa.gr/pages/fountoulis/1HOME.htm>>

Χειλάκου, Ε., (2011), *Η εφαρμογή των φασματοσκοπικών και μη καταστρεπτικών μεθόδων, στον χαρακτηρισμό τον έλεγχο της φθοράς και τη συντήρηση-αποκατάσταση ιστορικών έργων*, Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Τομέας Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών, Αθήνα, 6, 10 σς.

Weiberg, E., (2007), *Thinking the Bronze Age. Life and Death in Early Helladic Greece*, Διδακτορική Διατριβή, Uppsala University, Studies in Ancient Mediterranean and Near Eastern Civilizations, Uppsala, Sweden, 38-39, 85-86 pp.

Weiner, S., (2010), *Microarchaeology. Beyond the Visible Archaeological Record*, Cambridge University Press, New York, 80 pp.

Wiencke, M. H., (1989), Change in Early Helladic II, *American Journal of Archaeology*, **93**(4): 495-509.

Yan, B., Liu, S., Chastain, M. L., Yang, S., & Chen, J. (2021), A new FTIR method for estimating the firing temperature of ceramic bronze-casting moulds from early China, *Scientific Reports*, **11**(1).