

Τμήμα Συντήρησης Αρχαιοτήτων
και Έργων Τέχνης



Πτυχιακή Εργασία:
**“Φυσικοχημική μελέτη κονιαμάτων, κεραμικών
και άλλων ευρημάτων από το ελληνιστικό βαφείο
υφασμάτων της αρχαίας Ελίκης”**

Φοιτήτρια: Τρουμπούκη Χριστίνα

A.M.: 52016050

Υπεύθυνος Καθηγητής : Φακορέλλης Γιώργος



Ακαδημαϊκό Έτος 2020-2021

Πτυχιακή Εργασία:
**“Φυσικοχημική μελέτη κονιαμάτων, κεραμικών
και άλλων ευρημάτων από το ελληνιστικό βαφείο
υφασμάτων της αρχαίας Ελίκης”**

Φοιτήτρια: Τρουμπούκη Χριστίνα

A.M.: 52016050

Υπεύθυνος Καθηγητής : Φακορέλλης Γιώργος

Εξεταστική επιτροπή:

Μπογιατζής Σταμάτης

Στεφανής Αλέξης

Φακορέλλης Γιώργος

Ακαδημαϊκό Έτος 2020-2021



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΤΕΧΝΩΝ
ΚΑΙ ΠΟΛΙΤΙΣΜΟΥ**

ΤΜΗΜΑ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ ΑΡΧΑΙΟΤΗΤΩΝ ΚΑΙ ΕΡΓΩΝ ΤΕΧΝΗΣ

Πτυχιακή/ Διπλωματική Εργασία

**«Φυσικοχημική μελέτη κονιαμάτων, κεραμικών και άλλων
ευρημάτων από το ελληνιστικό βαφείο υφασμάτων της αρχαίας
Ελίκης»**

Συγγραφέας

Τρουμπούκη Χριστίνα

ΑΜ: 52016050

Επιβλέπων:

Φακορέλλης Γιώργος

Αθήνα, Ιούλιος 2021



**UNIVERSITY OF WEST ATTICA
SCHOOL OF APPLIED ARTS
AND CULTURE
CONSERVATION OF ANTIQUITIES AND WORKS OF ART**

Diploma Thesis

**Physicochemical study of mortars, ceramics and other findings from the
Hellenistic dye-works of ancient Eliki**

Student name and surname:

Christina Troumpouki

Registration Number: 52016050

Supervisor name and surname:

Yorgos Facorellis

Athens, July 2021



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΤΕΧΝΩΝ
ΚΑΙ ΠΟΛΙΤΙΣΜΟΥ
ΤΜΗΜΑ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ ΑΡΧΑΙΟΤΗΤΩΝ ΚΑΙ ΕΡΓΩΝ ΤΕΧΝΗΣ

Τίτλος εργασίας: «Φυσικοχημική μελέτη κονιαμάτων, κεραμικών και άλλων ευρημάτων από το ελληνιστικό βαφείο υφασμάτων της αρχαίας Ελίκης»

Μέλη Εξεταστικής Επιτροπής συμπεριλαμβανομένου και του Εισηγητή

Η πτυχιακή/διπλωματική εργασία εξετάστηκε επιτυχώς από την κάτωθι Εξεταστική Επιτροπή:

A/a	ΟΝΟΜΑ ΕΠΩΝΥΜΟ	ΒΑΘΜΙΑΔΑ/ΙΔΙΟΤΗΤΑ	ΨΗΦΙΑΚΗ ΥΠΟΓΡΑΦΗ
1	ΓΕΩΡΓΙΟΣ ΦΑΚΟΡΕΛΛΗΣ	Αναπληρωτής Καθηγητής	
2	ΣΤΑΜΑΤΙΟΣ ΜΠΟΓΙΑΤΖΗΣ	Αναπληρωτής Καθηγητής	
3	ΑΛΕΞΙΟΣ ΣΤΕΦΑΝΗΣ	Επίκουρος Καθηγητής	

ΔΗΛΩΣΗ ΣΥΓΓΡΑΦΕΑ ΠΤΥΧΙΑΚΗΣ/ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Η κάτωθι υπογεγραμμένη Τρουμπούκη Χριστίνα του Κωνσταντίνου- Ναπολέοντος, με αριθμό μητρώου 52016051 φοιτήτρια του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής της Σχολής Εφαρμοσμένων Τεχνών και Πολιτισμού του Τμήματος Συντήρησης Αρχαιοτήτων και Έργων Τέχνης, δηλώνω υπεύθυνα ότι:

«Είμαι συγγραφέας αυτής της πτυχιακής/διπλωματικής 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».

**Επιθυμώ την απαγόρευση πρόσβασης στο πλήρες κείμενο της εργασίας μου μέχρι 12 μήνες και έπειτα από αίτηση μου στη Βιβλιοθήκη και έγκριση του επιβλέποντα καθηγητή*

Η Δηλούσα

*** Ονοματεπώνυμο /Ιδιότητα**

Ψηφιακή Υπογραφή Επιβλέποντα

**** Σε εξαιρετικές περιπτώσεις και μετά από αιτιολόγηση και έγκριση του επιβλέποντα, προβλέπεται χρονικός περιορισμός πρόσβασης (embargo) 6-12 μήνες. Στην περίπτωση αυτή θα πρέπει να υπογράψει ψηφιακά ο/η επιβλέπων/ουσα καθηγητής/τρια, για να γνωστοποιεί ότι είναι ενημερωμένος/η και συναινεί. Οι λόγοι χρονικού αποκλεισμού πρόσβασης περιγράφονται αναλυτικά στις πολιτικές του Ι.Α. (σελ. 6):***

https://www.uniwa.gr/wp-content/uploads/2021/01/%CE%A0%CE%BF%CE%BB%CE%B9%CF%84%CE%B9%CE%BA%CE%B5%CC%81%CF%82_%CE%99%CE%B4%CF%81%CF%85%CE%BC%CE%B1%CF%84%CE%B9%CE%BA%CE%BF%CF%85%CC%81_%CE%91%CF%80%CE%BF%CE%B8%CE%B5%CF%84%CE%B7%CF%81%CE%B9%CC%81%CE%BF%CF%85_final.pdf

Περίληψη

Στην παρούσα έρευνα μελετήθηκαν έντεκα δείγματα που λήφθηκαν από τις εγκαταστάσεις ελληνοιστικού βαφείου υφασμάτων στην αρχαία Ελίκη που αποκαλύφθηκαν το 2003 από το ερευνητικό πρόγραμμα της αρχαίας Ελίκης με επικεφαλή την αρχαιολόγο Ντόρα Κατσωνοπούλου. Τα δείγματα περιλαμβάνουν δύο θραύσματα από μεγάλους κεραμικούς αποθηκευτικούς πίθους, θραύσμα από κεραμική εστία, μία κεραμίδα με έντονο πράσινο σώμα που παρουσιάζει διχρωμία, τρία δείγματα κονιάματος από επίχρισμα βαθιάς δεξαμενής κι ένα ακόμα δείγμα κονιάματος από επίχρισμα κωνικής λεκάνης, μάζα χώματος κίτρινου χρώματος που βρέθηκε στο ίδιο δωμάτιο με πλήρη κατασκευή άγνωστης χρήσης, καθώς και λευκή μάζα εύθρυπτο ορυκτού που βρέθηκε σε δωμάτιο δίπλα στις δεξαμενές και εκτιμάται ότι πρόκειται για ασβέστη. Στα δείγματα εφαρμόστηκαν οι παρακάτω μέθοδοι ενόργανης χημικής ανάλυσης: Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM), Περιθλασιμετρία Ακτίνων Χ (XRD), Φασματοσκοπία Υπέρυθρου Μετασχηματισμού Fourier (FTIR). Τα επιχρίσματα καθώς και κάποια από τα δείγματα των κεραμικών μελετήθηκαν κι εγκιβωτισμένα σε εποξειδική ρητίνη. Σκοπός των ανωτέρω αναλύσεων ήταν η ταυτοποίηση της σύνθεσης των δειγμάτων, ο προσδιορισμός της τεχνολογίας κατασκευής των κεραμικών και των κονιαμάτων κι η διερεύνηση της παρουσίας οργανικών ή ανόργανων υπολειμμάτων των υλικών που χρησιμοποιούνταν στις εγκαταστάσεις. Η απόσπαση των παραπάνω πληροφοριών από τη μελέτη των δειγμάτων ευελπιστούμε ότι θα συνεισφέρει στην έρευνα που είναι σ' εξέλιξη πάνω στη χρήση των εγκαταστάσεων.

Από τη μελέτη των δειγμάτων προέκυψε ότι τα κεραμικά είναι κατασκευασμένα από ασβεστιούχο πηλό χαμηλής περιεκτικότητας σε ασβέστιο (Ca). Φέρουν φυσικά και κεραμικά εγκλείσματα. Όλα, εκτός της κεραμίδας, έχουν θερμοκρασίες όπτησης (<1000°C) και ο πηλός κατασκευής τους περιέχει μικρές ποσότητες χρωμίου (Cr) και μαγγανίου (Mn), οπότε είναι κοινής προέλευσης, πιθανότατα τοπικής. Η κεραμίδα έχει ψηθεί σε υψηλότερη θερμοκρασία (>1000°C). Ο πηλός κατασκευής της δεν περιέχει χρώμιο (Cr) και μαγγάνιο (Mn), οπότε έχουν χρησιμοποιηθεί άργιλοι διαφορετικής προέλευσης από τα υπόλοιπα κεραμικά. Η ορυκτολογική δομή της είναι πλούσια σε πυρόξενα ορυκτά όπως το διοψίδιο και ο φασσαΐτης στα οποία και αποδίδουμε και το πράσινο χρώμα της. Όσον αφορά τα επιχρίσματα, είναι κατασκευασμένα από ανθρακικό ασβέστιο και περιέχουν μαγνήσιο (Mg), αργίλιο (Al) και πυρίτιο (Si). Δεν ήταν εφικτή η επιβεβαίωση παρουσίας υδραυλικών φάσεων στο κονίαμα. Τα αδρανή που περιέχονται στο κονιάματα είναι φυσικά ή κεραμικά. Στα κονιάματα που προέρχονταν από τη δεξαμενή βρέθηκε σχετικά υψηλή συγκέντρωση χλωρίου (Cl) και δευτερευόντως νατρίου (Na). Δεν έγινε εφικτός ο προσδιορισμός της χημικής ένωσης στην οποία είναι δεσμευμένα τα δύο στοιχεία. Ωστόσο, δεν αποκλείεται αυτή να είναι ο αλίτης (NaCl). Η λευκή ορυκτή μάζα που βρέθηκε στο δωμάτιο δίπλα στις δεξαμενές ταυτοποιήθηκε ως ανθρακικό ασβέστιο πλούσιο σε μαγνήσιο (Mg) ενώ στην κίτρινη μάζα χώματος βρέθηκε, κατόπιν της ανάλυσης FTIR, λεπιδοκροκίτης στον οποίο πρέπει και να οφείλεται το κίτρινο χρώμα στο χώμα, χωρίς όμως να μπορεί να επιβεβαιωθεί η παρουσία αυτού ή κάποιου άλλου οξειδίου του σιδήρου από το φάσμα του XRD.

Σε κανένα από τα δείγματα, που θα μπορούσαν να χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ή εφαρμογή

βαφών, δεν βρέθηκαν οργανικά υπολείμματα και υπολείμματα βαφής. Η παρουσία λεπιδοκροκίτη πιθανόν να εξηγεί τη χρήση της πήλινης κατασκευής που βρέθηκε στο ίδιο δωμάτιο και η οποία εκτιμάται ότι χρησιμοποιούνταν είτε για την παραγωγή βαφών είτε για μεταλλουργικές εργασίες, στρέφοντας το ενδιαφέρον στη δεύτερη εκδοχή. Ο ασβέστης και ο αλίτης που βρέθηκαν είναι υλικά που χρησιμοποιούνταν σ' εγκαταστάσεις βαφείων κατά την ελληνιστική εποχή αλλά όχι αποκλειστικά.

Abstract

The present study examines eleven samples taken from the Hellenistic dye-works in ancient Helike, as discovered in 2013 by the Helike Project led by archaeologist Dora Katsonopoulou. Samples include two fragments of large ceramic vessels, a fragment of a ceramic hearth, a tile of a green duochrome body, three samples of mortar from the plaster of a deep cistern and yet another sample of plaster from a conical vat, a mass of yellow soil that was found in the same room with a clay construction of unknown use, as well as a white mass of brittle mineral found in the room next to the tanks and estimated to be lime. The following methods of instrumental chemical analysis were applied to the samples: Scanning Electron Microscopy (SEM), X-Ray Diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). The plasters as well as some of the samples of the ceramics were also studied boxed in epoxy resin. The purpose of the analysis was to identify the composition of the samples, to determine the manufacturing technology of the ceramics and mortars and to investigate the presence of organic or inorganic residues of materials used in the dye-works facilities. The extraction of the above information from the study of the samples we hope will contribute to the ongoing research on the use of the dye-works.

The study of the samples showed that the ceramics are made of a clay that is low on calcium concentration. They contain natural and ceramic inclusions. All ceramics, except the tile, have low firing temperatures ($<1000^{\circ}\text{C}$) and their construction clay contains low quantity of chromium (Cr) and manganese (Mn), which allows us to assume its common and probably local origin. The tile was fired at higher temperature (above 1000°C). The clay of which the tile was constructed does not contain neither chromium (Cr) nor manganese (Mn), which leads us to believe that the clays used in the tile were of different origin from the ones used in the other ceramics. Its mineralogical structure is rich in pyroxene minerals such as diopside and fassaite, to which we attribute its green color. As for the plasters, they are made of calcium carbonate rich in magnesium, quartz, aluminium and silicate. It was not possible to safely detect hydraulic phases in the mortar. The aggregates contained in mortars are natural or ceramic. A rather increased concentration of primarily chlorine (Cl) and secondarily sodium (Na) was found in the mortars coming from the tank. It was not possible to determine the chemical compound that bounds together the two elements. However, this is likely due to the presence of halite (NaCl). The white mineral mass found in the room next to the tanks was identified as calcium carbonate that contains magnesium (Mg) while according to the FTIR analysis the yellow soil mass contains lepidocrocite, which possibly causes the yellow color in the soil. The presence of lepidocrocite or any other iron oxide cannot be concluded from the XRD spectra.

No organic residues or dye residues were found in any of the samples. The presence of lepidocrocite probably explains the use of the clay construction discovered in the same room estimated to have been used either for the production of dyes or for metallurgical treatments, shifting our interest to the second version. The lime and halite found are materials used in dye-works establishments but not exclusively.

Περιεχόμενα

1. Εισαγωγή	8
2. Στόχοι της έρευνας	9
3. Η αρχαία Ελίκη	10
3.1 Ιστορία της αρχαίας Ελίκης	10
3.2 Οι αρχαιολογικές έρευνες	13
3.3 Οι ανασκαφές ξεκινάνε	16
3.3.1 Ο Πρωτοελλαδικός οικισμός του Ριζόμυλου	18
3.3.2 Η ανασκαφή στα Νικολαίικα και η Γεωμετρική και Μυκηναϊκή φάση	19
3.3.3 Η Ελίκη της Κλασσικής εποχής	20
3.3.4 Το Ελληνιστικό βαφείο- η ανακάλυψη	21
3.3.5 Ο Ελληνιστικός οικισμός της Ελίκης	22
3.3.6 Η Ρωμαϊκή φάση	23
3.4 Το ελληνιστικό βαφείο	24
3.4.1 Η ανακάλυψη των δεξαμενών	24
3.4.2 Το κεντρικό συγκρότημα των δεξαμενών	24
3.4.3 Η υπόλοιπη εγκατάσταση	27
3.4.4 Τα κινητά ευρήματα	29
3.4.5 Οι εκτιμήσεις της αρχαιολόγου για τη χρήση των εγκαταστάσεων	30
4. Γεωλογικά στοιχεία Ελίκης	32
4.1. Γεωλογικά στοιχεία Αιγιαλείας	32
4.1.1 Η ζώνη Ωλόνου- Πίνδου	33
4.1.2 Η ζώνη Γαβρόγλου- Τριπόλεως	34
4.2 Γεωλογικά στοιχεία Ελίκης	35
4.3 Ταυτοποίηση τοπικής άμμου	37
4.4 Σύνοψη των βασικών ορυκτών του εδάφους	37
5. Τα βαφεία στην αρχαία Ελλάδα	39
5.1 Οι βαφές	39
5.2 Τα υφάσματα	40
5.3 Πρόσθετα βαφής	41
5.4 Διαδικασία βαφής	42
5.5 Άλλες πιθανές χρήσεις εγκαταστάσεων δεξαμενών	44
5.6 Μεθοδολογία ταυτοποίησης βαφείων σε αρχαιολογικές ανασκαφές	44
5.7 Τα βαφεία της ελληνιστικής εποχής και οι εγκαταστάσεις της Ελίκης	47
6. Θεωρία τεχνολογίας κονιαμάτων	51
6.1 Κονίες	51
6.2 Αδρανή	52
6.3 Ποζολανικά πρόσθετα	53

6.4 Οργανικά πρόσθετα	53
6.5 Κονιάματα επιχρισμάτων στην Ελληνιστική εποχή	54
7. Θεωρία τεχνολογίας κεραμικών	55
7.1 Στάδια παρασκευής	55
7.2 Συστατικών κεραμικών	55
7.3 Όπτηση των κεραμικών	57
7.4 Το χρώμα του πηλού	59
7.5 Ορυκτολογικές μεταβολές του πηλού κατά την όπτηση	59
7.6 Τεχνικές διακόσμησης κεραμικών	61
8. Αρχαιομετρικές μέθοδοι ανάλυσης	63
8.1 Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM)	63
8.1.1 Αρχή μεθόδου	63
8.1.2 Εφαρμογές στην ανάλυση κονιαμάτων	64
8.1.3 Εφαρμογές στην ανάλυση κεραμικών	64
8.1.4 Εφαρμογές στη διερεύνηση παρουσίας οργανικών υπολειμμάτων	65
8.2 Περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)	66
8.2.1 Αρχή μεθόδου	66
8.2.2 Εφαρμογές στην ανάλυση κονιαμάτων	66
8.2.3 Εφαρμογές στην ανάλυση κεραμικών	66
8.3 Φασματοσκοπία Υπέρυθρου Μετασχηματισμού Fourier	67
8.3.1 Αρχή μεθόδου	67
8.3.2 Εφαρμογές στην ανάλυση κονιαμάτων	67
8.3.3 Εφαρμογές στην ανάλυση κεραμικών	68
8.3.3 Εφαρμογές στη διερεύνηση παρουσίας οργανικών υπολειμμάτων	68
9. Δειγματοληψία	69
10. Ανάλυση κεραμικών	81
10.1 Μέθοδοι και εξοπλισμός	81
10.2 Αποτελέσματα και συζήτηση	83
10.3 Συγκριτική παράθεση αποτελεσμάτων και συζήτηση	137
11. Ανάλυση κονιαμάτων	140
11.1 Μέθοδοι και εξοπλισμός	140
11.2 Αποτελέσματα και συζήτηση	142
11.3 Συγκριτική παράθεση αποτελεσμάτων και συζήτηση	183
12. Ανάλυση λοιπών δειγμάτων	186
12.1 Μέθοδοι και εξοπλισμός	186
12.2 Αποτελέσματα και συζήτηση	187
13. Συμπεράσματα	199
14. Προτάσεις για μελλοντική έρευνα	202
Βιβλιογραφία	203

1. Εισαγωγή

Οι πέτρες μιλούν, εκμυστηρεύονται μυστικά από ζώες ξένες, ανθρώπων και πολιτισμών που ζήσαν και γέρασαν ανάμεσα τους πολύ πριν από εμάς. Οι πέτρες, τα ερείπια και όλα όσα διατηρούνται για χρόνια θαμμένα μέσα στο έδαφος για να τα βρούμε εμείς και να αλλάξουμε για πάντα την ιστορία τους, μέσα στην ύλη τους, πάνω στο δέρμα τους κρύβουν ιστορίες ανθρώπων που μόνο αν ξέρεις πως να ρωτήσεις θα σου αφηγηθούν. Ίχνη τέτοιων ιστοριών αναζητήσαμε στην παρούσα έρευνα στις ελληνιστικές εγκαταστάσεις που βρέθηκαν στην Ελίκη το 2003 και οι οποίες εκτιμήθηκε ότι χρησιμοποιούνταν σα βαφείο. Και οι ιστορίες αυτές, πάντα με το ευγενικό περιθώριο που αφήνουν τα αρχαία ερείπια να τα φορτίζεις εσύ με τις μνήμες της δικής σου ζωής και της δικής σου φαντασίας, είναι πολύχρωμες σαν τις βαφές που πότιζαν κάποτε τα ελληνιστικά υφάσματα. Τα δείγματα που εξετάσαμε (κονιάματα, κεραμικά, χωμάτινες μάζες κ.λ.π.) περίμεναν υπομονετικά δύο χρόνια μέχρι να ξεκινήσει αυτή η έρευνα την άνοιξη του 2020 μέσα στο αντίξοο περιβάλλον του lock-down. Οι αναλύσεις και η ερμηνεία τους ολοκληρώθηκε, στα πλαίσια αυτής της πτυχιακής, το Φεβρουάριο του 2021. Αποτελεί μονάχα ένα απειροελάχιστο κομμάτι των εργασιών και των ερευνών που έχουν γίνει στην περιοχή τις τελευταίες δεκαετίες από μια πληθώρα φορέων και επιστημόνων. Ευχαριστώ την αρχαιολόγο Ντόρα Κατσωνοπούλου για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε να παραχωρήσει το υλικό της ανασκαφής στα χέρια μου και να μου δώσει έτσι τη δυνατότητα να συμβάλλω σε αυτή την έρευνα. Ευχαριστώ τον καθηγητή μου Γιώργο Φακορέλλη για την υπομονή του και την ξενάγηση, υπό δύσκολες συνθήκες, στον κόσμο της αρχαιομετρίας. Ευχαριστώ τον Σταμάτη Μπογιατζή για την καθοδήγηση και το χρόνο που αφιέρωσε πάνω από τα φάσματα του FTIR. Ευχαριστώ την Ελένη Τζιαμουράνη για τη βοήθεια της στο χειρισμό του εξοπλισμού του εργαστηρίου ενόργανων χημικών αναλύσεων. Ευχαριστώ τις καθηγήτριες Άννα Καρατζάνη και Κατερίνα Μαλέα για τις πολύτιμες συμβουλές τους και τη βιβλιογραφία που μου παρείχαν. Τέλος, ευχαριστώ τη φίλη και συνάδελφο Νατάσα Δεληγιαννάκη για τις συμβουλές, τις συζητήσεις και τη στήριξη που μου παρείχε όλο αυτό το διάστημα.

2. Στόχοι της έρευνας

Στόχοι της παρούσας έρευνας είναι οι εξής:

- 1) Η διερεύνηση της υπόθεσης που έχει γίνει από την αρχαιολόγο της ανασκαφής ότι οι ελληνιστικές εγκαταστάσεις των δεξαμενών που εντοπίστηκαν το 2003 στην περιοχή της Ελίκης χρησιμοποιούνταν ως βαφείο υφασμάτων.
- 2) Η μελέτη της τεχνολογίας κατασκευής των κεραμικών και των κονιαμάτων των εγκαταστάσεων.

3. Η αρχαία Ελίκη

3.1. Ιστορία της αρχαίας Ελίκης

Η Ελίκη βρίσκεται στην περιοχή της Αιγιαλείας στη Β. Πελοπόννησο στη νοτιοδυτική άκρη του Κορινθιακού κόλπου και πιο συγκεκριμένα στη πεδιάδα του Δέλτα της Ελίκης που σχηματίζει η συνάντηση τριών μεγάλων ποταμών, του Σελινούντα, του Κερυνίτη και του Βουραϊκού (Soter and Katsonopoulou 2011). Η πόλη της Ελίκης υπολογίζεται ότι ιδρύθηκε γύρω στο 1400 π.Χ. από τον Ίωνα ο οποίος ηγούμενος αποικίας Ιώνων της Αττικής στην Πελοπόννησο εισέβαλλε στην περιοχή. Η πόλη πήρε το όνομα της προς τιμήν της γυναίκας του Ελίκης, μοναδικής κόρης του τελευταίου βασιλιά των Πελασγών Αιγιαλέων, του Σελινούντα τον οποίο διαδέχθηκε στη βασιλεία και οι κάτοικοι του βασιλείου της Αιγιαλείας από Πελασγοί Αιγιαλείς ονομάστηκαν Ίωνες Αιγιαλείς. Η Ελίκη ήταν το κέντρο του βασιλείου και σημαντικό κέντρο λατρείας του Ελικώνιου Ποσειδώνος, το ιερό του οποίου ήταν σημαντικό σημείο λατρείας του θεού για όλους τους Αιγιαλείς Ίωνες. Από την ίδρυση της μέχρι το 373 π.Χ. αποτέλεσε τη σημαντικότερη πόλη της αρχαίας Αχαΐας ενώ τόσο η ίδια η πόλη όσο και ναός του Ποσειδώνα μνημονεύονται στα έργα του Ομήρου (Κατσωνοπούλου 1991).

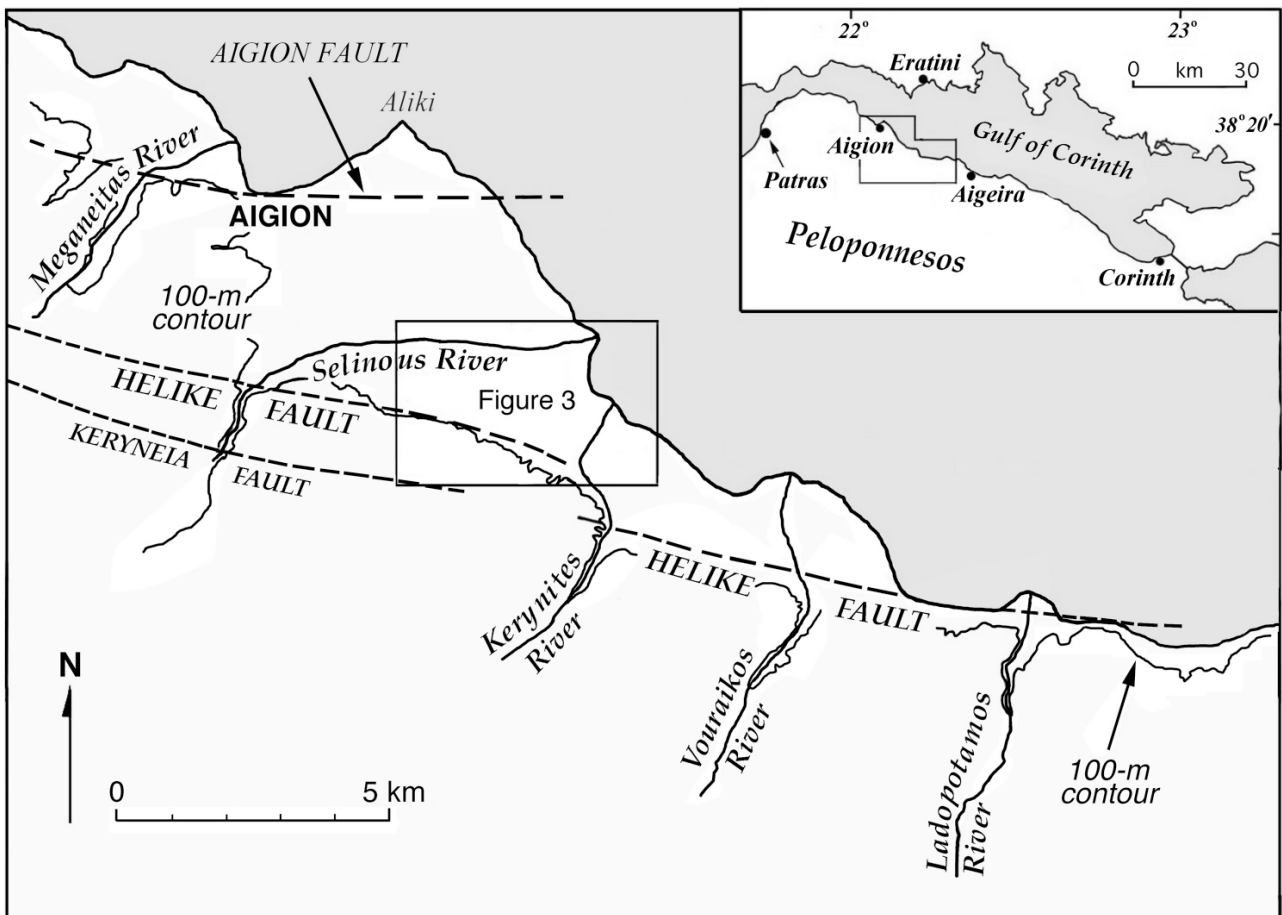
Προς το τέλος της Μυκηναϊκής περιόδου η κάθοδος των Δωριέων στην Πελοπόννησο προκάλεσε μετακίνηση Μυκηναίων Αχαιών προς την Αιγιαλεία όπου νίκησαν τους Ίωνες που πολιορκήθηκαν στην Ελίκη, και τους ανάγκασαν να φύγουν προς την Αττική. Οι Αχαιοί εγκαταστάθηκαν στην περιοχή, την ονόμασαν Αχαΐα και έκτισαν 12 νέες πόλεις στη θέση όπου πριν κατοικούσαν οι Ίωνες. Το 800 π.Χ., με την κατάργηση της βασιλείας, οι πόλεις της Αχαΐας δημιούργησαν ομοσπονδία γνωστή ως Αχαϊκή Συμπολιτεία. Η Ελίκη κατείχε ηγετική θέση ανάμεσα στις αχαϊκές πόλεις ενώ ήταν και μητρόπολη της γνωστής αποικίας στη Ν. Ιταλία, Συβάρως.

Το 373/2 π.Χ. ένα τεράστιος σεισμός έμελλε να αλλάξει για πάντα την ιστορία της πόλης. Σύμφωνα με τον Πausanία ένα τεράστιο κύμα βγήκε από τη θάλασσα και κατάπιε ολόκληρη την Ελίκη μαζί με τους κατοίκους της. Σύμφωνα με τον σύγχρονο με την καταστροφή Ηρακλείδη, αν και η πόλη απείχε από την θάλασσα 12 στάδια (2 χλμ. περίπου) εξαφανίστηκε ενώ οι Αχαιοί που έφτασαν την επόμενη μέρα για να βοηθήσουν δε μπόρεσαν να συλλέξουν ούτε ένα νεκρό. Η παράδοση λέει ότι αιτία του αφανισμού της πόλης ήταν η οργή του θεού της θάλασσας Ποσειδώνα λόγω της ασέβειας που επέδειξαν οι κάτοικοι όταν αρνήθηκαν να δώσουν στους απεσταλμένους Ίωνες της Μ. Ασίας το άγαλμα του θεού τους ή σχέδια των προγονικών τους ιερών και κακομεταχειρίστηκαν ή σκότωσαν τους Ίωνες πρεσβευτές την ώρα που προσφέραν θυσία στο ναό του Ποσειδώνα. 150 χρόνια μετά τον καταποντισμό της Ελίκης, ο μαθηματικός Ερατοσθένης αναφέρει ότι συχνά τα δίχτυα των ψαράδων στην περιοχή έμπλεκαν στο τεράστιο μπρούτζινο άγαλμα του Ποσειδώνα και στον ιππόκαμπο που

κρατούσε στο χέρι του.

Σήμερα, οι σεισμολογικές έρευνες στην περιοχή μετά και τους καταστροφικούς σεισμούς του 1861 και 1963 επιβεβαιώνουν τις αφηγήσεις των ιστορικών της εποχής. Φαίνεται, λοιπόν, ότι υπήρξε ένας σεισμός που προκλήθηκε από κάποια θαλάσσια κατολίσθηση και ο οποίος κατέστρεψε την πόλη μετατρέποντας τη σε ερείπια και θάβοντας τους κατοίκους της κάτω από αυτά. Το έδαφος κάτω από την πόλη υπέστη καθίζηση, ενώ ένα κύμα προκλήθηκε από το σεισμό παίρνοντας στο βυθό την πόλη και τους κατοίκους της. Ο Ρωμαίος περιηγητής Πλίνιος αλλά και άλλοι μετέπειτα συγγραφείς των επόμενων αιώνων αναφέρουν όταν μπορούσαν να δουν ακόμα τα ερείπια της πόλης στο βυθό (Κατσωνοπούλου 1991).

Η καταστροφή της Ελίκης δε σήμανε το τέλος της κατοίκησης στην περιοχή καθώς πολύ σύντομα η περιοχή επανακατοικήθηκε στην Ελληνιστική εποχή και μετέπειτα στα Ρωμαϊκά και Βυζαντινά χρόνια.



Εικ.1 Χάρτης της Αιγιαλείας όπου απεικονίζεται η κοιλάδα της Ελίκης (από Soter and Katsonopoulou 2011)



Εικ.2 Αεροφωτογραφία του Δέλτα της Ελίκης προς τα νοτιοανατολικά. Η κοιλάδα της Ελίκης βρίσκεται ανάμεσα στον Κορινθιακό κόλπο (αριστερά) και τα βουνά της Πελοποννήσου (δεξιά) και διασχίζεται από τους τρεις ποταμούς, το Σελινούντα (στο βάθος), τον Κερυνίτη (στο μέσο) και το Βουραϊκό (μπροστά) (από Soter and Katsoroulou 2011)

3.2. Οι αρχαιολογικές έρευνες

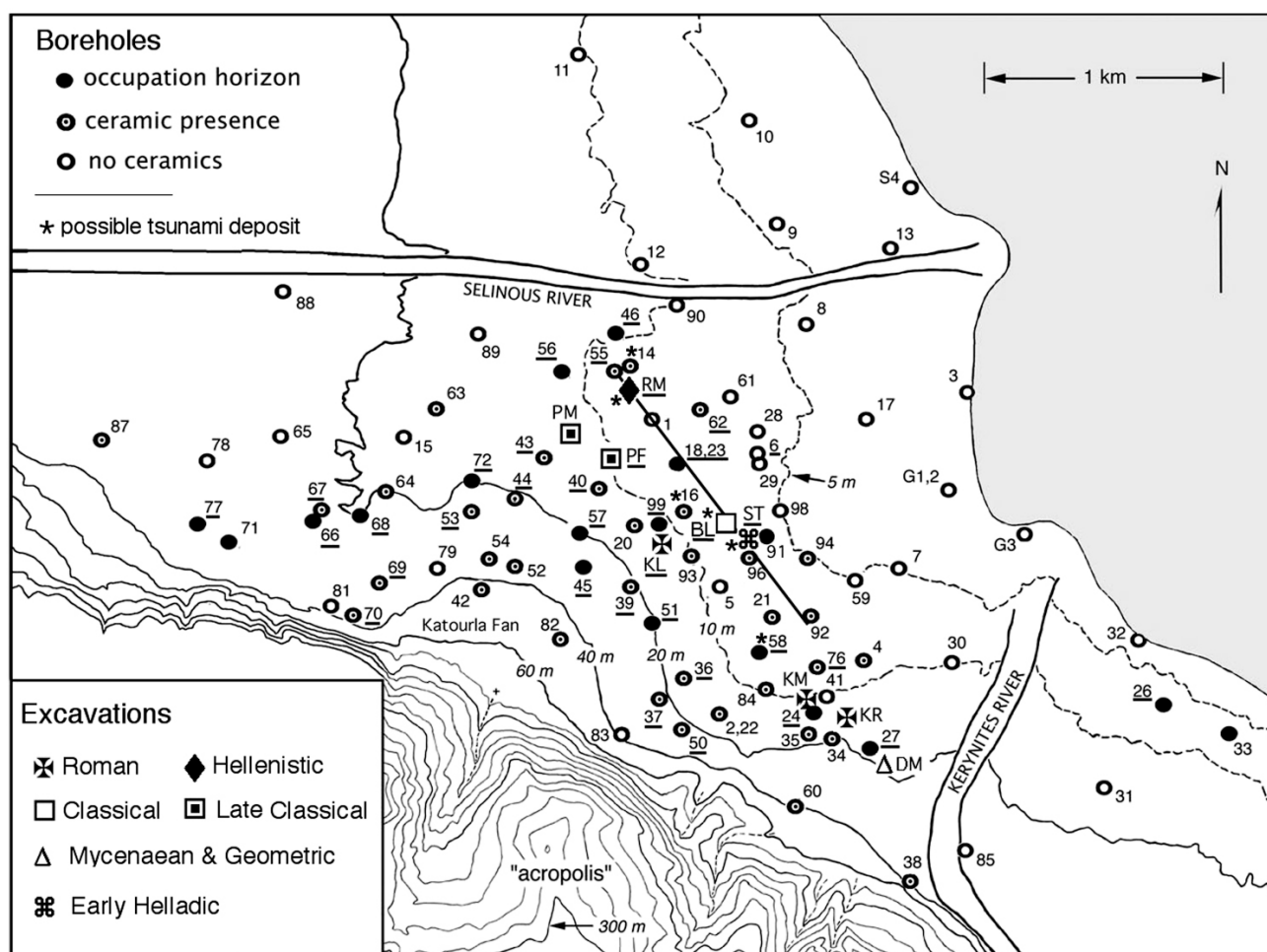
Η περιοχή αποτελεί ένα σημαντικό κεφάλαιο της σύγχρονης αρχαιολογικής έρευνας προς αναζήτηση της χαμένης πόλης της Ελίκης, της οποίας σημάδια δεν ήταν ορατά και πληροφορούμαστε για αυτή μονάχα από τις πηγές. Ένα μεγάλος αριθμός φορέων και οργανισμών συνεργάστηκε σε μια διεπιστημονική έρευνα που διήρκησε δεκαετίες με σκοπό την αναζήτηση της κλασσικής Ελίκης. Σταθμοί στη διεξαγωγή αυτής της έρευνας ήταν η ίδρυση της Εταιρίας Φίλων της Αρχαίας Ελίκης (Helike Society) το 1982 με σκοπό την προώθηση των ερευνών για την εύρεση της αρχαίας πόλης και η ίδρυση του ερευνητικού προγράμματος της αρχαίας Ελίκης (Helike Project) το 1988. Οι φορείς που συμμετείχαν στην έρευνα αυτή στη πολύχρονη πορεία της περιλαμβάνουν την Αμερικάνικη Αρχαιολογική Σχολή, το Πανεπιστήμιο Πατρών και το Τμήμα Γεωφυσικής του Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης, το Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος» και την Ακαδημία Αθηνών καθώς και πλήθος επιστημόνων (Helike project no date).

Οι πρώτες έρευνες ξεκίνησαν το 1950 στην υποδεικνυόμενη από τις πηγές περιοχή, η οποία βρίσκεται στη θαλάσσια ζώνη μεταξύ των ποταμών Σελινούντα και Βουραϊκού. Έτσι το 1950 Γάλλοι δύτες προσπάθησαν να εξερευνήσουν την περιοχή ανεπιτυχώς λόγω της έντονης λάσπης που καλύπτει τον πυθμένα. Στη συνέχεια οι έρευνες στράφηκαν από τον Σπ. Δόντα στη θαλάσσια περιοχή μεταξύ Σελινούντα και Κερυνίτη και από το 1966 ως το 1977 ο Αμερικανός καθηγητής Η. Edgerton του Μ.Ι.Τ., προσκαλεσμένος από τον καθηγητή Σπύρο Μαρινάτο διεξήγαγε έρευνα με sonar δυτικά και ανατολικά του Σελινούντα κατά την οποία έγιναν και δειγματοληψίες στο βυθό. Δυστυχώς οι όποιες υποθέσεις αυτών των ερευνών δεν ήταν δυνατόν να επαληθευτούν στη συνέχεια. Το 1966 είχε ήδη επιχειρηθεί έρευνα στη ξηρά με μαγνητόμετρο από την Eliz Ralph του Πανεπιστημίου της Pennsylvania που δεν απέδωσε λόγω επιπλοκών που δημιουργήθηκαν από μεταλλικά στοιχεία στις παρακείμενες αμπελοκαλλιέργειες. Ακολούθησαν ερευνητικές γεωτρήσεις από τον ΙΩΚΑΕ στην ακτή βόρεια του Σελινούντα και βορειοδυτικά του Σελινούντα μέσα στη θάλασσα (Κατσωνοπούλου 1991).

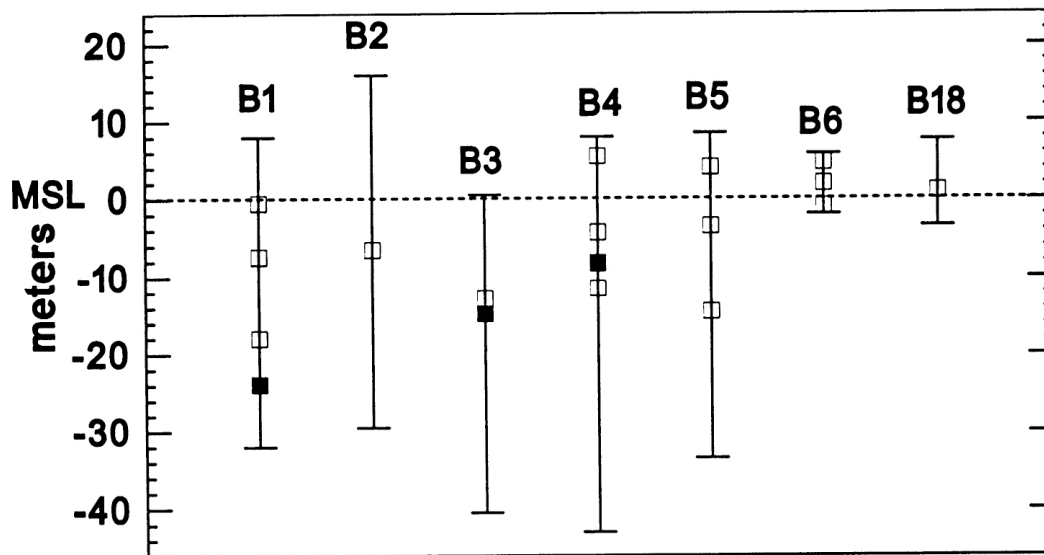
Μετά από 14 χρόνια παύσης των ερευνών, ιδρύθηκε το Ερευνητικό πρόγραμμα της Αρχαίας Ελίκης (Helike Project) το οποίο ξεκίνησε νέα θαλάσσια έρευνα στην περιοχή υπό την καθοδήγηση της αρχαιολόγου Ντόρας Κατσωνοπούλου (Helike project no date). Η έρευνα διεξήχθη από την ομάδα της Αμερικάνικης Αρχαιολογικής σχολής υπό τον Δρα Steven Soter του ιδρύματος Smithsonian της Washington σε συνεργασία με την Εφορεία Ενάλιων αρχαιοτήτων του Υπουργείου Πολιτισμού και Επιστημών. Περιλάμβανε το σκανάρισμα με συστήματα sonar του βυθού της θάλασσας σε έκταση 7 τ. χλμ. μεταξύ του Σελινούντα και του Βουραϊκού ποταμού (Κατσωνοπούλου 1991). Από την έρευνα τελικά αποκλείστηκε το ενδεχόμενο η αρχαία Ελίκη να βρίσκεται κάτω από το νερό και οι έρευνες πια στράφηκαν προς τη στεριά. Η Ντόρα Κατσωνοπούλου και ο Steven Soter εκτιμούσαν ότι η κλασσική Ελίκη μέσα στους αιώνες είχε θαφτεί κάτω από τις παραποτάμιες αποθέσεις στο Δέλτα της πεδιάδας. Η περιοχή που τράβηξε την προσοχή τους είναι αυτή στην οποία ο Πausanias το 2ο αιώνα μ.Χ. τοποθετεί ένα χωριό με το όνομα Ελίκη και θεωρεί ότι είναι το μέρος στο οποίο βρισκόταν η Ελίκη της Κλασσικής εποχής (Liritzis *et al.* 2001).

Έτσι από το 1991 ως το 2003 διενεργήθηκε αρχαιολογική και γεωλογική έρευνα στη στεριά η οποία περιλάμβανε την ανόρυξη μη καταστρεπτικών δειγματοληπτικών γεωτρήσεων. 99 πυρηνοληψίες έγιναν σε βάθος μεταξύ 7-51 μ. και διαμέτρου 10 εκ. σε επιλεγμένα σημεία μεταξύ Σελινούντα και Κερυνίτη ποταμού (Soter and Katsonopoulou 2011). Σκοπός της έρευνας ήταν κυρίως η ανακάλυψη

αρχαιολογικών στρωμάτων με υπολείμματα παλαιότερης κατοίκησης. Ωστόσο, οι πυρήνες αξιοποιήθηκαν και για τον προσδιορισμό της στρωματογραφίας του εδάφους, τη χρονολόγηση των στρωμάτων και την διερεύνηση του παλαιοπεριβάλλοντος βάσει των απολιθωμάτων που ανασύρθηκαν (Engel *et al.* 2016). Οι πυρήνες που εξάγονταν από τις γεωτρήσεις περιείχαν γαιωλογικά (ορυκτά, απολιθώματα, ιζήματα) και ανθρωπογενή στοιχεία (κεραμικά θραύσματα κλπ) τα οποία απομονώνονταν με σκοπό τη χρονολόγηση τους (Liritzis *et al.* 2001). Για τη χρονολόγηση των ευρημάτων χρησιμοποιήθηκαν τρεις μέθοδοι: η χρονολόγηση με C-14, η Οπτοφωταύγεια καθώς η χρονολόγηση μέσω στυλιστικού χαρακτηρισμού των κεραμικών ευρημάτων (Soter *et al.* 2001). Τα ευρήματα που περιείχαν άνθρακα (όστρακα, βιογενή ιζήματα, κόκκαλα), με τη συνεργασία του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος», χρονολογήθηκαν με τη μέθοδο του C-14. Ένα από τα προβλήματα που αντιμετώπισαν οι ερευνητές ήταν το ότι τα δείγματα που χρονολογούνταν προέρχονταν σε μεγάλο



Εικ.3 Τοπογραφικός χάρτης της περιοχής της Ελίκης που απεικονίζει τις γεωτρήσεις (αριθμημένοι κύκλοι), τις ανασκαφές (συμβολίζονται με γράμματα) και τον Ρωμαϊκό δρόμο (ευθεία γραμμή). Επίσης στο χάρτη προσδιορίζονται οι γεωτρήσεις όπου βρέθηκε κεραμική καθώς και οι περίοδοι στις οποίες ανήκουν τα ευρήματα στις ανασκαφές (από Soter and Katsonopoulou 2011)



Εικ.4 Βάθη γεωτρήσεων ως προς το επίπεδο της θάλασσας από τις πυρηνοληψίες με σκοπό τη χρονολόγηση που έγιναν στην περιοχή της Ελίκης. Με μαύρο τετράγωνο συμβολίζονται τα οργανικά ιζήματα που χρονολογήθηκαν με C-14 και με λευκό τετράγωνο συμβολίζονται τα υπολείμματα ξύλου και φυκών που χρονολογήθηκαν με την ίδια μέθοδο. (από Katsonopoulou *et al.* 1995)

βαθμό από διάσπαρτα οργανικά ιζήματα και ήταν πολύ λίγα αυτά που ήταν δυνατόν να ταυτοποιηθούν ότι ήταν φυτικής προέλευσης (ξύλο, κλπ) (Liritzis *et al.* 2001). Τα δείγματα που επρόκειτο να χρονολογηθούν με τη μέθοδο του C-14 μεταφέρονταν στο εργαστήριο και αποθηκεύονταν σε χαμηλές θερμοκρασίες (-27°C) έτσι ώστε να αποφευχθεί ανάπτυξη μικροοργανισμών. Για την απομάκρυνση από τα δείγματα των όποιων παραγόντων επιμόλυνσης που περιείχαν άνθρακα (C), αυτά υποβάλλονταν σε μια διαδικασία που περιλάμβανε τη ξήρανση τους στους 105°C, την ήπια απόξεση τους και απομάκρυνση μικρών ριζιδίων και λίθων και στη συνέχεια την άλεση τους με σκοπό τη μείωση της κοκκομετρίας του χώματος έτσι ώστε η επακόλουθη χημική επέμβαση με HCl και NaOH να είναι πιο αποτελεσματική (Maniatis *et al.* 1995).

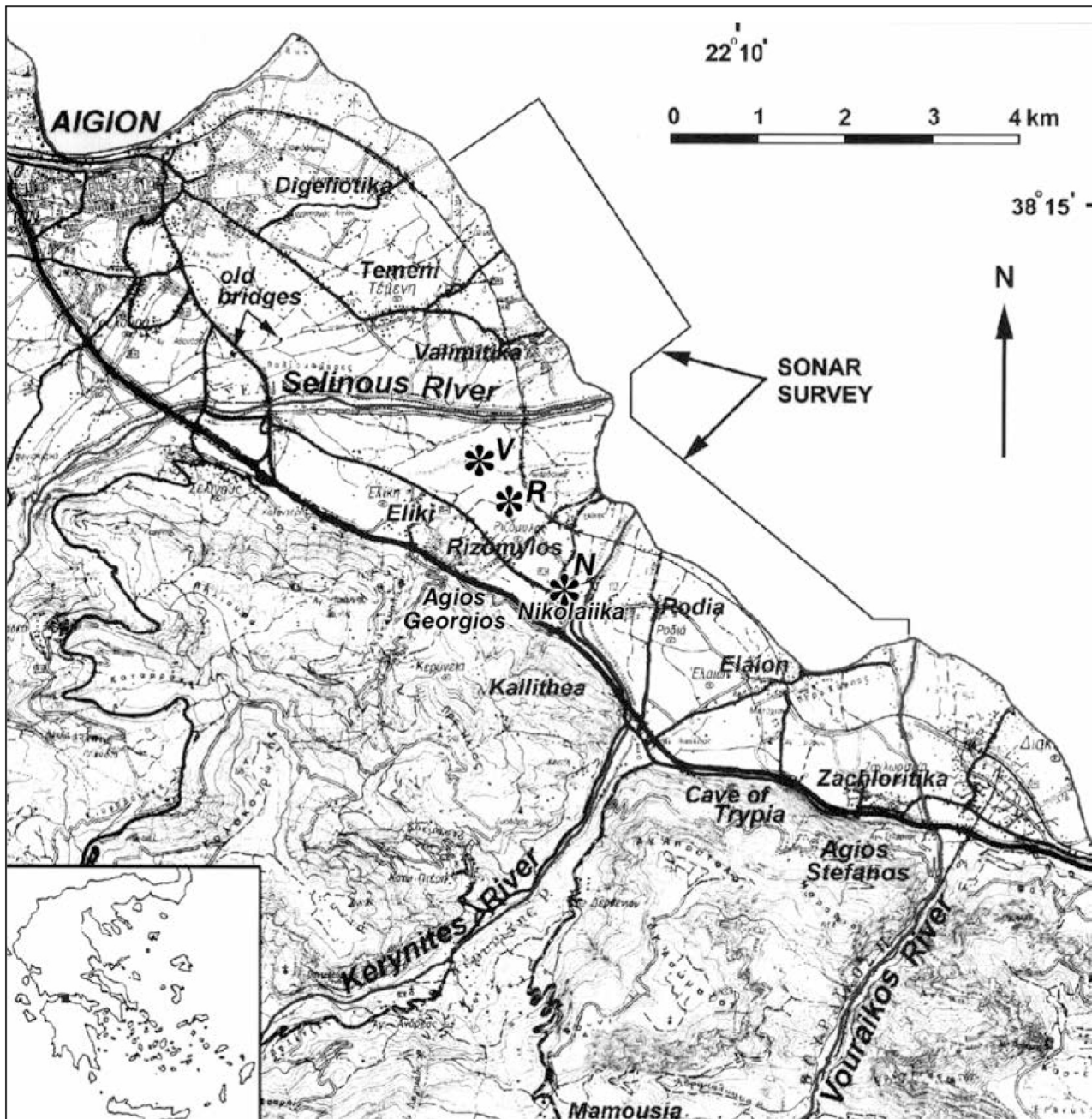
Επιπλέον, σημαντικές πληροφορίες λήφθηκαν και από τη μελέτη των οστρακωδών που βρέθηκαν στους πυρήνες, ανάλογα με το αν ήταν οστρακώδη που διαβιούν σε λιμνοθαλάσσια, ποταμίσια ή θαλάσσια περιβάλλοντα. Η μελέτη και ταυτοποίηση τους έδωσε πολύ σημαντικές πληροφορίες σε σχέση με το παλαιοπεριβάλλον του Δέλτα της Ελίκης (Soter *et al.* 2001).

Κεραμικά όστρακα δεν ανασύρθηκαν από όλες τις γεωτρήσεις. Ακόμα όμως και τα στρώματα που βρέθηκαν κεραμικά όστρακα δε θεωρήθηκε ότι αποτελούν «στρώματα κατοίκησης» (occupation horizons) καθώς πολλά βρέθηκαν μέσα σε βότσαλα και σκύρα και εκτιμήθηκε ότι αποτελούν προϊόντα κατακάθισης από τη ροή των υδάτων (“ceramic horizons”). Έτσι τα κεραμικά όστρακα που επιλέχθηκαν για χρονολόγηση και θεωρήθηκε ότι σηματοδοτούσαν την παρουσία ανθρώπινης κατοίκησης (“occupation horizons”) ήταν όσα βρέθηκαν μέσα σε λάσπη και λεπτόκοκκη άμμο και είχαν μέγεθος μεγαλύτερο από 1 εκ. Τα όστρακα αυτά χρονολογήθηκαν με δύο μεθόδους: με τη μέθοδο του στυλιστικού προσδιορισμούς βάσει της μορφολογίας τους, όπου ήταν εφικτό, και με τη μέθοδο της

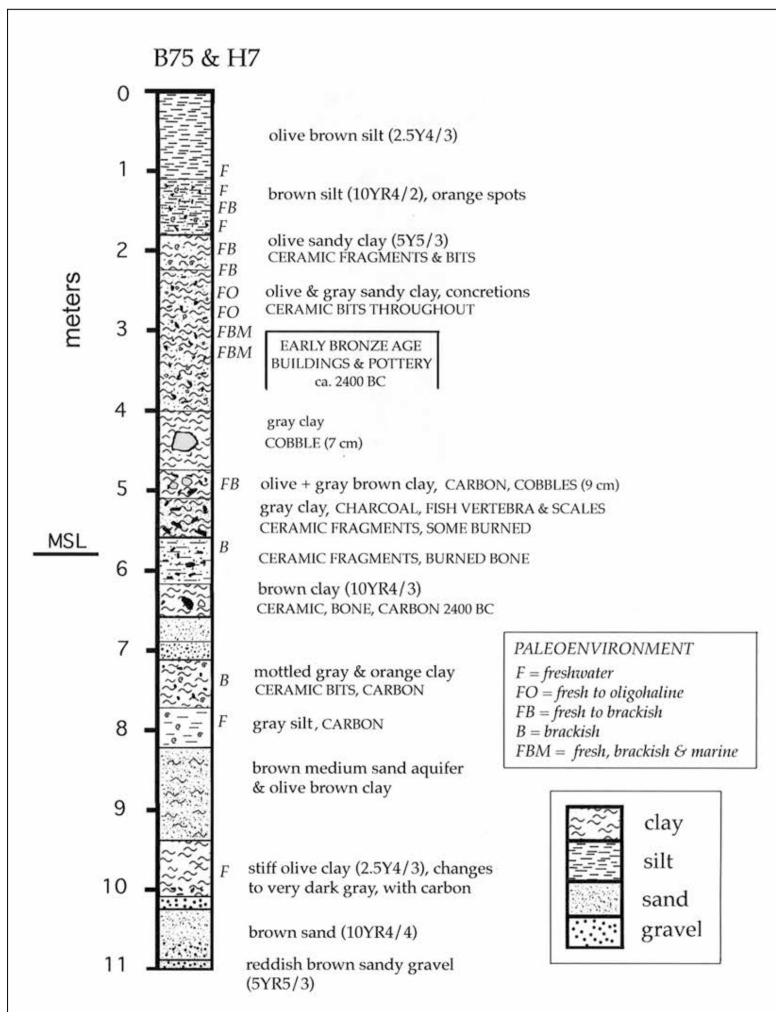
Οπτοφωταύγειας, η οποία διενεργήθηκε με τη συμβολή της Ακαδημίας Αθηνών (Soter *et al.* 2001). Η έρευνα αποδείχθηκε εξαιρετικά αποδοτική καθώς βοήθησε στην κατανόηση της στρωματογραφίας της πεδιάδας της Ελίκης και των πλούσιων από τη ροή των ποταμών και τη σεισμική δραστηριότητα γεωλογικών της μεταβολών (Maniatis *et al.* 1995). Επιπλέον, τα γεωλογικά στοιχεία αλλά και τα αρχαιολογικά τεκμήρια που ανασύρθηκαν είχαν ως αποτέλεσμα την αποκάλυψη της παρουσίας αρχαιολογικών στρωμάτων που εκτείνονταν από τη Νεολιθική έως τη Βυζαντινή εποχή σε μια μεγάλη έκταση μεταξύ του Σελινούντα και του Κερυνίτη ποταμού (Katsonopoulou 2011b). Ακόμα, έγινε δυνατός ο προσδιορισμός του γεωλογικού ορίζοντα πάνω στο οποίο είχε κατασκευαστεί η κλασική πόλη της Ελίκης και του βάθους που βρίσκεται θαμμένη (Maniatis *et al.* 1995). Ο γεωλογικός αυτός ορίζοντας φαίνεται να απλώνεται σε όλη την πεδιάδα σε ποικίλα βάθη που ξεπερνούν τα 16 μ. και καλύπτεται από έναν ορίζοντα ορυκτών που δηλώνουν την παρουσία υφάλμυρων και γλυκών νερών. Εκτιμάται λοιπόν ότι το γεωλογικό στρώμα όπου κτίστηκε η κλασική Ελίκη καλύφθηκε από μια λίμνη η οποία πρέπει να διατηρήθηκε ως τα Ρωμαϊκά χρόνια. Επιπλέον, στο κέντρο της πεδιάδας εντοπίστηκε ένα ρηχό στρώμα μαύρης λάσπης που υποδηλώνει ανοξικό περιβάλλον βάλτου. Από τις παραπάνω έρευνες προκύπτει μια στρωματογραφία της περιοχής του Δέλτα σύμφωνα με την οποία οικισμός της Όψιμης εποχής του Χαλκού λόγω σεισμικής δραστηριότητας καλύφθηκε από μια λιμνοθάλασσα και τα κτήρια του καλύφθηκαν από λιμνοθαλάσσια λεπτόκκοκα ορυκτά. Το 373 π.Χ. σεισμική δραστηριότητα οδήγησε στη βύθιση της κλασικής πόλης της Ελίκης μέσα σε μια άλλη λιμνοθάλασσα αφού είχε προηγηθεί η καταστροφή της από τσουνάμι. Τέλος, βρέθηκαν αρχαιολογικά στρώματα της Ελληνιστικής, Ρωμαϊκής και Βυζαντινής εποχής υπερκείμενα των στρωμάτων που δηλώνουν παρουσία λιμνοθαλάσσιων και δε φέρουν σημάδια μακροχρόνιας παρουσίας νερού (Engel *et al.* 2016).

3.3. Οι ανασκαφές ξεκινάνε

Οι ανασκαφές αποφασίστηκε να ξεκινήσουν από την περιοχή με τη σύγχρονη ονομασία Ριζόμυλος, όπου το 1998 είχε γίνει η γεώτρηση με την αρίθμηση B75 σε βάθος 11 μ. που είχε αποκαλύψει την ύπαρξη αρχαιολογικών στρωμάτων πλούσιων σε όστρακα και απανθρακωμένα οστά και θραύσματα μέσα σε σκούρο πράσινο άργιλο που εκτείνονταν σε βάθος μεταξύ 3 και 6,6 μ. (Katsonopoulou 2011b). Η ανασκαφή του Ριζόμυλου και ο Πρωτοελλαδικός οικισμός που αποκαλύφθηκε εκεί ήταν η πρώτη από μια σειρά σημαντικών ανακαλύψεων στην παραλιακή πεδιάδα της Ελίκης οι οποίες καλύπτουν ένα ευρύ χρονολογικό φάσμα από την Πρώιμη Εποχή του Χαλκού μέχρι την ύστερη αρχαιότητα και όπου αντιπροσωπεύονται όλες οι ιστορικές περιόδους. Έτσι με γεωγραφικό προσανατολισμό από τα ανατολικά προς τα δυτικά εντοπίζονται κατά σειρά η Μυκηναϊκή και η Γεωμετρική φάση, ακολουθεί η Πρωτοελλαδική στο κεντρικό τμήμα της πεδιάδας και ακολουθούν στο κεντρικό-δυτικό πλέον τμήμα της η Κλασική και Ελληνιστική φάση. Η Ρωμαϊκή φάση εκπροσωπείται με ένα μακρύ ρωμαϊκό οδικό άξονα μεταξύ των δύο ποταμών καθώς και με κατάλοιπα νότια αυτού σε όλο του το μήκος. Τέλος, ανακαλύφθηκαν αρχιτεκτονικά κατάλοιπα και τάφοι της Υστεροβυζαντινής περιόδου στο δυτικό τμήμα της πεδιάδας (Katsonopoulou 2011b).



Εικ.5 Χάρτης 1:50000 του Γ.Υ.Σ. όπου απεικονίζεται η περιοχή έρευνας της Ελίκης και η έρευνα με sonar του 1988. R: τοποθεσία Ριζομυλου, V: Ελληνιστική τοποθεσία Βαλιμίτικων, N: Μυκηναϊκή/ Γεωμετρική τοποθεσία Νικολαίικων. (από Soter and Katsonopoulou 2011)



Εικ. 6 Σύσταση της στρωματογραφίας του πυρήνα που λήφθηκε από την γεώτρηση B75 στο σκάμμα H7 στο Ριζόμυλο (από Katsonopoulou 2011b)

3.3.1. Ο Πρωτοελλαδικός οικισμός του Ριζόμυλου

Η ανασκαφή στην τοποθεσία του Ριζόμυλου διήρκησε από το 2000 ως το 2007 και έφερε στο φως υπολείμματα τειχών της Πρώιμης Εποχής του Χαλκού πάχους 0,6-1,0 μ. θαμμένα σε βάθος 3,3-3,6 μ. Τα τείχη ήταν κατασκευασμένα από γκρι ασβεστόλιθο, κόκκινους, πράσινους, γκρι και πορτοκαλί ψαμίτες, κόκκινο πυριτόλιθο και μαύρο δολομιτικό λίθο. Στην ίδια τοποθεσία, σε βάθος 3-5 μ. κάτω από το επίπεδο της ακτής, αποκαλύφθηκε ένας Πρωτοελλαδικός οικισμός των περιόδων ΠΕ II και ΠΕ III (2500 π.Χ.-2200 π.Χ.), εξελιγμένης τεχνικά αρχιτεκτονικής, πλούσιος σε κεραμική. Ο οικισμός διέθετε οργανωμένο πολεοδομικό ιστό, με βοτσαλόστρωτους δρόμους ανάμεσα στα κτίρια, και ανοίγματα. Η αρχαιολογική εκτίμηση είναι ότι είχε καταστραφεί από κάποιο σεισμό ο οποίος πρέπει να συνοδεύτηκε από εκτεταμένη πυρκαγιά και στη συνέχεια εγκαταλείφθηκε. Οι αποθέσεις που βρέθηκαν πάνω στα ερείπια του οικισμού περιείχαν μικτή παρουσία μικροοργανισμών γλυκού, υφάλμυρου και θαλάσσιου νερού που δηλώνει ότι ο οικισμός είχε καλυφθεί από λιμνοθάλασσα νερά (Katsonopoulou 2010). Ο Πρωτοελλαδικός οικισμός, τοποθετημένος 1100 μ. από τη σύγχρονη ακτογραμμή και 500 μ. βόρεια της σύγχρονης τοποθεσίας του Ριζόμυλου, παρέμεινε για αιώνες αδιατάρακτος και προστατευμένος μέσα στις αργιλοειδείς επικαθίσεις της λιμνοθάλασσας μέχρι την αποκάλυψη του από την αρχαιολογική



Εικ. 7, 8 (Αριστερά) Αρχιτεκτονικά υπολείμματα από κτίριο της πρώιμης Πρωτοελλαδικής φάσης που βρέθηκε στο σκάμμα H38 στην περιοχή Ριζόμυλος. (Δεξιά) Σπάνιο δείγμα κεραμικής της Πρωτοελλαδικής φάσης, δέπας αμφικύπελλον (από helikeproject no date)

σκαπάνη. Η σημασία του ήταν μεγάλη καθώς ο οικισμός επιδεικνύει αστικοποίηση υψηλού επιπέδου και δείχνει τη σημασία της Ελικής ήδη από την Πρώιμη Εποχή του Χαλκού (Katsonopoulou 2011b). Ωστόσο, ο Πρωτοελλαδικός οικισμός που αποκαλύφθηκε, αν και είχε κατά τραγική ειρωνεία την ίδια μοίρα ήταν άλλος από την πόλη της Ελικής που καταστράφηκε 2000 χρόνια αργότερα με παρόμοιο τρόπο και έτσι οι αρχαιολογικές έρευνες θα συνεχίσουν την κοπιαστική πορεία τους.

3.3.2. Η ανασκαφή στα Νικολαίικα και η Μυκηναϊκή- Γεωμετρική φάση

Στην τοποθεσία Νικολαίικα, σε απόσταση 1,2 χλμ. από το Ριζόμυλο, οι δοκιμαστικές πυρηνοληψίες είχαν υποδείξει την παρουσία οικιστικών καταλοίπων σε βάθος 4 μ. Οι ανασκαφές στην περιοχή ξεκίνησαν το 2006 και αρχικά έφεραν στο φως ρωμαϊκούς τάφους σε βάθος 1,3 μ. κάτω από την επιφάνεια του εδάφους. Κάτω από τους ρωμαϊκούς τάφους και σε βάθος 2-4 μ. εντοπίστηκαν γεωμετρικά και μυκηναϊκά κατάλοιπα κεραμικής εξαιρετικής ποιότητας καθώς και μια στρογγυλή γεωμετρική εστία (Κατσωνοπούλου 2010). Οι έρευνες που ακολούθησαν στην τοποθεσία το 2012 έφεραν στο φως σε βάθος 2-3 μ. περαιτέρω ευρήματα γεωμετρικής εποχής. Αυτή τη φορά βρέθηκαν



Εικ.9, 10 (αριστ.) Μέρος των γεωμετρικών τοίχων που ανακαλύφθηκαν στα Νικολαίικα. (Δεξιά) Θραύσματα γεωμετρικής κεραμικής (από helikeproject no date)

αρχιτεκτονικά κατάλοιπα μεγάλων τοίχων πάχους 0,50-0,55 μ. και μεγάλου μήκους. Σε βάθος 1,6-1,8 μ. βρέθηκε εκτεταμένο στρώμα καταστροφής από αργούς και ημίεργους λίθους. Οι δομικοί λίθοι είναι κυρίως γκριζοί ασβεστόλιθοι, και δευτερευόντως γκριζοί κροκαλοπαγείς λίθοι, γκριζοί και πράσινοι ψαμμίτες, φυλλίτες, σταλακτίτες καθώς και λίθοι με κατάλοιπα θαλάσσιων μικροοργανισμών στην επιφάνεια τους. Οι τοίχοι είναι κατασκευασμένοι με σύστημα που συνίσταται από δύο σειρές λίθων με μια ενδιάμεση με λίθους μικρότερου μεγέθους. Η κεραμική που συνόδευε τα αρχαιολογικά ευρήματα ήταν πλούσια, με ποικιλία πηλών και διακοσμητικών μοτίβων. Πέρα από αυτά βρέθηκαν οστέινα και λίθινα εργαλεία, σιδερένιο μαχαίρι, μάζα χαλκού, υπολείμματα οξειδίων αζουρίτη και μαλαχίτη, και άλλα (Κατσωνοπούλου και Κουκουβέλας 2019).

3.3.3. Η Ελική της Κλασσικής εποχής

Όσον αφορά την πόλη της Ελικής που καταστράφηκε από το σεισμό του 373 π.Χ. και αναζητείτο ήδη κάποιες δεκαετίες, το 2012 η αρχαιολογική έρευνα εντόπισε 300 μ. νοτιοανατολικά του πρωτοελλαδικού οικισμού, στο Ριζόμυλο, ένα αρχαιολογικό στρώμα πλούσιο σε βοτσαλωτές πέτρες από κατεστραμμένους τοίχους, κεραμίδες και κεραμική που χρονολογούνταν στην κλασική περίοδο. Πέρα από αυτά, 150 μ. από τον πρωτοελλαδικό οικισμό βρέθηκε κατεστραμμένος οικισμός της κλασσικής εποχής καλυμμένος από λιμνοθαλάσσια ιζήματα ο οποίος περιλάμβανε κεραμική και νομίσματα του 4ου αιώνα π.Χ. Η τοποθεσία και η χρονολόγηση των ευρημάτων φαίνεται να σχετίζεται έντονα με την αρχαία Ελική του 373 π.Χ. που φαίνεται να καταστράφηκε με παρόμοιο τρόπο με αυτό που καταστράφηκε η πρωιμότερη πρωτοελλαδική πόλη (Helike Project no date). Τέλος, σε νεότερες έρευνες στην περιοχή Νικολαίικα όπου είχαν εντοπιστεί τα Γεωμετρικά κατάλοιπα, βρέθηκε στρώμα καταστροφής που αποτελούνταν από κεραμίδια και διακοσμητικά στοιχεία από τερακότα που φαίνεται να ανήκαν σε αρχαϊκό ναό που κτίστηκε το 550 π.Χ. Η κεραμική που βρέθηκε στο στρώμα καταστροφής υποδεικνύει ως χρόνο καταστροφής του ναού το 375 π.Χ., χρονολογία που συμπίπτει με την καταστροφή της Ελικής.



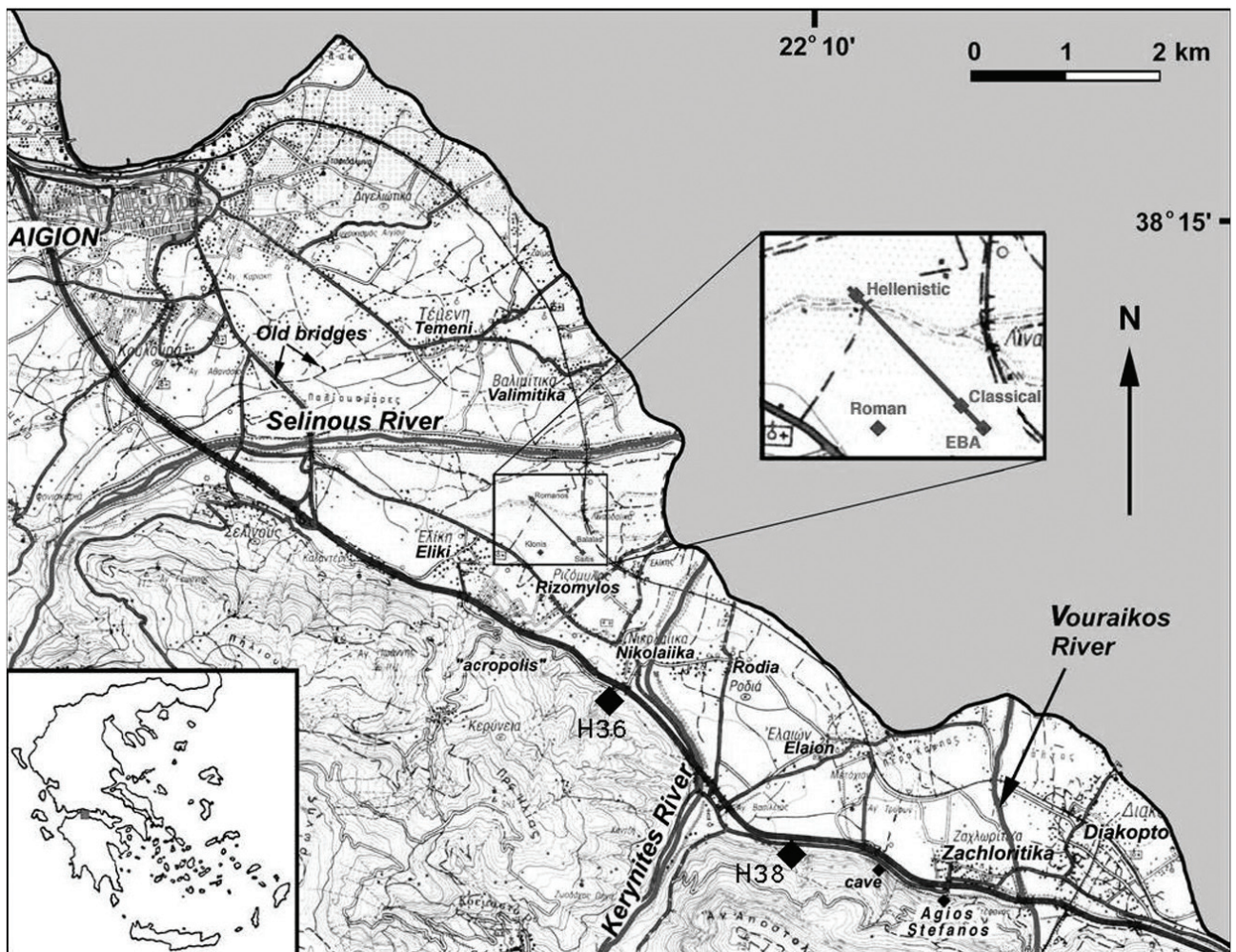
Εικ. 11, 12 (αριστ.) Κτίριο Κλασσικής εποχής που αποκαλύφθηκε στην περιοχή Ριζόμυλος. (Δεξιά) Πήλινο ειδώλιο από κτίριο Κλασσικής εποχής (από helikeproject no date)

3.3.4. Το ελληνιστικό βαφείο _ η ανακάλυψη

Το 2003 οι ανασκαφές στα ανατολικά της ζώνης έρευνας, στην περιοχή Βαλιμίτικα (Helike Project no date), έφερε στο φως ένα ελληνιστικό συγκρότημα εγκαταστάσεων με επιχρισμένες δεξαμενές που συνοδεύονταν από μεγάλους πίθους, αποθηκευτικούς χώρους και κινητά ευρήματα. Το συγκρότημα βρέθηκε σε βάθος 2,30 μ. από την επιφάνεια της γης και σε εξαιρετική κατάσταση. Η χρήση των εγκαταστάσεων αυτών εκτιμήθηκε από τα ευρήματα ότι σχετιζόταν με την παραγωγή και επεξεργασία υφασμάτων. Οι εργασίες που συνεχίστηκαν στα επόμενα 9 χρόνια έδωσαν μια πιο ολοκληρωμένη εικόνα του συγκροτήματος. Οι εγκαταστάσεις των δεξαμενών ήταν μόνο ένα μέρος ενός τεράστιου αρχαιολογικού συνόλου το οποίο περιλάμβανε χώρους κατοικίας ανώτερων κοινωνικών στρωμάτων, εργαστήρια, αποθήκες και πληθώρα κινητών αντικειμένων. (Katsonopoulou 2011a) Σύμφωνα με τη



Εικ.13 Αποκάλυψη ελληνιστικών δεξαμενών (από GreeceHighDefinition 2021)



Εικ. 14 Χάρτης με την τοποθεσία όπου βρέθηκε το Ελληνιστικό βαφείο (από Katsonopoulou 2010)

Ντόρα Κατσωνοπούλου (προσωπική επικοινωνία, 21 Ιανουαρίου 2021) η εύρεση νομισμάτων από πόλεις από όλη την Ελλάδα δείχνει ότι οι εγκαταστάσεις σχετίζονταν με εμπορικές δραστηριότητες μεγάλης κλίμακας. Οι εγκαταστάσεις των δεξαμενών καθώς και τα ευρήματα που σχετίζονται με αυτές θα περιγραφούν αναλυτικά παρακάτω, καθώς αποτελούν και το αντικείμενο της παρούσας έρευνας.

3.3.5. Ο ελληνιστικός οικισμός της Ελίκης

Το 2009 τα ευρήματα της πυρηνοληψίας στη γεώτρηση B71 έφεραν στο φως άλλη μια σημαντική ανακάλυψη. Αυτή τη φορά, σε απόσταση 1 χλμ. δυτικά του σύγχρονου οικισμού της Ελίκης και 1,5 χλμ. νοτιοδυτικά από την τοποθεσία όπου βρέθηκε το υπό μελέτη ελληνιστικό βαφείο, βρέθηκε ένα ελληνιστικό οικιστικό σύνολο με καλοκτισμένους τοίχους πάχους 0,55-0,65 μ. διατηρημένους σε ύψος 0,5 μ. Η νέα αυτή ανακάλυψη σε συνδυασμό με το ελληνιστικό βαφείο που θα παρουσιαστεί διεξοδικά παρακάτω, άλλαξε τα δεδομένα των ιστορικών γνώσεων για την περιοχή η οποίες ως τότε την ήθελαν

να εγκαταλείπεται μετά την καταστροφή του 373 π.Χ. Αντίθετα, φαίνεται ότι πολύ σύντομα, στην ελληνιστική φάση υπάρχει εκτεταμένη οικιστική ανάπτυξη (Κατσωνοπούλου 2010).

3.3.6. Η ρωμαϊκή φάση

Σε τοποθεσία κοντά στο Σελινούντα βρέθηκαν κατάλοιπα ρωμαϊκού λιθόστρωτου δρόμου φάρδους 5-6 μ., μήκους 1,3 χλμ. ο οποίος διέσχιζε σε ευθεία γραμμή την πεδιάδα της Ελίκης. Οι αρχαιολογικές έρευνες αποκάλυψαν μόνο ένα τμήμα του που βρίσκεται μεταξύ των ανασκαφών της Ελληνιστικής και της Πρώιμης Εποχής του Χαλκού φάσης σε έκταση 9 αρχαιολογικών σκαμμάτων (Κατσωνοπούλου 2010). Η Ρωμαϊκή φάση εκπροσωπείται σε όλη σχεδόν την έκταση μεταξύ Σελινούντα και Κερυνίτη ποταμού με πλούσια ευρήματα που υποδεικνύουν αστικοποίηση υψηλού επιπέδου (Tsokas *et al.* 2009; Κατσωνοπούλου 2013). Ενδεικτικά αναφέρεται η αποκάλυψη αρχιτεκτονικών καταλοίπων εμπορικής εγκατάστασης, στρώματος καταστροφής με πληθώρα κινητών ευρημάτων (γυάλινα βάζα, μεταλλικά αντικείμενα κλπ) και ρωμαϊκούς τάφους που συνοδεύονταν από πλούσια κτερίσματα (Soter and Katsonopoulou 2011).



Εικ. 15-17 (αριστ.) Τμήμα του Ρωμαϊκού δρόμου στο σκάμμα H12 (πάνω δεξιά) Ρωμαϊκός τάφος στα Νικολαίικα, (κάτω δεξιά) Ρωμαϊκή κατοικία στα Νικολαίικα (από helikeproject no date)

3.4. Το ελληνοιστικό βαφείο

3.4.1. Η ανακάλυψη των δεξαμενών

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω το 2003 στην περιοχή Βαλιμίτικα και σε βάθος 2,3 μ. από την επιφάνεια της γης βρέθηκε ένα ελληνοιστικό σύνολο εγκαταστάσεων βιοτεχνικής, εμπορικής και οικιστικής χρήσης που πρόδιδε εκτεταμένη εμπορική δραστηριότητα. Μέρος αυτού του συνόλου αποτελούν εγκαταστάσεις δεξαμενών και καναλιών ελληνοιστικής εποχής οι οποίες ανακαλύφθηκαν σε αρχική φάση της ανασκαφής αδιατάρακτες και σε εξαιρετική κατάσταση. Οι εγκαταστάσεις αποτελούνταν από ένα κεντρικό σύστημα τεσσάρων δεξαμενών και περιβάλλονταν από ένα σύστημα βοηθητικών χώρων στους οποίους βρέθηκε πληθώρα κινητών ευρημάτων (Katsonopoulou 2011a).



Εικ.18 Άποψη του Ελληνοιστικού βαφείου που βρέθηκε στην περιοχή Βαλιμίτικα (από helikeproject no date)

3.4.2. Το κεντρικό συγκρότημα των δεξαμενών

Στα βορειοανατολικά βρέθηκαν δύο καλοδιατηρημένες ορθογώνιες ρηχές δεξαμενές βάθους 0,5 μ. με βοτσαλόστρωτα πατώματα προσανατολισμένες στη διεύθυνση βορρά- νότου. Οι παχείς τοίχοι των δεξαμενών είναι κτισμένοι από λαξευμένους και ημιλαξευμένους γκριζούς ασβεστόλιθους που φτάνουν το 0,5 μ. ύψος. Στα βόρεια των δεξαμενών αυτών υπάρχουν τα υπολείμματα ενός δωματίου,

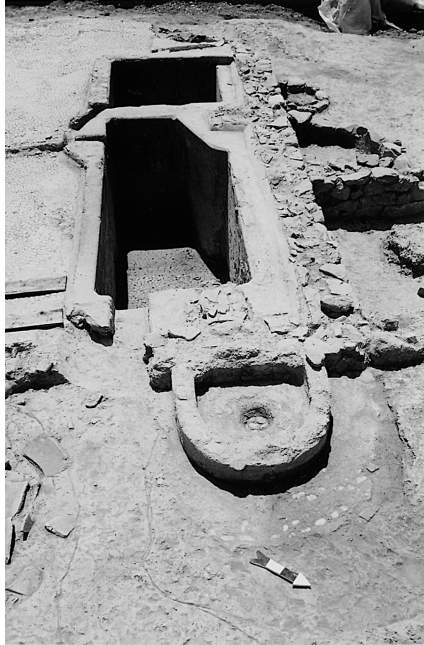
και ενός ακόμα στα ανατολικά. Στα δυτικά των πρώτων ρηχών δεξαμενών βρέθηκαν άλλες δύο, ίδιας διάταξης και τοποθετημένες στην ίδια διεύθυνση. Αυτές οι δεξαμενές έχουν βάθος 1,65 μ., τα τοιχεία τους είναι επιχρισμένα και το δάπεδο τους είναι στρωμένο με βότσαλα και κεραμικά πλακίδια και είναι κατασκευασμένο με εξαιρετική τεχνική δεξιότητα. Κάθε δεξαμενή έχει στη γωνία της ένα ημισφαιρικό βαθούλωμα βάθους 0,35 μ. Στην βόρεια δεξαμενή το βαθούλωμα είναι τοποθετημένο στη βορειοδυτική γωνία της και στη νότια δεξαμενή είναι τοποθετημένο στη νοτιοανατολική. Πιθανότατα αυτές οι δεξαμενές να ήταν δεξαμενές αποστράγγισης και τα βαθουλώματα να χρησίμευαν για τη συγκέντρωση του ιζήματος. Νότια των βαθιών δεξαμενών βρέθηκε στρογγυλή επιχρισμένη λεκάνη βάθους 0,7 μ. η οποία πλαισιώνεται από μια ορθογώνια επίπεδη επιφάνεια, καλύτερα διατηρημένη στο βορειοανατολικό τμήμα της. Το σύστημα αυτών των τεσσάρων δεξαμενών ολοκληρώνεται με ένα καλοδιατηρημένο σύστημα επιχρισμένων καναλιών που φαίνεται να διοχέτευε το υγρό από τις ρηχές στις βαθιές δεξαμενές. Στα νοτιοδυτικά της βόρειας βαθιάς δεξαμενής και σε επαφή με αυτή βρέθηκαν άλλες δύο λιθόκτιστες δεξαμενές σε λιγότερο καλή κατάσταση διατήρησης ενώ στα βόρεια της βόρειας δεξαμενής βρέθηκε μια τρίτη ρηχή δεξαμενή τα περιμετρικά τοιχεία της οποίας έχουν



Εικ.19, 20 (Αριστ): Άποψη του συστήματος των τεσσάρων δεξαμενών. (Δεξιά): Τα κανάλια που συνέδεαν τις δεξαμενές μεταξύ τους (από Katsonopoulou 2011a)

αψιδωτή διάταξη κι είναι επιχρισμένα. Το δάπεδο της είναι επίσης επιχρισμένο και καλοδιατηρημένο ενώ στο κέντρο της έχει μια στρογγυλή βοτσαλόστρωτη τρύπα αποστράγγισης. Στην ανατολική πλευρά αυτής της αψιδωτής δεξαμενής υπάρχει ένα κανάλι για την απορροή των υγρών μέσα στη βόρεια βαθιά δεξαμενή. Ανάμεσα στις δύο μικρές δεξαμενές της δυτικής πλευράς και στην αψιδωτή της βόρειας παρεμβάλλεται τοποθετημένος στη βορειοδυτική γωνία της βόρειας βαθιάς δεξαμενής ένας περικλειστος χώρος διαστάσεων 1,52 x 1,95 μ. με μικρή είσοδο στη νοτιοδυτική του γωνία

μέσα στο οποίο βρέθηκε σημαντική ποσότητα αποθηκευμένου ασβέστη που κάλυπτε το σύνολο του δωματίου και μέρος του οποίου έχει διατηρηθεί στην εγκατάσταση ως μάρτυρας (βλ. εικ. 28) (Katsonopoulou 2011a; Κατσωνοπούλου, προσωπική επικοινωνία, 21 Ιανουαρίου 2021).



Εικ.21, 22 (Αριστε): Άποψη από βορρά του συστήματος των δεξαμενών όπου στ' αριστερά στο βάθος φαίνονται οι δύο καλοδιατηρημένες λιθόκτιστες δεξαμενές και σε πρώτο πλάνο η δεξαμενή με τα περιμετρικά τοιχεία αφιδωτής διάταξης (Δεξιά): Στρογγυλή επιχρισμένη λεκάνη νότια των δεξαμενών (από Katsonopoulou 2011a)



Εικ.23, 24 (Αριστε): Άποψη της βόρειας βαθιάς δεξαμενής (Δεξιά): Άποψη του πατώματος και του ημισφαιρικού βαθουλώματος αποστράγγισης της νότιας βαθιάς δεξαμενής © Γ. Φακορέλλης, Π.Α.Δ.Α.



Εικ.25, 26 (Αριστ): Άποψη των τεσσάρων δεξαμενών. (Δεξιά): Άποψη του πατώματος των ρηχών δεξαμενών
© Γιώργος Φακορέλλης, Π.Α.Δ.Α.



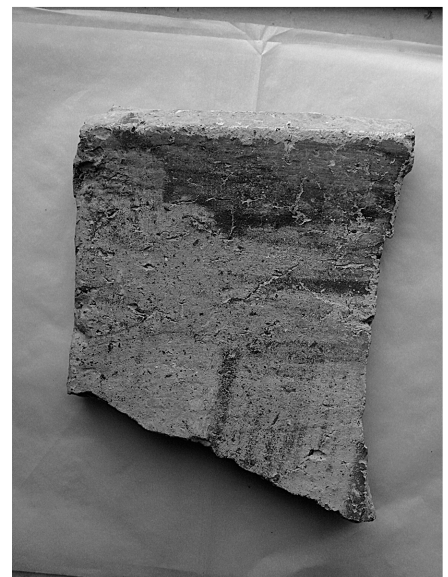
Εικ.27, 28 (Αριστ): Άποψη του ημισφαιρικού βαθουλώματος της βόρειας δεξαμενής (Δεξιά): Άποψη του συστήματος των δεξαμενών. Στ' αριστερά φαίνεται το δωμάτιο της νοτιοδυτικής γωνίας και η μάζα ασβέστη που βρέθηκε αποθηκευμένη εκεί. © Γιώργος Φακορέλλης, Π.Α.Δ.Α.

3.4.3. Η υπόλοιπη εγκατάσταση

Οι δημοσιεύσεις που αφορούν τη συγκεκριμένη ανασκαφή φτάνουν ως τις ανακαλύψεις του 2007. Σύμφωνα με αυτές γύρω από το σύστημα των δεξαμενών στη βορειοανατολική και βορειοδυτική πλευρά τους βρέθηκε ένα σύνολο από δωμάτια που φαίνεται να είχαν χρήσεις ως εργαστήρια, αποθήκες και χώροι κατοίκησης. Στα ανατολικά επίσης υπάρχει άλλη μια ρηχή βοτσαλόστρωτη δεξαμενή

νότια της οποίας είναι τοποθετημένα άλλα δυο δωμάτια στα οποία βρέθηκαν αγνύθες, βελόνες και καρφίτσες. Σε εγγύτητα με το κτίριο αυτό υπήρχε μια μεγάλη ανοιχτή αυλή ενώ σε ένα από τα βόρεια του συγκροτήματος δωμάτια ανακαλύφθηκε μέρος μιας μεγάλης πήλινης κατασκευής (βλ. εικ. 29) μήκους 2,20 μ. και πλάτους 1,20 μ. η οποία συγκροτούνταν από δύο παράλληλα πήλινα μέρη εκ των οποίων το εσωτερικό ήταν ορθογώνιο και το εξωτερικό καμπύλο. Στα χρόνια που ακολούθησαν τη δημοσίευση αποκαλύφθηκε και το υπόλοιπο μέρος αυτής της παράξενης κατασκευής. Όσον αφορά τη χρήση της, υπάρχουν οι εκτιμήσεις ότι είτε χρησίμευε για τη παραγωγή βαφής, είτε για κάποιου είδους μεταλλουργική επεξεργασία και χρήζει περαιτέρω διερεύνησης (Κατσωνοπούλου, προσωπική επικοινωνία, 21 Ιανουαρίου 2021).

Από το 2007, οπότε φτάνει η τελευταία δημοσίευση μέχρι το 2012 που έπαυσαν οι ανασκαφές στο χώρο



Εικ. 29, 30 (Αριστερά): Πήλινη κατασκευή άγνωστης χρήσης πριν την ολοκλήρωση της ανασκαφής της, που βρέθηκε σ' ένα από τα βόρεια δωμάτια του συγκροτήματος (Δεξιά): Κεραμίδα που βρέθηκε μέσα στη ρηχή βοτσαλωτή δεξαμενή και η οποία φέρει έντονες πράσινες αποχρώσεις (από Katsonopoulou 2011a)

με σκοπό να προχωρήσουν εργασίες συντήρησης και καταγραφής του, αποκαλύφθηκε ένα μεγάλο ακόμα τμήμα του ελληνιστικού συνόλου. Ανάμεσα στα ευρήματα αυτής της φάσης των ανασκαφών ξεχωρίζουν μεγάλα πιθάρια που σχετίζονταν με τη λειτουργία των δεξαμενών και μάλλον χρησίμευαν για την αποθήκευση νερού ή άλλων υλικών. Καθώς οι ανασκαφές δεν έχουν ολοκληρωθεί αναμένεται να αποκαλυφθούν στο μέλλον και άλλα τμήματα των εγκαταστάσεων τα οποία είναι ακόμα θαμμένα μέσα στο έδαφος (Κατσωνοπούλου, προσωπική επικοινωνία, 21 Ιανουαρίου 2021).

Έχει πάντως σημασία να ειπωθεί ότι ένα μέρος των εγκαταστάσεων και κυρίως το κεντρικό τμήμα με τις βοτσαλόστρωτες δεξαμενές βρέθηκε σε εξαιρετική κατάσταση. Τα δάπεδα των δεξαμενών βρέθηκαν σχεδόν άθικτα και το ίδιο ισχύει για μεγάλο μέρος των κονιαμάτων των επιχρισμάτων τους. Επίσης, το σύνολο του συγκροτήματος ήταν εξαιρετικά προσεγμένο κατασκευαστικά και φαινόταν

να έχουν δουλέψει για την υλοποίηση του έμπειροι τεχνίτες. Δυστυχώς, είναι πολύ πιθανό ένα μέρος των εγκαταστάσεων να χάθηκε και να καταστράφηκε τη δεκαετία του 1920 όταν ο Σελινούντας υπερχείλισε με αποτέλεσμα τα νερά του ποταμού να ξεφύγουν και να περάσουν μέσα από την τοποθεσία του ελληνιστικού συγκροτήματος (Katsonopoulou 2011a).



Εικ.31 Γιγάντιο αποθηκευτικό αγγείο (πιθανότατα για την αποθήκευση νερού που βρέθηκε στις ελληνιστικές εγκαταστάσεις μετά το 2007 (από helikeproject no date)

3.4.4. Τα κινητά ευρήματα

Ως το 2007, μέσα στα δωμάτια και στους χώρους των εγκαταστάσεων βρέθηκε ένα μεγάλο πλήθος αντικειμένων που περιλάμβανε μια μεγάλη συλλογή από πρώιμα ελληνιστικά κεραμικά κάποια εκ των οποίων είναι διακοσμημένα με ερυθροβαφή και μελανομβαφή, κεραμικά τύπου “west-slope”, αμφορείς, αγνύθες, χάλκινες βελόνες και καρφίτσες, χάλκινα βάρη, χάλκινα και σιδερένια καρφιά, σιδερένια και μολύβδινα αντικείμενα, μια μεγάλη συλλογή από χάλκινα νομίσματα από τη Σικυώνα και κάποια της Αχαιϊκής Συμπολιτείας. Η αρχαιολόγος μας πληροφορεί ότι βρέθηκε, ακόμα, ένας αριθμός από μεγάλες δισκοειδείς αγνύθες που χρησιμοποιούνταν για την ύφανση του μαλλιού και είχαν τελετουργικό χαρακτήρα. Επίσης, συλλέχθηκαν κόκκαλα ζώων, κουκούτσια από ελιές, σαλιγκάρια και όστρακα. Σύμφωνα με την αρχαιολόγο βρέθηκαν πολλά αντικείμενα καθημερινής χρήσης που μαρτυρούν μόνιμη κατοίκηση και μάλιστα από ανθρώπους υψηλού κοινωνικού στρώματος (Κατσωνοπούλου, προσωπική επικοινωνία, 21 Ιανουαρίου 2021). Τέλος, μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζει η συλλογή δείγματος χώματος που περιείχε περιοχές κόκκινου και κίτρινου χρώματος, καθώς και κομμάτια από κεραμίδες που φέρουν έντονη μπλε και πράσινη απόχρωση και οι οποίες βρέθηκαν μέσα στη ρηχή βοτσαλωτή δεξαμενή (Katsonopoulou 2011a).



*Εικ.32 Αεροφωτογραφία του χώρου ανασκαφής των ελληνιστικών εγκαταστάσεων
(καλοκαίρι 2020) © Helike Project*

3.4.5. Οι εκτιμήσεις για τη χρήση των εγκαταστάσεων

Η αρχική εκτίμηση για τη χρήση των εγκαταστάσεων από την αρχαιολόγο Ντόρα Κατσωνοπούλου ήταν ότι ο χώρος χρησίμευε για την παραγωγή και την αποθήκευση λαδιού. Ωστόσο, η ανακάλυψη των αγνύθων και άλλων εργαλείων ραψίματος καθώς και η ιδιαίτερα προσεγμένη κατασκευή των δεξαμενών άλλαξε την κατεύθυνση των υποθέσεων. Σύμφωνα με τη Κατσωνοπούλου (2011a) οι ελληνιστικές εγκαταστάσεις πιθανότατα χρησιμοποιούνταν ως βαφείο. Στην υπόθεση αυτή την οδήγησαν τα παρακάτω στοιχεία (Katsonopoulou 2011a):

- Ο μεγάλος αριθμός από αγνύθες και βελόνες που βρέθηκε που υποδεικνύει την επεξεργασία υφάσματος
- Το μπλε πράσινο-χρώμα των κεραμίδων που βρέθηκαν στις δεξαμενές και ενδέχεται να οφείλεται στον εμποτισμό τους από κάποιο διάλυμα βαφής. Σύμφωνα με την Κατσωνοπούλου (2011a) οι κεραμίδες αυτές πρέπει να αποτελούσαν αρχιτεκτονικό μέρος κάποιου κτίσματος αλλά η χρήση τους στις εγκαταστάσεις δεν ήταν δομική. Πιθανότατα χρησιμοποιούνταν για τη στράγγιση των βαμμένων υφασμάτων. Να σημειώσουμε εδώ ότι ποσότητα από κεραμίδες έχει βρεθεί και στο

βαφείο των Ισθμίων για την άσκηση πίεσης στα υγρά υφάσματα έτσι ώστε με το βάρος να εξάγεται το περισσευόμενο διάλυμα βαφής και να συλλέγεται πιο εύκολα (Καρδάρα 1961).

- Η ποσότητα ασβέστη που ανακαλύφθηκε σε δωμάτιο δίπλα στις δεξαμενές καθώς ο ασβέστης, όπως και η ποτάσα χρησιμοποιούνταν ως πρόσθετα βαφής.
- Οι χρωματιστές μάζες στο χώμα που πιθανώς πάλι σχετίζονταν με υπολείμματα βαφής.
- Η τεχνικά προσεγμένη επιμέλεια του δαπέδου των δεξαμενών με βότσαλα και κεραμικά καθώς και οι πήλινες λεκάνες που βρέθηκαν περιμετρικά των δεξαμενών στο χώρο.
- Ο αποκλεισμός της χρήσης του χώρου ως βυρσοδεψείο καθώς εγκαταστάσεις με τέτοιες χρήσεις τοποθετούνταν συνήθως μακριά από περιοχές οικίας λόγω των δυσάρεστων οσμών που τις συνόδευαν. Το παραπάνω συμπέρασμα βέβαια δεν αποκλείει το ενδεχόμενο να γινόταν μόνο το βάψιμο των δερμάτων στις εγκαταστάσεις.

Σύμφωνα με την Κατσωνοπούλου (2011a), οι εγκαταστάσεις είναι δυνατόν να σχετίζονταν με τις ακόλουθες εργασίες βαφής και επεξεργασίας υφασμάτων:

- Βαφική μέσω εμβάπτισης των υφασμάτων στο ίδιο το διάλυμα της βαφής
- Προπαρασκευαστικά στάδια βαφικής όπως το πλύσιμο των υφασμάτων, ή η επεξεργασία της πρώτης ύλης του λιναριού, του μαλλιού ή του βαμβακιού (λανάρισμα, τέντωμα, χτύπημα κλπ) αν αυτό βαφόταν πριν το γνέσιμο και την ύφανση του.
- Στάδια επεξεργασίας της βαφικής όπως το ξέπλυμα των βαμμένων ινών ή υφασμάτων από το διάλυμα της βαφής, το στέγνωμα τους ή την πίεση τους με βάρος έτσι ώστε να εξαχθεί το περισσεύον διάλυμα.

Οι βαφές που είναι δυνατόν να χρησιμοποιούνταν στις εγκαταστάσεις σύμφωνα με τα αρχαιολογικά στοιχεία της εποχής ήταν τα παρακάτω (Katsonopoulou 2011a):

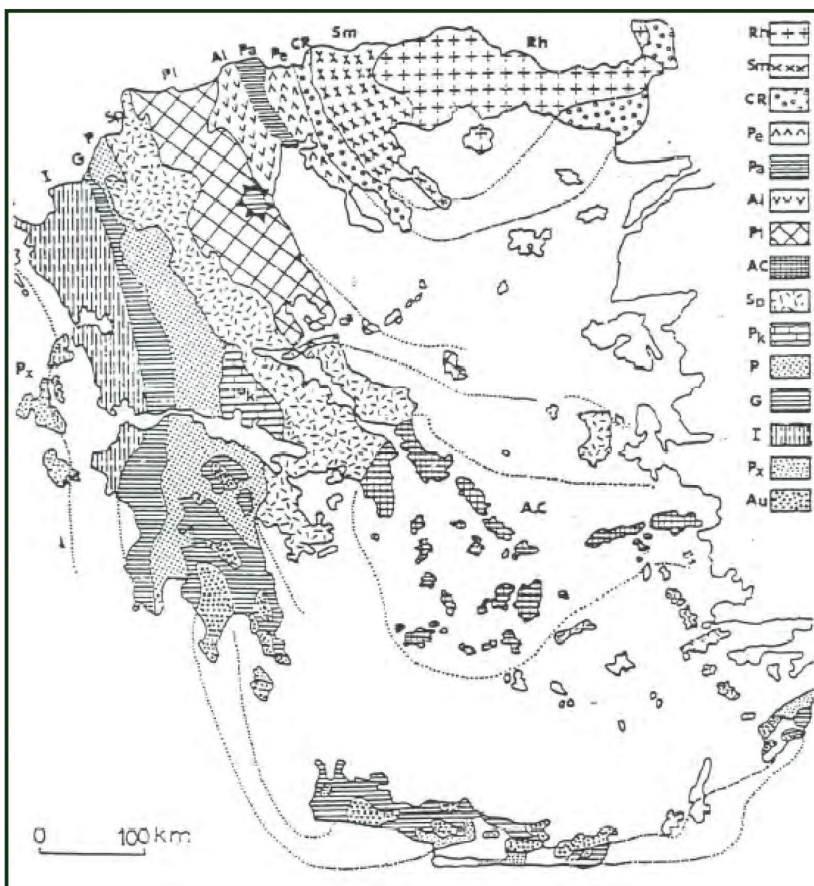
- Κόκκινο: Η Αχαΐα ήταν ονομαστή στην αρχαιότητα για την λάκα, μια κόκκινη βαφή που προερχόταν από την επεξεργασία του εντόμου «*coccus lacca*». Η λάκα χρησιμοποιούνταν εκτεταμένα στην ελληνιστική εποχή για την απόδοση κόκκινου χρώματος σε μαλλί, δέρμα και μετάξι κι ήταν γνωστή με την ονομασία «*lakkos chromatinos*». Η Πελοπόννησος ήταν εξίσου φημισμένη εκείνη την εποχή και για την πορφύρα της. Ωστόσο, η μη εύρεση υπολειμμάτων των αντίστοιχων οστράκων από τα οποία παραγόταν η πορφύρα, μας απομακρύνει από αυτό το ενδεχόμενο.
- Μπλε: Οι πιο σημαντικές πηγές μπλε βαφής ήταν το φυτό ίσατης το οποίο ήταν γνωστό από την αρχαία Αίγυπτο αλλά επί ελληνιστικών χρόνων άρχισε να καλλιεργείται συστηματικά για βαφική χρήση, καθώς και το indigo που προέρχεται από το ινδικό φυτό *indigofera tinctoria* και το οποίο ήταν εξίσου διαδεδομένο εκείνη την εποχή.
- Κίτρινο: Συνήθως προερχόταν από το φυτό του κρόκου (ζαφορά ή σαφράνι), για την παραγωγή του οποίου ήταν διάσημο το νησί της Θήρας, καθώς και από το φυτό *Roseda luteola* το οποίο απέδιδε το χρώμα της ώχρας. Επίσης, ήταν πολύ συνηθισμένη η χρήση μίξης δύο φυτών (*Genista tinctoria* και *Lotus medicago*) για τη βαφή του μαλλιού.
- Πράσινο: Το πράσινο χρώμα αποδιδόταν με τη μίξη άλλων βαφών.

4. Γεωλογικά στοιχεία Ελίκης

Η περιοχή μελέτης τοποθετείται στη νοτιοδυτική ακτή του Κορινθιακού κόλπου στη πεδιάδα του Δέλτα που σχηματίζει η συνάντηση τριών μεγάλων ποταμών, του Σελινούντα, του Κερυνίτη και του Βουραϊκού (Soter and Katsonopoulou 2011). Η ευρύτερη περιοχή της Ελίκης ανήκει στο Δήμο Αιγιαλείας που περιλαμβάνεται στο Νομό Αχαΐας. Πιο συγκεκριμένα η τοποθεσία του βαφείου προσδιορίζεται στον οικισμό Βαλιμίτικα που βρίσκεται βόρεια και σε εγγύτητα με τον ποταμό Σελινούντα.

4.1. Γεωλογικά στοιχεία Αιγιαλείας

Η περιοχή της Αιγιαλείας ανήκει στις εξωτερικές Ελληνίδες Γαβρόγλου- Τριπόλεως και Ωλόνου- Πίνδου. Οι Ελληνίδες είναι οροσειρές που οφείλουν τη γέννηση τους στη σύγκρουση της Αφρικάνικης με την Ευρασιάτικη ήπειρο και χωρίζονται σε δύο κύριες περιοχές, τις Εσωτερικές και τις Εξωτερικές ορογενετικές ζώνες. Οι Εξωτερικές Ελληνίδες σχηματίστηκαν στη διάρκεια του Τριτογενούς και συνίσταται από Μεσοζωικά- Καινοζωικά ιζηματογενή πετρώματα (Καραπάνος 2005).



Εικ.33 Χάρτης γεωτεκτονικών ζωνών Ελληνίδων G: Ζώνη Τριπόλεως, P: Ζώνη Πίνδου (από Καραπάνος 2005)



Εικ.34 Χάρτης Πελοποννήσου που δείχνει τη σχέση των ζωνών μεταξύ τους (από Καραπάνος 2005)

4.1.1. Η ζώνη Ωλονού- Πίνδου

Η ζώνη αυτή καταλαμβάνει το μεγαλύτερο τμήμα της περιοχής μελέτης. Οι οριζόντες της ζώνης αυτής είναι οι ακόλουθοι:

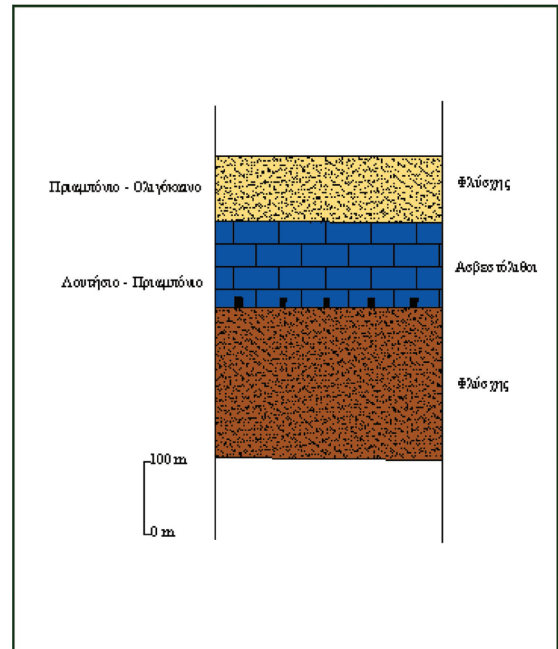
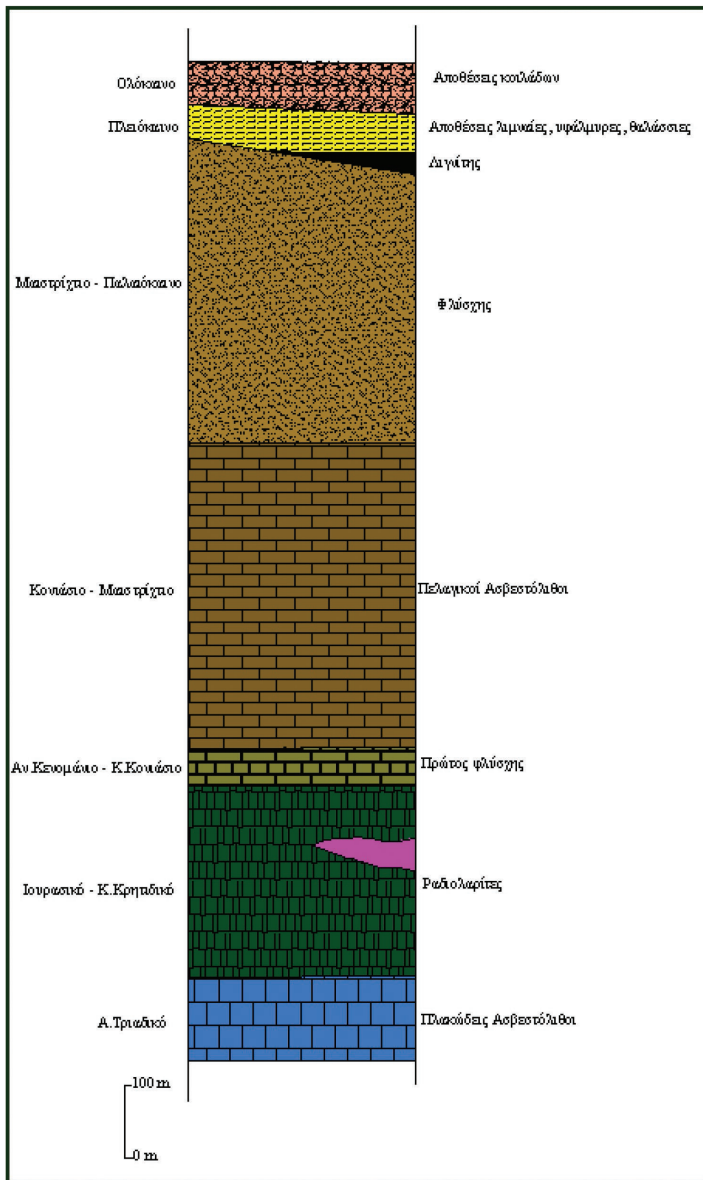
Α) Οριζόντες Α. Τριαδικού- Ιουρασικού του οποίου τα κατώτερα στρώματα συγκροτούνται από ψαμμίτες και μάργες που εναλλάσσονται και από στρώσεις ασβεστόλιθων ενώ τα ανώτερα στρώματα περιλαμβάνουν μεσοστρωματώδεις ασβεστόλιθους.

Β) Οριζόντες Ιουρασικού- Κατώτερου Κρητιδικού που συγκροτούνται από λεπτές εναλλαγές κόκκινων πηλινών και κερατόλιθων με παρεμβολές λεπτών ασβεστολιθικών στρώσεων. Επίσης βρέθηκαν οριζόντες με εκρηξιγενή μικρών διαστάσεων σώματα σπηλιτών και διαβασών (Τρίκολας και Αλεξούλης- Λειβαδίτης 2004). Ενώ παρεμβάλλονται στρώσεις από ραδιολαρίτες με ολοπυριτικές και γεώδεις στρώσεις πλούσιες σε μαγγάνιο (Καραπάνος 2005).

Γ) Οριζόντας πρώτου Φλύσχη στη βάση του οποίου, σε μερικές περιοχές, παρατηρείται η μετάβαση των ραδιολαριτών σε κλαστικούς οριζόντες. Οι οριζόντες αυτοί αποτελούνται από ψαμμίτες, μάργες του φλύσχη, κόκκινους πηλίτες και λεπτά ασβεστολιθικά στρώματα.

Δ) Οριζόντας Άνω Κρητιδικών ασβεστόλιθων ο οποίος περιέχει στρώσεις μαύρων κερατόλιθων ή πυριτόλιθων καθώς και στρώσεις μικρολατυποπαγών ασβεστόλιθων.

Ε) Μεταβατικά στρώματα φλύσχη εμφανίζονται σε πολλές περιοχές στις οποίες πραγματοποιείται σταδιακή μετάβαση σε στρώματα φλύσχη μέσω λεπτοστρωματωδών ασβεστόλιθων και στρώσεων



Εικ. 35, 36 Στρωματογραφική στήλη της ζώνης Ωλονού- Πίνδου (αριστ.) και Γαβρόγλου- Τριπόλεως (δεξιά)
(από Καραπάνος 2005)

μαύρων κερατόλιθων εναλλασσόμενα με στρώσεις μαργών και ψαμμιτών του φλύσχη (Τρίκολας και Αλεξούλης- Λειβαδίτης 2004).

ΣΤ) Φλύσχη με στρώματα κυρίως ψαμμιτικά και λιγότερο μαργαϊκά που εναλλάσσονται με πελαγικούς ασβεστόλιθους (Καραπάνος 2005).

4.1.2. Η ζώνη Γαβρόγλου- Τριπόλεως

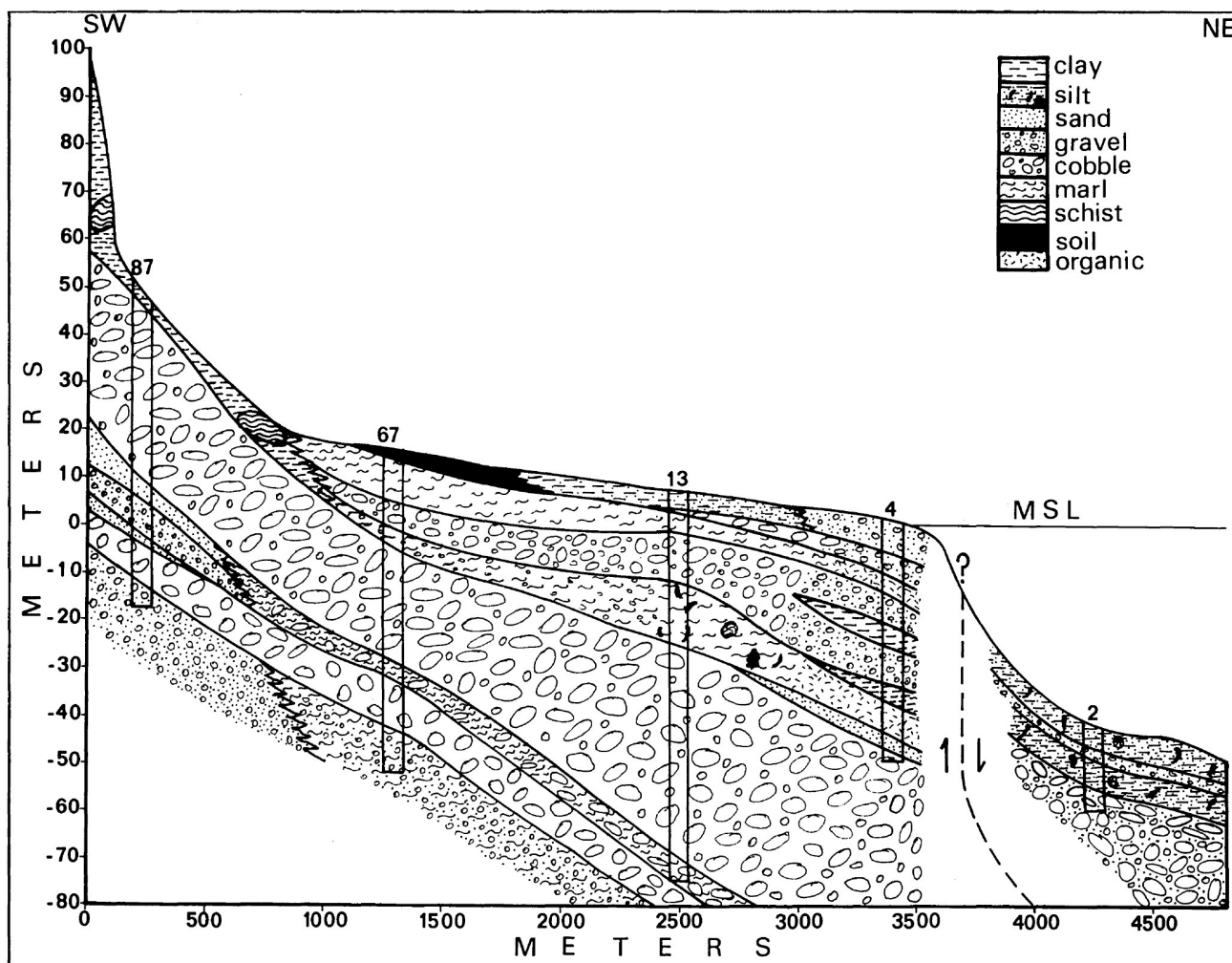
Η ζώνη αυτή αναπτύσσεται σε 3 οριζόντες. Τα κατώτερα στρώματα είναι τα στρώματα Τύρου, ακολουθεί η ανθρακική ακολουθία και ο φλύσχη. Η ανθρακική ακολουθία συγκροτείται κυρίως από παχυστρωματώδεις ασβεστόλιθους και δολομίτες (Τρίκολας και Αλεξούλης- Λειβαδίτης 2004). Ο

φλύσχη είναι κυρίως μαργαϊκός και περιέχει ψαμμίτες, αργίλους τεφρού ή τεφροκίτρινου χρώματος και κροκαλοπαγή (Καραπάνος 2005).

4.2. Γεωλογικά στοιχεία Ελίκης

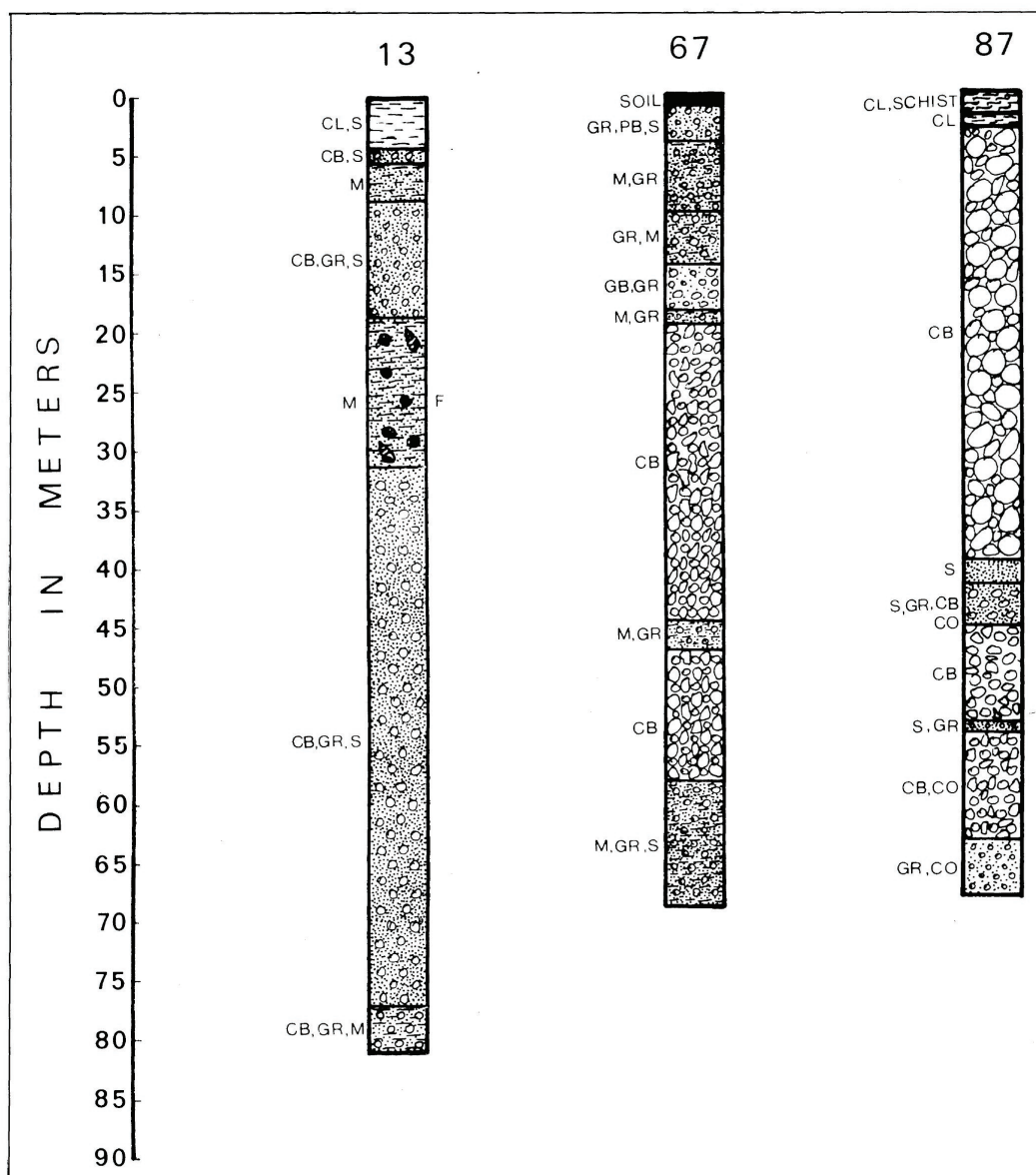
Η παραθαλάσσια πεδιάδα της περιοχής της Ελίκης αποτελείται από πραινείς προσχώσεις της Τεταρτοταγούς περιόδου και αλλουβιανές αποθέσεις, ενώ οι πλαγιές των βουνών νότια της πεδιάδας συγκροτούνται από ψαμμίτες και κροκαλοπαγή πετρώματα του Άνω Τριτογενούς καθώς και Ασβεστόλιθο με περιοχές με Κερατόλιθο ηλικίας Κρητιδικού. Ο κύριος όγκος των βουνών γύρω από την Ελίκη συγκροτείται από κροκαλοπαγή πετρώματα του Άνω Τριτογενούς ενώ στην επιφάνεια των λόφων παρουσιάζονται ψαμμίτες, ασβεστόλιθοι και σχιστόλιθοι που ανήκουν στον κατώτερο φλύσχη του Τεταρτοταγούς (Schwartz and Tziavos 1979).

Σημαντικές πληροφορίες για την ορυκτολογική δομή του εδάφους στην τοποθεσία Βαλιμίτικα παίρνουμε από την γεωλογική μελέτη που πραγματοποιήθηκε στις αρχές της δεκαετίας του '70



Εικ.37 Τομή του εδάφους στην περιοχή Βαλιμίτικα με τις γεωτρήσεις 87,67,13,4,2 που διενεργήθηκαν (από Schwartz and Tziavos 1979)

κατά την διάρκεια των ερευνών για την εύρεση της αρχαίας Ελίκης. Τότε εξετάστηκε με μια σειρά γεωτρήσεων η περιοχή. Χαρακτηριστικά, σε γεώτρηση η οποία εφαρμόστηκε σε υψόμετρο 7 μ. από το ύψος της θάλασσας στην περιοχή Βαλιμίτικα, προέκυψε ότι τα ανώτερα 4,4 μ. του εδάφους συγκροτούνταν από αργιλώδη χώματα και άμμο, ακολουθούν 0,8 μ. αποτελούμενα από άμμο και βότσαλα ενώ από εκεί και σε βάθος που φτάνει τα 8,9 μ. το έδαφος αποτελείται από μια μίξη λάσπης και ασβεστιτικών υλών, που πιθανότατα πρόκειται για ασβεστολιθικά αποσαθρωμένα τμήματα των γύρω βουνών. Από τα 8,9 μ. ως τα 19 μ. βρέθηκαν βότσαλα με άμμο και σκύρα, ως τα 31 μ. ακολουθεί μια στρώση μάργας με απολιθώματα. Ως τα 77 μ. ακολουθεί ένα παχύ στρώμα από βότσαλα, άμμο και σκύρα και τέλος εντοπίστηκαν άλλα 4 μ. από βότσαλα, σκύρα και μάργα.



Εικ.38 Τομές του εδάφους στα σημεία των γεωτρήσεων 13, 67, 87. Ορυκτά: CB: βότσαλα, CL: άργιλοι, GR: σκύρα, M: μάργα, PB: βότσαλα, S: άμμος, CO: οξείδια του Ca, F: απολιθώματα (από Schwartz and Tziavos 1979)

Επιπλέον, οι Schwartz και Τζιανος (1979) μελετώντας τα αποτελέσματα των γεωτρήσεων στην περιοχή των Βαλιμίτικων προτείνουν μια στρωματογραφία του εδάφους που ξεκινάει από τη βάση των λόφων και καταλήγει στη θάλασσα. Σύμφωνα με αυτή, στη βάση των λόφων παρατηρείται μια χερσαία ιζηματοπόθεση τοπικά ενισχυμένη με οξείδια του ασβεστίου. Χαμηλότερα προς την ακτογραμμή ένα λεπτό στρώμα χρώματος καλύπτει τις αποθέσεις του ποταμού ενώ παρεμβάλλεται μια περιοχή πλούσια σε λιμνοθαλάσσια τεκμήρια. Κατά μήκος της υπάρχουσας ακτογραμμής η διαδοχή της στρωματογραφίας είναι σχετικά σταθερή και φαίνεται να μην έχει διαταραχθεί ιδιαίτερα στην πάροδο των χρόνων.

Ενδιαφέρον παρουσιάζει η περιοχή όπου εντοπίστηκε η γκρι μάργα και λιμνοθαλάσσια απολιθώματα, η οποία βρίσκεται περίπου ένα 1 χλμ. μέσα από την τωρινή ακτογραμμή και η οποία υποδεικνύει κατά τους μελετητές ότι στη θέση αυτή έχει δημιουργηθεί τουλάχιστον 2 φορές στην ιστορία λιμνοθάλασσα (Schwartz and Tziavos 1979).

4.3. Ταυτοποίηση τοπικής άμμου

Κατά την έρευνα της η Ξανθοπούλου (2012) συνέλλεξε δείγματα τοπικής άμμου από την περιοχή της Ελίκης και συγκεκριμένα από παραποτάμιες τοποθεσίες τα οποία διαπιστώνει ότι αποτελούνται κυρίως από ασβεστιτικό υλικό και κυρίως μικριτικό ασβεστόλιθο και σπάνια σπαρτικό ασβεστίτη, ενώ σε όλα τα δείγματα εντοπίστηκαν θραύσματα κερατόλιθων και ιλυόλιθων. Σε συγκεκριμένα δείγματα άμμου από το Σελινούντα ποταμό, ο οποίος και γειτνιάζει με την τοποθεσία του βαφείου, βρέθηκαν ραδιολαρίτες και μετακροκαλοπαγή (Ξανθοπούλου 2012).

4.4. Σύνοψη των βασικότερων ορυκτών του εδάφους

Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται τα κυριότερα ορυκτά που εντοπίζονται στην περιοχή βάσει των ανωτέρω ερευνών και τα οποία πιθανόν αποτέλεσαν είτε την πρώτη ύλη για την παρασκευή των κονιαμάτων και των κεραμικών που μελετώνται στην παρούσα εργασία, είτε το περιβάλλον μέσα στο οποίο αυτά διατηρήθηκαν για χιλιετίες.

Ορυκτά	Σύσταση
Κροκαλοπαγή	Συμπαγή κλαστικά ιζηματογενή πετρώματα που προκύπτουν από τη συγκόλληση στρογγυλεμένων κομματιών πετρώματος. Η συγκολλητική ύλη είναι συνήθως ασβεστιτική ή χαλαζιακή (Τομέας Ορυκτολογίας- Πετρολογίας- Κοιτασματολογίας Τμήμα Γεωλογίας 2020)
Ψαμμίτης	Συμπαγές κλαστικό ιζηματογενές πέτρωμα που προκύπτει από διαγέννεση της άμμου. Το συνδετικό υλικό ποικιλεί και μπορεί να είναι αργιλικό, χαλαζιακό ή ασβεστιτικό. Οι κλαστικοί κόκκοι έχουν μέγεθος μεταξύ 2mm και 1/16mm και είναι κυρίως χαλαζιακής σύστασης. Ακολουθούν οι άστριοι, ο μοσχοβίτης, ο γλαυκονίτης και ο ασβεστίτης (ο.π.)

Πηλόλιθος ή Ιλυόλιθος	Πρόκειται για το συνηθέστερο ιζηματογενές κλαστικό πέτρωμα. Κύρια συστατικά του είναι ο άργιλος, ο χαλαζίας, οι άστριοι, ο ασβεστίτης και οργανική ύλη. Η κοκκομετρία του κυμαίνεται μεταξύ 0,063 και 0,004 mm (ο.π.)
Άργιλος	Ιζηματογενές κλαστικό πέτρωμα. Αποτελείται κυρίως από ορυκτά της αργίλου (καολινίτης, μοντμοριλλονίτης, ιλλίτης και χλωρίτης). Το μέγεθος των κόκκων των ορυκτών δεν ξεπερνά τα 0,002 mm (ο.π.)
Μάργα	Πρόκειται για ιζηματογενή κλαστικό σχηματισμό που κυμαίνεται μεταξύ ασβεστόλιθου και αργίλου. Η τυπική μάργα περιέχει 35-65% άργιλο (ο.π.)
Φλύσχος	Πρόκειται για θαλάσσια ιζηματογενή φάση που χαρακτηρίζεται από παχιά ακολουθία ιζηματογενών στρώσεων (μάργα, ασβεστόλιθος, κροκαλοπαγή, αδρόκκοκοι ψαμμίτες). Προκύπτει από την απόθεση ιζημάτων σε λεκάνες και δεν αναφέρεται σε συγκεκριμένα πετρώματα (ο.π.)
Ασβεστόλιθος	Αποτελείται κυρίως από ασβεστίτη. Είναι το πιο διαδεδομένο πέτρωμα και η απόθεση του είναι δυνατόν να είναι αποτέλεσμα χημικών διεργασιών ή συσσώρευσης και συμπαγοποίησης των σκελετικών στοιχείων διαφόρων ζωικών και φυτικών οργανισμών μετά το θάνατο τους (ο.π.)
Δολομίτης	Ιζηματογενές πέτρωμα που σχηματίζεται όταν ένα μέρος του ασβεστίου (CaCO_3) του ασβεστόλιθου αντικατασταθεί από μαγνήσιο (δολομιτίωση) (ο.π.)
Κερατόλιθοι	Σκληρά συμπαγή ιζήματα που αποτελούνται κυρίως από κρυπτοκρυσταλλικό και άμορφο διοξείδιο του Πυριτίου με διάφορες ξένες προσμίξεις (αιματίτης, ασβεστίτης, αργιλικά ορυκτά). Είναι συνήθως βαθυπελαγίτικοι σχηματισμοί (ο.π.)
Σπηλίτης	Εκρηξιγενής λίθος χαμηλής κρυσταλλικότητας πράσινου ή γκριζοπράσινου χρώματος ο οποίος μοιάζει στη σύσταση με το βασάλτη. Περιέχει το πλαγιόκλαστο αλβίτη και ογκίτη ή χλωρίτη και ασβεστίτη (ο.π.)
Διαβάσες	Εκρηξιγενής λίθος σκούρου γκρι και μαύρου χρώματος, εμπορικά γνωστός ως γρανίτης. Είναι εξαιρετικά σκληρό πέτρωμα που μοιάζει με το βασάλτη. Συγκροτείται κυρίως ασβεστίτικα πλαγιόκλαστα και ακολουθούν πυρόξενα ορυκτά και το ορυκτό αμφιβολίτης (Encyclopedia Britannica 2020)
Ραδιολαρίτες	Πυριτικά ιζηματογενή πετρώματα που προέρχονται από τους δικτυόμορφους πυριτικούς σκελετούς ακτινόζων που προέρχονται από τους Ωκεανούς (Encyclopedia Britannica 2020)
Πυριτόλιθος	Λεπτόκοκκος χαλαζίας μ' ελάχιστες προσμίξεις, γκρί ή μαύρου χρώματος. (Encyclopedia Britannica 2020)

Πίνακας: 1 Τα κυριότερα ορυκτά που συνθέτουν το έδαφος της εξεταζόμενης περιοχής βάσει της ανωτέρω έρευνας και η σύνθεση τους

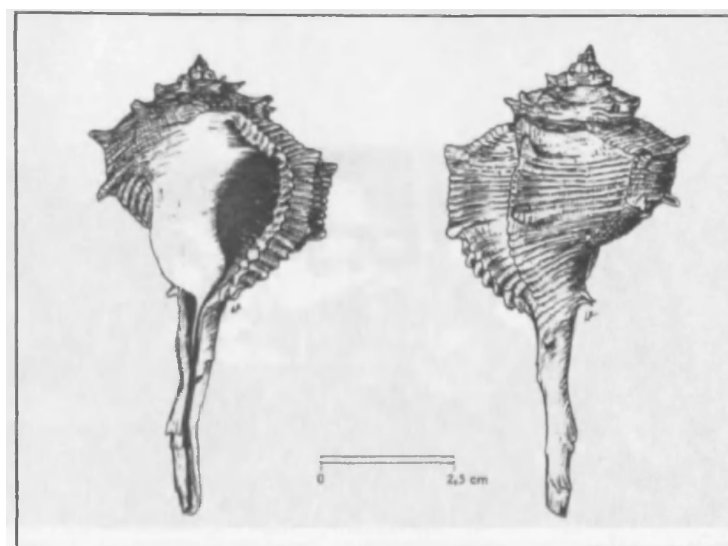
5. Τα βαφεία στην αρχαία Ελλάδα

5.1. Οι βαφές

Οι βαφές που χρησιμοποιούνταν στην Κλασική κι Ελληνιστική εποχή προέρχονταν κυρίως από ζωικές ή φυτικές πρώτες ύλες.

Οι ζωικές βαφές προέρχονταν κυρίως (Monaghan 2001):

- Από όστρακα και πιο συγκεκριμένα από τα είδη *Muricidae* και *Thaididae* τα οποία βρίσκονται στη Μεσόγειο και αποδίδουν στα υφάσματα πορφυρό ή και βιολετί χρώμα. Κατά την αρχαιότητα θεωρούνταν εξαιρετικά πολυτελείς και ακριβές βαφές.
- Από το έντομο *Kermococcus vermilio* Planchon το οποίο ζει σε ένα συγκεκριμένο είδος βελανιδιάς και από την επεξεργασία του οποίου παράγεται η βαφή *kermes* κόκκινου χρώματος.
- Από το έντομο *Coccus lacca* Kerr, που εισαγόταν από την Ινδία και το Πακιστάν στην Μεσόγειο από τα Ελληνιστικά χρόνια και το οποίο έδινε μια βαφή απόχρωσης κίτρινης, πορτοκαλί ή και κόκκινης.



Εικ.39 Σχέδιο του οστράκου *Muricidae*
(από Monaghan 2001)

Οι φυτικές βαφές που αποτελούσαν και την πλειονότητα αυτών που χρησιμοποιούνταν στην ελληνιστική περίοδο ήταν (Monaghan 2001):

- Το σαφράν που έδινε κιτρινο- πορτοκαλί χρώμα
- Κάποια συγκεκριμένα είδη λειχήνων που έδιναν κοκκινωπό χρώμα
- Το ερυθρόδανον που έδινε κοκκινωπό χρώμα
- Το φυτό *Indigofera* ή *isatis tinctoria* που έδινε το χρώμα ίντιγκο, μπλε απόχρωσης.
- και άλλα πολλά



Εικ.40 Σχέδιο του φυτού ερυθρόδανον ή ριζάρι (από TRC LEIDEN 2017)

5.2. Τα υφάσματα

Τα υφάσματα κατά την ελληνιστική περίοδο παράγονταν από φυτικές ή ζωικές ίνες.

Οι ζωικές ίνες ήταν κυρίως (Monaghan 2001):

- α) Το μαλλί από διάφορα ζώα (αρνιά, κατσίκια) και αποτελούσε μια από τις πιο διαδεδομένες πρώτες ύλες για την παραγωγή των νημάτων.
- β) Το μετάξι του οποίου η παραγωγή ήταν γνωστή ήδη από την Εποχή του Χαλκού στη Θήρα.

Οι φυτικές ίνες ήταν (Monaghan 2001):

- α) Το λινό που προέρχεται από το φυτό λινάρι
- β) Η κάναβη που προέρχεται από το φυτό *Cannabis sativa*
- γ) Το βαμβάκι το οποίο ήταν γνωστό εκείνη την περίοδο και το οποίο μάλλον δεν καλλιεργούνταν εδώ αλλά εισαγόταν.



*Εικ.41 Σκηνές από τη διαδικασία παραγωγής μάλλινου υφάσματος από μαύρη αττική λίκυθο
(από Monaghan 2001)*

5.3. Πρόσθετα βαφής

Για τη βαφή των υφασμάτων απαιτούνταν διάφορα χημικά πρόσθετα οργανικής ή ανόργανης σύστασης τα οποία διέλυαν τους δεσμούς της βαφής και βοηθούσαν τα μόρια της βαφής να συνάψουν δεσμούς με τα μόρια του υφάσματος. Τα πρόσθετα αυτά κατατάσσονται σε δύο κατηγορίες, ήταν δυνατόν να χρησιμοποιηθούν και τα δύο στη διαδικασία της βαφής και είναι τα εξής:

1) **Ρυθμιστές ομοιομορφίας της βαφής (leveling agents)**, οι οποίοι επιδρούν σε μοριακό επίπεδο και βοηθούν στην ομοιόμορφη διάλυση της βαφής. Αυτή η κατηγορία περιλαμβάνει όξινους διαλύτες όπως το οξικό οξύ ή το τανικό οξύ για τη διάλυση των «όξινων βαφών», καθώς και βασικούς διαλύτες για τη διάλυση των «βασικών βαφών». Στην περίπτωση αυτή γινόταν χρήση αμμωνίας, που πιθανόν προερχόταν από ουρία, και κάποιων αλάτων (Monaghan 2001).

2) **Στερεωτικά βαφής (mordants)** τα οποία βοηθούσαν στη δημιουργία μόνιμων δεσμών μεταξύ των μορίων των βαφών και των ινών των υφασμάτων. Ενίοτε, μάλιστα χρησίμευαν και για τον έλεγχο της απόχρωσης του χρώματος. Τη χρήση στερεωτικών απαιτούσαν σχεδόν όλες οι βαφές που χρησιμοποιούνταν στην αρχαιότητα με εξαίρεση το indigo και την πορφύρα. «Βασικές βαφές» απαιτούσαν τη χρήση όξινων στερεωτικών ενώ «όξινες βαφές» απαιτούσαν τη χρήση βασικών στερεωτικών. Σαν όξινα στερεωτικά συνήθως χρησιμοποιούνταν πάλι το οξικό οξύ και το τανικό οξύ, ενώ σαν βασικά χρησιμοποιούνταν βασικά προϊόντα διάλυσης μεταλλικών αλάτων, όπως η στυπτηρία (alum), ένα ένυδρο άλας του αλουμινίου όπου το αλουμίνιο ενώνεται είτε με κάλιο και νάτριο είτε με αμμώνιο, είτε με σουλφίδια. Η στυπτηρία συνήθως παραγόταν από την εξάτμιση του θαλασσινού νερού. Άλλα μεταλλικά άλατα που χρησιμοποιούνταν σαν στερεωτικά ήταν άλατα χρωμίου, σιδήρου, ψευδαργύρου και κασσίτερου. Συνήθως κατά την διαδικασία της βαφής αυτά προστίθονταν με τη μορφή κομματιών μετάλλου που τοποθετούνταν μέσα στο διάλυμα είτε με τη διεργασία μέσα σε δοχεία που ήταν κατασκευασμένα από τα μέταλλα αυτά. Άλλες πηγές βασικών στερεωτικών ήταν το νάτρον, το οποίο είναι ένυδρο ανθρακικό νάτριο το οποίο κατά βάση εισαγόταν από την Αίγυπτο, καθώς και η ποτάσσα (KOH) η οποία συνήθως παραγόταν από την καύση φυτών (Monaghan 2001).

5.4. Διαδικασία βαφής

Η διαδικασία της βαφής ποικίλει εξαιρετικά ανάλογα με το είδος της βαφής, το ζητούμενο χρώμα, το είδος του υφάσματος, τις περιβαλλοντικές συνθήκες, το μέγεθος του βαφείου κλπ. Η συνήθης διαδικασία περιλάμβανε (Monaghan 2001):

A) Την εμβάπτιση του υφάσματος ή των ινών του μέσα στο διάλυμα της βαφής και στη συνέχεια την εναπόθεση του σε επιφάνεια και τη στράγγιση του. Το ύφασμα ήταν δυνατόν να επανεμβαπτιστεί σε διάλυμα βαφής, στο ίδιο ή διαφορετικό αναλόγως με το τελικό επιθυμητό αποτέλεσμα. Όπως ήδη αναφέρθηκε οι περισσότερες βαφές απαιτούσαν τη χρήση στερεωτικού (mordant) και συχνά απαιτούνταν και η χρήση ρυθμιστή ομοιομορφίας. Η εμβάπτιση στο διάλυμα γινόταν σε δεξαμενές, λεκάνες ή μεγάλα δοχεία. Οι δεξαμενές και οι λεκάνες άλλοτε ήταν σκαμμένες στο φυσικό βράχο και άλλοτε ήταν κατασκευασμένες με φυσικούς ή τεχνητούς λίθους, κονιάματα και επιχρίσματα.

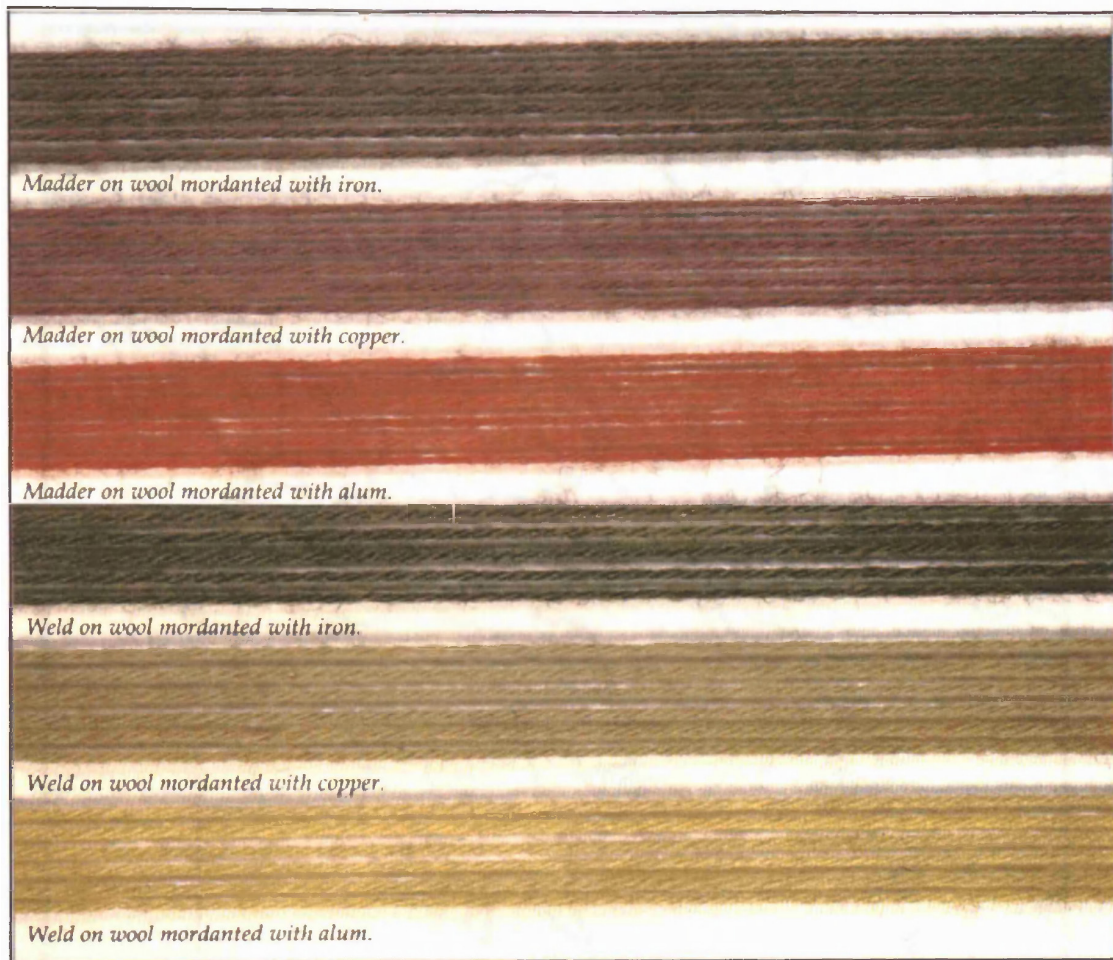
B) Η προμήθεια νερού ήταν απαραίτητη στα βαφεία λόγω των μεγάλων απαιτήσεων τους και γινόταν είτε μέσω της τοποθεσίας του βαφείου σε εγγύτητα με τη θάλασσα όπως αυτό της Δήλου, είτε με μεγάλες δεξαμενές νερού όπως στη Ράχη στα Ίσθμια, είτε μέσω μεταφοράς του με σύστημα υδροδότησης αποτελούμενο από κεραμικούς σωλήνες όπως στις εγκαταστάσεις του Κουφονησίου.

Γ) Η αποστράγγιση στα βαφεία γινόταν συνήθως με ένα σύστημα από ρείθρα κατασκευασμένα συνήθως από κεραμικούς σωλήνες ή από κεραμικά τοποθετημένα κατάλληλα τα οποία είτε μετέφεραν τα περισευόμενα υγρά στο ύπαιθρο.

Δ) Η θέρμανση των διαλυμάτων, όταν απαιτούνταν λόγω του είδους της βαφής, γινόταν είτε με τη θέρμανση των δοχείων μέσα στα οποία γινόταν η εμβάπτιση των υφασμάτων, είτε με τη μεταφορά ζεστού νερού μέσα στις δεξαμενές. Η θέρμανση των διαλυμάτων γινόταν είτε με εστίες, συνήθως κατασκευασμένες κοντά στις δεξαμενές, είτε με φορητά μαγκάλια.

Ε) Το στύψιμο των βαμμένων υφασμάτων γινόταν σε επιφάνειες ή κατάλληλες λεκάνες δίπλα στις δεξαμενές με τη βαφή όπου αφού απλώνονταν πιέζονταν με σκοπό να αποβάλλουν την περισευόμενη βαφή η οποία συνήθως συλλεγόταν, ειδικά αν ήταν ακριβή, και επαναχρησιμοποιούνταν. Στο βαφείο των Ίσθμίων, η Καρδάρια προτείνει τη χρήση μεγάλων κεραμίδων για την άσκηση αυτής της πίεσης (Καρδάρια 1961). Η συλλογή της βαφής γινόταν συνήθως με τη βοήθεια κατάλληλων ρείθρων.

ΣΤ) Το στέγνωμα των υφασμάτων γινόταν είτε με την τοποθέτησή τους σε οριζόντια ή κατακόρυφη θέση. Υφάσματα από μαλλί και λινό πιθανότατα ήταν προτιμότερο να κρεμιούνται για να στεγνώσουν, ενώ το στέγνωμα θα ήταν δυνατόν να γίνει είτε σε ανοιχτό, είτε σε στεγασμένο χώρο. Οι υποδομές του στεγνώματος πιθανότατα περιλάμβαναν ένα σύστημα αποστράγγισης ή συλλογής του περισευόμενου υγρού. Τέλος, οι αγνύθες που έχουν βρεθεί σε ποσότητα σε πολλές εγκαταστάσεις βαφείων πιθανότατα χρησίμευαν στην κρέμαση των υφασμάτων με βάρος για την αποφυγή της συρρίκνωσης τους, ειδικά στα μάλλινα (Monaghan 2001).



Εικ.42 Παραδείγματα της ποικιλίας των χρωματικών αποχρώσεων που μπορεί ν' αποδώσει στο ύφασμα η ίδια βαφή με την προσθήκη διαφορετικών πρόσθετων (από Monaghan 2001)

5.5. Άλλες πιθανές χρήσεις εγκαταστάσεων δεξαμενών

Σύμφωνα με τον Monaghan (2001) είναι σύνηθες να υπάρχει σύγχυση κατά την αποκάλυψη μιας εγκατάστασης δεξαμενών από τους μελετητές καθώς οι υποδομές ενός αρχαίου βαφείου καθώς και οι ουσίες που χρησιμοποιούσαν μοιάζουν πολύ με τις εγκαταστάσεις και τις ουσίες που χρησιμοποιούνταν και για μια σειρά άλλες παραγωγικές διεργασίες στην αρχαιότητα. Σαν τέτοιες αναφέρει τις παρακάτω:

1) **Βυρσοδεψείο**, δηλαδή εγκατάσταση επεξεργασίας δερμάτων ζώων. Η διαδικασία αυτή εμπειρείχε την εμφάνιση των δερμάτων σε δεξαμενές, τη χρήση τανινών, φυτικών διαλυμάτων καθώς και βαφών για την απόδοση χρωμάτων στα δέρματα. Επιπλέον, απαιτούσε την ανάπαυση των δερμάτων και τη στράγγιση τους. Το ενδιαφέρον με τα βυρσοδεψεία είναι ότι αν και στην αρχαιότητα γινόταν εκτεταμένη χρήση των δερμάτων, ωστόσο στον ελλαδικό χώρο δεν είχαν ως πρόσφατα ανασκαφεί βυρσοδεψεία (Ανδρεόπουλος-Μάγκου και Μαριολόπουλος 2005). Αυτό μπορούμε να το αποδώσουμε και στο γεγονός ότι πιθανόν συγχέονται συχνά από τους ερευνητές με τα βαφεία καθώς γινόταν χρήση παρόμοιων υλικών επεξεργασίας.

2) **Καθαρισμός πρώτων υλών υφασμάτων (Fulling)**. Πρόκειται για τη διαδικασία κατά την οποία η πρώτη ύλη των υφασμάτων είτε αυτό είναι το μαλλί, είτε το λινάρι, εμβαπτιζόνταν σε διάφορα διαλύματα με σκοπό την απομάκρυνση του λίπους ή του κεριού ή και των ακαθαρσιών που είχαν πάνω τους. Αυτή η διαδικασία συχνά προηγούνταν του γνεσίματος ή του πλεξίματος των νημάτων. Για την επεξεργασία αυτή απαιτούνταν ουσίες πολύ κοντινές με αυτές των βαφείων, όπως φυτικά τασιενεργά, ποτάσσα, Νάτρον, μεταλλικά άλατα και άλλα.

3) **Ελαιουργείο ή Οινοποιείο**. Οι δύο αυτές διεργασίες απαιτούν μεγάλες δεξαμενές για την επεξεργασία και την αποθήκευση μεγάλων ποσοτήτων υγρών. Στην περίπτωση του ελαιουργείου οι καρποί καθαρίζονταν από τα κουκούτσια με τη βοήθεια μεγάλων επίπεδων λίθων, ο παραγόμενος πολτός στραγγιζόταν και συλλεγόταν, το λάδι οδηγούνταν μέσω καναλιών σε δεξαμενή αποθήκευσης. Στην περίπτωση του οινοποιείου, οι καρποί των σταφυλιών πατιούνταν σε επίπεδη επιφάνεια και οι χυμούς τους καθοδηγούνταν σε δεξαμενές από όπου συλλεγόταν και αποθηκεύονταν μέσα σε κεραμικούς πίθους.

5.6. Μεθοδολογία ταυτοποίησης βαφείων σε αρχαιολογικές ανασκαφές

Καθώς οι εγκαταστάσεις, ο εξοπλισμός και τα υλικά που χρησιμοποιούνταν στα αρχαία βαφεία προσομοιάζουν πολύ με αυτά που χρησιμοποιούνταν και για άλλες μορφές παραγωγής στην αρχαιότητα, όπως είδαμε παραπάνω, τίθεται η ανάγκη αναγνώρισης και ιεράρχησης κάποιων

κριτηρίων για τον ασφαλέστερο χαρακτηρισμό μιας τέτοιας εγκατάστασης ως βαφείο. Ο Monaghan (2001) προτείνει, λοιπόν, ένα σύστημα κριτηρίων που αφορά στα ευρήματα της ανασκαφικής έρευνας κατατάσσοντας τα σε τρεις κατηγορίες με σειρά μειούμενης σημασίας σε σχέση με την ταυτοποίηση ανίχνευσης βαφικής δραστηριότητας. Οι κατηγορίες είναι οι εξής:

1η κατηγορία: Τα πιο σημαντικά κριτήρια είναι ο εντοπισμός ευρημάτων (υλικών, εργαλείων) που χρησιμοποιούνταν αποκλειστικά σε βαφεία. Ως τέτοια προσδιορίζει πρώτα από όλα υπολείμματα της ίδιας της βαφής ή της πρώτης ύλης από την οποία παράχθηκε. Έτσι στην κατηγορία αυτή ανήκουν ευρήματα όπως υπόλειμμα βαφής σε δοχεία ή και υπολείμματα φυτών ή οστράκων από τα οποία παραγόταν η βαφή. Στην ίδια κατηγορία αλλά αρκετά χαμηλότερα στην κατάταξη τοποθετεί την εύρεση πρόσθετων βαφής. Ωστόσο, όπως είναι κατανοητό, το συγκεκριμένο κριτήριο δεν είναι τόσο ασφαλές καθώς τα πρόσθετα αυτά χρησιμοποιούνταν και σε άλλες μορφές παραγωγής.

2η κατηγορία: Στην κατηγορία αυτή ανήκουν ευρήματα όπως δεξαμενές, λεκάνες και δοχεία που χρησιμοποιούνταν στη βαφική βιοτεχνία αλλά όχι αποκλειστικά καθώς θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν και σε ελαιουργεία ή οινοποιεία. Οι δεξαμενές αυτές ποικιλούν μορφολογικά και κατασκευαστικά στις διάφορες τοποθεσίες αναλόγως με τα υπάρχοντα κατασκευαστικά μέσα, τη τεχνική της βαφής και το μέγεθος του βαφείου και είναι δύσκολο να τυποποιηθούν.

3η κατηγορία: Στην τελευταία κατηγορία ανήκουν ευρήματα όπως υποδομές που υποδηλώνουν χρήση μεγάλων ποσοτήτων νερού καθώς και υποδομές θέρμανσης ή στράγγισης. Στην κατηγορία αυτή, αν πούμε ανήκουν και οι αγνύθες οι οποίες αν και χρησίμευαν στη διαδικασία της βαφής για τη στράγγιση των βαμμένων υφασμάτων, βρίσκονται σε μεγάλες ποσότητες και σε θέσεις που σχετίζονται με εντελώς διαφορετικές δραστηριότητες.

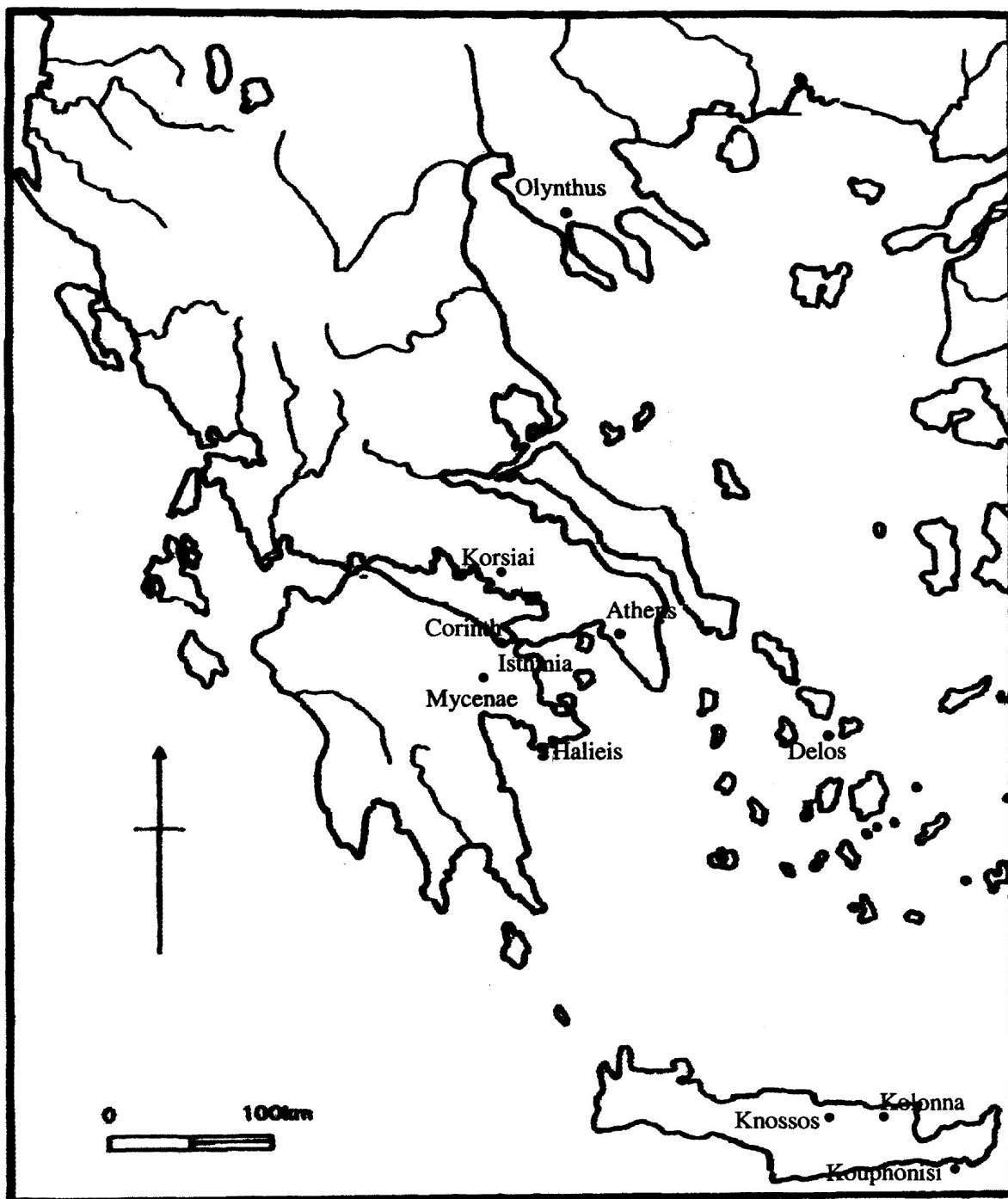
Σύμφωνα με το παραπάνω σύστημα μόνο ευρήματα της πρώτης κατηγορίας μπορούν να μας οδηγήσουν με σχετική ασφάλεια στο συμπέρασμα ότι μια εγκατάσταση χρησίμευε σε βαφείο. Το ιδανικό θα ήταν να μπορούσαν να αναγνωριστούν ευρήματα από όλες τις κατηγορίες. Είναι κατανοητό όμως ότι συνήθως αυτό δεν είναι εφικτό γιατί υπολείμματα βαφής είναι εξαιρετικά δύσκολο να βρεθούν καθώς έχουν οργανική προέλευση. Ωστόσο, χωρίς ευρήματα της πρώτης κατηγορίας μπορούμε να κάνουμε υποθέσεις και να φτιάξουμε μια εικόνα της δραστηριότητας στο χώρο αλλά δε μπορούμε να προσδιορίσουμε μια εγκατάσταση ως βαφείο με ασφάλεια και θα πρέπει να εξεταστούν και ενδεχόμενα διαφορετικών χρήσεων. Τέλος, είναι σημαντικό στην εφαρμογή των παραπάνω κριτηρίων να λαμβάνονται υπόψη παράμετροι όπως η κλίμακα του βαφείου (οικιακή χρήση ή βιοτεχνία) καθώς σε μια οικιακή υποδομή τα εργαλεία που χρησιμοποιούνταν πιθανόν να μην είναι τόσο εξειδικευμένα και να χρησιμοποιούνταν και για άλλες δραστηριότητες. Άλλη παράμετρος είναι η χρήση των εγκαταστάσεων σε διαφορετικές χρονικές περιόδους. Έτσι μπορεί ένας χώρος που φτιάχτηκε για να εξυπηρετεί αυτή τη δραστηριότητα σε άλλη ιστορική φάση ή σε διαφορετικές εποχές του χρόνου να αξιοποιούνταν για μια άλλη (Monaghan 2001).

Κριτήρια χαρακτηρισμού μιας εγκατάστασης ως βαφείο κατά Monaghan			
Κατηγοριοποίηση ευρημάτων με σειρά φθίνουσας σημασίας	Κατηγορίες	Χαρακτήρας ευρημάτων	Πιθανά ευρήματα
	1η κατηγορία	Υλικά και εργαλεία που χρησιμοποιούνταν αποκλειστικά σε βαφεία	Υπολείμματα βαφών
			Πρόσθετα βαφών
			Χρωματισμένες από βαφές επιφάνειες αγγείων ή δεξαμενών
			Υπολείμματα οστράκων ή φυτών (πρώτη ύλη βαφών)
	2η κατηγορία	Υποδομές και εργαλεία που χρησιμοποιούνταν σε βαφεία αλλά όχι αποκλειστικά	Δεξαμενές και λεκάνες
			Δοχεία κατάλληλα για βαφική
	3η κατηγορία	Υποδομές και εργαλεία που χρησιμοποιούνταν σε πολλές παραγωγικές δραστηριότητες, συμπεριλαμβανομένων των βαφείων	Συστήματα υδροδότησης (δεξαμενές νερού, κλπ)
			Συστήματα θέρμανσης (εστίες κλπ)
			Συστήματα αποστράγγισης
Συστήματα στεγνώματος (αγνύθες κλπ)			

Πίνακας: 2 Κατηγορίες κριτηρίων χαρακτηρισμού μιας εγκατάστασης ως βαφείο σύμφωνα με τη μελέτη του Monaghan

5.7. Τα βαφεία της εποχής και οι ελληνοιστικές εγκαταστάσεις της Ελικής

Παρακάτω δίνεται ένας χάρτης με τις εγκαταστάσεις βαφείων που έχουν βρεθεί στον ελλαδικό χώρο και ανήκουν στην κλασική και ελληνοιστική εποχή τον οποίο συνέταξε ο Monaghan στη διατριβή του το 2001. Όπως φαίνεται στο χάρτη δεν περιλαμβάνονται οι εγκαταστάσεις της Ελληνοιστικής Ελικής



Εικ.43 Χάρτης Ελλάδας με βαφεία κλασικής κι ελληνοιστικής εποχής που έχουν αποκαλυφθεί (από Monaghan 2001)

καθώς ακόμα δεν είχε γίνει η αποκάλυψη τους. Πιθανότατα ακόμα στα χρόνια που παρεμβλήθηκαν να μπορούσαν να προστεθούν και άλλες τέτοιες εγκαταστάσεις. Ωστόσο, αυτός ο χάρτης έχει σημασία καθώς δείχνει μια έντονη σχετική δραστηριότητα στην περιοχή της κεντρικής Ελλάδας, γύρω από τον Κορινθιακό κόλπο με πιο χαρακτηριστικά τα βαφεία των Μυκήνων και των Ισθμίων. Η συγκέντρωση εγκαταστάσεων που έχουν να κάνουν με την επεξεργασία υφασμάτων στην ευρύτερη περιοχή λειτουργεί σαν ένα επιπλέον επιχείρημα που υποδεικνύει τη χρήση τους σαν τέτοια καθώς σχηματίζεται η εικόνα ενός οικονομικού κέντρου στο οποίο η παραγωγή και η εμπορία υφασμάτων έπαιξε σημαντικό ρόλο.

Το βαφείο της αρχαίας Ελίκης, αν και προστίθεται τελευταίο στον κατάλογο των υποψήφιων βαφείων της εποχής, αποτελεί ίσως ένα από τα αρχαιότερα από αυτά καθώς, σύμφωνα με την αρχαιολόγο Ντόρα Κατσωνοπούλου η κατασκευή του χρονολογείται γύρω στις αρχές του 3ου αιώνα π.Χ. ενώ η χρήση του φτάνει μέχρι το τέλος του 2ου π.Χ. Επιπλέον, η κλίμακα των εγκαταστάσεων που έχουν αποκαλυφθεί ως τώρα γύρω από το βαφείο δηλώνουν ότι η σημασία του ήταν υπερτοπική και ότι αξιοποιούνταν για εκτεταμένη παραγωγική κλίμακα και όχι για να καλύψει τις ανάγκες μονάχα μιας κοινότητας (Κατσωνοπούλου, προφορική επικοινωνία, 21 Ιανουαρίου 2021). Η παλαιότητα των εγκαταστάσεων του βαφείου της Ελίκης σε συνδυασμό με την εξαιρετική κατάσταση στην οποία βρέθηκαν, καθώς και η κλίμακα αναφοράς τους τις καθιστούν ανακάλυψη εξαιρετικής σημασίας καθώς από τη μελέτη τους μπορούν να προκύψουν σημαντικά συμπεράσματα για την τεχνολογία επεξεργασίας υφάσματος και την εμπορική δραστηριότητα της εποχής.



Εικ.44, 45 (αριστ): Δεξαμενές από τις εγκαταστάσεις της Ράχης στα Ίσθμια. (Δεξιά): Δεξαμενές από το βαφείο στον περίβολο του Απόλλωνα στην Κόρινθο (από Monaghan 2001)



Εικ.46-48 (Αριστ. πάνω): Άποψη των δαπέδων από τις εγκαταστάσεις της Μυκήνης. (Αριστ. κάτω): Δεξαμενές βαφείου από την πόλη των Αλιέων στη Ερμιόνη (Δεξιά): Δεξαμενή από το βαφείο στη Συνοικία του Θεάτρου στη Δήλο (από Monaghan 2001)

SITE	CRITERIA FOR IDENTIFYING DYEWORKS							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Athens 'Industrial District'			poss	Y	Y		Y	
Corinth - Anaploga area				poss	Y		poss	
Corinth		Y		Y	Y		poss	Y
Delos East Coast 'North Establishment'	Y	Y			Y			
Delos East Coast 'South Establishment'	Y	Y		Y	Y			
Delos Theatre Quarter House IIIN	Y	Y		Y	Y		Y	Y
Delos Theatre Quarter House IIIU				Y	Y		Y	
Haliets - 'Industrial Terrace'	Y			Y			Y	Y
Haliets - Lower Town	Y			Y	Y	Y	Y	
Isthmia - Rachi	Y	poss	poss	Y	Y		Y	Y
Knossos - Unexplored Mansion	Y			Y	Y			
Kolonna	Y	Y		Y		Y	Y	Y
Korsiai				Y	Y		Y	Y
Kouphonisi	Y	Y		Y	Y	Y		
Mycenae	Y		poss	Y	Y	Y	Y	Y
Olynthus	Y			Y	Y	Y	Y	Y

Criteria:

Equipment for dye preparation or production

Evidence of the presence of dyes

Evidence of the presence of mordants

Presence of vessels used in the immersion of fibres

Facilities for water supply and drainage

Heating facilities

Area and equipment for squeezing excess liquid from dyed fibres

Drying facilities - weights

- drying areas

Πίνακας: 3. Παρουσία τεκμηρίων βαφικής δραστηριότητας σε εγκαταστάσεις κλασικής κι ελληνιστικής εποχής που έχουν αποκαλυφθεί (από Monaghan 2001)

6. Θεωρία τεχνολογίας κονιαμάτων

Τα κονιάματα αποτελούν τα βασικότερα υλικά των κατασκευών εδώ και χιλιετίες και χρησιμοποιούνται κυρίως για δύο σκοπούς: Α) ως κονιάματα δόμησης, δηλαδή συνδετικά κονιάματα που παρεμβάλλονται μεταξύ των φυσικών ή τεχνητών λίθων έτσι ώστε να προκύψει κατασκευή ικανή να μεταφέρει με ασφάλεια τα φορτία για τα οποία προορίζεται και να είναι ανθεκτική στο χρόνο. Β) ως επιχρίσματα, δηλαδή κονιάματα με τα οποία επικαλύπτονται τα δομικά στοιχεία μιας κατασκευής είτε για την προστασία της είτε για διακοσμητικούς λόγους (Καραντώνη 2004).

Το κονίαμα είναι μείγμα κονιάς, αδρανών και νερού, το οποίο έχει αξιόλογη ρευστότητα και πλαστικότητα όταν είναι νωπό και αποκτά μετά την πήξη σκλήρυνση της συνδετικής ύλης, μηχανική αντοχή και άλλες χημικές ιδιότητες (Πατσαβούδης 1977).

6.1. Κονίες

Κονίες ονομάζονται τα κονιοποιημένα υλικά τα οποία όταν αναμιγνύονται με το νερό σχηματίζουν πολτό ο οποίος πήζει και σκληραίνει. Υποδιαιρούνται σε δύο κατηγορίες (Μπακόλας- Καραγιάννης 2002):

Α) Στις **αερικές κονίες** οι οποίες πήζουν και σκληραίνουν με την επίδραση του ατμοσφαιρικού αέρα (αερική άσβεστος, γύψος)

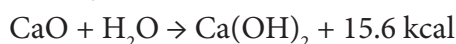
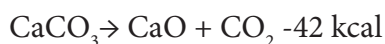
Β) Στις **υδραυλικές κονίες** οι οποίες πήζουν και σκληραίνουν κάτω από την επίδραση του αέρα αλλά και του νερού (τσιμέντο, υδραυλική άσβεστος)

Οι πιο διαδεδομένες κονίες στην αρχαιότητα είναι οι παρακάτω:

1) **Γύψος**. Πρόκειται για θειικό ασβέστιο στην διένυδρη μορφή του ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

2) **Άσβεστος (CaO)**. Αποτελεί την πιο συνηθισμένη μορφή αερικών κονιαμάτων που χρησιμοποιείται από την αρχαιότητα. Είναι προϊόν όπτησης του ασβεστόλιθου (CaCO_3) ο οποίος στη φύση συναντάται συνήθως είτε ως ασβεστίτης, είτε ως αραγονίτης. Επίσης ο ασβεστόλιθος είναι δυνατόν να έχει τη μορφή ανθρακικού μαγνησίου (MgCO_3) ή τη μορφή δολομίτη ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) και περιέχει προσμίξεις όπως οξείδια αργιλίου (Al_2O_3), οξείδια σιδήρου (Fe_2O_3) κλπ.

Ο λεγόμενος κύκλος του ασβέστη περιλαμβάνει τις παρακάτω αντιδράσεις παραγωγής της ασβέστου:

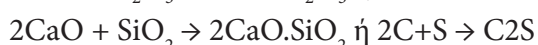
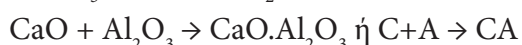
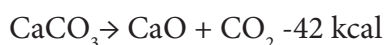


Ενώ η σκλήρυνση της γίνεται σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση ολοκληρώνοντας το κύκλο του ασβέστη.

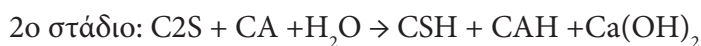
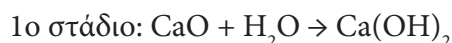


3) Δολομιτικός ασβεστόλιθος. Όταν ο ασβεστόλιθος περιέχει ανθρακικό μαγνήσιο (MgCO_3) μεγαλύτερο σε συγκέντρωση από 5%, τότε παράγεται μαγνησιακή (δολομιτική) άσβεστος. Ο δολομιτικός ασβεστόλιθος με συγκέντρωση μεγαλύτερη από 20% MgCO_3 δίνει οξείδια του μαγνησίου και του ασβεστίου έχει συνήθως φαιό χρώμα ασβέστου και όχι το χαρακτηριστικό λευκό.

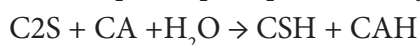
4) Υδραυλική άσβεστος. Προέρχεται από την όπτηση φυσικών μαργαϊκών ασβεστόλιθων, δηλαδή μίγματος ανθρακικής ασβέστου και αργίλου όπου η αργίλος έχει περιεκτικότητα 5-20%. Κατά τη διάρκεια της όπτησης το CaCO_3 αποσυντίθεται και σχηματίζει αργιλοπυριτικές ενώσεις του ασβεστίου σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:



Η σβέση της υδραυλικής ασβέστου γίνεται σε δύο στάδια



Κατά την πήξη και σκλήρυνση της υδραυλική ασβέστου λαμβάνουν χώρα 2 αντιδράσεις. Η πρώτη (ενανθράκωση) είναι σχετικά αργή ενώ η δεύτερη είναι πολύ ταχύτερη (Μπακόλας- Καραγιάννης 2002).



6.2. Αδρανή

Τα αδρανή είναι κοκκώδη υλικά που προέρχονται από φυσική κατάτμηση ή τεχνητή θραύση των φυσικών πετρωμάτων ή ακόμα και των βιομηχανικών υπολειμμάτων και κατά γενικό κανόνα δεν αντιδρούν με τις κονίες. Διακρίνονται σε φυσικά, θραυστά (άμμος, αδρανή λατομείων κ.λ.π.) και βιομηχανικά αδρανή (σκωρίες και θραύσματα κεραμικών). Η χρήση κεραμικών θραυσμάτων ήταν ιδιαίτερα διαδεδομένη στην αρχαιότητα καθώς απέδιδε στο κονίαμα μικρότερο βάρος και μεγαλύτερη ελαστικότητα.

Τα αδρανή κατατάσσονται ανάλογα με την προέλευση και το μέγεθος τους των κόκκων τους στις παρακάτω κατηγορίες:

α) Χάλικες. Στρογγυλά τεμάχια που συγκρατούνται από το κόσκινο Νο10 (2 mm)

β) Θραυστοί χάλικες. Είναι προϊόν τεχνητής θραύσης χαλίκων γεγονός που είναι εμφανές και στους κόκκους τους.

γ) Σκύρα. Γωνιώδη τεμάχια που διέρχονται από το κόσκινο Νο10 (2 mm)

δ) Άμμος. Προϊόν αποσάθρωσης ή θραύσης πετρωμάτων που διέρχεται από το κόσκινο Νο 10 και συγκρατείται από το κόσκινο Νο 200 (74 μm)

ε) Παιπάλη. Πολύ λεπτό υλικό που διέρχεται από το κόσκινο των 75 μm.

6.3. Ποζολανικά πρόσθετα

Τα ποζολανικά πρόσθετα είναι υλικά τα οποία έχουν αργιλική ή πυριτική σύνθεση και τα οποία ενώ δεν παρουσιάζουν υδραυλικές ιδιότητες, σε λεπτοαλεσμένη μορφή και με την παρουσία υγρασίας σε συνήθεις θερμοκρασίες αντιδρούν με το $\text{Ca}(\text{OH})_2$ και παράγουν υδραυλικές ενώσεις.

Οι ποζολάνες είναι φυσικής ή τεχνητής προέλευσης. Οι φυσικές ποζολάνες προέρχονται από ορυκτά ηφαιστειακής προέλευσης, υαλώδους μορφής με υψηλό ποσοστό πυριτίου (45-60%). Οι πιο γνωστές φυσικές ποζολάνες είναι η θηραϊκή γη και οι ιταλικές ποζολάνες. Οι τεχνητές ποζολάνες είναι αργιλοπυριτικά υλικά που λαμβάνονται μετά από φυσική κατεργασία και περιλαμβάνουν ιπτάμενες τέφρες, σκωρίες ψυκτικών κ.α. Κατά την αρχαιότητα οι πιο διαδεδομένες τεχνητές ποζολάνες αφορούσαν θραύσματα από κεραμικά. Η δραστηριότητα τους σαν τέτοιες εξαρτάται από την αρχική σύνθεση των κεραμικών, τη θερμοκρασία όπτησης τους και το μέγεθος των τεμαχιδίων τους. Τεμαχίδια μικρού μεγέθους αυξάνουν την ειδική επιφάνεια της ποζολάνης άρα και τη δραστηριότητα της. Γενικά για να λειτουργούν σαν ποζολάνες τα θραύσματα των κεραμικών κι όχι σαν απλά αδρανή πρέπει να έχουν μέγεθος σωματιδίων μικρότερο από 75 μm. Για μεγέθη τεμαχίων μεγαλύτερα από 300 μm μιλάμε σίγουρα για αδρανή (Μπακόλας- Καραγιάννης 2002).

6.4. Οργανικά πρόσθετα

Τα οργανικά πρόσθετα είναι πρόσθετα που κατά καιρούς στην ιστορία έχουν προστεθεί στα κονιάματα από τους μάστορες εμπειρικά και τα οποία απέδιδαν διάφορες επιθυμητές ιδιότητες στα κονιάματα. Τέτοια είναι το αίμα, το αυγό, η ζάχαρη, η κοπριά, το γάλα. Πολλά από αυτά χρησιμοποιούνταν για να αυξήσουν την ανθεκτικότητα των κονιαμάτων ή να ρυθμίσουν την ταχύτητα πήξης τους. Επίσης σε κονιάματα προσέθεταν ινώδη φυτικά υλικά ή τρίχες ζώων σαν οπλισμό για την βελτίωση των μηχανικών τους αντοχών (Μπακόλας- Καραγιάννης 2002).

6.5. Κονιάματα επιχρισμάτων στην ελληνιστική εποχή

Από την Πάχτα (2011) πληροφορούμαστε ότι γενικότερα τα κονιάματα στην Ελληνιστική εποχή ήταν ιδιαίτερα εξελιγμένα και ότι ήταν γνωστές και οι ιδιότητες των υδραυλικών κονιαμάτων στους τεχνίτες, με αποτέλεσμα να είναι σε θέση να παράξουν κονιάματα ιδιαίτερα υψηλών αντοχών. Για αυτό το λόγο κατάφεραν να κατασκευάσουν και τοιχοποιίες με παχύτερους αρμούς σε σχέση με το παρελθόν. Γενικότερα, στην ελληνιστική εποχή παρατηρούμε έλλειψη καθαρά ασβεστιτικών κονιαμάτων. Αυτό μπορεί να οφείλεται και σε έλλειψη άσβεστου. Επιπλέον, τα κονιάματα χαρακτηρίζονται από μεγάλη περιεκτικότητα σε αδρανή με λόγο κονιάς/ αδρανών 1:3 γεγονός που η Πάχτα αποδίδει στην εμπειρική γνώση των μαστόρων σε σχέση με τη συμβολή των αδρανών στη σταθερότητα του όγκου του κονιαματος. Όσον αφορά το μέγεθος των αδρανών, κυμαινόταν μεταξύ 0-1 mm έως 0-16 mm, διαβαθμιζόταν ανάλογα με τη στρώση και συνήθως ήταν ποταμίσιας προέλευσης. Θραύσματα κεραμικών στα κονιάματα ήταν ιδιαίτερα διαδεδομένα σε ολόκληρη την αρχαιότητα περιλαμβανομένης της Ελληνιστικής η οποία όμως ξεχωρίζει σε σχέση με τις άλλες για την αυξημένη χρήση εγκλεισμάτων στα κονιάματα (συσσωματώματα, ξύλα, άχυρα κλπ).

Όσον αφορά τα επιχρίσματα, η Πάχτα (2011) μας πληροφορεί ότι η Ελληνιστική εποχή έχει να επιδείξει σαφή υπεροχή ως προς την τεχνολογία κατασκευής τους. Αυτό πιθανότατα οφείλεται στην άνεση που είχαν οι τεχνίτες στη χρήση υδραυλικών πρώτων υλών. Συνήθως εφαρμόζονταν σε τριπλή διαστρωμάτωση. Η εσωτερική στρώση ήταν πιο παχιά και χονδρόκοκκη και συχνά έφερε αυλακώσεις από εργαλείο για την καλύτερη πρόσφυση των επόμενων. Οι επόμενες δύο εφαρμόζονταν μετά τη ξήρανση και σκλήρυνση της πρώτης και περιείχαν λεπτόκοκκη άμμο. Στην τελευταία στρώση, που ήταν και η πιο λεπτή, εφαρμόζεται συνήθως το κονίαμα με τη μεγαλύτερη μηχανική αντοχή (ασβεστο-ποζολανικό, με χρήση κεραμάλευρου κλπ.) και στο οποίο προστίθενται λεπτόκοκκα αδρανή, ενώ είναι δυνατόν να μην προστεθούν και καθόλου.

Στην περίπτωση δεξαμενών όπου απαιτούνταν αντοχές σε υψηλά ποσοστά υγρασίας τα επιχρίσματα ήταν δυνατόν να εφαρμόζονται και σε μονή στρώση. Επίσης, χρησιμοποιούσαν ασβεστο-ποζολανικά επιχρίσματα ανεξάρτητα από τη θέση του επιχρίσματος στη διαστρωμάτωση ή αν είναι μονό ή τριπλό (Πάχτα 2011).

7. Θεωρία

τεχνολογίας κεραμικών

7.1. Στάδια παρασκευής

Τα κεραμικά είναι τεχνητοί λίθοι που παράγονται με κατεργασία της πρώτης ύλης και συγκεκριμένα του πηλού. Η κατεργασία του πηλού εμπεριέχει τα εξής στάδια (Αλούπη 1993):

- Επιλογή της αργίλου και των φυσικών υλικών από τα οποία παρασκευάζεται ο πηλός.
- Προετοιμασία πηλού (γήρανση, καθαρισμός, ανάμιξη αργίλων, προσθήκη ή μη εγκλεισμάτων)
- Μορφοποίηση του πηλού α) με τροχό, β) με τα χέρια, γ) με καλούπι, δ) με συνδυασμό
- Διακόσμηση του αγγείου
- Όπτηση του αγγείου σε αναγωγική ή οξειδωτική ατμόσφαιρα.
- Προσθήκη νέων διακοσμητικών στοιχείων με α) επικάλυψη, β) επιζωγράφιση

Τα στάδια διακόσμησης του αγγείου πολλές φορές παραλείπονται καθώς εξαρτώνται από τις αισθητικές προθέσεις του τεχνίτη.

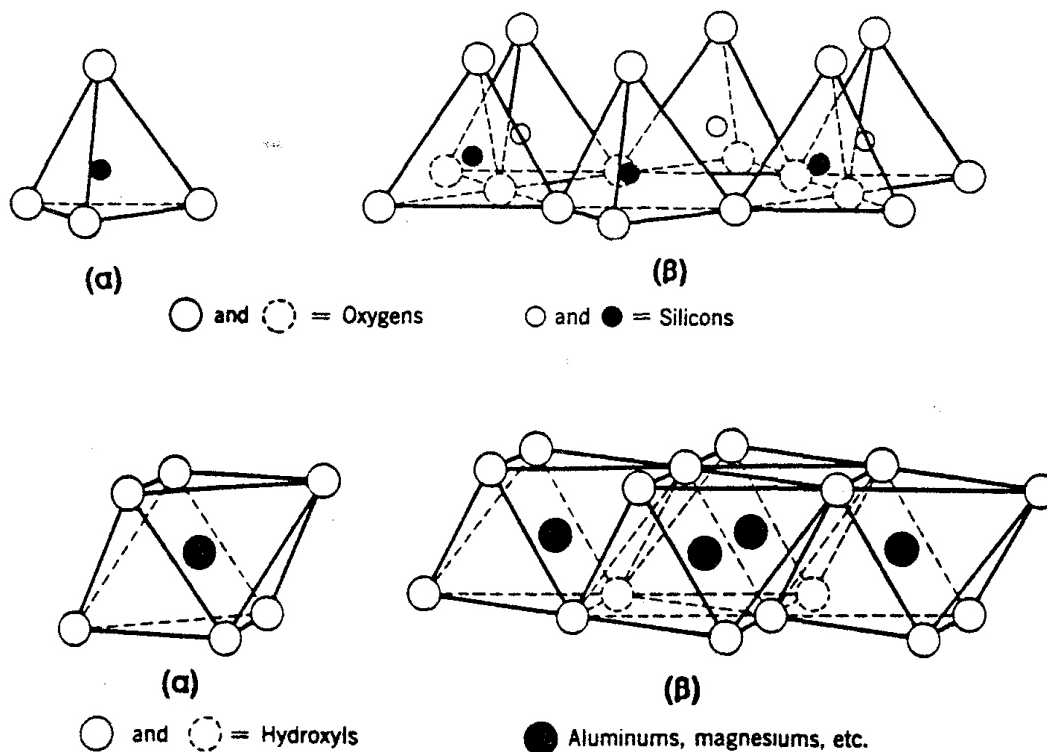
7.2. Συστατικά κεραμικών

Πηλός είναι το πλαστικό υλικό που έχει προκύψει από την ανάμιξη αργίλων με νερό καθώς και άλλων μη αργιλικών υλικών όπως ο χαλαζίας, ο ασβεστίτης και τα οξείδια και υδροξείδια του σιδήρου.

Οι πηλοί ανάλογα με την περιεκτικότητα τους σε ασβέστιο χωρίζονται σε **ασβεστιούχους** και **μη ασβεστιούχους πηλούς**. Οι ασβεστιούχοι πηλοί περιέχουν >5-6% CaO ενώ οι μη ασβεστιούχοι < 5-6% CaO. Οι ασβεστιούχοι πηλοί παρουσιάζουν περισσότερο σπογγώδη δομή και μεγαλύτερη ανθεκτικότητα (θερμική και μηχανική) από τους μη ασβεστιούχους για θερμοκρασίες όπτησης μεταξύ 850-1050°C (Αλούπη 1993).

Οι **Άργιλοι** είναι κλαστικά ιζηματογενή πετρώματα που σχηματίζονται από την αποσάθρωση πυριτικών πετρωμάτων. Είναι λεπτόκοκκο υλικό που παρουσιάζει πλαστικότητα όταν αναμιγνύεται με νερό. Οι άργιλοι αποτελούνται από οξείδια του πυριτίου, του αργιλίου, του σιδήρου, αλκαλικών γαιών και αλκαλίων και γενικά παρουσιάζουν μεγάλη ανομοιομορφία ως προς τη χημική τους σύσταση και τις

φυσικές τους ιδιότητες. Το κρυσταλλικό τους πλέγμα αποτελείται από δύο δομικά στοιχεία: α) τα τετράεδρα του SiO_2 και β) τα οκταέδρα της αλουμίνας (Al_2O_3) (Αλούπη 1993).



Εικ.:49 (Πάνω) Η διάταξη των τετράεδρων SiO_2 και των τετράεδρων στο χώρο, (Κάτω) Η διάταξη των οκταέδρων της Αλουμίνας και των οκταέδρων στο χώρο (από Αλούπη 1993)

Οι Άργιλοι χωρίζονται σε τρεις ορυκτολογικούς τύπους ανάλογα με τον αριθμό και τη διαδοχή των οκταεδρικών και τετραεδρικών στοιβάδων από τις οποίες συγκροτούνται (Αλούπη 1993):

- Στην ομάδα του **καολονίτη** που αποτελείται από μια στοιβάδα τετραέδρων (SiO_2) και μια στοιβάδα οκταέδρων (Al_2O_3) και ανήκουν στον τύπο (1:1). Οι άργιλοι που ανήκουν σε αυτή την κατηγορία δομούνται σε εξαγωνικά φυλλίδια και η δομή τους δεν επιτρέπει μεγάλη διείσδυση νερού με αποτέλεσμα να παρουσιάζουν μικρή διόγκωση και συρρίκνωση κατά την όπτηση αντίστοιχα. Γενικά δίνουν ανοιχτά χρώματα.
- Ομάδα **μοντμοριλλονίτη (σμεκτίτες)** με αργίλους που δομούνται από μια μονάδα οκταέδρων που παρεμβάλλεται μεταξύ δύο στοιβάδων τετραέδρων και ανήκουν στον τύπο (2:1). Χαρακτηρίζονται από το μικρό μέγεθος σωματιδίων τους και την ικανότητα τους ν' απορροφούν μεγάλη ποσότητα νερού και την επακόλουθη μεγάλη συστολή τους κατά την απομάκρυνση του με αποτέλεσμα τη δημιουργία σκασμάτων και ραγισμάτων. Μόνοι τους δεν θεωρούνται κατάλληλοι για κεραμική αλλά προστίθενται στον πηλό για ν' αυξήσουν την πλαστικότητα του.

- Ομάδα του **ιλλίτη**. Αυτοί οι άργιλοι συνήθως συναντώνται σε θαλάσσια ασβεστιτικά ιζήματα. Η δομή τους ανήκει στον ίδιο τύπο με αυτό του μοντμοριλλονίτη (2:1) με τη διαφορά ότι έχουμε αντικατάσταση μερικών ατόμων Si από Al. Οι ιλλίτες δεν απορροφούν μεγάλη ποσότητα νερού και δεν διογκώνονται πολύ. Έχουν την ιδιότητα να παράγουν αιωρήματα και στην κεραμική έχουν χρησιμοποιηθεί εκτεταμένα ως επιχρίσματα για τη διακόσμηση των επιφανειών.

Συλλιπάσματα (fluxes) είναι συγκεκριμένα οξειδία του νατρίου (Na_2O), του καλίου (K_2O), του ασβεστίου (CaO), του μαγνησίου (MgO), του σιδήρου (Fe_2O_3 , FeO) και του τιτανίου (TiO_2) που συνοδεύουν τα ορυκτά της αργίλου που συντελούν στο σχηματισμό υαλώδους φάσεων στο σώμα του κεραμικού σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Τα συλλιπάσματα είτε προέρχονται από την αποδόμηση του συνοδευτικών της αργίλου ορυκτών, είτε υπάρχουν εξαρχής στη δομή του πηλού (Αλούπη 1993).

Εγκλείσματα (filler): Οι τεχνίτες συνηθίζουν από την αρχαιότητα να προσθέτουν στον πηλό κλαστικά ορυκτά εγκλείσματα γνωστά και ως Φίλερ (filler). Αυτά τα εγκλείσματα παρέχουν στο κεραμικό: α) αυξημένες μηχανικές αντοχές, β) μειωμένη συρρίκνωση κατά την ξήρανση και όπτηση του, γ) μειώνουν την πλαστικότητα, δ) μειώνουν τις παραμορφώσεις κατά την ξήρανση, ε) μειώνουν το χρόνο ξήρανσης, στ) αυξάνουν το πορώδες, ζ) βελτιώνουν τη συμπεριφορά του κατά την όπτηση (Rice 1987).

Τα εγκλείσματα που χρησιμοποιούσαν κατά την αρχαιότητα ήταν άμμος, στάχτη, ίνες φυτών, σπασμένα κελύφη, θραύσματα κεραμικών (grog) (Rice 1987). Το μέγεθος, το σχήμα και το πλήθος των εγκλεισμάτων μέσα στο σώμα του κεραμικού είναι δηλωτικό της πρώτης ύλης και της προέλευσης τους. Αν οι κόκκοι είναι στρογγυλεμένοι πιθανότατα προέρχονται από απόθεση ιζημάτων και η πηγή είναι κάποια αλλοβιανή πεδιάδα. Αν οι κόκκοι είναι γωνιώδεις, η πηγή της πρώτης ύλης είναι μάλλον πρωτογενής και πιθανόν έχει προστεθεί στο πηλό με σκοπό της μείωσης της πλαστικότητας του. Επίσης αρκετά σύνηθες είναι η προσθήκη κεραμικής θρυμματισμένης (Ξανθοπούλου 2012).

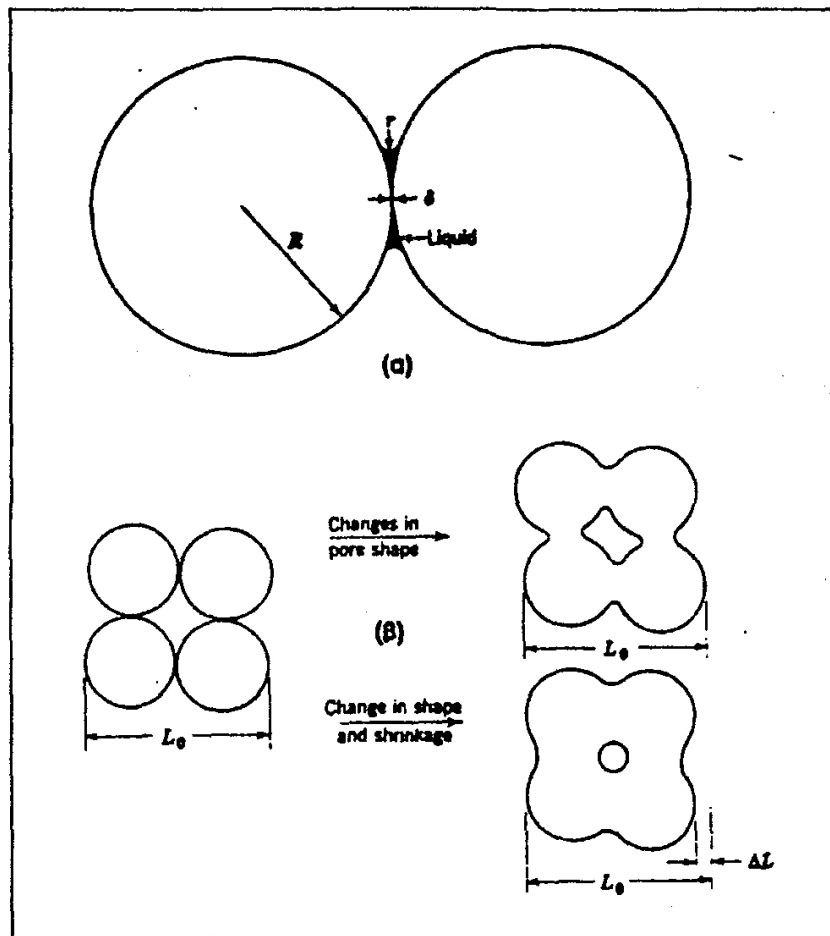
7.3. Όπτηση των κεραμικών

Τη διαμόρφωση του πηλού και το στέγνωμα του διαδέχεται η όπτηση του πηλού που αποτελεί απαραίτητη διεργασία για την παρασκευή των κεραμικών αντικειμένων. Κατά την όπτηση του πηλού και καθώς μεταβάλλεται η θερμοκρασία συμβαίνουν οι εξής φυσικοχημικές μεταβάσεις (Αλούπη 1993):

- Σε θερμοκρασία 100-200°C, χάνονται τα μόρια του νερού που έχουν προσροφηθεί μεταξύ των βασικών δομικών υλικών.
- Σε θερμοκρασία 200-400°C γίνεται η οξειδωση της οργανικής ύλης του πηλού. Η οξειδωμένη οργανική ύλη μετακινείται προς την εξωτερική επιφάνεια του πηλού και εμφανίζεται με τη μορφή μαύρης κάπνας πάνω στην επιφάνεια του κεραμικού ώσπου να απομακρυνθεί με τη μορφή CO_2 .
- Σε θερμοκρασία 400-800°C συμβαίνει αφυδροξυλίωση, δηλαδή αποβάλλονται τα υδροξύλια που

είναι δεσμευμένα στα κρυσταλλικά πλέγματα του αργιλίου και του πυριτίου. Σε αυτή τη φάση ξεκινάει η διαδικασία συγκόλλησης των σωματιδίων του πηλού και η μείωση του όγκου του.

- Σε θερμοκρασία 800-1200°C, το κρυσταλλικό πλέγμα των αργιλικών ορυκτών καταρρέει τελείως απελευθερώνοντας Al_2O_3 και SiO_2 που συμμετέχουν σε νέες κρυσταλλικές δομές, καθώς και άμορφες στερεές φάσεις. Η παραγωγή αυτών των άμορφων στερεών φάσεων που συνοδεύεται από αύξηση της πυκνότητας του πηλού και μεταβολή των ιδιοτήτων του (αύξηση σκληρότητα και πυκνότητας, μείωση πορώδους κ.α.) ονομάζεται υαλοποίηση του πηλού. Όταν αυτή η υαλοποίηση ξεπεράσει κάποια τιμή, επέρχεται πλήρης τήξη του γυαλιού και επομένως παραμόρφωση του αντικειμένου.



Εικ.:50 Συνένωση σωματιδίων με την ταυτόχρονη δημιουργία ρευστού. Το σώμα του υλικού συστέλλεται (από Αλούπη 1993)

7.4. Το χρώμα του πηλού

Το χρώμα του κεραμικού εξαρτάται από τις παρακάτω παραμέτρους:

- Την παρουσία προσμίξεων στον πηλό όπως ο ασβεστίτης και τα οξείδια του σιδήρου.
- Το μέγεθος των κόκκων και την κατανομή των παραπάνω υλικών
- Τη θερμοκρασία όπτησης του κεραμικού, το χρόνο και την ατμόσφαιρα.

Έτσι, σε οξειδωτικές συνθήκες, σε μη ασβεστιούχους πηλούς, σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 700°C, η αύξηση του όγκου των οξειδίων του σιδήρου δίνει κεραμικά με κόκκινο ή κοκκινο-καφέ χρώμα που γίνεται κόκκινο-κεραμιδί στους 800°C και σκούρο κόκκινο σε θερμοκρασίες >1000°C. Στην περίπτωση των ασβεστιούχων πηλών, η όπτηση σε οξειδωτικές συνθήκες δίνει πολύ πιο ανοιχτόχρωμα κεραμικά. Αυτό οφείλεται στη δέσμευση του Fe³⁺ σε ασβεστο-πυριτικές φάσεις (πχ. χεντερμπεγκίτης). Σε θερμοκρασίες των 1050-1080°C ασβεστιούχοι πηλοί μπορούν να δώσουν κεραμικά με κίτρινο ή και πράσινο χρώμα (Maniatis and Tite 1981).

Σε αναγωγικές συνθήκες, οι μη ασβεστιούχοι πηλοί δίνουν μαύρα και σκούρα χρώματα πάλι λόγω της παρουσίας FeO και μαγνητίτη (Fe₃O₄) και οι ασβεστιούχοι γκριζα ή λευκά χρώματα. (Αλούπη 1993).

7.5. Ορυκτολογικές μεταβολές του πηλού κατά την όπτηση

Οι ορυκτολογικές μεταβολές του πηλού κατά την όπτηση παρουσιάζουν εξαιρετική ποικιλία, ειδικά σε υψηλές θερμοκρασίες, καθώς εξαρτώνται από μια σειρά παραγόντων όπως η σύσταση του πηλού, ο χρόνος όπτησης σε κάθε θερμοκρασία, η ατμόσφαιρα, η θερμοκρασία όπτησης. Παρακάτω θα γίνει μια μικρή παρουσίαση των μεταβολών αυτών όσον αφορά τα βασικότερα από τα ορυκτά που περιέχονται στον πηλό.

Κρύσταλλοι αργίλων: Σε θερμοκρασίες άνω των 900°C τα ορυκτά του πηλού χάνουν το σύνολο του εγκλωβισμένου νερού και η σύστασή τους αλλάζει μη αντιστρεπτά. Αν η έκθεσή τους σε υψηλή θερμοκρασία διαρκέσει πολύ ώρα καταρρέουν οι δεσμοί των ορυκτών του πηλού και σχηματίζονται νέα ορυκτά που αποτελούν κρυσταλλικές δομές υψηλής θερμοκρασίας. Στις καολίνες, στους 950°C ο μετακαολίνης διασπάται σε σπινέλιο και ελεύθερη πυριτία. Σε θερμοκρασίες μεταξύ 1050°C και 1275°C ο σπινέλιος μετατρέπεται σε μολίτη (2Al₂O₃·2SiO₂) με την ταυτόχρονη παραγωγή χριστοβαλίτη. Σε ακόμα υψηλότερες θερμοκρασίες, άνω των 1275°C και ως τους 1460°C παράγονται νέα ορυκτά όπως ο χριστοβαλίτης, ο κυανίτης και ο σελιμανίτης. Οι θερμοκρασίες στις οποίες συμβαίνουν αυτές οι μετατροπές ποικίλουν με το είδος του πηλού αλλά και της παρουσίας ρευστοποιητών (Rice 1987).

Ο Χαλαζίας ή η Χαλαζιακή άμμος είναι από τα πιο συνηθισμένα ορυκτά που βρίσκονται στη δομή ενός κεραμικού. Κατά τη διάρκεια του ψησίματος υπόκειται σε 3 αλλαγές στην ατομική δομή του. Η πρώτη αλλαγή συμβαίνει στους 575°C περίπου και είναι από τον α- χαλαζία στον β-χαλαζία. Η δεύτερη αλλαγή αρχίζει στους 867°C και οδηγεί στο σχηματισμό του α- τριδυμίτη και η τρίτη στους 1250°C και οδηγεί στη δημιουργία του α- χριστοβαλίτη. Ο α- χριστοβαλίτης σταθεροποιείται στους 1470°C. Ωστόσο, ακόμα και σε αυτή τη θερμοκρασία δεν έχει μετατραπεί όλος ο α-τριδυμίτης και ο β- χαλαζίας. Επίσης, ο περισσότερος χριστοβαλίτης στη δομή του κεραμικού δεν προέρχεται από τη μεταβολή του χαλαζία αλλά από το ελεύθερο SiO₂ που απελευθερώνεται όταν δημιουργείται ο μουλλίτης (3Al₂O₃·2SiO₂) (Rice 1987).

Οι Αστριοί (feldspar) είναι μια σημαντική κατηγορία προσμίξεων στο σώμα του κεραμικού. Η οικογένεια των αστριών αποτελείται από μια συνέχεια αργιλοπυριτικών ορυκτών με συνθέσεις που πραγματοποιούνται με τρία βασικά στοιχεία: Το κάλιο (με επακόλουθα ορυκτά το μονοκλινές ορθόκλαστο και τον τρικλινή μικροκλίνη), το νάτριο (τρικλινής αλβίτης) και το ασβέστιο (τρικλινής ανορθίτης) (Λαμπρόπουλος 1996). Τα ορυκτά που ανήκουν στις 2 τελευταίες κατηγορίες ονομάζονται πλαγιόκλαστα. Ο σίδηρος δε συμμετέχει ποτέ στη δομή των αστριών. Σε υψηλές θερμοκρασίες οι αστριοί δεν αλλάζουν δομή αλλά λιώνουν (Rice 1987).

Το Ασβέστιο στα κεραμικά συνήθως προέρχεται από διάφορες μορφές του ανθρακικού ασβεστίου (CaCO₃) όπως ο ασβεστόλιθος (limestone), ο ασβεστίτης (calcite), το θειϊκό ασβέστιο (πχ. γύψος). Ο ασβεστίτης αποσυντίθεται σε θερμοκρασία περίπου 870°C (Rice 1987). Σε ασβεστολιθικούς πηλούς που ψήνονται σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 870°C το παραγόμενο οξείδιο του ασβεστίου (CaO) είναι υγροσκοπικό οπότε απορροφά ατμοσφαιρική υγρασία παράγοντας υδροξείδιο του ασβεστίου (Ca(OH)₂). Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 1000°C δε γίνεται πια η ενυδάτωση του CaO καθώς ο ασβεστίτης πια είναι δεσμευμένος σε άλλες ασβεστιτικές ενώσεις (Rice 1987).

Σε θερμοκρασίες όπτησης που ξεκινούν από τους 850°C, αλλά μπορεί και ακόμα χαμηλότερες (700-800°C) το CaO αρχίζει να αντιδρά με τα SiO₂ και το Al₂O₃ που ελευθερώνονται κατά την αποδιοργάνωση του πλέγματος των αργιλικών ορυκτών σχηματίζοντας νέες κρυσταλλικές δομές όπως γκελενίτη (Ca₂Al₂Si₂O₇), ανορθίτη (CaAl₂Si₂O₈) και βολαστονίτη (CaSiO₃) (Maniatis and Tite 1981). Οι κρυσταλλικές δομές αυτές που δημιουργούνται συνιστούν κατά βάση τα πυρόξενα ορυκτά, τα οποία είναι κρυσταλλικές δομές υψηλών θερμοκρασιών. Άλλες τέτοιες δομές είναι το διοψίδιο, ο χεντερμπεγκίτης, ο ενταντίτης και άλλα. Σύμφωνα με τους Maniatis and Tite (1981) τα αργιλοπυριτικά πυρόξενα παράγονται κατά την όπτηση του ασβεστιούχου πηλού σε οξειδωτική ατμόσφαιρα και τα αργιλοπυριτικά σιδηρούχα σε αναγωγική, και αποτελούν σταθερές κρυσταλλικές δομές με υψηλή θερμοκρασία τήξης. Η παρουσία κρυσταλλικών φάσεων πυρόξενων ορυκτών είναι εμφανής ήδη από την παρουσία όπτησης των 850°C και η συγκέντρωσή τους παραμένει σχετικά αμετάβλητη ως τους 1050°C οπότε και ακολουθεί η συνέχεια της διαδικασίας υαλοποίησης και η συγκέντρωσή τους μειώνεται αντιστρόφως ανάλογα με την παραγωγή υαλώδους μάζας.

7.6. Τεχνικές διακόσμησης κεραμικών

Η διακόσμηση των κεραμικών στην αρχαιότητα μπορούσε να γίνει:

- Μετά το στέγνωμα των αγγείων και πριν το ψήσιμο
- Ή μετά το ψήσιμο στην επιφάνεια του αγγείου είτε αυτό έχει ήδη διακοσμηθεί, είτε όχι.

Η πιο διαδεδομένη μέθοδος διακόσμηση στην αρχαιότητα ήταν αυτή όπου το αγγείο διακοσμούταν πριν το ψήσιμο. Οι βαφές που χρησιμοποιούνταν σε αυτή τη τεχνική παρασκευάζονταν συνήθως από αιωρήματα αργίλων σε νερό (πχ. ιλλίτης) και εναποτίθονταν στο αγγείο με τη μορφή πάστας. Τα χρώματα που προκύπταν μετά το ψήσιμο προσέγγιζαν το «μελανό», το «ερυθρό» και το «λευκό». Η μέθοδος αυτή βασιζόταν στις ορυκτολογικές μεταβολές των συστατικών του αιωρήματος του αργίλου. Οι μεταβολές των ορυκτών, κυρίως του σιδήρου και δευτερευόντως του μαγγανίου και του ασβεστίου, σε αναγωγική ή οξειδωτική ατμόσφαιρα ήταν υπεύθυνα για το «κόκκινο», το «μαύρο» ή το «λευκό» χρώμα των αγγείων (Αλούπη 1993). Στον παρακάτω πίνακα δίνονται οι βασικότερες τεχνικές διακόσμησης με αιωρήματα αργίλων που χρησιμοποιούνταν κατά την αρχαιότητα.

χρώμα	πρώτες ύλες	ενώσεις* που ανιχνεύονται	ψήσιμο ατμόσφαιρα του φούρνου	παρατηρήσεις
μαύρο καφέ	αιωρήματα σιδηρούχων αργίλων (+οξ. Fe ή όχρες)	Fe_3O_4 $FeAl_2O_4$ $\gamma-Fe_2O_3$ ($\pm \alpha-Fe_2O_3$)	αναγωγική - οξειδωτική ή οξειδ-αναγωγ-οξειδ απαραίτητο το αναγωγικό στάδιο	τεχνική της αναγωγής του σιδήρου iron reduction technique
	■ ορυκτά MnO_2 (πυρολουσίτης ψιλομέλας) +σιδ. αργίλλος ■ όμπρες	Mn_2O_3 Mn_3O_4 $MnFe_2O_4$ Mn-spinels	οξειδωτική ή ήπια αναγωγική	τεχνική του μαγγανιούχου μαύρου Mn-black technique
	άνθρακας (με κάπνισμα)	γραφίτης	αναγωγική (T_{max} 700-750°C)	τεχνική του άνθρακα Carbon black
κόκκινο κεραμιδί	■ σιδηρούχοι αργίλλοι ■ οξείδια Fe ή όχρες	$\alpha-Fe_2O_3$	οξειδωτική ■ σε μικτή ατμόσφαιρα απαραίτητο ένα τελικό οξειδωτικό στάδιο	
κόκκινο	Cu_2CO_3	μεταλλικός Cu σε κολλοειδές διάλυμα	αναγωγική	συνανατάται μόνο σε Αττικές ληκύθους
λευκό	■ τάλκης ■ καολίνης	$MgSiO_3$, πρωτοεν/τίτης μετακαολινίτης	οξειδωτική ή αναγωγική	■ στη Κρήτη και Θήρα/ MM ■ σε Αττικές ληκύθους
κρεμ, ροζ ανοιχτό κίτρινο	αιωρήματα ασβεστιούχων αργίλων	Ca-aluminosilicates πχ $CaAl_2Si_2O_8$, $CaSiO_3$ $Ca_2Al_2Si_2O_7$ κλπ	οξειδωτική ή αναγωγική ή συνδυασμός τους	

* και είναι υπεύθυνες για το χρώμα των βαφών

Πίνακας: 4 Τεχνικές διακόσμησης και βαφές που τοποθετούνταν πριν το ψήσιμο (από Αλούπη 1993)

Κατά τη μέθοδο της «ψυχρής» διακόσμησης που γινόταν μετά το ψήσιμο των κεραμικών, ο τεχνίτης είχε τη δυνατότητα να εμπλουτίσει την παλέτα του με μεγαλύτερη ποικιλία χρωμάτων (κίτρινο, πράσινο, μπλε κλπ). Σύμφωνα με αυτή την τεχνική οι χρωστικές που συνήθως προέρχονταν από φυσικές πρώτες ύλες σταθεροποιούνταν πάνω στην επιφάνεια του κεραμικού με τη βοήθεια κάποιου οργανικού συνδετικού μέσου (Αλούπη 1993).

χρώμα	πρώτες ύλες	χημική σύνθεση	παρατηρήσεις
λευκό	<ul style="list-style-type: none"> ■ κιμωλία ■ χαντίτης ■ γύψος ■ ανυδρίτης 	CaCO_3 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	
μπλε	<ul style="list-style-type: none"> ■ αζουρίτης ■ $\text{CaCO}_3 + \text{CuCO}_3 + \text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ ■ άγνωστες 	$\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$ CoAl_2O_4	<ul style="list-style-type: none"> ■ γνωστή σαν Αιγυπτιακό μπλέ ■ Αιγυπτιακή βαφή
πράσινο	<ul style="list-style-type: none"> ■ μαλαχίτης ■ 	$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	<ul style="list-style-type: none"> ■ συνθετική βαφή από την Αίγυπτο
κόκκινο	<ul style="list-style-type: none"> ■ κιννάβαρι ■ μίνιο 	HgS Pb_3O_4	
κίτρινο	<ul style="list-style-type: none"> ■ όχρες ■ 	$\alpha\text{-FeOOH}$ ή γενικά $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ As_2SO_3	<ul style="list-style-type: none"> ■ σε Αιτικές ληκύθους

* συνθετικές βαφές

Πίνακας: 5 Βαφές που χρησιμοποιούνταν για την διακόσμηση των αγγείων μετά το ψήσιμο (από Αλούπη 1993)

8. Αρχαιομετρικές μέθοδοι ανάλυσης

Για την ανάλυση των δειγμάτων που λήφθηκαν από την τοποθεσία της Ελίκης χρησιμοποιήθηκαν μια σειρά ενόργανων χημικών μεθόδων. Παρακάτω θα αναλυθεί για κάθε μία από αυτές η αρχή λειτουργίας της καθώς και ο τρόπος που είναι δυνατόν να συνεισφέρει στην παρούσα αρχαιολογική έρευνα.

8.1. Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)

8.1.1. Αρχή μεθόδου

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης είναι η πιο διαδεδομένη μέθοδος μελέτης αρχαιολογικών υπολειμμάτων, απαιτεί πολύ μικρή ποσότητα δείγματος κι εφόσον το δείγμα μελετηθεί χωρίς την επιγραφίτωση του σε συνθήκες υψηλού κενού αποτελεί και μια μη καταστρεπτική μέθοδο. Σύμφωνα με αυτή τη μέθοδο το δείγμα σαρώνεται με δέσμη ηλεκτρονίων εκπέμποντας ακτίνες X, δευτερογενή (secondary electrons) και οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered electrons) ηλεκτρόνια, τα οποία μας δίνουν πληροφορίες για το δείγμα. Το είδος των σωματιδίων που καταγράφει ο ανιχνευτής του σαρωτή ανήκει σε μια από τις παρακάτω κατηγορίες, κάθε μια από τις οποίες μας παρέχει και διαφορετικό είδος πληροφοριών (Stefanidou and Pavlidou 2018):

- Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια που οφείλονται στην πρωταρχική αλληλεπίδραση της δέσμης με το δείγμα έχουν ενέργεια μικρότερη από 50 eV και μας παρέχουν πληροφορίες για τη μορφολογία του δείγματος.
- Τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια παράγονται επίσης από την πρωταρχική αλληλεπίδραση της δέσμης ηλεκτρονίων με το δείγμα αλλά διαχωρίζονται από τα δευτερογενή καθώς συγκρούονται παραπάνω από μια φορά με τα μόρια του δείγματος, είναι αποτέλεσμα ελαστικών συγκρούσεων και φέρουν ενέργεια μεγαλύτερη από 50 eV. Ο αριθμός των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων που εκπέμπονται αυξάνεται όσο αυξάνεται ο ατομικός αριθμός των ατόμων πάνω στα οποία προσκρούουν. Η ανάλυση της εικόνας που δίνουν είναι κατώτερη αυτής των δευτερογενών ηλεκτρονίων αλλά είναι δυνατόν να λάβουμε πληροφορίες από πολύ μεγαλύτερο βάθος της

επιφάνειας του δείγματος.

- Η αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων με τα άτομα του δείγματος παράγει ακτίνες X που οφείλονται στη μεταπήδηση ηλεκτρονίων από υψηλότερη σε χαμηλότερη ενεργειακή στιβάδα προς αποκατάσταση της ισορροπίας στα άτομα. Αυτές οι ακτίνες X που λαμβάνει ο ανιχνευτής του μηχανήματος (EDS) είναι χαρακτηριστικές των στοιχείων από τις οποίες προήλθαν. Η καταγραφή τους μας δίνει μια πλήρη στοιχειακή χαρτογράφηση της επιφάνειας του δείγματος (mapping) ακρίβειας μεγαλύτερης από 1 μm .

8.1.2. Εφαρμογές στην ανάλυση κονιαμάτων

Από τη σάρωση δείγματος κονιάματος είναι δυνατόν να λάβουμε τις εξής πληροφορίες:

- Στοιχειακή ανάλυση του κονιάματος και χαρτογράφηση των διαφορετικών φάσεων του.
- Ανάλυση της μικροδομής των αέριων και των ποζολανικών κονιαμάτων καθώς παρουσιάζουν εξαιρετικά διαφορετική μορφολογία. Έτσι ένα απλό ασβεστίτικο κονίαμα παρουσιάζει χαμηλή συνοχή στη δομή του, πόρους και ανοιχτές δομές. Αντίθετα ένα ποζολανικό κονίαμα έχει συμπαγή δομή, μικρούς πόρους και ινώδη κρυσταλλικές μορφές C-S-H (Stefanidou and Pavlidou 2018). Η μέθοδος μπορεί να ανιχνεύσει μέσω της μορφολογίας τους ένυδρες υδραυλικές φάσεις των κονιαμάτων που είναι πολύ μικρές έως υαλώδεις για να καταγραφούν με τη μέθοδο του XRD και μέσω ανάλυσης EDX να προσδιορίσει τη σύστασή τους (Middendorf *et al* 2005).
- Μελέτη των αδρανών του κονιάματος (μέγεθος, προέλευση φυσική ή θραύσματα κεραμικής, σχήμα, χημική σύσταση)
- Μελέτη της διεπιφάνειας μεταξύ κονιάς και αδρανούς με σκοπό τον προσδιορισμό του ρόλου του αδρανούς και τον εντοπισμό ανάπτυξης χημικών δεσμών, κυρίως στη διεπιφάνεια με ποζολανικές κονίες ή θραύσματα κεραμικής. Εντοπισμός άλλων εγκλεισμάτων όπως κομματιών ξύλου, οστράκων κλπ
- Εντοπισμός συμπτωμάτων γήρανσης του κονιάματος όπως ρωγμές, κρυσταλλώσεις αλάτων και ανακρυσταλλώσεις της κονιάς μέσα στους πόρους του κονιάματος (Stefanidou and Pavlidou 2018).

8.1.3. Εφαρμογές στην ανάλυση κεραμικών

Μέσω της ανάλυσης με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο υπάρχει η δυνατότητα:

- Προσδιορισμός της παρουσίας (ή μη) ασβεστίου στην κεραμική ύλη έτσι ώστε να γνωρίζουμε αν χρησιμοποιήθηκε ασβεστιούχος ή μη πηλός.
- Μελέτης των επιφανειών των επιχρισμάτων και των χρωστικών που χρησιμοποιήθηκαν για τη διακόσμηση των κεραμικών, και πιο συγκεκριμένα: α) προσδιορισμός του πάχους του επιχρίσματος ή της γραπτής διακόσμησης, β) σύμφυση της διακόσμησης με το σώμα του κεραμικού, γ) διαφορές στη χημική σύσταση του σώματος του κεραμικού και του επιχρίσματος (Λυριτζής 2010).

- Προσδιορισμού της φάσης υαλοποίησης του κεραμικού και της θερμοκρασίας και ατμόσφαιρας όπτησης του. Σύμφωνα με τη μελέτη των Maniatis και Tite (1981) παρατηρώντας τη μικροδομή των αργίλων του κεραμικού με τη μέθοδο του SEM μπορούμε να βγάλουμε συμπεράσματα για την θερμοκρασία όπτησης, το είδος της ατμόσφαιρας ψησίματος (αναγωγική, οξειδωτική) αλλά και για τη σύσταση του κεραμικού. Σύμφωνα με αυτή τη μελέτη οι πηλοί χωρίζονται ανάλογα με την περιεκτικότητά τους σε ασβέστιο (Ca), σε ασβεστιούχους (συγκέντρωση CaO > 6%) και μη ασβεστιούχους (συγκέντρωση CaO < 6%). Βάσει της παραπάνω διάκρισης δημιουργούνται κατηγορίες με τα στάδια υαλοποίησης των κεραμικών καθώς και μια συσχέτιση των σταδίων αυτών με τη θερμοκρασία και την ατμόσφαιρα όπτησης (Maniatis and Tite 1981). Τα στάδια υαλοποίησης είναι τα ακόλουθα και καθορίζονται από τη μορφολογία του σώματος του κεραμικού στο SEM.

Vitrification stage	Firing temperature ranges (°C)			
	NC (O)	NC (R)	C (O)	C (R)
NV No vitrification	< 800	< 750	< 800	< 750
IV Initial vitrification	800–850	750–800	800–850	750–800
V Extensive vitrification	850–950	(FB) ^a 800–900	850–1050	850–1050
CV Continuous vitrification		(FB) 850–950 (MB) 900–1000		

Πιν.:6 Στάδια υαλοποίησης του πηλού συσχετιζόμενα με το είδος των πηλών (ασβεστιούχος ή μη), τις θερμοκρασίες και την ατμόσφαιρα όπτησης. **NC** (*Non Calcareous*): Μη ασβεστιούχοι πηλοί, **C** (*Calcareous*): Ασβεστιούχοι, **O** (*Oxidizing*): Οξειδωτική ατμόσφαιρα, **R** (*Reducing*): Αναγωγική ατμόσφαιρα, **FB** (*Fine Bloating pores*), **MB** (*Medum Bloating pores*) (από Maniatis and Tite 1981)

8.1.4. Εφαρμογές στη διερεύνηση παρουσίας οργανικών υπολειμμάτων

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία παρέχει τη δυνατότητα μιας προκαταρκτικής διερεύνησης αρχαιολογικού υλικού κυρίως σε περιπτώσεις ορατών υπολειμμάτων (Ρούμπου 2010).

8.2. Περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)

8.2.1. Αρχή μεθόδου

Με τη μέθοδο αυτή στο κονιοποιημένο δείγμα εκπέμπονται ακτίνες X των οποίων οι γωνίες και οι εντάσεις ανακλάσεων καταγράφονται και μετριοούνται με σκοπό τον προσδιορισμό της δομής των κρυσταλλικών ουσιών του εξεταζόμενου δείγματος. Η ταυτοποίηση των κρυσταλλικών δομών γίνεται μέσω της σύγκρισης του φάσματος της έντασης και των γωνιών των περιθλώμενων ακτινοβολιών που προσπίπτουν στο δείγμα με κρυσταλλογραφικά δεδομένα αναφοράς (Πολύζου 2017). Επιτρέπει τον προσδιορισμό ορυκτών που βρίσκονται μέσα στο δείγμα όταν η συγκέντρωσή τους δεν είναι πολύ χαμηλή, συνήθως όχι χαμηλότερη του 5% (Μπακόλας- Καραγιάννης 2002).

8.2.2. Εφαρμογές στην ανάλυση κονιαμάτων

Είναι μια πολύ χρήσιμη μέθοδος για τον προσδιορισμό των ορυκτών που συνιστούν την κονία και τα αδρανή του κονιάματος καθώς και ανόργανα πρόσθετα. Με τη μέθοδο αυτή, είναι δυνατόν να γίνει διάκριση της κονιάς που χρησιμοποιείται μέσω της ανίχνευσης χαρακτηριστικών ορυκτών όπως στις ποζολανικές κονίες. Οι αδυναμίες της μεθόδου είναι ότι σε περίπτωση που δεν διαχωριστούν οι κονίες από τα αδρανή δεν είναι δυνατός ο ασφαλής προσδιορισμός της προέλευσης των ορυκτών. (Middendorf *et al* 2005). Επίσης, άμορφες περιοχές που δεν έχουν κρυσταλλική μορφή (όπως οι ηφαιστειογενείς ύαλοι των ποζολανών ή άμορφες αργιλοπυριτικές ενώσεις που δημιουργούνται κατά την πήξη των υδραυλικών κονιαμάτων) δεν είναι δυνατόν να προσδιοριστούν και αντίθετα παράγουν θόρυβο στο φάσμα. Τέλος, ανιχνεύει μόνο ανόργανες ενώσεις. Τα αποτελέσματα που εξάγονται είναι κυρίως ποιοτικά (Μπακόλας- Καραγιάννης 2002).

8.2.3. Εφαρμογές στην ανάλυση κεραμικών

Τα ορυκτά που περιέχονται στο σώμα ενός αρχαιολογικού κεραμικού χωρίζονται στις παρακάτω κατηγορίες: α) Πρωτεύοντα ορυκτά είναι τα ορυκτά που περιέχονται στο άψητο αρχικό πηλό και τα οποία δεν μεταβάλλονται σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιακών αλλαγών κατά την όπτηση, β) Ορυκτά όπτησης (πχ πυρόξενα) είναι τα ορυκτά τα οποία παράγονται κατά τη διαδικασία της όπτησης, γ) Δευτερογενή ορυκτά είναι αυτά που διαμορφώνονται κατά τη χρήση του κεραμικού ή κατά τη διάρκεια της ταφής του (De Benedetto *et al.* 2002). Με τη μέθοδο αυτή είναι δυνατός ο προσδιορισμός των πρωτογενών και δευτερογενών ορυκτών του κεραμικού και των συνθηκών υπό τις οποίες ψήθηκε, καθώς με τη μεταβολή των θερμοκρασιών όπτησης τα αργιλικά ορυκτά που περιέχονται στον κεραμικό μετασχηματίζονται. Για παράδειγμα η παρουσία ορυκτών υψηλών θερμοκρασιών όπως ο μουλλίτης και ο τριδυμίτης υποδεικνύουν θερμοκρασία όπτησης στους 900°C (Νοδάρου 2010).

8.3. Φασματοσκοπία υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier (FTIR)

8.3.1. Αρχή μεθόδου

Η φασματοσκοπία υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier βασίζεται στην ιδιότητα που έχουν τα μόρια μιας ένωσης να απορροφούν υπέρυθρη ακτινοβολία και να ταλαντώνονται με χαρακτηριστικό τρόπο. Το φάσμα στο οποίο καταγράφονται οι χαρακτηριστικές εκπομπές φωτονίων που αντιστοιχούν σε αυτές τις κινήσεις των δεσμών των μορίων είναι χαρακτηριστικό των ενώσεων. Κατά την εξέταση λοιπόν με FTIR μιας χημικής ένωσης παράγεται ένα φάσμα υπέρυθρου το οποίο συγκρίνεται με χαρακτηριστικά φάσματα συγκεκριμένων χημικών ενώσεων για να ταυτοποιηθεί η εξεταζόμενη χημική ένωση.

Κατά την έκθεση του δείγματος σε υπέρυθρη ακτινοβολία, ένα μέρος των φωτονίων που προσπίπτουν στην ύλη του δείγματος απορροφάται από αυτή ενώ ένα άλλο μέρος τη διαπερνά. Έτσι είναι δυνατόν εμείς να λάβουμε δύο είδη φασμάτων, τα φάσματα απορρόφησης που αποτυπώνουν τις περιοχές εκείνες του υπέρυθρου στις οποίες απορροφήθηκαν τα φωτόνια, καθώς και τα φάσματα διαπερατότητας που αποτυπώνουν τις χαρακτηριστικές περιοχές στις οποίες ανήκουν τα φωτόνια τα οποία διαπέρασαν την ύλη του δείγματος. Στον οριζόντιο άξονα κάθε φάσματος αποτυπώνεται ο κυματαριθμός (ή αντίστροφο μήκος κύματος σε cm^{-1}), ενώ στον κατακόρυφο άξονα καταγράφεται το ποσό της ακτινοβολίας που εκπέμπεται (T) ή απορροφάται (A) από τον ανιχνευτή.

Η περιοχή εκπομπής του υπέρυθρου περιλαμβάνει την περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος με κυματαριθμούς μεταξύ 14000 cm^{-1} και 20 cm^{-1} . Η υπέρυθρη περιοχή χωρίζεται σε τρεις επιμέρους περιοχές:

- i. Το εγγύς υπέρυθρο (NIR) ($14.000-4.000 \text{ cm}^{-1}$).
- ii. Το μέσο υπέρυθρο (MIR) ($4.000-400 \text{ cm}^{-1}$).
- iii. Το άπω υπέρυθρο (FIR) ($400-10 \text{ cm}^{-1}$).

Στη μελέτη μας θα μας απασχολήσουν οι περιοχές μέσου υπέρυθρου όπου οι οικογένειες απορροφήσεων χωρίζονται σε αυτές που βρίσκονται μεταξύ $4000-1300 \text{ cm}^{-1}$ (group frequency region) και είναι οι περιοχές των χαρακτηριστικών ομάδων των ενώσεων και σε αυτές που βρίσκονται μεταξύ $1300-400 \text{ cm}^{-1}$ (fingerprint region) και στις οποίες συνήθως αποτυπώνεται ο χαρακτηριστικός μοναδικός συνδυασμός κορυφών των ενώσεων (Derrick, Stulik and Landry 1999).

Η παραπάνω μέθοδος αποτελεί καταστρεπτική μέθοδο ανάλυσης η οποία όμως απαιτεί εξαιρετικά μικρή ποσότητα δείγματος και η οποία είναι κατάλληλη για τη μελέτη οργανικών και ανόργανων ενώσεων.

8.3.2. Εφαρμογές στην ανάλυση Κονιαμάτων

Η τεχνική χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της φύσης των κονιών και των αδρανών, για

ενδεχόμενα οργανικά πρόσθετα, καθώς και για ανόργανα πρόσθετα στα κονιάματα που βρίσκονται σε πολύ μικρή ποσότητα ή είναι άμορφα και δεν είναι δυνατόν να ανιχνευθούν με τη μέθοδο XRD. Συνήθως στα κονιάματα χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με άλλες μεθόδους όπως SEM, XRD, TG, κλπ. (Middendorf *et al.* 2005).

8.3.3. Εφαρμογές στην ανάλυση Κεραμικών

Η μέθοδος επιτρέπει την ταυτοποίηση άμορφων φάσεων που δεν είναι δυνατόν να ανιχνευθούν μέσω XRD καθώς και την ανίχνευση ορυκτών τα οποία βρίσκονται σε πολύ μικρές ποσότητες (De Benedetto *et al.* 2002).

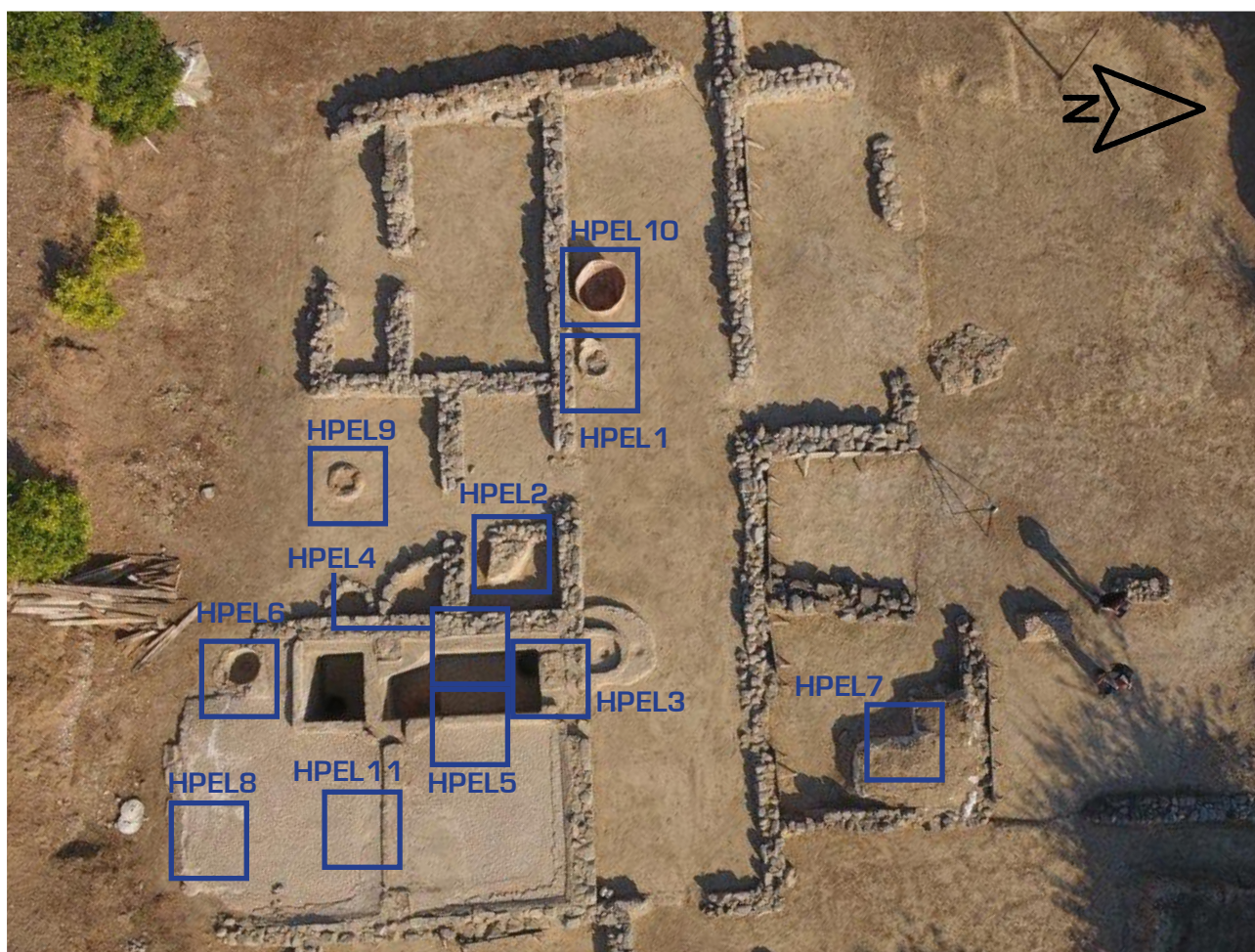
8.3.4. Εφαρμογές στη διερεύνηση παρουσίας οργανικών υπολειμμάτων

Η Φασματοσκοπία υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier είναι ιδιαίτερα χρήσιμη στην ανίχνευση οργανικών υπολειμμάτων καθώς επιτρέπει ένα γρήγορο διαχωρισμό τάξεων συστατικών στα αρχαιολογικά δείγματα. Ωστόσο η ευαισθησία της είναι εξαιρετικά χαμηλή καθώς τα οργανικά συστατικά του δείγματος πρέπει να διατηρούνται σε μεγάλες συγκεντρώσεις ώστε να αποφευχθούν οι ανόργανες προσροφήσεις στα φάσματα. Επιπλέον, με τη μέθοδο αυτή δεν είναι εύκολος ο χαρακτηρισμός των πολύπλοκων οργανικών ενώσεων (Ρούμπου 2010).

9. Δειγματοληψία

Η δειγματοληψία διενεργήθηκε σε διαφορετικές χρονικές φάσεις από την αρχαιολόγο της ανασκαφής κατά τη διάρκεια της διεξαγωγής της καθώς και τον Αύγουστο του 2017 από τον υπεύθυνο καθηγητή Γιώργο Φακορέλλη. Τα δείγματα από τον Αύγουστο του 2017 έως την ημερομηνία ολοκλήρωσης της παρούσας μελέτης παρέμειναν αποθηκευμένα σε σακούλες πολυαιθυλενίου με τα χάρτινα συνοδευτικά ταμπελάκια της αρχαιολόγου καθώς και αδρανή κίτρινα καρτελάκια από αδρανές πολυπροπυλένιο με τη συνοδευτική ένδειξη της μελετήτριας. Η δειγματοληψία διενεργήθηκε σε περιοχές που δεν είχαν υποστεί εργασίες συντήρησης για να αποφευχθεί επιμόλυνση των δειγμάτων.

Σ' αυτή την ενότητα παρουσιάζονται τα δείγματα, το σημείο από το οποίο διενεργήθηκε η δειγματοληψία καθώς και οι πληροφορίες που αναμένεται να αντληθούν από τη μελέτη τους.



Εικ.51 Απόσπασμα αεροφωτογραφίας του χώρου ανασκαφής των ελληνιστικών εγκαταστάσεων (καλοκαίρι 2020) με επισήμανση των σημείων εύρεσης και λήψης των δειγμάτων © Helike Project

Δείγμα ΗΡΕΛ 1



*Εικ.52 Φωτογραφική αποτύπωση του δείγματος με τη συνοδευτική καρτέλα της αρχαιολόγου
© Χ. Τρουμπούκη, Π.Α.Δ.Α.*

Ημ. Δειγματοληψίας : 22/08/2017

Υλικό κατασκευής: Κεραμικό

Αντικείμενο προέλευσης:

Κεραμικός πίθος αποθηκευτικού χαρακτήρα που δε φαίνεται να έφερε διακόσμηση και εκτιμήθηκε κατά την ανασκαφή ότι δεν περιείχε κάτι.

Εκτίμηση χρήσης:

Αποθήκευση υλικών που χρησιμοποιούνταν στις δεξαμενές

Τοποθεσία:

Σε χώρο διαδρόμου μέσα στο συγκρότημα των δεξαμενών και κοντά σε αυτές, πλάι σε δεύτερο πιθάρι μεγαλύτερου μεγέθους.

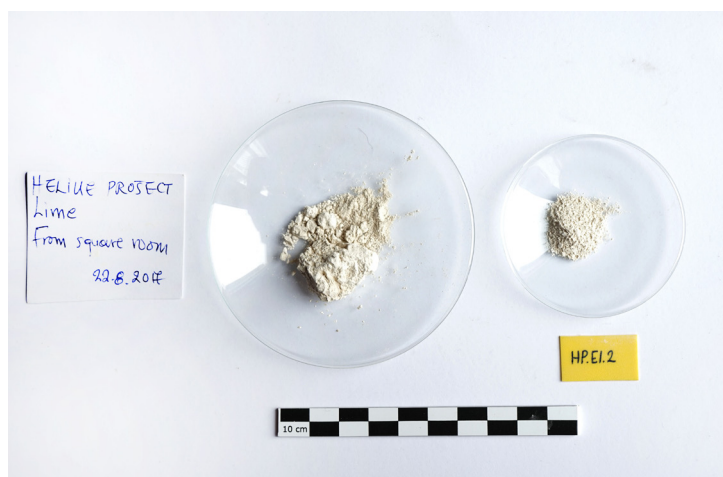
Προσδοκώμενες πληροφορίες:

- 1) Προσδιορισμός τεχνολογίας κατασκευής
- 2) Εντοπισμός πιθανών υπολειμμάτων των υλικών που περιείχε.



*Εικ.53, 54 (αριστ) Το πιθάρι από το οποίο προέρχεται το δείγμα, (αριστ) Ο χώρος- διάδρομος στον οποίο είναι τοποθετημένο το πιθάρι μαζί με το μεγαλύτερο που το συνοδεύει
© Γιώργος Φακορέλλης, Π.Α.Δ.Α.*

Δείγμα ΗΡΕΛ2



*Εικ.55 Φωτογραφική αποτύπωση του δείγματος ΗΡΕΛ2 με τη συνοδευτική καρτέλα της αρχαιολόγου
© Χ. Τρουμπούκη, Π.Α.Δ.Α.*

Ημ. Δειγματοληψίας : 22/08/2017

Υλικό: Ορυκτό

Αντικείμενο προέλευσης:

Λευκή λίθινη μάζα.

Τοποθεσία:

Κάλυπτε το σύνολο δωματίου που βρέθηκε στη βορειοδυτική γωνία της βόρειας βαθιάς δεξαμενής

Εκτίμηση χρήσης:

Αποθηκευμένος ασβέστης που χρησίμευε ως πρόσθετο για τη βαφή των υφασμάτων

Προσδοκώμενες πληροφορίες:

- 1) Ταυτοποίηση υλικού
- 2) Εντοπισμός πιθανών υπολειμμάτων υλικών ή προσμίξεων που θα μας έδιναν περισσότερες πληροφορίες για τη χρήση του.



*Εικ.56 Άποψη του δωματίου από το οποίο προέρχεται το δείγμα
(από Katsonopoulou 2011a)*

Δείγμα ΗΡΕL3



*Εικ.57 Φωτογραφική αποτύπωση του δείγματος ΗΡΕL3 με τη συνοδευτική καρτέλα της αρχαιολόγου
© Χ. Τρουμπούκη, Π.Α.Δ.Α.*

Ημ. Δειγματοληψίας : 22/08/2017

Υλικό: Κονίαμα επιχρίσματος

Προέλευση:

Τμήμα εξωτερικής στρώσης του επιχρίσματος της βόρειας βαθιάς δεξαμενής. Κατά τη δειγματοληψία δεν λήφθηκε δείγμα από το σύνολο των στρωμάτων του επιχρίσματος. Το επίχρισμα διατηρείται σ' εξαιρετική κατάσταση.

Τοποθεσία:

Βόρειο τοίχιο της δεξαμενής

Προσδοκόμενες πληροφορίες:

- 1) Προσδιορισμός τεχνολογίας κατασκευής κονιάματος
- 2) Εντοπισμός πιθανών υπολειμμάτων υλικών ή προσμίξεων που θα μας έδιναν περισσότερες πληροφορίες για τη χρήση της δεξαμενής.



*Εικ.58, 59 Προσδιορισμός θέσης δειγματοληψίας δείγματος ΗΡΕL3
© Γιώργος Φακореλλής, Π.Α.Δ.Α.*

Δείγμα ΗΡΕΛ4



Εικ.60 Φωτογραφική αποτύπωση του δείγματος ΗΡΕΛ4 με τη συνοδευτική καρτέλα της αρχαιολόγου © Χ. Τρουμπούκη, Π.Α.Δ.Α.

Ημ. Δειγματοληψίας : 22/08/2017

Υλικό: Κονίαμα επιχρίσματος

Προέλευση:

Τμήμα εξωτερικής στρώσης του επίχρισματος της βόρειας βαθιάς δεξαμενής. Κατά τη δειγματοληψία δεν λήφθηκε δείγμα από το σύνολο των στρωμάτων του επιχρίσματος. Το επίχρισμα διατηρείται σ' εξαιρετική κατάσταση.

Τοποθεσία:

Δυτικό τοίχιο της δεξαμενής

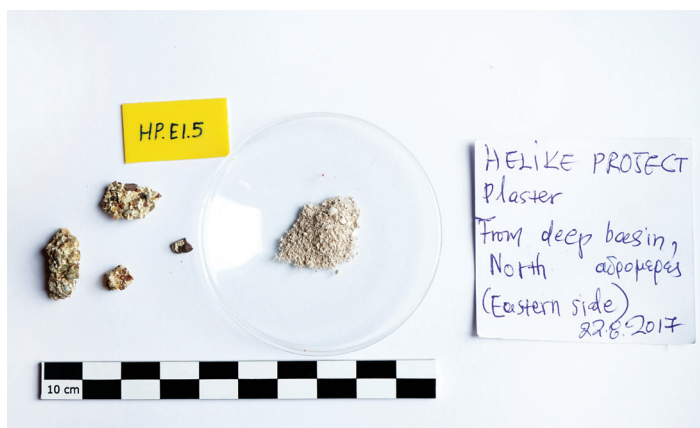
Προσδοκώμενες πληροφορίες:

- 1) Προσδιορισμός τεχνολογίας κατασκευής κονιάματος
- 2) Εντοπισμός πιθανών υπολειμμάτων υλικών ή προσμίξεων που θα μας έδιναν περισσότερες πληροφορίες για τη χρήση της δεξαμενής.



Εικ.61, 62 Προσδιορισμός θέσης δειγματοληψίας δείγματος ΗΡΕΛ4 © Γιώργος Φακορέλλης, Π.Α.Δ.Α.

Δείγμα ΗΡΕL5



Εικ.63 Φωτογραφική αποτύπωση του δείγματος ΗΡΕL5 με τη συνοδευτική καρτέλα της αρχαιολόγου © Χ. Τρουμπούκη, Π.Α.Δ.Α.

Ημ. Δειγματοληψίας : 22/08/2017

Υλικό: Κονίαμα επιχρίσματος

Προέλευση:

Τμήμα εξωτερικής στρώσης του επίχρισματος της βόρειας βαθιάς δεξαμενής. Κατά τη δειγματοληψία δεν λήφθηκε δείγμα από το σύνολο των στρωμάτων του επίχρισματος. Το επίχρισμα διατηρείται σ' εξαιρετική κατάσταση.

Τοποθεσία:

Ανατολικό τοίχιο της δεξαμενής

Προσδοκώμενες πληροφορίες:

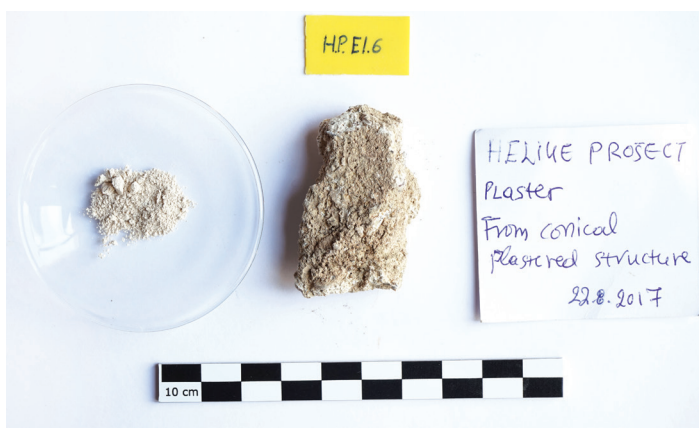
- 1) Προσδιορισμός τεχνολογίας κατασκευής κονιάματος
- 2) Εντοπισμός πιθανών υπολειμμάτων υλικών ή προσμίξεων που θα μας έδιναν περισσότερες πληροφορίες για τη χρήση της δεξαμενής.



Εικ.64, 65 Προσδιορισμός θέσης δειγματοληψίας δείγματος ΗΡΕL5

© Γιώργος Φακορέλλης, Π.Α.Δ.Α.

Δείγμα ΗΡΕΛ6



Εικ.66 Φωτογραφική αποτύπωση του δείγματος ΗΡΕΛ6 με τη συνοδευτική καρτέλα της αρχαιολόγου © Χ. Τρουμπούκη, Π.Α.Δ.Α.

Ημ. Δειγματοληψίας : 22/08/2017

Υλικό: Κονίαμα επιχρίσματος

Προέλευση:

Τμήμα εξωτερικής στρώσης του επίχρισματος κωνικής λεκάνης. Το δείγμα λήφθηκε από το εσωτερικό της λεκάνης. Κατά τη δειγματοληψία δεν λήφθηκε δείγμα από το σύνολο των στρωμάτων του επιχρίσματος. Το επίχρισμα διατηρείται σ' εξαιρετική κατάσταση.

Τοποθεσία:

Μικρή κωνική λεκάνη στα νότια της νότιας βαθιάς δεξαμενής.

Προσδοκώμενες πληροφορίες:

- 1) Προσδιορισμός τεχνολογίας κατασκευής κονιάματος
- 2) Εντοπισμός πιθανών υπολειμμάτων υλικών ή προσμίξεων που θα μας έδιναν περισσότερες πληροφορίες για τη χρήση της δεξαμενής.



Εικ.67, 68 Προσδιορισμός θέσης δειγματοληψίας δείγματος ΗΡΕΛ6 (από Katsonopoulou 2011a)

Δείγμα ΗΡΕL7



Εικ.69 Φωτογραφική αποτύπωση του δείγματος ΗΡΕL7 με τη συνοδευτική καρτέλα της αρχαιολόγου © Χ. Τρουμπούκη, Π.Α.Δ.Α.

Ημ. Δειγματοληψίας : 25/08/2005

Υλικό:

Μάζα χώματος κίτρινου χρώματος

Προέλευση:

Βρέθηκε στην τομή Η53 δωματίου μέσα στο οποίο βρέθηκε και η πήλινη κατασκευή άγνωστης χρήσης

Εκτίμηση χρήσης:

Χώμα με υπολείμματα βαφής ή χρωστικής, πιθανότατα ώχρας.

Προσδοκώμενες πληροφορίες:

- 1) Ταυτοποίηση συστατικού που προσδίδει το κίτρινο χρώμα στη μάζα χώματος
- 2) Εντοπισμός πιθανών υπολειμμάτων υλικών ή προσμίξεων που θα μας έδιναν περισσότερες πληροφορίες για τη χρήση του υλικού, αλλά και τη χρήση της πήλινης κατασκευής (παραγωγή βαφών ή μεταλλουργικές εργασίες) (βλ. Κεφ. 3.4.3)



Εικ.70 Πήλινη κατασκευή άγνωστης χρήσης που βρέθηκε στο ίδιο δωμάτιο με αυτό που βρέθηκε το δείγμα ΗΡΕL7 (από Katsonopoulou 2011a)

Δείγμα ΗΡΕΙ8



Εικ.71 Φωτογραφική αποτύπωση του δείγματος ΗΡΕΙ8 με τη συνοδευτική καρτέλα της αρχαιολόγου © Χ. Τρουμπούκη, Π.Α.Δ.Α.

Ημ. Δειγματοληψίας :

μη προσδιορισμένη

Υλικό: Κονίαμα επιχρίσματος

Προέλευση:

Τμήμα εξωτερικής στρώσης του επιχρίσματος της νότιας ρηχής δεξαμενής. Κατά τη δειγματοληψία δεν λήφθηκε δείγμα από το σύνολο των στρωμάτων του επιχρίσματος.

Τοποθεσία:

Το δείγμα βρέθηκε στο έδαφος δίπλα στη νότια άκρη της δεξαμενής

Προσδοκώμενες πληροφορίες:

- 1) Προσδιορισμός τεχνολογίας κατασκευής κονιάματος
- 2) Εντοπισμός πιθανών υπολειμμάτων υλικών ή προσμίξεων που θα μας έδιναν περισσότερες πληροφορίες για τη χρήση της δεξαμενής.



Εικ.72 Προσδιορισμός θέσης δειγματοληψίας δείγματος ΗΡΕΙ8

© Γιώργος Φακορέλλης, Π.Α.Δ.Α.

Δείγμα ΗΡΕΛ9



Εικ.73 Φωτογραφική αποτύπωση του δείγματος ΗΡΕΛ9 με τη συνοδευτική καρτέλα της αρχαιολόγου © Χ. Τρουμπούκη, Π.Α.Δ.Α.

Ημ. Δειγματοληψίας : 19/07/2012

Υλικό: Κεραμικό

Προέλευση:

Το δείγμα λήφθηκε από το τοίχωμα στρογγυλής κεραμικής εστίας και αποτελεί υλικό κατασκευής της.

Τοποθεσία:

Κεραμική εστία ανατολικά των δεξαμενών

Προσδοκώμενες πληροφορίες:

- 1) Προσδιορισμός τεχνολογίας κεραμικού
- 2) Εντοπισμός πιθανών υπολειμμάτων υλικών ή προσμίξεων που θα μας έδιναν περισσότερες πληροφορίες για τη χρήση της εστίας.
- 3) Προσδιορισμός των θερμοκρασιών που αναπτύσσονταν στην εστία.

Δείγμα ΗΡΕΛ 10



Εικ.74 Φωτογραφική αποτύπωση του δείγματος ΗΡΕΛ10 με τη συνοδευτική καρτέλα της αρχαιολόγου © Χ. Τρουμπούκη, Π.Α.Δ.Α.

Ημ. Δειγματοληψίας : 22/08/2017

Υλικό κατασκευής: Κεραμικό

Αντικείμενο προέλευσης:

Κεραμικός πίθος αποθηκευτικού χαρακτήρα που δε φαίνεται να έφερε διακόσμηση και εκτιμήθηκε κατά την ανασκαφή ότι δεν περιείχε κάτι. Είχε επισκευαστεί με μολύβδινους συνδέσμους.

Εκτίμηση χρήσης:

Αποθήκευση υλικών που χρησιμοποιούνταν στις δεξαμενές

Τοποθεσία:

Σε χώρο διαδρόμου μέσα στο συγκρότημα των δεξαμενών και κοντά σε αυτές, πλάι σε δεύτερο πιθάρι μικρότερου μεγέθους.

Προσδοκώμενες πληροφορίες:

- 1) Προσδιορισμός τεχνολογίας κατασκευής
- 2) Εντοπισμός πιθανών υπολειμμάτων των υλικών που περιείχε.



Εικ.75, 76 Το πιθάρι από το οποίο προέρχεται το δείγμα ΗΡΕΛ10 © Γιώργος Φακορέλλης, Π.Α.Δ.Α.

Δείγμα ΗΡΕΛ 11



Εικ.77 Φωτογραφική αποτύπωση του δείγματος ΗΡΕΛ11 με τη συνοδευτική καρτέλα της αρχαιολόγου © Χ. Τρουμπούκη, Π.Α.Δ.Α.



Εικ.78 Προσδιορισμός θέσης όπου βρέθηκε η κεραμίδα ΗΡΕΛ11. © Γιώργος Φακορέλλης, Π.Α.Δ.Α.

Ημ. Δειγματοληψίας : 17/07/2003

Υλικό κατασκευής: Κεραμικό

Αντικείμενο προέλευσης:

Κεραμίδα το σώμα της οποίας φέρει πρασινογκρί διχρωμία. Βρέθηκε ανάμεσα σε μερικές ακόμα όμοιες της. Φέρει υπολείμματα γραπτής διακόσμησης στην μια εξωτερική της επιφάνεια.

Τοποθεσία:

Στο στρώμα καταστροφής της νότιας ρηχής δεξαμενής και συγκεκριμένα πλάι στο βόρειο χαμηλό τοιχαλάκι που την οριοθετεί.

Εκτίμηση χρήσης:

Η υπεύθυνη αρχαιολόγος εκτιμά ότι προερχόταν από κάποιο κτίσμα αλλά δεν είχε ρόλο αρχιτεκτονικού στοιχείου σε κάποια κατασκευή της εγκατάστασης και χρησίμευε για την εναπόθεση πάνω στα βαμμένα υφάσματα και τη στράγγιση τους. Αποδίδει το πράσινο χρώμα της σε εμποτισμό της από βαφή που χρησιμοποιούνταν.

Προσδοκώμενες πληροφορίες:

- 1) Προσδιορισμός τεχνολογίας κατασκευής
- 2) Εντοπισμός πιθανών υπολειμμάτων βαφής ή και πρόσθετων που έχουν εμποτίσει την κεραμίδα.

10. Ανάλυση κεραμικών

10.1 Μέθοδοι κι εξοπλισμός

Τα κεραμικά δείγματα μελετήθηκαν και καταγράφηκαν με τις παρακάτω μακροσκοπικές και μικροσκοπικές μεθόδους:

- 1) Μακροσκοπική παρατήρηση και καταγραφή φυσικών ιδιοτήτων τους.
- 2) Φωτογραφική αποτύπωση με κάμερα Sony Mirrorless a7 και φακό Sony FE 3.5-5.6/28-70. Επίσης σε μερικά δείγματα χρησιμοποιήθηκαν extension tubes για μακροφωτογραφία JJC E-Mount 10 και 16mm.
- 3) Εγκιβωτισμός μέρους των δειγμάτων σε ρητίνη έτσι ώστε να μπορεί να μελετηθεί η στρωματογραφία τους περιλαμβανομένης της εσωτερικής κι εξωτερικής επιφάνειας τους. Τα εγκιβωτισμένο δείγματα λειάνθηκαν με γυαλόχαρτο κοκκομετρίας που κυμάνθηκε μεταξύ P200-P5000 και τέλος στιλβώθηκαν με βελούδο και αλουμίνα.
- 4) Παρατήρηση και αποτύπωση με στερεοσκόπιο της φρεσκοσπασμένης αλλά και της εγκιβωτισμένης και λειασμένης επιφάνειας του δείγματος. Χρησιμοποιήθηκε στερεοσκόπιο Olympus SZ61 Stereoscope και λογισμικό Analyze Infinity & Capture.
- 5) Παρατήρηση και αποτύπωση εγκιβωτισμένων δειγμάτων με μεταλλογραφικό μικροσκόπιο Leica DM2700M και φακό DFC310FX.
- 6) Ανάλυση με Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM/EDS) φρεσκοσπασμένων κι εγκιβωτισμένων μερών του δείγματος. Για τις αναλύσεις χρησιμοποιήθηκε Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο JEOL JSM-650 SEM, εξοπλισμένο με φασματόμετρο Oxford X-act Energy Dispersive X-ray και με λογισμικό INCA energy software. Η μικροσκοπική παρατήρηση έγινε υπό συνθήκες χαμηλής πίεσης (30P) και με τάση 20 KV. Υπό αυτές τις συνθήκες είναι δυνατή η ανάλυση του δείγματος χωρίς την επικάλυψη με αγώγιμο μέσο.
- 7) Ανάλυση με Περιθλασιμετρία Ακτίνων X (XRD) η οποία εφαρμόστηκε σε κονιοποιημένη μικρή ποσότητα δείγματος και χρησιμοποιήθηκε PANalytical X Pert Pro Diffractometer. Η ανάλυση των φασμάτων έγινε με λογισμικό XPowder.
- 8) Ανάλυση με Φασματοσκοπία Υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier (FTIR) για την εφαρμογή

της οποίας τα δείγματα κονιοποιήθηκαν, αναμείχθηκαν με KBr σε αναλογία περίπου 1:200 και μετατράπηκαν σε παστίλιες. Η προετοιμασία των παστίλιων έγινε σε θερμοκρασία δωματίου. Για την ανάλυση χρησιμοποιήθηκε εξοπλισμός Perkin Elmer Spectrum GX. Το παράθυρο διαπερατότητας μειώθηκε στα $500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ με Resolution 4 cm^{-1} και 50 scans. Για την επεξεργασία των φασμάτων χρησιμοποιήθηκε λογισμικό Spectrum Edition 5.3 και SpectraGryph Edition 1.2.14.

9) Στο δείγμα HPEL11 και συγκεκριμένα στο σκούρο πράσινο μέρος σώματος του κεραμικού εφαρμόστηκε μέθοδος εκχύλισης σύμφωνα με την οποία κονιοποιημένη μικροποσότητα του δείγματος προστέθηκε σε γυάλινα φυαλίδια με μικρή ποσότητα Μεθανόλης και μικρή ποσότητα νερού. Τα φυαλίδια ανακινήθηκαν με τη βοήθεια κάδου υπερήχων TRANSONIC 310 για 15 λεπτά. Τα διαλύματα αφέθηκαν για μερικά λεπτά και κατόπιν εξετάστηκε το ενδεχόμενο αλλαγής του χρώματος τους μακροσκοπικά. Σκοπός της ανάλυσης ήταν η εκχύλιση πιθανών διαλυτών συστατικών του δείγματος στο διάλυμα.

10.2 Αποτελέσματα και Συζήτηση

Δείγμα ΗΡΕΛ 1



Εικ. 79, 80 Φωτογραφική αποτύπωση του δείγματος ΗΡΕΛ1 © Χ. Τρουμπούκη, Π.Α.Δ.Α.

Μακροσκοπική παρατήρηση

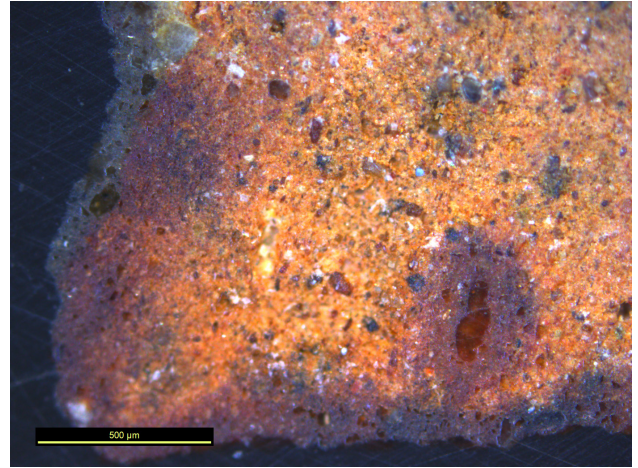
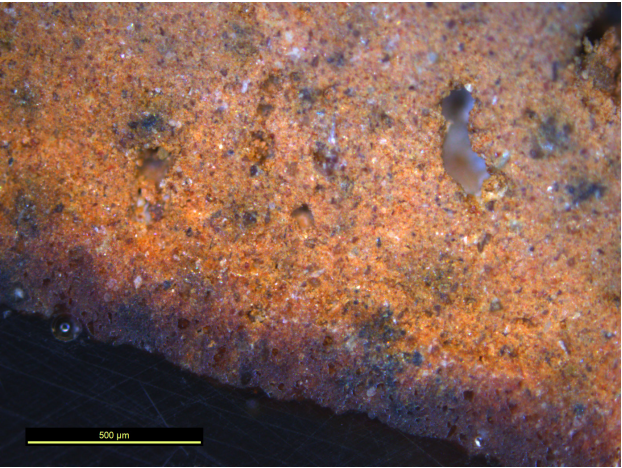
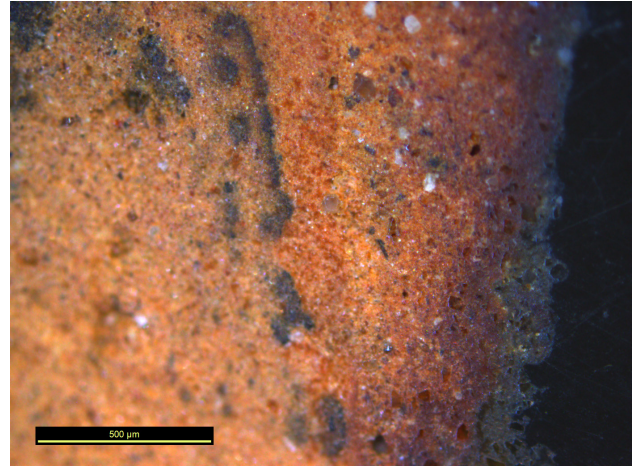
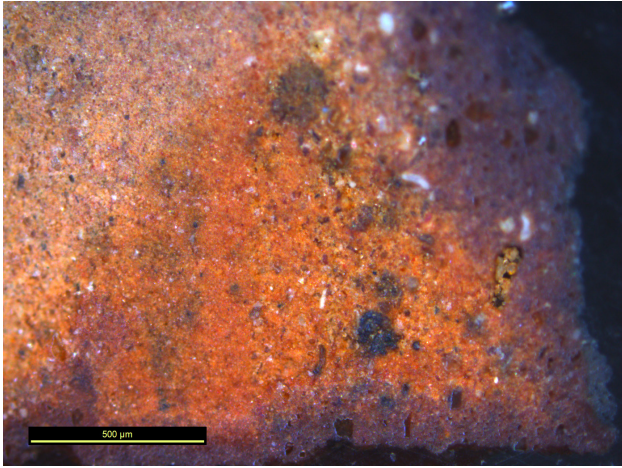
Πρόκειται για θραύσμα κεραμικού ανοιχτού κίτρινου χρώματος, πάχους 1,5 εκ. με εγκλείσματα μικρού μεγέθους. Η εξωτερική του επιφάνεια φέρει σκληρές επικαθίσεις ανοιχτού γριζοκίτρινου χρώματος ενώ η εσωτερική του επιφάνεια φέρει σαθρές επικαθίσεις ίδιου χρώματος. Μακροσκοπικά το θραύσμα όσο και ο πίθος από τον οποίο προήλθε δε φέρουν ενδείξεις κάποιας εξωτερικής διακόσμησης.

Στερεοσκοπική και μικροσκοπική παρατήρηση

Στο εγκιβωτισμένο δείγμα το οποίο αποτελεί γωνία του κεραμικού θραύσματος παρατηρούμε μια μεταβολή του χρώματος στην περιφέρεια του. Συγκεκριμένα στις εικ. 83-86 που λήφθηκαν με μεταλλογραφικό μικροσκόπιο φαίνεται η εξωτερική περίμετρος του δείγματος να λαμβάνει ένα σκούρο καφέ χρώμα ενώ εντοπίζονται περιοχές όπου ο πηλός αποκτά ένα σκούρο κόκκινο χρώμα (βλ. εικ. 83).



Εικ. 81,82 Στερεοσκοπική αποτύπωση του δείγματος ΗΡΕΛ1 σε μεγέθυνση x0.8 © Χ. Τρουμπούκη, Π.Α.Δ.Α.



Εικ. 83-86 Μικροσκοπική αποτύπωση του δείγματος ΗΡΕΛ1

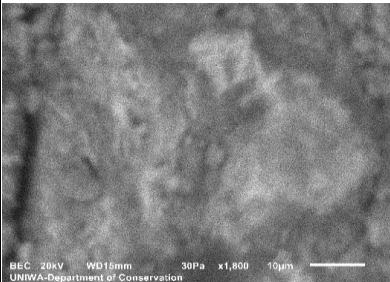
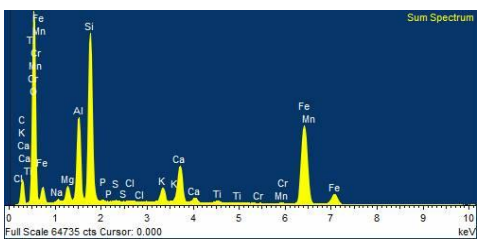

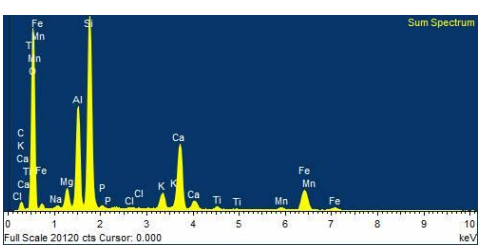
© Χ. Τρουμπούκη, Π.Α.Δ.Α.

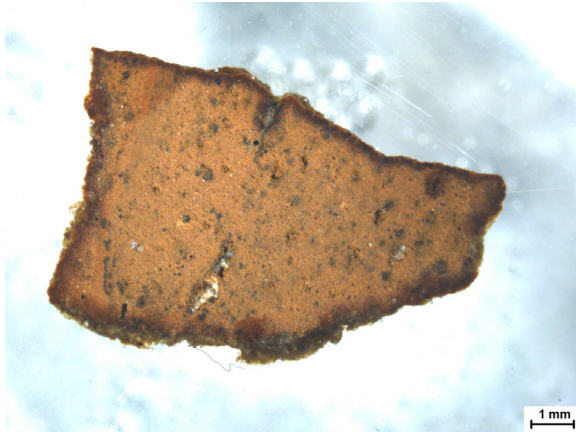


Αποτελέσματα Ανάλυσης με Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM) Δείγμα HPEL1

*Εικ 87 Στερεοσκοπική αποτύπωση x1.0
δείγματος HPEL1 © Χ. Τρουμπούκη, Π.Α.Δ.Α.*

	Electron image	Sum Spectrum	Weight %	Weight % Sigma	
HPEL1_Bulk			C	4.04	0.22
			O	54.03	0.13
			Na	0.39	0.01
			Mg	1.42	0.01
			Al	6.61	0.02
			Si	16.38	0.04
			S	0.09	0.01
			Cl	0.07	0.01
			K	1.82	0.01
			Ca	8.25	0.02
			Ti	0.46	0.01
			Cr	0.07	0.01
			Mn	0.17	0.01
			Fe	6.21	0.03
HPEL1_Ceramic inclusion 1			C	2.24	0.36
			O	57.18	0.23
			Na	0.38	0.02
			Mg	1.61	0.02
			Al	7.99	0.04
			Si	16.18	0.07
			P	0.27	0.01
			Cl	0.10	0.01
			K	1.70	0.02
			Ca	6.51	0.03
			Ti	0.41	0.01
			Mn	0.14	0.02
			Fe	5.28	0.04
			HPEL1_Ceramic inclusion 2		
O	52.65	0.29			
Na	0.39	0.02			
Mg	1.34	0.02			
Al	6.43	0.05			
Si	16.56	0.10			
P	0.06	0.01			
S	0.08	0.01			
Cl	0.07	0.01			
K	1.57	0.02			
Ca	5.72	0.04			
Ti	0.33	0.02			
Cr	0.05	0.02			
Mn	0.23	0.02			
Fe	7.06	0.06			

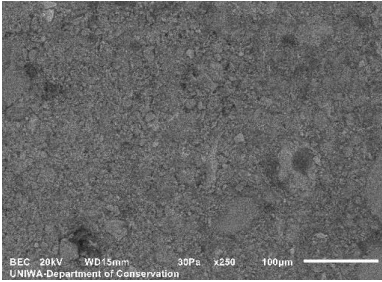
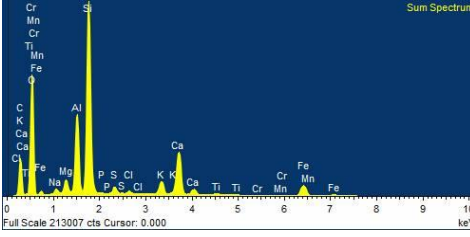
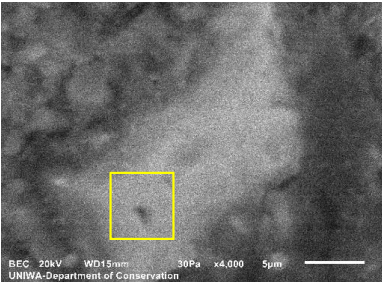
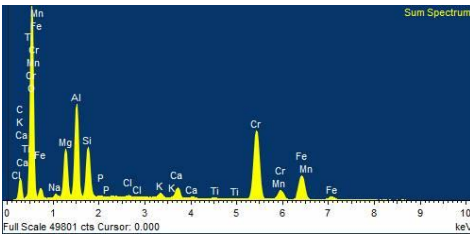
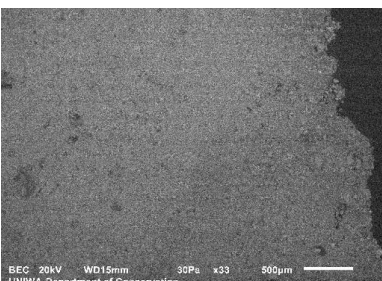
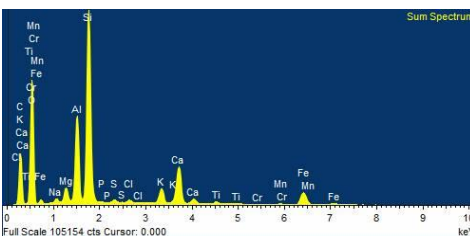
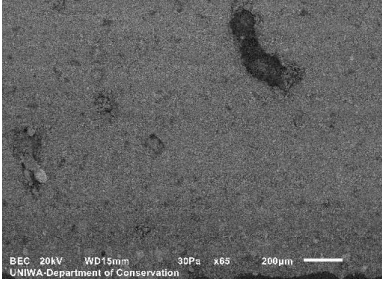
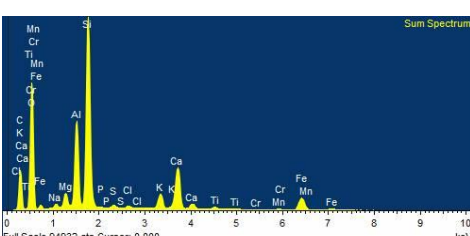
HPEL1_ Ceramic inclusion 2 Fe rich			C	11.67	0.32
			O	45.05	0.18
			Na	0.29	0.02
			Mg	1.16	0.02
			Al	5.29	0.03
			Si	10.83	0.05
			P	0.10	0.01
			S	0.07	0.01
			Cl	0.06	0.01
			K	1.17	0.01
			Ca	3.39	0.02
			Ti	0.27	0.01
Cr	0.02	0.01			
Mn	0.20	0.02			
Fe	20.43	0.09			
HPEL1_ Ceramic inclusion 2 hole			C	2.73	0.66
			O	55.95	0.41
			Na	0.31	0.03
			Mg	1.69	0.03
			Al	7.37	0.07
			Si	14.82	0.12
			P	0.28	0.02
			S	0.09	0.02
			Cl	0.10	0.02
			K	1.65	0.03
			Ca	7.59	0.07
			Ti	0.42	0.03
Mn	0.59	0.04			
Fe	6.49	0.08			



Αποτελέσματα Ανάλυσης με Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM) Δείγμα HPEL1 εγκιβωτισμένο

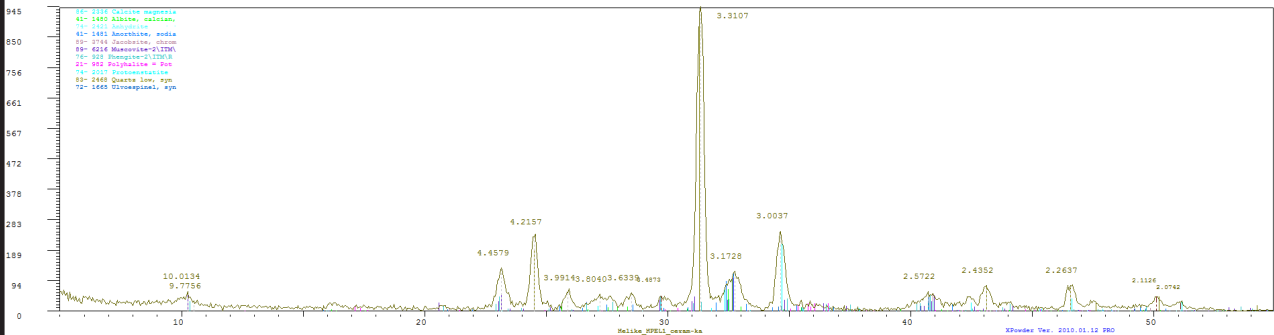
*Εικ. 88 Στερεοσκοπική αποτύπωση x1.0
εγκιβωτισμένου δείγματος HPEL1 © X.
Τρουμπούκη, Π.Α.Δ.Α.*

	Electron image	Sum Spectrum	Weight %	Weight % Sigma	
HPEL1_RES_Bulk			C	14.05	0.25
			O	49.95	0.16
			Na	0.42	0.01
			Mg	1.32	0.01
			Al	6.64	0.03
			Si	15.15	0.05
			P	0.04	0.01
			S	0.22	0.01
			Cl	0.19	0.01
			K	1.76	0.01
			Ca	5.07	0.02
			Ti	0.37	0.01
			Mn	0.20	0.01
Fe	4.62	0.02			
HPEL1_RES_Bulk_2			C	11.31	0.22
			O	50.80	0.14
			Na	0.43	0.01
			Mg	1.40	0.01
			Al	6.75	0.02
			Si	17.69	0.05
			P	0.07	0.01
			S	0.12	0.01
			Cl	0.22	0.01
			K	1.76	0.01
			Ca	4.43	0.02
			Ti	0.35	0.01
			Cr	0.04	0.01
Mn	0.22	0.01			
Fe	4.41	0.02			
HPEL1_RES_Bulk_3			C	17.60	0.35
			O	48.01	0.22
			Na	0.39	0.01
			Mg	1.27	0.02
			Al	6.39	0.04
			Si	14.22	0.07
			P	0.07	0.01
			S	0.57	0.01
			Cl	0.23	0.01
			K	1.69	0.02
			Ca	4.75	0.03
			Ti	0.36	0.01
			Mn	0.16	0.01
Fe	4.30	0.03			

HPEL1_RES_Bulk_4			<table border="1"> <tbody> <tr><td>C</td><td>23.37</td><td>0.19</td></tr> <tr><td>O</td><td>46.26</td><td>0.12</td></tr> <tr><td>Na</td><td>0.49</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Mg</td><td>1.02</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Al</td><td>5.05</td><td>0.02</td></tr> <tr><td>Si</td><td>13.18</td><td>0.04</td></tr> <tr><td>P</td><td>0.05</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>S</td><td>0.57</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Cl</td><td>0.23</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>K</td><td>1.30</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Ca</td><td>4.81</td><td>0.02</td></tr> <tr><td>Ti</td><td>0.27</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Cr</td><td>0.06</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Mn</td><td>0.09</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Fe</td><td>3.25</td><td>0.02</td></tr> </tbody> </table>	C	23.37	0.19	O	46.26	0.12	Na	0.49	0.01	Mg	1.02	0.01	Al	5.05	0.02	Si	13.18	0.04	P	0.05	0.01	S	0.57	0.01	Cl	0.23	0.01	K	1.30	0.01	Ca	4.81	0.02	Ti	0.27	0.01	Cr	0.06	0.01	Mn	0.09	0.01	Fe	3.25	0.02
C	23.37	0.19																																														
O	46.26	0.12																																														
Na	0.49	0.01																																														
Mg	1.02	0.01																																														
Al	5.05	0.02																																														
Si	13.18	0.04																																														
P	0.05	0.01																																														
S	0.57	0.01																																														
Cl	0.23	0.01																																														
K	1.30	0.01																																														
Ca	4.81	0.02																																														
Ti	0.27	0.01																																														
Cr	0.06	0.01																																														
Mn	0.09	0.01																																														
Fe	3.25	0.02																																														
HPEL1_RES_Cr_grain			<table border="1"> <tbody> <tr><td>C</td><td>12.33</td><td>0.37</td></tr> <tr><td>O</td><td>45.21</td><td>0.21</td></tr> <tr><td>Na</td><td>0.44</td><td>0.02</td></tr> <tr><td>Mg</td><td>4.67</td><td>0.04</td></tr> <tr><td>Al</td><td>7.50</td><td>0.05</td></tr> <tr><td>Si</td><td>4.16</td><td>0.03</td></tr> <tr><td>P</td><td>0.05</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Cl</td><td>0.14</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>K</td><td>0.46</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Ca</td><td>1.15</td><td>0.02</td></tr> <tr><td>Ti</td><td>0.15</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Cr</td><td>15.39</td><td>0.08</td></tr> <tr><td>Mn</td><td>0.36</td><td>0.03</td></tr> <tr><td>Fe</td><td>7.99</td><td>0.06</td></tr> </tbody> </table>	C	12.33	0.37	O	45.21	0.21	Na	0.44	0.02	Mg	4.67	0.04	Al	7.50	0.05	Si	4.16	0.03	P	0.05	0.01	Cl	0.14	0.01	K	0.46	0.01	Ca	1.15	0.02	Ti	0.15	0.01	Cr	15.39	0.08	Mn	0.36	0.03	Fe	7.99	0.06			
C	12.33	0.37																																														
O	45.21	0.21																																														
Na	0.44	0.02																																														
Mg	4.67	0.04																																														
Al	7.50	0.05																																														
Si	4.16	0.03																																														
P	0.05	0.01																																														
Cl	0.14	0.01																																														
K	0.46	0.01																																														
Ca	1.15	0.02																																														
Ti	0.15	0.01																																														
Cr	15.39	0.08																																														
Mn	0.36	0.03																																														
Fe	7.99	0.06																																														
HPEL1_RES_dark_corner			<table border="1"> <tbody> <tr><td>C</td><td>27.88</td><td>0.24</td></tr> <tr><td>O</td><td>44.42</td><td>0.16</td></tr> <tr><td>Na</td><td>0.35</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Mg</td><td>0.99</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Al</td><td>5.01</td><td>0.02</td></tr> <tr><td>Si</td><td>11.95</td><td>0.05</td></tr> <tr><td>P</td><td>0.05</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>S</td><td>0.19</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Cl</td><td>0.22</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>K</td><td>1.33</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Ca</td><td>3.74</td><td>0.02</td></tr> <tr><td>Ti</td><td>0.28</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Cr</td><td>0.03</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Mn</td><td>0.12</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Fe</td><td>3.44</td><td>0.02</td></tr> </tbody> </table>	C	27.88	0.24	O	44.42	0.16	Na	0.35	0.01	Mg	0.99	0.01	Al	5.01	0.02	Si	11.95	0.05	P	0.05	0.01	S	0.19	0.01	Cl	0.22	0.01	K	1.33	0.01	Ca	3.74	0.02	Ti	0.28	0.01	Cr	0.03	0.01	Mn	0.12	0.01	Fe	3.44	0.02
C	27.88	0.24																																														
O	44.42	0.16																																														
Na	0.35	0.01																																														
Mg	0.99	0.01																																														
Al	5.01	0.02																																														
Si	11.95	0.05																																														
P	0.05	0.01																																														
S	0.19	0.01																																														
Cl	0.22	0.01																																														
K	1.33	0.01																																														
Ca	3.74	0.02																																														
Ti	0.28	0.01																																														
Cr	0.03	0.01																																														
Mn	0.12	0.01																																														
Fe	3.44	0.02																																														
HPEL1_RES_inner_surface			<table border="1"> <tbody> <tr><td>C</td><td>23.15</td><td>0.28</td></tr> <tr><td>O</td><td>46.56</td><td>0.18</td></tr> <tr><td>Na</td><td>0.41</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Mg</td><td>1.05</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Al</td><td>5.40</td><td>0.03</td></tr> <tr><td>Si</td><td>12.90</td><td>0.05</td></tr> <tr><td>P</td><td>0.05</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>S</td><td>0.22</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Cl</td><td>0.19</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>K</td><td>1.40</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Ca</td><td>4.50</td><td>0.02</td></tr> <tr><td>Ti</td><td>0.30</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Cr</td><td>0.04</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Mn</td><td>0.16</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Fe</td><td>3.67</td><td>0.03</td></tr> </tbody> </table>	C	23.15	0.28	O	46.56	0.18	Na	0.41	0.01	Mg	1.05	0.01	Al	5.40	0.03	Si	12.90	0.05	P	0.05	0.01	S	0.22	0.01	Cl	0.19	0.01	K	1.40	0.01	Ca	4.50	0.02	Ti	0.30	0.01	Cr	0.04	0.01	Mn	0.16	0.01	Fe	3.67	0.03
C	23.15	0.28																																														
O	46.56	0.18																																														
Na	0.41	0.01																																														
Mg	1.05	0.01																																														
Al	5.40	0.03																																														
Si	12.90	0.05																																														
P	0.05	0.01																																														
S	0.22	0.01																																														
Cl	0.19	0.01																																														
K	1.40	0.01																																														
Ca	4.50	0.02																																														
Ti	0.30	0.01																																														
Cr	0.04	0.01																																														
Mn	0.16	0.01																																														
Fe	3.67	0.03																																														

HPEL1_RES_slip			C	32.00	0.29
			O	41.43	0.20
			Na	0.80	0.01
			Mg	0.76	0.01
			Al	4.25	0.03
			Si	11.94	0.06
			P	0.07	0.01
			S	0.11	0.01
			Cl	0.53	0.01
			K	1.48	0.01
			Ca	3.31	0.02
HPEL1_RES_slip_2			C	31.76	0.24
			O	41.49	0.17
			Na	0.75	0.01
			Mg	0.80	0.01
			Al	4.43	0.02
			Si	11.51	0.05
			P	0.08	0.01
			S	0.11	0.01
			Cl	0.51	0.01
			K	1.61	0.01
			Ca	3.31	0.02
Ti	0.26	0.01			
Cr	0.04	0.01			
Mn	0.17	0.01			
Fe	3.18	0.02			

Αποτελέσματα Ανάλυσης με Περιθλασιμετρία Ακτίνων Χ (XRD) δείγματος HPEL 1 (σώμα κεραμικού)

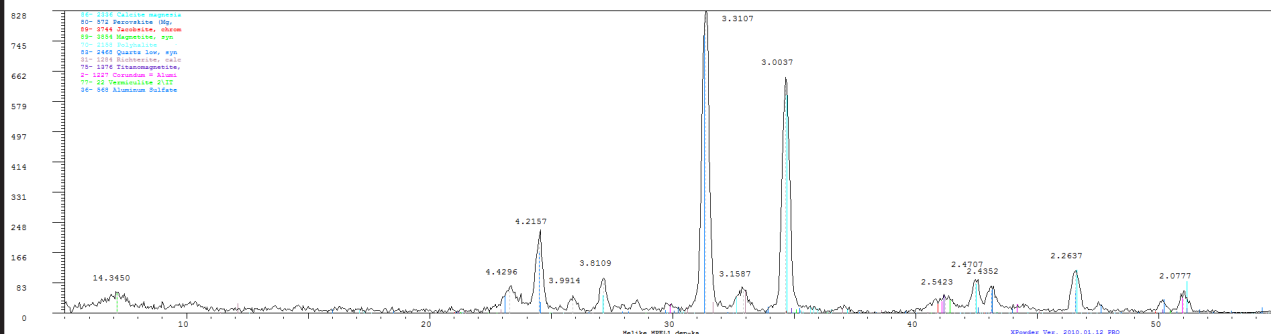


Εικ. 89 Φάσμα XRD από ανάλυση στο εσωτερικό σώμα του κεραμικού © Π.Α.Δ.Α.

Ορυκτό	Χημικός Τύπος
Αλβίτης (Albite)	$(\text{Na}, \text{Ca})\text{Al}(\text{Si}, \text{Al})_3\text{O}_8$
Ανυδρίτης (Anhydrite)*	CaSO_4
Ανορθίτης (Anorthite)	$\text{Ca}_{66}\text{Na}_{34}\text{Al}_{1.66}\text{Si}_{2.3}\bullet 4\text{O}_8$
Θειικό Αργίλιο (Aluminum Sulfate)*	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$
Μοσχοβίτης (Muscovite)	$\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Φεγγίτης (Phengite)	$\text{K}(\text{AlMg})_2(\text{OH})_2(\text{SiAl})_4\text{O}_{10}$
Ανθρακικό ασβέστιο (LowCalciteMagnesian)	$(\text{Ca}, \text{Mg})\text{CO}_3$
Πρωτοενσταντίτης (Protoenstatite)	MgSiO_3
Χαλαζίας (Quartz)	SiO_2
Ilvoespinel	Fe_2TiO_4
Γιακομπσίτης (Jacobsite chrom)*	$(\text{Mn}_{0.84}\text{Fe}_{0.16})(\text{Mn}_{0.16}\text{Fe}_{1.34}\text{Cr}_5)$

* Ενώσεις που παρουσιάζουν ενδιαφέρον για την πορεία της έρευνας αλλά δεν είναι δυνατόν να επιβεβαιωθούν η παρουσία τους.

**Αποτελέσματα Ανάλυσης με Περιθλασιμετρία
Ακτίνων Χ (XRD)
δείγματος HPEL 1 (εξωτερική επιφάνεια)**

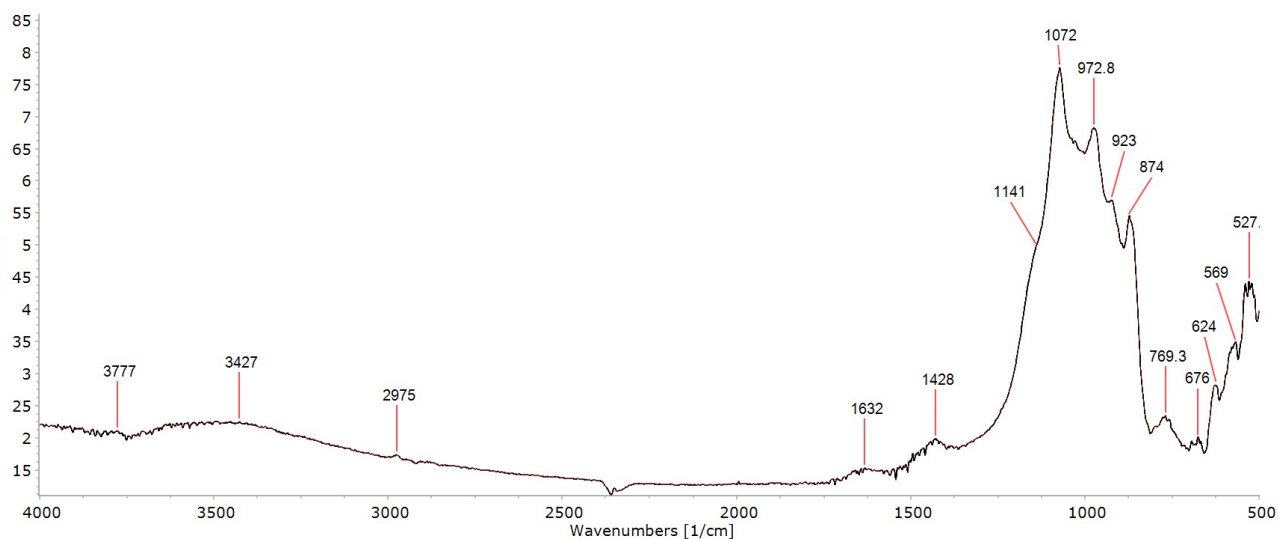


Εικ. 90 Φάσμα XRD από ανάλυση στην εξωτερική επιφάνεια του κεραμικού © Π.Α.Δ.Α.

Ορυκτό	Χημικός Τύπος
Ανθρακικό ασβέστιο (LowCalciteMagnesian)	$(Ca, Mg)CO_3$
Κορούνδιο (Corundum Alum)	Al_2O_3
Περοβσκίτης (Perovskite)	$MgSiO_3$
Γιακομπσίτης (Jacobsite chrom)*	$(Mn_{0.84}Fe_{0.16})(Mn_{0.16}Fe_{1.34}Cr_5)$
Μαγνητίτης (Magnetite)	Fe_3O_4
Πολυαλίτης (Polyhalite)	$K_2Ca_2Mg(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$
Χαλαζίας (Quartz)	SiO_2
Ριχτερίτης (Richterite)	$Ca_{1.25}H_2Mg_5Na_{1.5}O_{24}Si_8$
Τιτανομαγνητίτης (Titanomagnetite)	$Fe_{2.75}Ti_{0.25}O_4$
Βερμικουλίτης (Vermiculite)	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$
Ένυδρο θειϊκό Αργίλιο (Aluminum Sulfate Hydrate)*	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$

* Ενώσεις που παρουσιάζουν ενδιαφέρον για την πορεία της έρευνας αλλά δεν είναι δυνατόν να επιβεβαιωθεί η παρουσία τους.

Αποτελέσματα Ανάλυσης με FTIR δείγματος HPEL 1



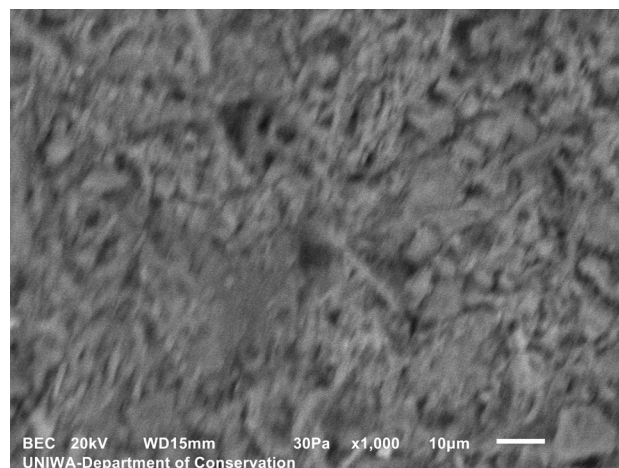
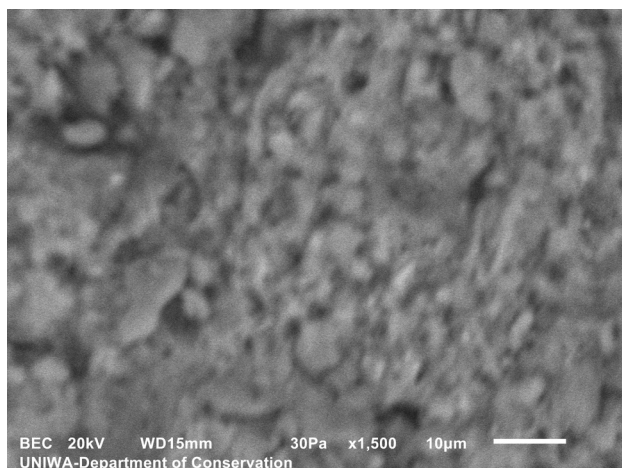
Εικ. 91 Φάσμα απορρόφησης FTIR για το δείγμα HPEL1 © Π.Α.Δ.Α.

Κορυφές απορρόφησης	Χημικές ενώσεις
1428 cm ⁻¹	Ασβεσίτης (CaCO ₃) σε μικρή ποσότητα
874 cm ⁻¹	
1072 cm ⁻¹	Διοψίδιος [CaMg(CO ₃) ₂] σε μικρή ποσότητα
972.8 cm ⁻¹	
923 cm ⁻¹	
874 cm ⁻¹	
676 cm ⁻¹	
1141 cm ⁻¹ (sh)	Ανυδρίτης* (CaSO ₄)
676 cm ⁻¹	
624 cm ⁻¹	
674 cm ⁻¹	Μαγνητίτης (Fe ₃ O ₄)
580 cm ⁻¹	
570 cm ⁻¹	Ανορθίτης (CaAl ₂ Si ₂ O ₈)
972 cm ⁻¹	
3427 cm ⁻¹	Νερό (H ₂ O)
1632 cm ⁻¹	

* Ενώσεις που έχουμε ενδείξεις ότι υπάρχουν αλλά μέσω FTIR δε μπορεί επιβεβαιωθεί η παρουσία τους.

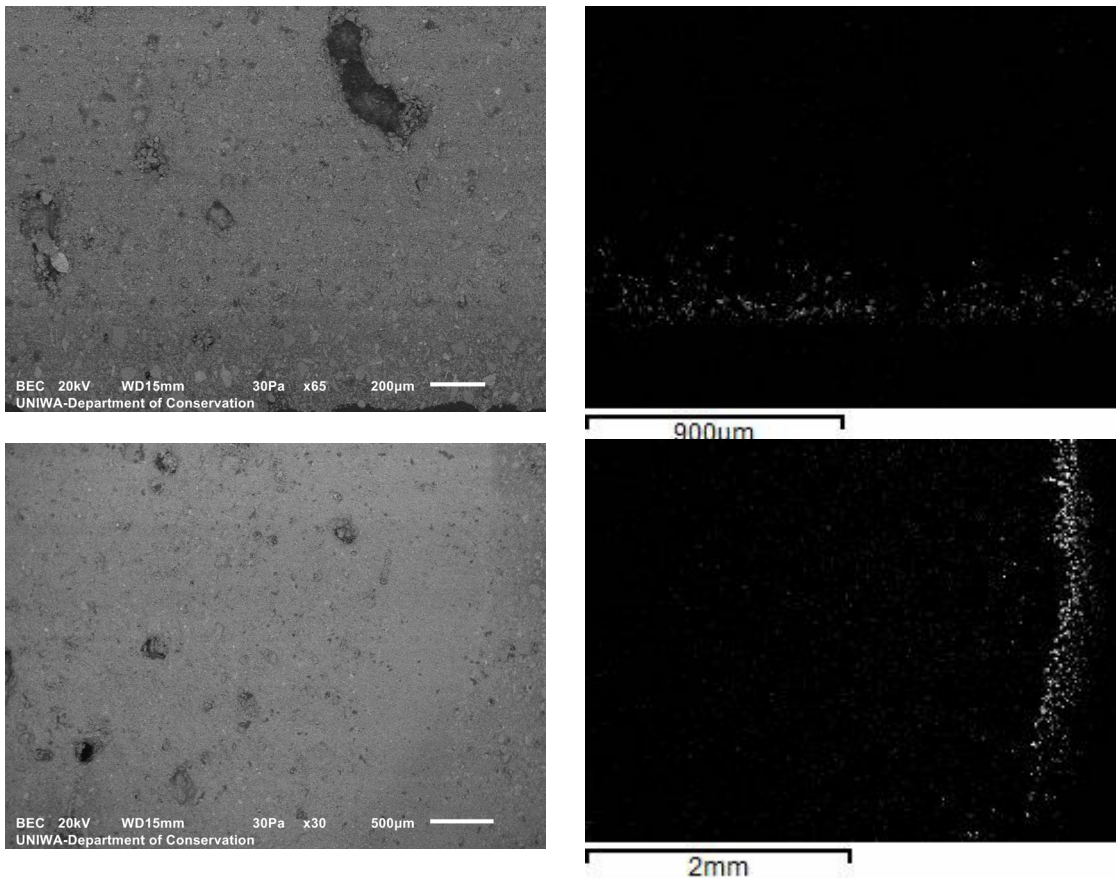
Ερμηνεία αποτελεσμάτων και συζήτηση

Από την ανάλυση με SEM/EDS προκύπτει ότι η περιεκτικότητα του δείγματος σε ασβέστιο (Ca) είναι 8,3% γεγονός που κατατάσσει τον πηλό παραγωγής σε ασβεστιούχο χαμηλής περιεκτικότητας σε ασβέστιο (Ca) (Νοδάρου 2010). Στο σώμα κεραμικού έχουμε διάσπαρτο χρώμιο (Cr) και μαγγάνιο (Mn) που οφείλονται στο είδος των ορυκτών από τα οποία προέκυψε ο πηλός κατασκευής. Επίσης, εντοπίζουμε πληθώρα κεραμικών εγκλεισμάτων από ασβεστιούχο πηλό, τα οποία είναι επίσης πλούσια σε χρώμιο (Cr) και μαγγάνιο (Mn), και άρα συμπεραίνουμε ότι η πηγή του πηλού κατασκευής είναι κοινή. Από την παρατήρηση της φρεσκοσπασμένης επιφάνειας του κεραμικού εκτιμούμε ότι πιθανόν έχει υποστεί εκτεταμένη υαλοποίηση (Extensive Vitrification) άρα πιθανόν έχει ψηθεί σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 850°C (Maniatis and Tite 1981). Επίσης, στο σώμα του κεραμικού εντοπίζουμε μεγάλους κρατήρες που οφείλονται στην απομάκρυνση του ασβεστίου (Ca) που προέρχεται από τη καύση οργανικών υλικών ή από τη διάσπαση του ανθρακικού ασβεστίου (CaCO₃) με τη μορφή διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) κατά την όπτηση (Λαμπρόπουλος 1996).

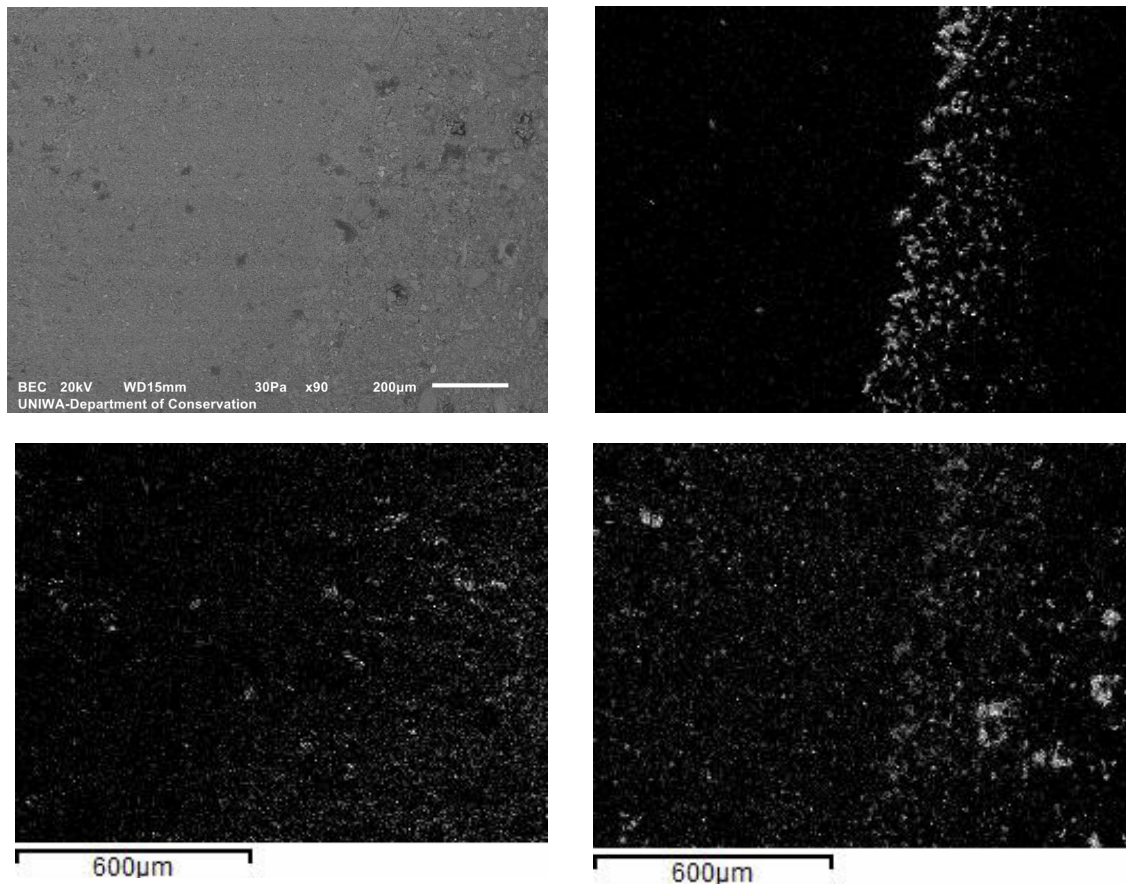


Εικ. 92, 93 Μικροσκοπική απεικόνιση SEM (BEC) της επιφάνειας του κεραμικού σε μεγέθυνση x1000 και x1500 με σκοπό τον προσδιορισμό του βαθμού υαλοποίησης του © Π.Α.Δ.Α.

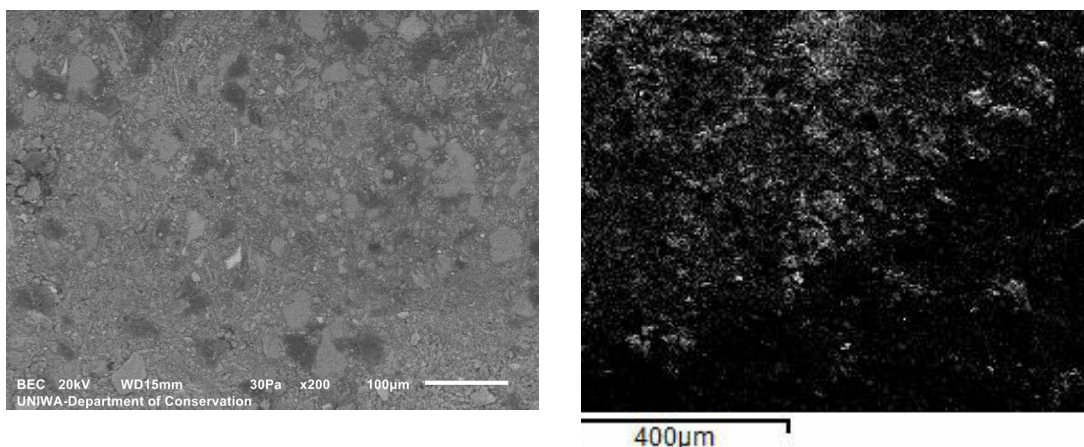
Από την ανάλυση του ίδιου εγκιβωτισμένου δείγματος προκύπτει η παρουσία γραμμικών περιοχών πλούσιων σε θείο (S). Οι περιοχές αυτές κατανέμονται στο δείγμα με τέτοιο τρόπο ώστε να μοιάζουν με μέτωπα διαβροχής, δίνοντας την εντύπωση ότι το δείγμα έχει εμποτιστεί με κάποιο διάλυμα που περιέχει θείο (S). Την εκτίμηση αυτή ενισχύει το γεγονός ότι στο δείγμα της φρεσκοσπασμένης επιφάνειας που εξετάστηκε και προέρχεται από το εσωτερικό του κεραμικού η περιεκτικότητα σε θείο (S) είναι πολύ μικρή έως ανύπαρκτη (0,09%) ενώ στο εγκιβωτισμένο δείγμα που προέρχεται από πιο εξωτερικό μέρος του κεραμικού η συγκέντρωση αυτή φτάνει το 0,57%. Από τη στοιχειακή χαρτογράφηση βλέπουμε ότι οι θέσεις του θείου (S) ταυτίζονται με αυτές του ασβεστίου (Ca). Δημιουργείται λοιπόν η υποψία ότι το θείο (S) μπορεί να είναι δεσμευμένο σε γύψο. Επίσης, στη φωτογραφία του δείγματος στο στερεοσκόπιο παρατηρούμε την ύπαρξη μιας περιοχής κάτω από το εξωτερικό στρώμα του δείγματος η οποία είναι πιο σκουρόχρωμη. Αναλύοντας την περιοχή εντοπίζουμε ότι χαρακτηρίζεται από μια αυξημένη συγκέντρωση του άνθρακα (C). Αυτή η περιοχή ταυτίζεται με



Εικ. 92-95 Στοιχειακή χαρτογράφηση δύο διαφορετικών περιοχών όπου παρουσιάζεται πιο έντονη η παρουσία του θείου (S) © Π.Α.Δ.Α.



Εικ. 96-100 Στοιχειακή χαρτογράφηση περιοχής όπου παρουσιάζεται διακύμανση της συγκέντρωσης του θείου S (πάνω δεξιά), του άνθρακα C (κάτω αριστερά) και του ασβεστίου Ca (κάτω δεξιά) © Π.Α.Δ.Α.



Εικ. 101, 102 Στοιχειακή χαρτογράφηση περιοχής όπου παρουσιάζεται διακύμανση της συγκέντρωσης του άνθρακα C. Συγκεκριμένα παρατηρούμε αύξηση του άνθρακα C στην πάνω αριστερή γωνία © Π.Α.Δ.Α.

τη σκούρα καφέ περιοχή στην περιφέρεια του κεραμικού που εντοπίσαμε με το μικροσκόπιο (εικ. 83-86). Πιθανότατα οφείλεται σ' εναπόθεση άνθρακα (C) στα εξωτερικά στρώματα του κεραμικού κατά τη διαδικασία όπτησης (Rice 1987). Επίσης, βρέθηκε ένας κόκκος χρωμίου (Cr) ο οποίος πιθανόν να μας βοηθήσει να προσδιορίσουμε τη φύση του ορυκτού που εμφανίζεται στο κεραμικό.

Από την ανάλυση **XRD** που έγινε στο σώμα του κεραμικού προκύπτει η παρουσία ανθρακικού ασβεστίου χαμηλής περιεκτικότητας σε μαγνήσιο (Mg), χαλαζία αλλά όχι η παρουσία παραγώγων του σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Επίσης, έχουμε αστρίους με βάση το νάτριο (αλβίτης) και το ασβέστιο (ανορθίτης) (Λαμπρόπουλος 1996). Εντοπίζονται αργιλοπυριτικά ορυκτά όπως ο πρωτοενσταντίτης, ο φεγγίτης και ο μοσχοβίτης. Επίσης, ανιχνεύθηκε, με επιφύλαξη, παρουσία γιακομπσίτη χρωμίου ο οποίος ίσως εξηγεί τον κρύσταλλο πλούσιο σε χρώμιο που βρέθηκε στο SEM. Όσον αφορά την παρουσία του θείου (S), εντοπίζουμε διάφορα ορυκτά στα οποία είναι δυνατόν να είναι δεσμευμένος. Οι κορυφές της γύψου είναι πολύ χαμηλές για να μπορούμε να ισχυριστούμε την παρουσία του. Ωστόσο στο φάσμα φαίνεται να ταιριάζουν κορυφές ορυκτών που περιέχουν ασβέστιο (Ca) και θείο (S) όπως ο πολυαλίτης και ο ανυδρίτης. Ο ανυδρίτης, το πιθανότερο είναι ότι οφείλεται σε πηλό που περιείχε γύψο κι ο οποίος αφυδατώθηκε κατά την όπτηση (Firman 1991). Ενδιαφέρον παρουσιάζει το ενδεχόμενο ανίχνευσης θεικού αργιλίου (Aluminum Sulfide) το οποίο αποτελεί είδος άλατος με πολύ κοντινή σύνθεση στη στυπτηρία και το οποίο χρησιμοποιούνταν στην αρχαιότητα κι εξακολουθεί να χρησιμοποιείται σαν πρόσθετο βαφής (Haar, Schrader and Gatewood 2013; Saxena and Raja 2014). Οι κορυφές του θεικού αργιλίου στην ένυδρη μορφή του (Aluminum Sulfide Hydrate) φαίνεται να ταιριάζουν και με το φάσμα XRD της επιφάνειας του κεραμικού. Ωστόσο, και στα δύο φάσματα η παρουσία του είναι αρκετά αδύναμη για να μπορούμε να βεβαιώσουμε την παρουσία του. Στην επιφάνεια του κεραμικού, βρέθηκε επίσης πληθώρα ορυκτών που εντοπίστηκαν και στο εσωτερικό του κεραμικού όπως ο πολυαλίτης και ο γιακομπσίτης, πολλά εκ των οποίων πιθανό να περιέχονταν στο έδαφος που περιέβαλε το κεραμικό. Ενδιαφέρον παρουσιάζει και η παρουσία μαγνητίτη καθώς θα μπορούσε να οφείλεται σε κάποια γραπτή διακόσμηση. Ωστόσο, η απουσία ενδείξεων εξωτερικής διακόσμησης στο κεραμικό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι είναι προϊόν όπτησης του πηλού κατασκευής σε αναγωγική ατμόσφαιρα.

Στο φάσμα ανάλυσης με FTIR αναγνωρίζουμε τις κορυφές 1428 cm^{-1} και 874 cm^{-1} του ασβεστίτη, (Barone *et al.* 2004) οι οποίες όμως είναι αρκετά ασθενείς επομένως ο ασβεστίτης εμπεριέχεται σε μικρή συγκέντρωση. Στις κορυφές 1072 cm^{-1} , $972,8\text{ cm}^{-1}$, 923 cm^{-1} , 870 cm^{-1} , 676 cm^{-1} βρίσκουμε τις ταλαντώσεις των δεσμών του διοξειδίου, ο οποίος φαίνεται να περιέχεται σε μικρή συγκέντρωση (Barilano *et al.* 2005; De Benedetto *et al.* 2002). Οι κορυφές 570 cm^{-1} και 972 cm^{-1} οφείλονται στις ταλαντώσεις που προκαλεί ο ανορθίτης (De Benedetto *et al.* 2002), και οι κορυφές κυρίως στο 580 cm^{-1} και δευτερευόντως στο 674 cm^{-1} πιθανόν υποδεικνύουν την παρουσία μαγνητίτη (Ravisankar *et al.* 2010). Γενικά, όσο αφορά τις θεικές ενώσεις, δυστυχώς δεν είναι πάντα εύκολο να ανιχνευθούν με FTIR λόγω του ότι οι κορυφές τους επικαλύπτονται από τις κορυφές των πυριτικών ενώσεων. Σύμφωνα με τη Lane (2007) μια θεική ένωση σε στερεή κατάσταση παρουσιάζει δονήσεις στις περιοχές $1050\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$, $500\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ και $400\text{-}500\text{ cm}^{-1}$, με τις τελευταίες να είναι πολύ αδύναμες και συνήθως μη ανιχνεύσιμες. Ο ώμος στο 1145 cm^{-1} , μαζί με τις μικρότερες κορυφές στο 674 cm^{-1} και 624 cm^{-1} αποτελούν ενδείξεις ότι θα μπορούσε να υπάρχει ανυδρίτης, αλλά δυστυχώς δεν είναι δυνατόν να επιβεβαιωθεί καθώς οι περιοχές στις οποίες θα βρίσκαμε τις υπόλοιπες κορυφές του (1126 cm^{-1} , 1095 cm^{-1}) καλύπτονται από τις κορυφές των πυριτικών ενώσεων. Τέλος, στο 1632 cm^{-1} και 3427 cm^{-1} βρίσκουμε τις ταλαντώσεις των υδροξυλίων που δηλώνουν την παρουσία του νερού που είναι εγκλωβισμένο στο δείγμα (Cui *et al.* 2012).

Το κεραμικό έχει ψηθεί σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες, μεγαλύτερες των 850°C γεγονός που προκύπτει τόσο από το βαθμό υαλοποίησης του αλλά και από τα ορυκτά που ανιχνεύθηκαν στη δομή του. Ο διοξείδιος, του οποίου η παρουσία είναι αρκετά ασθενής, παράγεται συνήθως σε θερμοκρασίες περίπου 850°C και οι κρύσταλλοι του διατηρούνται μέχρι τη θερμοκρασία των 1050°C οπότε και αρχίζει η υαλοποίηση και μετατροπή τους σε άμορφο υλικό (Maniatis and Tite 1981). Οπότε, η ασθενής παρουσία του σε συνδυασμό με την ασθενή απουσία του ασβεστίτη στο σώμα του κεραμικού αλλά και τον εναπομείναντα άνθρακα (C) στην εξωτερική του επιφάνεια μας κάνει να υποθέτουμε ότι η θερμοκρασία όπτησης έφτασε σε οριακό σημείο ($\approx 850^{\circ}\text{C}\text{-}1000^{\circ}\text{C}$). Αν η θερμοκρασία όπτησης αυξανόταν κι άλλο, θα απομακρυνόταν όλος ο άνθρακας (C) από το σώμα του κεραμικού με τη μορφή CO_2 και θα αυξάνονταν κι άλλο οι κρυσταλλικές δομές υψηλής θερμοκρασίας με τη συμμετοχή του ασβεστίου (Ca) όπως ο διοξείδιος. Επίσης, βρέθηκε μαγνητίτης γεγονός που μάλλον υποδεικνύει την όπτηση του πηλού και σε αναγωγική ατμόσφαιρα. Η περιεκτικότητα του πηλού σε διάσπαρτο χρώμιο (Cr) και μαγγάνιο (Mn) υποδεικνύει ότι ο αρχικός πηλός κατασκευής περιείχε κάποια ένωση αυτών των στοιχείων που θα μπορούσε να έχει τη μορφή γιακομπσίτη χρωμίου, αν και το ορυκτό αυτό δε βρέθηκε στο φάσμα του FTIR. Η υψηλή συγκέντρωση θείου (S) σε περιοχές του εγκιβωτισμένου δείγματος, η οποία επιβεβαιώνεται και στο φάσμα του FTIR πιθανότατα οφείλεται στην περιεκτικότητα του αρχικού πηλού σε γύψο, ο οποίος κατά την όπτηση μετετράπηκε σε ανυδρίτη. Επίσης, δεν αποκλείουμε αλλά ούτε και μπορούμε να επιβεβαιώσουμε και το ενδεχόμενο παρουσίας θεικού αργιλίου και ένυδρου θεικού αργιλίου στο σώμα και στην εξωτερική επιφάνεια του κεραμικού αντίστοιχα, η απόδειξη της παρουσίας των οποίων θα είχε εξαιρετικό ενδιαφέρον καθώς, όπως είπαμε, οι ενώσεις αυτές χρησιμοποιούνταν στην αρχαιότητα ως υποκατάστατα της στυπτηρίας.

Δείγμα ΗΡΕΛ9

Μακροσκοπική και στεροσκοπική παρατήρηση

Πρόκειται για θραύσματα κεραμικού που λήφθηκαν από το σώμα στρογγυλής κεραμικής εστίας. Το σώμα του κεραμικού έχει σκούρο κοκκινωπό χρώμα και η εξωτερική του επιφάνεια είναι γκριζοκίτρινη. Το υλικό είναι γενικά σαθρό και εύθρυπτο. Εκ πρώτης όψεως ο πηλός φαίνεται να έχει ψηθεί σε χαμηλές θερμοκρασίες.



Εικ. 103, 104 Φωτογραφική αποτύπωση του δείγματος © Χ. Τρουμπούκη, Π.Α.Δ.Α.



Εικ. 105, 106 Στεροσκοπική αποτύπωση του δείγματος ΗΡΕΛ9 © Χ. Τρουμπούκη, Π.Α.Δ.Α.



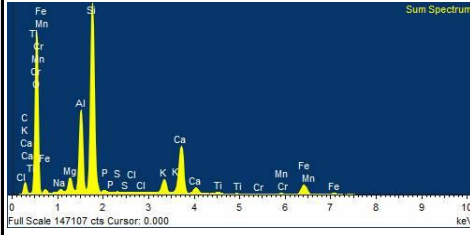
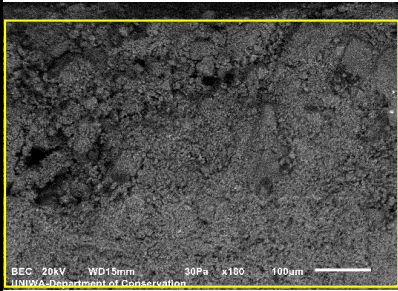
Αποτελέσματα Ανάλυσης με Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM) Δείγμα HPEL9

Εικ. 107 Λήψη με στερεοσκόπιο εγκιβωτισμένου
δείγματος HPEL9

© Χ. Τρουμπούκη, Π.Α.Δ.Α.

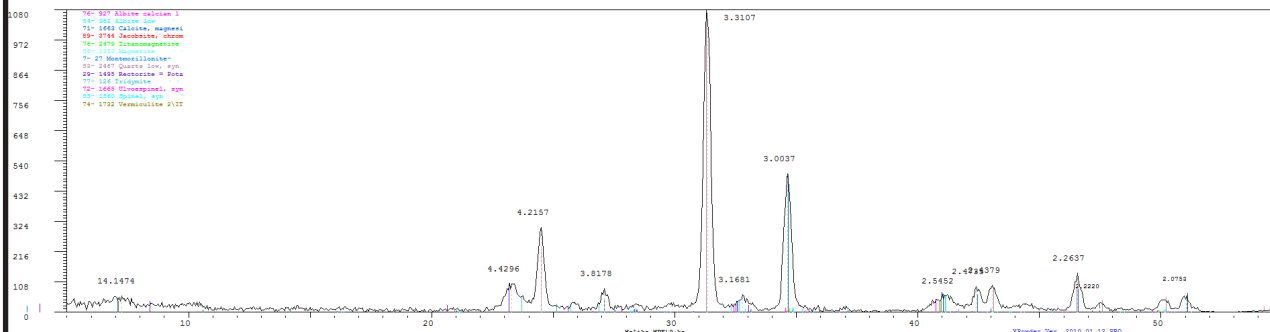
	Electron Image	Sum Spectrum	Weight %	Weight % Sigma				
HPEL9_bulk			C	0.64	0.52			
			O	56.48	0.31			
			Na	0.43	0.02			
			Mg	1.35	0.02			
			Al	6.26	0.05			
			Si	18.77	0.11			
			P	0.04	0.01			
			S	0.03	0.01			
			Cl	0.05	0.01			
			K	1.83	0.02			
			Ca	7.77	0.06			
			Ti	0.41	0.02			
			Cr	0.06	0.02			
			Mn	0.23	0.02			
Fe	5.64	0.06						
HPEL9_black inclusion detailed			O	58.56	0.10			
			Na	0.21	0.02			
			Mg	0.74	0.02			
			Al	3.96	0.03			
			Si	31.33	0.08			
			S	0.05	0.01			
			Cl	0.06	0.01			
			K	0.91	0.02			
			Ca	1.10	0.02			
			Ti	0.18	0.02			
			Mn	0.14	0.02			
			Fe	2.76	0.04			
			HPEL9_deposit			C	7.94	0.30
						O	58.40	0.20
Na	0.29	0.01						
Mg	1.17	0.01						
Al	5.69	0.03						
Si	14.26	0.06						
P	0.23	0.01						
S	0.06	0.01						
Cl	0.06	0.01						
K	1.12	0.01						
Ca	7.96	0.04						
Ti	0.20	0.01						
Cr	0.05	0.01						
Mn	0.14	0.01						
Fe	2.44	0.02						

HPeL9_deposit+body



C	6.33	0.27
O	57.24	0.17
Na	0.34	0.01
Mg	1.36	0.01
Al	6.44	0.03
Si	15.95	0.05
P	0.27	0.01
S	0.06	0.01
Cl	0.07	0.01
K	1.62	0.01
Ca	6.36	0.03
Ti	0.26	0.01
Cr	0.05	0.01
Mn	0.24	0.01
Fe	3.41	0.02

Αποτελέσματα Ανάλυσης με Περιθλασιμετρία Ακτίνων Χ (XRD) δείγματος HPEL9

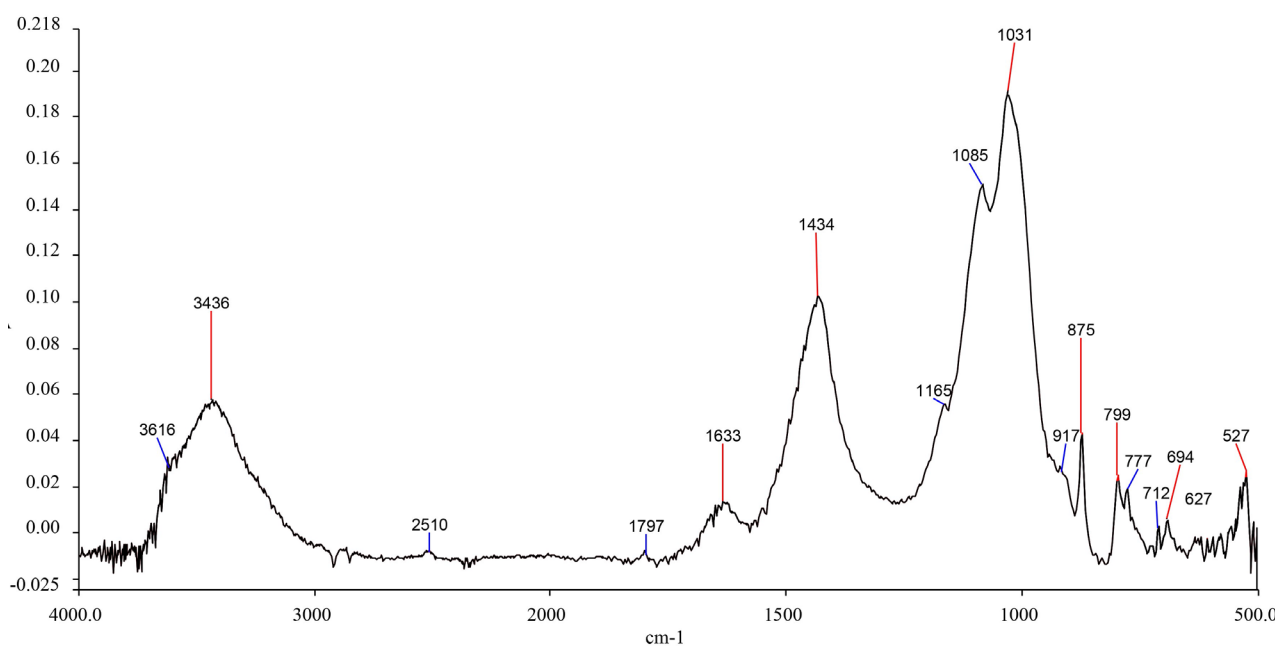


Εικ. 108 Φάσμα XRD του δείγματος HPEL9 © Π.Α.Δ.Α.

Ορυκτό	Χημικός Τύπος
Αλβίτης (Albite Calc low)	$\text{Na}_{0.84}\text{Ca}_{0.16}\text{Al}_{1.16}\text{Si}_{2.84}\text{O}_8$
Αλβίτη (Albite low)	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$
Βερμικιουλίτης (Vermiculite)	$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Μαγνησιακός ασβέστης (Calcite magnesian)	$(\text{Ca}, \text{Mg})\text{CO}_3$
Γιακομπσίτης (Jacobsite chrom)*	$(\text{Mn}_{0.84}\text{Fe}_{0.16})(\text{Mn}_{0.16}\text{Fe}_{1.34}\text{Cr}_5)$
Μαγνητίτης (Magnetite)	Fe_3O_4
Μοντμοριλλονίτης (Montmorillonite)*	$\text{Na}_{0.3}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Ρεκτορίτης (Rectorite)	$\text{K}_{1.2}\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Τιτανομαγνητίτης (Titanomagnetite)	$\text{Fe}_{2.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_4$
Τριδυμίτης (Tridymite)	SiO_2
Σπινέλιος (Spinel)	$\text{Mn}(\text{Mn}_{0.193}\text{Cr}_{1.8}\text{O}_8)\text{O}_4$
Ουλβοσπινέλιος (Ulvoespinel)	Fe_2TiO_4
Χαλαζίας (Quartz)	SiO_2

* Ορυκτά που η παρουσία τους είναι πιθανή κι έχει σημασία να επισημανθεί χωρίς να έχει επιβεβαιωθεί

Αποτελέσματα Ανάλυσης με FTIR δείγματος HPEL9



Εικ. 109 Φάσμα απορρόφησης FTIR του δείγματος HPEL9 © Π.Α.Δ.Α.

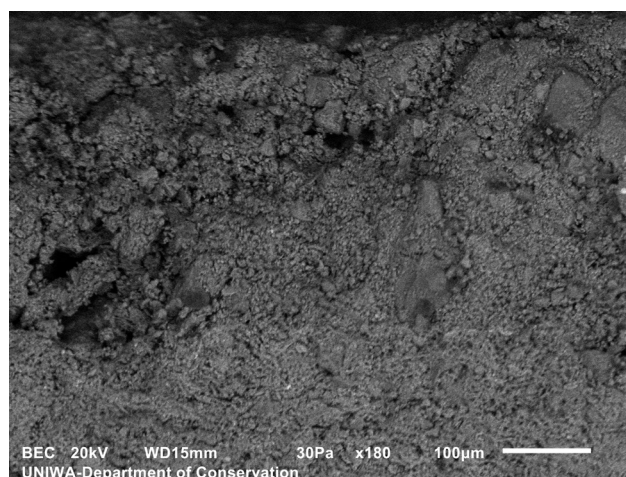
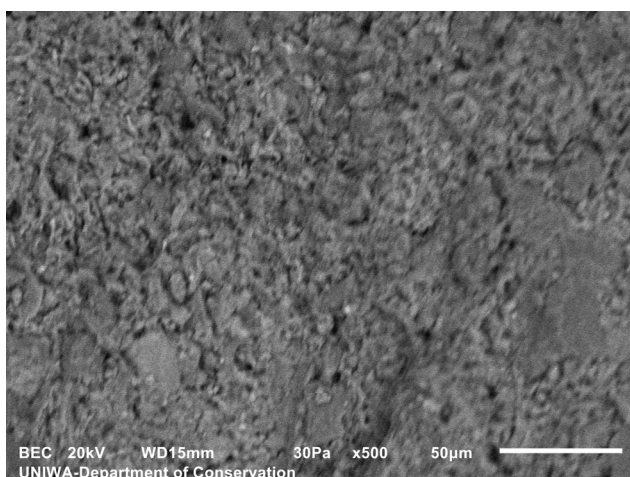
Κορυφές απορρόφησης	Χημικές ενώσεις
3436 cm ⁻¹	Πυριτικά άλατα
1031 cm ⁻¹	
2510 cm ⁻¹	Ασβεστίτης (CaCO ₃)
1797 cm ⁻¹	
1434 cm ⁻¹	
875 cm ⁻¹	
712 cm ⁻¹	
1165 cm ⁻¹	Χαλαζιακή άμμος (SiO ₂)
1085 cm ⁻¹	
799 cm ⁻¹ + 777 cm ⁻¹ (διπλή κορυφή)	
694 cm ⁻¹	
527 cm ⁻¹	

* Ενώσεις που έχουμε ενδείξεις ότι υπάρχουν αλλά μέσω FTIR δε μπορεί επιβεβαιωθεί η παρουσία τους.

1633 cm ⁻¹	Νερό που περιέχεται στο δείγμα
3420 cm ⁻¹	
3616 cm ⁻¹ (sh)	Καολινίτης* (Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂ · 2H ₂ O)
917 cm ⁻¹	
799 cm ⁻¹	
694 cm ⁻¹	

Ερμηνεία αποτελεσμάτων και συζήτηση

Από την εξέταση του δείγματος στο SEM/EDS προκύπτει ότι συγκροτείται από ασβεστιούχο πηλό περιεκτικότητας σε ασβέστιο (Ca) περίπου 7,78% (Νοδάρου 2010). Επίσης, ο πηλός περιέχει διάσπαρτο χρώμιο (Cr) και μαγγάνιο (Mn). Στο φρεσκοσπασμένο δείγμα που αναλύθηκε περιέχεται μεγάλο μαύρο έγκλεισμα πλούσιο σε πυρίτιο (Si) και οξυγόνο (O). Εκτιμούμε ότι πρόκειται για κεραμικό έγκλεισμα (grog) και συγκεκριμένα για τμήμα του υαλώματος του κεραμικού καθώς εντοπίζουμε υψηλή συγκέντρωση πυριτίου (Si) και οξυγόνου (O) καθώς και σίδηρο (Fe) στον οποίο μάλλον οφείλει και το μαύρο χρώμα του. Από την παρατήρηση της επιφάνειας του κεραμικού και την έκταση που καταλαμβάνουν τα υαλοποιημένα ινίδια στο σώμα του εκτιμούμε ότι πιθανόν είναι ψημένο σε θερμοκρασία περίπου 800°C (Maniatis and Tite 1981). Από την εξέταση του στρώματος επικαθίσεων του κεραμικού δείγματος βλέπουμε ότι η δομή του υλικού είναι διαφορετική από του αυτή του κεραμικού και συγκεκριμένα πιο χαλαρή. Εμφανίζει, όπως είναι λογικό, αυξημένη περιεκτικότητα σε ασβέστιο (Ca) και χλώριο (Cl). Στη στοιχειακή χαρτογράφηση όπου απεικονίζεται μαζί το κεραμικό



Εικ. 110,111 (αριστ) Μικροσκοπική απεικόνιση SEM BEC της επιφάνειας του φρεσκοσπασμένου κεραμικού x500 όπου φαίνονται τα υαλοποιημένα ινίδια που παράχθηκαν κατά την όπτηση, (δεξιά) Στρωματογραφία του κεραμικού και του στρώματος επικαθίσεων του © Π.Α.Δ.Α.

σώμα και οι επικαθίσεις βλέπουμε ότι υπάρχουν περιοχές των επικαθίσεων πλούσιες σε ανθρακα (C) οι οποίες εκτιμούμε ότι μπορεί να είναι μικρά κάρβουνα ή ασβεστολιθικά εγκλείσματα.

Από την ανάλυση του δείγματος με **XRD** προκύπτει ότι περιέχει ασβεστόλιθο χαμηλό σε περιεκτικότητα σε μαγνήσιο (LMC) που μπορεί να οφείλεται είτε στην περιεκτικότητα του αρχικού πηλού σε ανθρακικό ασβέστιο το οποίο δεν έχει διασπαστεί ακόμα καθώς το κεραμικό ψήθηκε σε χαμηλές θερμοκρασίας (<870°C), είτε σ' ασβεστιούχα εγκλείσματα, είτε τέλος στις επικαθίσεις του εξωτερικού στρώματος του. Επιπλέον, μ' επιφύλαξη εντοπίστηκε μοντμοριλονίτης που επιβεβαιώνει την εκτίμηση που είχε γίνει στο SEM ότι η θερμοκρασία όπτησης είναι χαμηλή. Ωστόσο, εντοπίζουμε ταυτόχρονα και τριδυμίτη που παράγεται από μετατροπή του χαλαζία στους 870°C περίπου αλλά και σπινέλιους που παράγονται από τη διάσπαση του μετακαολινίτη στους 950°C (Rice 1987). Τέλος, και σε αυτό το φάσμα φαίνεται να βρίσκουμε κορυφές του χρωμιούχου γιακομπσίτη.

Από το φάσμα της ανάλυσης **FTIR** βλέπουμε ότι το δείγμα περιέχει ανθρακικό ασβέστιο (2510 cm⁻¹, 1434 cm⁻¹, 875 cm⁻¹, 712 cm⁻¹) και χαλαζιακή άμμο (1085 cm⁻¹, διχαλωτή κορυφή 797+777 cm⁻¹, 694 cm⁻¹, 525 cm⁻¹). Η παρουσία ανθρακικού ασβεστίου είτε οφείλεται στις επικαθίσεις του κεραμικού που προέρχονται από το περιβάλλον ταφής του, είτε στο ότι το κεραμικό ψήθηκε σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 870°C περίπου οπότε το ανθρακικό ασβέστιο που περιεχόταν στον αρχικό πηλό δεν έχει αποσυντεθεί, τουλάχιστον στο σύνολο του. Ο μοντμοριλλονίτης που ανιχνεύθηκε στο XRD πιθανώς να φαίνεται κι εδώ και να ενισχύει την κορυφή στην περιοχή 3436 cm⁻¹. Η υπόθεση της παρουσίας του θα ενισχύοταν αν είχαμε εικόνα της κορυφής 470 cm⁻¹ η οποία βρίσκεται εκτός φάσματος (Ravisankar *et al.* 2010). Είναι πιθανό πάντως να υπάρχουν στο δείγμα υπολείμματα καολινίτη καθώς βρίσκουμε κορυφές δόνησης του στις περιοχές 3616 cm⁻¹, 917 cm⁻¹, 799 cm⁻¹, 694 cm⁻¹. Επίσης, υπάρχουν απορροφήσεις στις περιοχές 3418 cm⁻¹ και 1031 cm⁻¹ που είναι χαρακτηριστικές των πυριτικών ενώσεων. (Reddy *et al.* 2015) Τέλος στο 1630 cm⁻¹ εντοπίζουμε κορυφή του νερού που εμπεριέχεται στο δείγμα (Cui *et al.* 2012).

Ως προς την τεχνολογία κατασκευής συμπεραίνουμε ότι η εστία παράχθηκε από ασβεστιούχο πηλό που περιέχει μαγγάνιο (Mn) και χρώμιο (Cr), πιθανώς με τη μορφή γιακομπσίτη χρωμίου. Οι αρχικές θερμοκρασίες όπτησης της κεραμικής εστίας δεν πρέπει να ξεπερνάνε τους 850°C. Σε αυτό το συμπέρασμα συνάδουν, πέρα από την ισχυρή παρουσία ανθρακικού ασβεστίου και η εικόνα της έκτασης των υαλωδών νηματίων στο SEM, τα πιθανά υπολείμματα μοντμοριλλονίτη, αλλά και η μακροσκοπική εικόνα του δείγματος το οποίο είναι σαθρό με μικρές μηχανικές αντοχές. Ο τριδυμίτης που παρουσιάζεται στο φάσμα του XRD μπορεί να αιτιολογηθεί καθώς δημιουργείται από τη μετατροπή χαλαζία σε κοντινές θερμοκρασίες με αυτές που εκτιμούμε ότι ψήθηκε το κεραμικό (870°C). Ωστόσο, η ταυτόχρονη παρουσία σπινέλιων που παράγονται από τη διάσπαση του μετακαολινίτη στους 950°C δείχνουν το εύρος των θερμοκρασιών που αναπτυσσόταν στη συγκεκριμένη εστία, η οποία, όπως είναι αναμενόμενο υποβαλόταν σε ανομοιόρφες στο σώμα της, συχνές θερμοκρασιακές μεταβολές κατά τη χρήση της.

Δείγμα ΗΡΕΛ 10

Μακροσκοπική παρατήρηση

Πρόκειται για θραύσμα κεραμικού σκουρόχρωμου κοκκινωπού χρώματος, πάχους 1,3 εκ. με εγκλείσματα ποικίλου μεγέθους. Η εξωτερική του επιφάνεια φέρει ανοιχτόχρωμες κιτρινο-γκρί επικαθίσεις σχετικά σκληρές. Το σώμα του κεραμικού δεν παρουσιάζει ιδιαίτερη σκληρότητα. Μακροσκοπικά δε φέρει σημάδια κάποιου είδους διακόσμησης στην εξωτερική του επιφάνεια τόσο το θραύσμα όσο και ο πίθος από τον οποίο προήλθε.



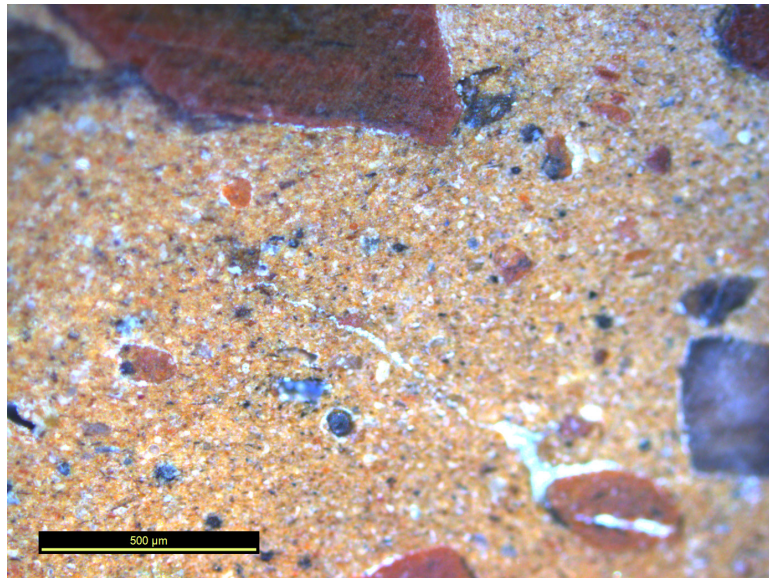
Εικ. 112, 113 Φωτογραφική αποτύπωση του δείγματος ΗΡΕΛ10 © Χ. Τρουμπούκη, Π.Α.Δ.Α.

Στερεοσκοπική και μικροσκοπική παρατήρηση

Παρατηρούμε ότι το δείγμα περιέχει πολλά κεραμικά εγκλείσματα με μέγεθος που ποικίλει καθώς κάποια φαίνεται να ξεπερνάνε τα 5 mm.



Εικ. 114, 115 Στερεοσκοπική απεικόνιση του δείγματος ΗΡΕΛ10 © Χ. Τρουμπούκη, Π.Α.Δ.Α.



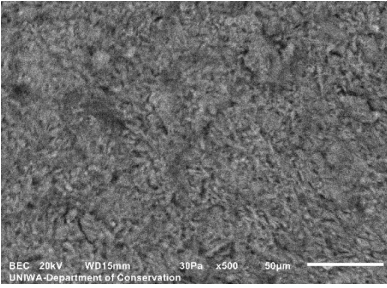
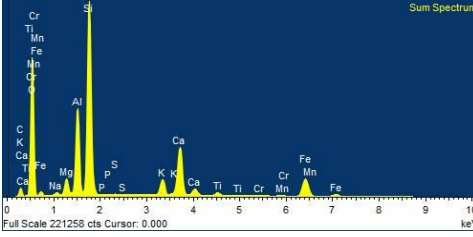
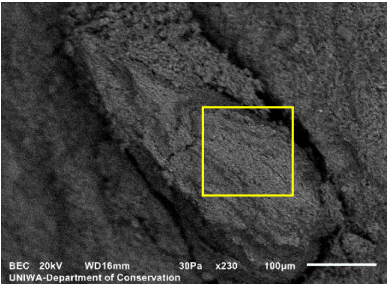
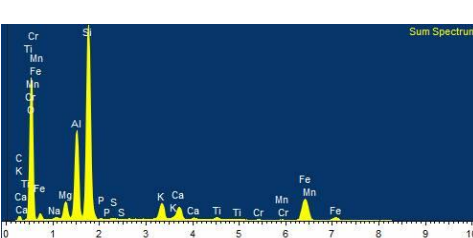
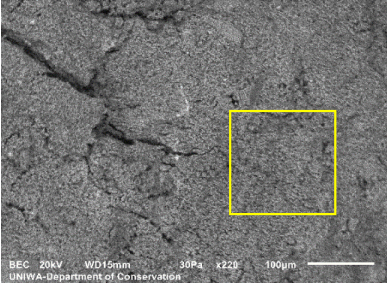
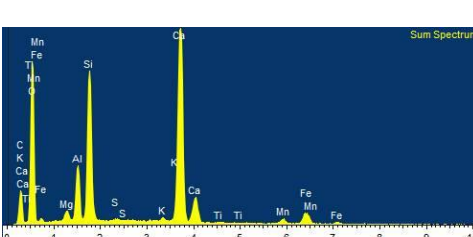
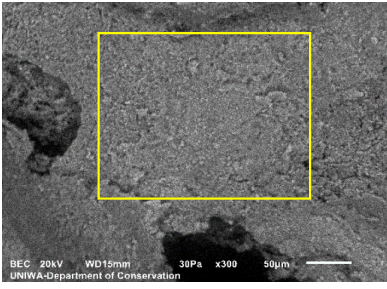
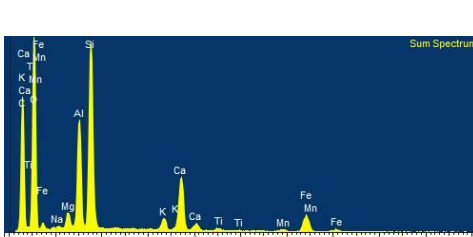
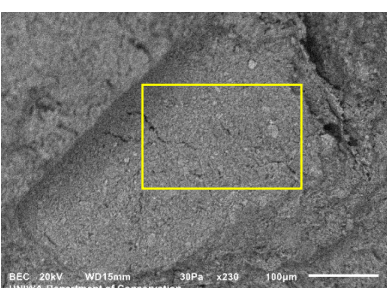
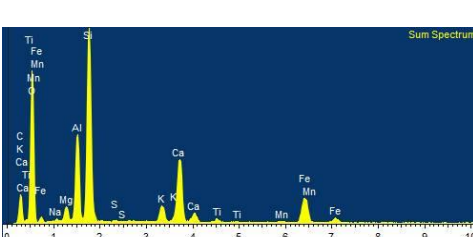
*Εικ. : 116 Μικροσκοπική απεικόνιση του δείγματος HPEL10
© Χ. Τρουμπούκη, Π.Α.Δ.Α.*

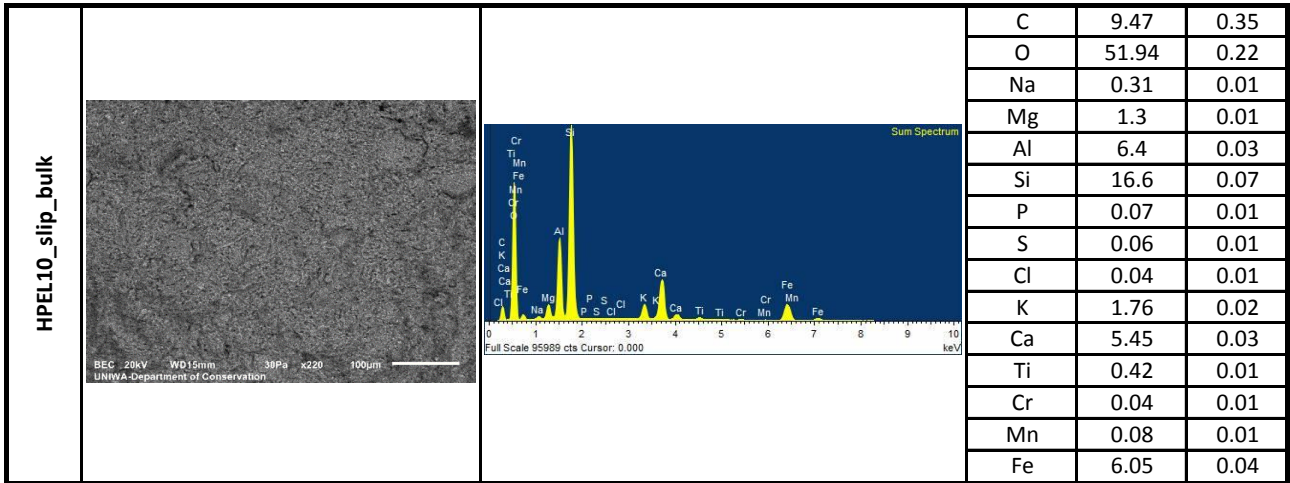


Αποτελέσματα Ανάλυσης με Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM) Δείγμα HPEL10

Εικ. 117 Λήψη με στερεοσκόπιο
εγκιβωτισμένου δείγματος HPEL10
© Χ. Τρουμπούκη, Π.Α.Δ.Α.

	Electron Image	Sum Spectrum	Weight %		
			Weight %	Sigma	
HPEL_10_bulk			C	7.83	0.46
			O	51.9	0.29
			Na	0.26	0.02
			Mg	1.29	0.03
			Al	6.54	0.05
			Si	16.45	0.11
			P	0.07	0.02
			S	0.03	0.01
			K	1.78	0.03
			Ca	5.96	0.05
			Ti	0.45	0.02
			Mn	0.15	0.03
			Fe	7.27	0.07
			HPEL_10_bulk_2		
O	49.97	0.28			
Na	0.25	0.02			
Mg	1.24	0.02			
Al	6.62	0.05			
Si	15.41	0.1			
P	0.06	0.02			
S	0.05	0.01			
K	1.66	0.02			
Ca	5.69	0.05			
Ti	0.44	0.02			
Mn	0.15	0.03			
Fe	6.57	0.07			
HPEL_10_bulk_3					
			O	39.53	0.57
			Na	0.18	0.04
			Mg	0.75	0.04
			Al	7.99	0.13
			Si	9	0.14
			K	1.04	0.04
			Ca	3.08	0.07
			Ti	0.28	0.04
			Mn	0.1	0.05
			Fe	4.77	0.12
			Cu	0.34	0.08

HPEL10_bulk_4			<table border="1"> <tbody> <tr><td>C</td><td>6.84</td><td>0.16</td></tr> <tr><td>O</td><td>51.99</td><td>0.1</td></tr> <tr><td>Na</td><td>0.31</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Mg</td><td>1.48</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Al</td><td>6.9</td><td>0.02</td></tr> <tr><td>Si</td><td>16.77</td><td>0.04</td></tr> <tr><td>P</td><td>0.08</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>S</td><td>0.06</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>K</td><td>1.87</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Ca</td><td>6.51</td><td>0.02</td></tr> <tr><td>Ti</td><td>0.51</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Cr</td><td>0.06</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Mn</td><td>0.11</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Fe</td><td>6.5</td><td>0.02</td></tr> </tbody> </table>	C	6.84	0.16	O	51.99	0.1	Na	0.31	0.01	Mg	1.48	0.01	Al	6.9	0.02	Si	16.77	0.04	P	0.08	0.01	S	0.06	0.01	K	1.87	0.01	Ca	6.51	0.02	Ti	0.51	0.01	Cr	0.06	0.01	Mn	0.11	0.01	Fe	6.5	0.02
C	6.84	0.16																																											
O	51.99	0.1																																											
Na	0.31	0.01																																											
Mg	1.48	0.01																																											
Al	6.9	0.02																																											
Si	16.77	0.04																																											
P	0.08	0.01																																											
S	0.06	0.01																																											
K	1.87	0.01																																											
Ca	6.51	0.02																																											
Ti	0.51	0.01																																											
Cr	0.06	0.01																																											
Mn	0.11	0.01																																											
Fe	6.5	0.02																																											
HPEL10_inclusion_1			<table border="1"> <tbody> <tr><td>C</td><td>3.42</td><td>0.34</td></tr> <tr><td>O</td><td>51.76</td><td>0.21</td></tr> <tr><td>Na</td><td>0.23</td><td>0.02</td></tr> <tr><td>Mg</td><td>1.89</td><td>0.02</td></tr> <tr><td>Al</td><td>8.29</td><td>0.04</td></tr> <tr><td>Si</td><td>20.07</td><td>0.09</td></tr> <tr><td>P</td><td>0.06</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>S</td><td>0.03</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>K</td><td>2.33</td><td>0.02</td></tr> <tr><td>Ca</td><td>1.94</td><td>0.02</td></tr> <tr><td>Ti</td><td>0.46</td><td>0.02</td></tr> <tr><td>Cr</td><td>0.06</td><td>0.02</td></tr> <tr><td>Mn</td><td>0.12</td><td>0.02</td></tr> <tr><td>Fe</td><td>9.34</td><td>0.06</td></tr> </tbody> </table>	C	3.42	0.34	O	51.76	0.21	Na	0.23	0.02	Mg	1.89	0.02	Al	8.29	0.04	Si	20.07	0.09	P	0.06	0.01	S	0.03	0.01	K	2.33	0.02	Ca	1.94	0.02	Ti	0.46	0.02	Cr	0.06	0.02	Mn	0.12	0.02	Fe	9.34	0.06
C	3.42	0.34																																											
O	51.76	0.21																																											
Na	0.23	0.02																																											
Mg	1.89	0.02																																											
Al	8.29	0.04																																											
Si	20.07	0.09																																											
P	0.06	0.01																																											
S	0.03	0.01																																											
K	2.33	0.02																																											
Ca	1.94	0.02																																											
Ti	0.46	0.02																																											
Cr	0.06	0.02																																											
Mn	0.12	0.02																																											
Fe	9.34	0.06																																											
HPEL10_inclusion_2			<table border="1"> <tbody> <tr><td>C</td><td>11.34</td><td>1.08</td></tr> <tr><td>O</td><td>54.78</td><td>0.79</td></tr> <tr><td>Mg</td><td>0.64</td><td>0.06</td></tr> <tr><td>Al</td><td>3.03</td><td>0.09</td></tr> <tr><td>Si</td><td>8.5</td><td>0.17</td></tr> <tr><td>S</td><td>0.07</td><td>0.04</td></tr> <tr><td>K</td><td>0.27</td><td>0.04</td></tr> <tr><td>Ca</td><td>17.53</td><td>0.3</td></tr> <tr><td>Ti</td><td>0.13</td><td>0.05</td></tr> <tr><td>Mn</td><td>0.94</td><td>0.09</td></tr> <tr><td>Fe</td><td>2.77</td><td>0.13</td></tr> </tbody> </table>	C	11.34	1.08	O	54.78	0.79	Mg	0.64	0.06	Al	3.03	0.09	Si	8.5	0.17	S	0.07	0.04	K	0.27	0.04	Ca	17.53	0.3	Ti	0.13	0.05	Mn	0.94	0.09	Fe	2.77	0.13									
C	11.34	1.08																																											
O	54.78	0.79																																											
Mg	0.64	0.06																																											
Al	3.03	0.09																																											
Si	8.5	0.17																																											
S	0.07	0.04																																											
K	0.27	0.04																																											
Ca	17.53	0.3																																											
Ti	0.13	0.05																																											
Mn	0.94	0.09																																											
Fe	2.77	0.13																																											
HPEL10_inclusion_3			<table border="1"> <tbody> <tr><td>C</td><td>34.59</td><td>0.91</td></tr> <tr><td>O</td><td>45.82</td><td>0.71</td></tr> <tr><td>Na</td><td>0.1</td><td>0.04</td></tr> <tr><td>Mg</td><td>0.67</td><td>0.04</td></tr> <tr><td>Al</td><td>4.09</td><td>0.09</td></tr> <tr><td>Si</td><td>7.4</td><td>0.14</td></tr> <tr><td>K</td><td>0.69</td><td>0.04</td></tr> <tr><td>Ca</td><td>3.38</td><td>0.08</td></tr> <tr><td>Ti</td><td>0.19</td><td>0.04</td></tr> <tr><td>Mn</td><td>0.24</td><td>0.05</td></tr> <tr><td>Fe</td><td>2.82</td><td>0.1</td></tr> </tbody> </table>	C	34.59	0.91	O	45.82	0.71	Na	0.1	0.04	Mg	0.67	0.04	Al	4.09	0.09	Si	7.4	0.14	K	0.69	0.04	Ca	3.38	0.08	Ti	0.19	0.04	Mn	0.24	0.05	Fe	2.82	0.1									
C	34.59	0.91																																											
O	45.82	0.71																																											
Na	0.1	0.04																																											
Mg	0.67	0.04																																											
Al	4.09	0.09																																											
Si	7.4	0.14																																											
K	0.69	0.04																																											
Ca	3.38	0.08																																											
Ti	0.19	0.04																																											
Mn	0.24	0.05																																											
Fe	2.82	0.1																																											
HPEL10_inclusion_4			<table border="1"> <tbody> <tr><td>C</td><td>15.43</td><td>1.18</td></tr> <tr><td>O</td><td>48.7</td><td>0.77</td></tr> <tr><td>Na</td><td>0.19</td><td>0.06</td></tr> <tr><td>Mg</td><td>1.1</td><td>0.06</td></tr> <tr><td>Al</td><td>5.46</td><td>0.12</td></tr> <tr><td>Si</td><td>12.76</td><td>0.23</td></tr> <tr><td>S</td><td>0.11</td><td>0.03</td></tr> <tr><td>K</td><td>1.53</td><td>0.06</td></tr> <tr><td>Ca</td><td>6.62</td><td>0.14</td></tr> <tr><td>Ti</td><td>0.37</td><td>0.05</td></tr> <tr><td>Mn</td><td>0.23</td><td>0.07</td></tr> <tr><td>Fe</td><td>7.5</td><td>0.19</td></tr> </tbody> </table>	C	15.43	1.18	O	48.7	0.77	Na	0.19	0.06	Mg	1.1	0.06	Al	5.46	0.12	Si	12.76	0.23	S	0.11	0.03	K	1.53	0.06	Ca	6.62	0.14	Ti	0.37	0.05	Mn	0.23	0.07	Fe	7.5	0.19						
C	15.43	1.18																																											
O	48.7	0.77																																											
Na	0.19	0.06																																											
Mg	1.1	0.06																																											
Al	5.46	0.12																																											
Si	12.76	0.23																																											
S	0.11	0.03																																											
K	1.53	0.06																																											
Ca	6.62	0.14																																											
Ti	0.37	0.05																																											
Mn	0.23	0.07																																											
Fe	7.5	0.19																																											





Αποτελέσματα Ανάλυσης με Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM) Δείγμα HPEL 10 (εγκιβωτισμένο)

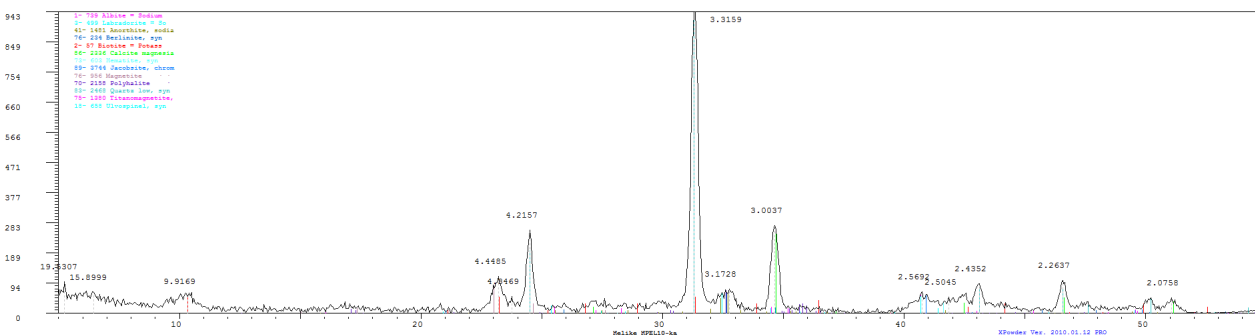
*Εικ. 118 Λήψη με στερεοσκόπιο εγκιβωτισμένου
δείγματος HPEL10*

© Χ. Τρουμπούκη, Π.Α.Δ.Α.

	Electron image	Sum Spectrum	Weight %	Weight % Sigma	
HPEL_10_RES_bulk			C	5.91	0.34
			O	53.86	0.21
			Na	0.37	0.01
			Mg	1.49	0.01
			Al	7.23	0.03
			Si	19.49	0.08
			P	0.05	0.01
			S	0.04	0.01
			Cl	0.05	0.01
			K	1.72	0.01
			Ca	4.39	0.02
			Ti	0.38	0.01
			Cr	0.03	0.01
			Mn	0.14	0.01
Fe	4.85	0.03			
HPEL_10_RES_bulk_2			C	7.00	0.18
			O	53.28	0.11
			Na	0.39	0.01
			Mg	1.57	0.01
			Al	7.70	0.02
			Si	18.61	0.04
			P	0.09	0.01
			S	0.04	0.00
			Cl	0.06	0.00
			K	1.77	0.01
			Ca	4.16	0.01
			Ti	0.40	0.01
			Cr	0.06	0.01
			Mn	0.10	0.01
Fe	4.78	0.02			
HPEL_10_RES_dark_brown_ceramic			C	5.69	0.27
			O	52.92	0.16
			Na	0.52	0.01
			Mg	1.51	0.01
			Al	5.34	0.02
			Si	26.96	0.09
			P	0.09	0.01
			S	0.04	0.01
			K	1.63	0.01
			Ca	0.70	0.01
			Ti	0.27	0.01
			Mn	0.06	0.01
			Fe	4.29	0.03

HPEL_10_RES_dark_light_interface			C	30.33	0.18
			O	43.67	0.12
			Na	0.79	0.01
			Mg	0.85	0.01
			Al	5.05	0.02
			Si	13.12	0.04
			P	0.08	0.01
			S	0.05	0.00
			Cl	0.18	0.01
			K	1.11	0.01
HPEL_10_RES_light_brown_ceramic			C	7.31	0.41
			O	52.52	0.24
			Na	0.57	0.02
			Mg	1.28	0.02
			Al	5.63	0.03
			Si	26.30	0.13
			P	0.05	0.01
			Cl	0.08	0.01
			K	1.95	0.02
			Ca	0.52	0.01
HPEL_10_RES_deposit			C	34.56	0.18
			O	42.28	0.13
			Na	0.25	0.01
			Mg	0.75	0.01
			Al	2.84	0.01
			Si	7.65	0.03
			P	0.04	0.01
			S	0.06	0.01
			Cl	0.22	0.01
			K	0.77	0.01
Ca	9.13	0.03			
Ti	0.11	0.01			
Cr	0.04	0.01			
Fe	1.29	0.01			

Αποτελέσματα Ανάλυσης με Περιθλασιμετρία Ακτίνων Χ (XRD) δείγματος HPEL10

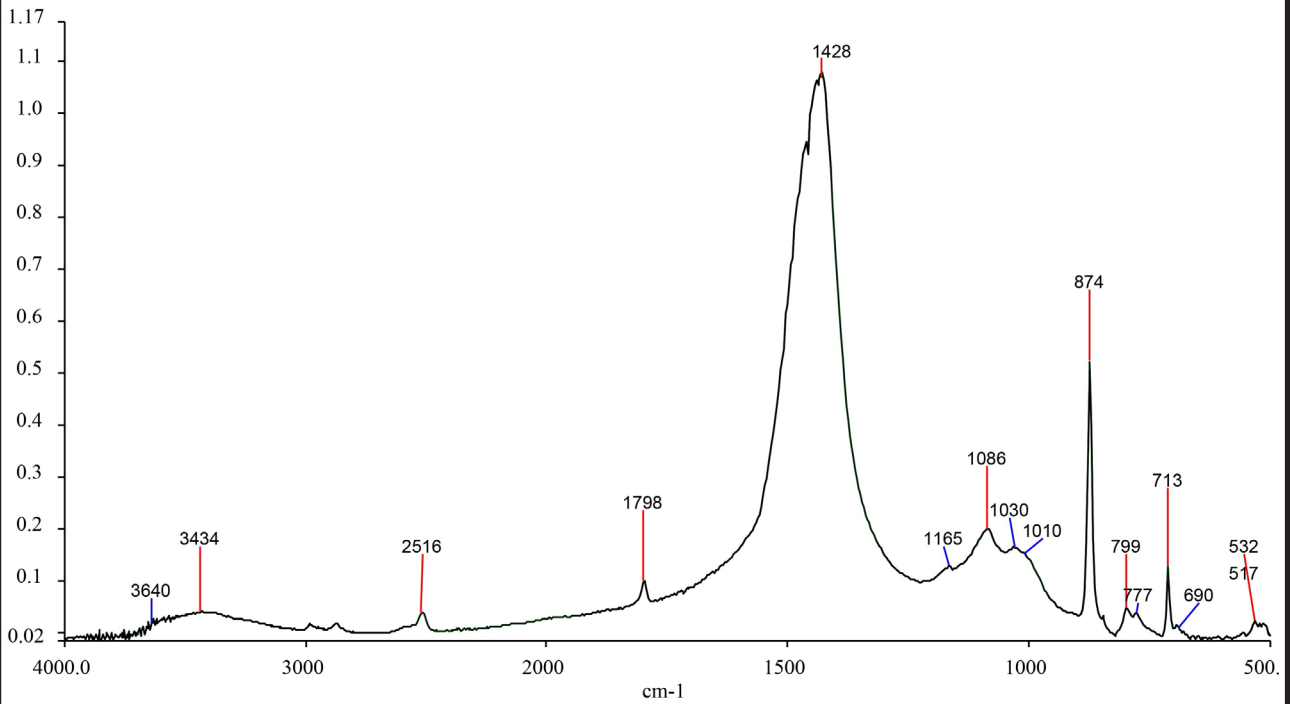


Εικ. 119 Φάσμα XRD του δείγματος HPEL10 © Π.Α.Δ.Α.

Ορυκτό	Χημικός Τύπος
Αλβίτης (Albite)	$(\text{Na, Ca})\text{Al}(\text{Si, Al})_3\text{O}_8$
Ανορθίτης (Anorthite)	$\text{Ca}_{66}\text{Na}_{34}\text{Al}_{1.66}\text{Si}_{2.3}\bullet 4\text{O}_8$
Berlinite	AlPO_4
Βιοτίτης (Biotite)	$\text{K}(\text{Mg, Fe})_3(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Ανθρακικό ασβέστιο (LowCalciteMagnesian)	$(\text{Ca, Mg})\text{CO}_3$
Αιματίτης (Hematite)	Fe_2O_3
Γιακομποίτης (Jacobsite chrom) [*]	$(\text{Mn}_{0.84}\text{Fe}_{0.16})(\text{Mn}_{0.16}\text{Fe}_{1.34}\text{Cr}_5)$
Μαγνητίτης (Magnetite)	Fe_3O_4
Πολυαλίτης (Polyhalite)	$\text{K}_2\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_4\bullet 2\text{H}_2\text{O}$
Χαλαζίας (Quartz)	SiO_2
Τιτανομαγνητίτης (Titanomagnetite)	$\text{Fe}_{2.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_4$
Ουλβοσπινέλιος (Ulvospinel)	Fe_2TiO_4
Λαβραδορίτης (Labradorite)	$(\text{Ca, Na})(\text{Si, Al})_4\text{O}_8$

* Ορυκτά που η παρουσία τους είναι πιθανή κι έχει σημασία να επισημανθεί χωρίς να έχει επιβεβαιωθεί

Αποτελέσματα Ανάλυσης με FTIR δείγματος ΗΡΕΛ10

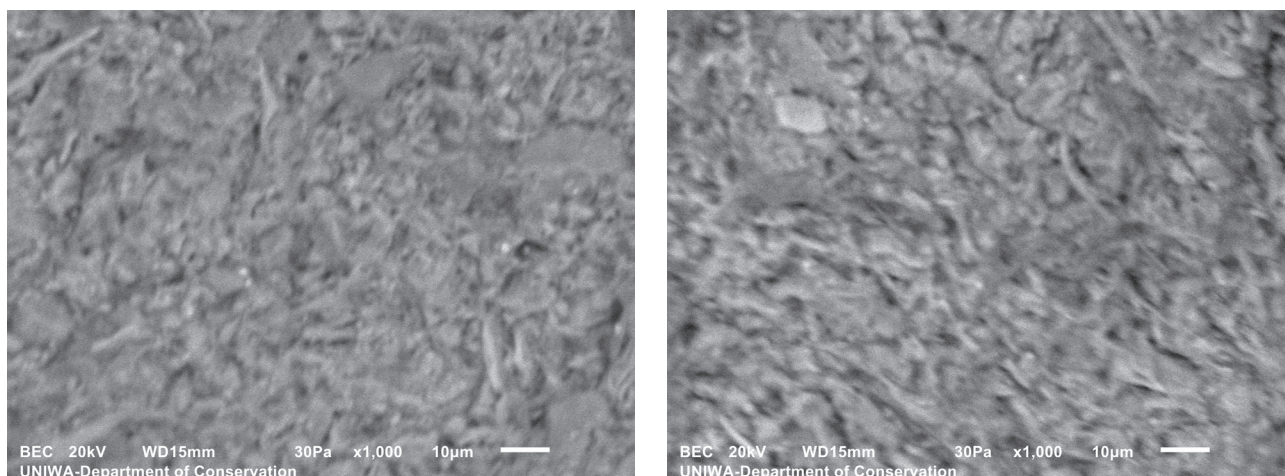


Εικ. 120 Φάσμα απορρόφησης FTIR για το δείγμα ΗΡΕΛ10 © Π.Α.Δ.Α.

Κορυφές απορρόφησης	Χημικές ενώσεις
1030 cm ⁻¹	Πυριτικές ενώσεις
2515 cm ⁻¹	Ασβεστίτης (CaCO ₃)
1798 cm ⁻¹	
1428 cm ⁻¹	
874 cm ⁻¹	
713 cm ⁻¹	
1165 cm ⁻¹	Χαλαζιακή άμμος (SiO ₂)
1086 cm ⁻¹	
799 cm ⁻¹ + 777 cm ⁻¹ (διπλή κορυφή)	
690 cm ⁻¹	
517 cm ⁻¹	

Ερμηνεία αποτελεσμάτων και συζήτηση

Από τη στοιχειακή ανάλυση στο SEM/EDS προκύπτει ότι ο πηλός κατασκευής του κεραμικού έχει συγκέντρωση 5,31% σε ασβέστιο (Ca) και σύμφωνα με την κατηγοριοποίηση της Νοδάρου (2010) κατατάσσεται σε πηλό χαμηλής περιεκτικότητας σε ασβέστιο. Από την παρατήρηση με SEM της φρεσκοσπασμένης επιφάνειας του κεραμικού σε μεγέθυνση x500 και x1000 και την παρατήρηση των υαλωδών νηματιών εκτιμούμε με επιφύλαξη ότι το κεραμικό βρίσκεται σε κατάσταση εκτενούς υαλοποίησης (V) σύμφωνα με την κατηγοριοποίηση των Maniatis και Tite (1981) και πιθανόν να έχει ψηθεί σε θερμοκρασία 850-1050°C. Τα υαλώδη νημάτια της επιφάνειας είναι αρκετά χοντροκομμένα, γεγονός συνεπές με την χαμηλή περιεκτικότητα σε ασβέστιο (Ca) του πηλού. Από την εξέταση τόσο των εγκιβωτισμένων δειγμάτων, όσο και των φρεσκοσπασμένων επιφανειών προκύπτει η παρουσία κεραμικών εγκλεισμάτων σκουρόχρωμου και ανοιχτόχρωμου χρώματος ασβεστιούχων πηλών παρόμοιας τεχνολογίας. Σε όλη την έκταση του κεραμικού εντοπίζεται διάσπαρτο χρώμιο (Cr) και μαγγάνιο (Mn) που πρέπει να οφείλεται σε συστατικό του αρχικού πηλού κατασκευής. Τέλος, εντοπίζονται εστίες φωσφόρου (P) που δεν πρέπει να οφείλονται σε προσροφήσεις από το περιβάλλον γιατί παρουσιάζονται με τη μορφή εστιασμένων κουκίδων, άρα μάλλον είναι ορυκτά εγκλείσματα.



Εικ. 121, 122 Μικροσκοπική παρατήρηση με SEM (BEC) φρεσκοσπασμένων επιφανειών του κεραμικού σε μεγέθυνση x1000 © Π.Α.Δ.Α.

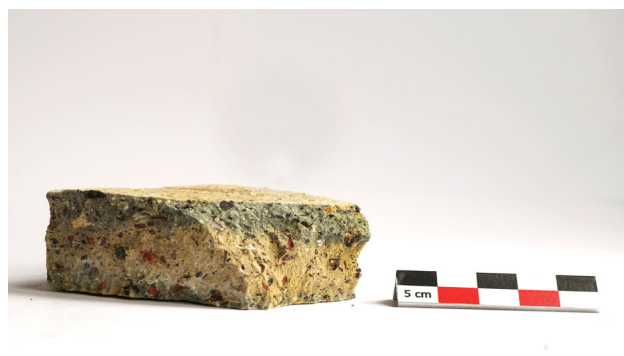
Από την ανάλυση XRD συμπεραίνουμε ότι πιθανόν, το χρώμιο (Cr) και το μαγγάνιο (Mn) να οφείλονται στην παρουσία γιακομπσίτη χρωμίου. Βρέθηκαν αστριοί και πιο συγκεκριμένα το πλαγιόκλαστο αλβίτης με βάση το νάτριο (Na), και ο ανορθίτης με βάση το ασβέστιο (Ca) (Λαμπρόπουλος 1996). Οι αστριοί επιβεβαιώνονται και από το SEM, από την διάταξη του πυριτίου (Si) η οποία ταυτίζεται με αυτή του νατρίου (Na). Εντοπίστηκε χαλαζίας αλλά όχι προϊόντα μετασχηματισμού του σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 870°C όπως ο τριδυμίτης και ο χριστοβαλίτης (Rice 1987) για να επιβεβαιώσουν την εκτίμηση που έγινε από το SEM ότι ο πηλός ψήθηκε σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των 850°C. Υπάρχει, επίσης, απουσία ορυκτών που παράγονται σε υψηλές θερμοκρασίες όπως ο σπινέλιος και ο μολίτης. Εντοπίστηκε τόσο μαγνητίτης, όσο και αιματίτης. Ωστόσο, από αυτό δε

μπορούμε να συμπεράνουμε αν το κεραμικό ψήθηκε σε αναγωγική ή οξειδωτική ατμόσφαιρα καθώς τα ορυκτά αυτά μπορεί να οφείλονται στα κεραμικά εγκλείσματα του πηλού. Εντοπίζονται κάποια ορυκτά που προήλθαν από την αντίδραση του ασβεστίου (Ca), όπως ο λαβραδορίτης και ο ανορθίτης αλλά πάλι όχι κρυσταλλικές δομές υψηλών θερμοκρασιών. Βρέθηκε το ορυκτό βερλινίτης το οποίο περιέχει φώσφορο (P). Πιθανόν, πρόκειται για το ορυκτό που εντοπίστηκε το επιφανειακό στρώμα του κεραμικού στην ανάλυση SEM. Τέλος, βρέθηκε κι εδώ πολυαλίτης και κορυφές που ταιριάζουν στο γιακομπσίτη χρωμίου.

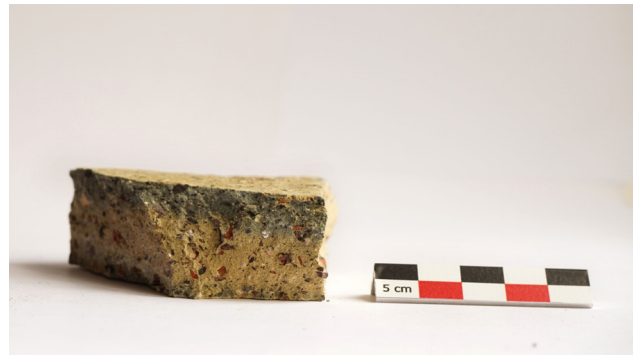
Από την ανάλυση **FTIR** προκύπτει άφθονη η παρουσία ανθρακικού ασβεστίου στις κορυφές 2515 cm^{-1} , 1798 cm^{-1} , 1428 cm^{-1} , 874 cm^{-1} και 713 cm^{-1} (Cizer *et al.* 2012). Επίσης, στις κορυφές 1165 cm^{-1} , 1086 cm^{-1} , στη διπλή κορυφή 799 cm^{-1} και 777 cm^{-1} και στις κορυφές 690 cm^{-1} και 517 cm^{-1} αναγνωρίζουμε την παρουσία χαλαζιακής άμμου. Δεν ανιχνεύθηκαν κορυφές σε περιοχές που να επιβεβαιώνουν την παρουσία γιακομπσίτη χρωμίου.

Πρόκειται για κεραμικό που προήλθε από πηλό χαμηλής συγκέντρωσης σε ασβέστιο (Ca). Η θερμοκρασία όπτησής του δεν είναι δυνατόν να προσδιοριστεί με βεβαιότητα καθώς η απεικόνιση της φρεσκοσπασμένης επιφάνεια του πηλού στο SEM που υποδεικνύει θερμοκρασίες όπτησης μεταξύ $850\text{-}1050^\circ\text{C}$, δεν συνάδει με τις ορυκτολογικές φάσεις που βρέθηκαν στις υπόλοιπες αναλύσεις κι οι οποίες υποδεικνύουν θερμοκρασίες όπτησης μικρότερες των 800°C . Το κεραμικό εμπεριέχει εγκλείσματα άλλων κεραμικών ασβεστιούχων πηλών. Τέλος, έχουμε κι εδώ διάχυτη παρουσία παρουσία μαγγανίου (Mn) και χρωμίου (Cr), ενδεχομένως με τη μορφή του ορυκτού γιακομπσίτη χρωμίου, ο οποίος πάλι δεν παρουσιάζεται στο φάσμα του FTIR. Επίσης, δεν φαίνεται να υπάρχει κάποιο οργανικό υπόλειμμα προς περαιτέρω διερεύνηση.

Δείγμα ΗΡΕΛ 11



Εικ. 123 Φωτογραφική αποτύπωση του δείγματος ΗΡΕΛ11 © Χ. Τρουμπούκη, Π.Α.Δ.Α.



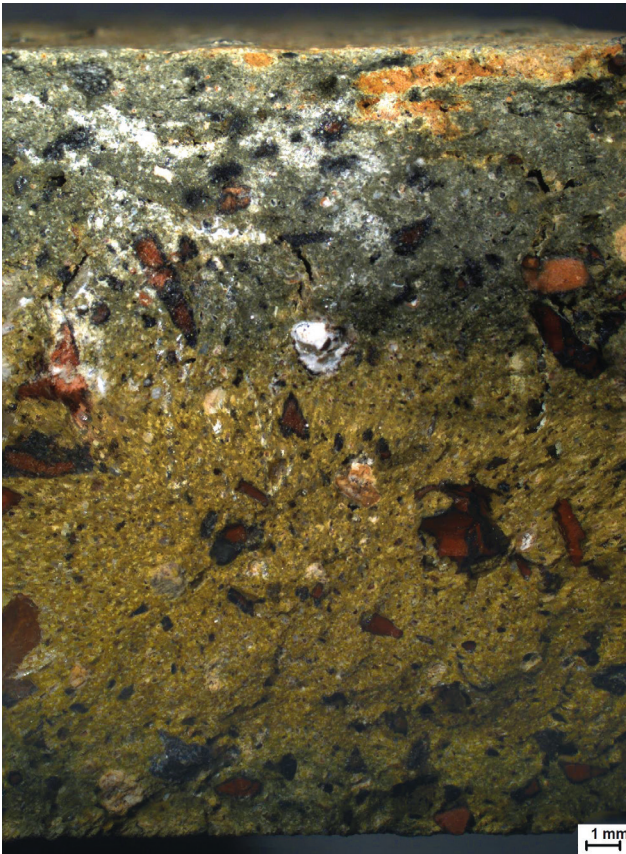
Εικ. 124-126 Φωτογραφική αποτύπωση του δείγματος HPEL11 © X. Τρουμπούκη, Π.Α.Δ.Α.

Μακροσκοπική παρατήρηση

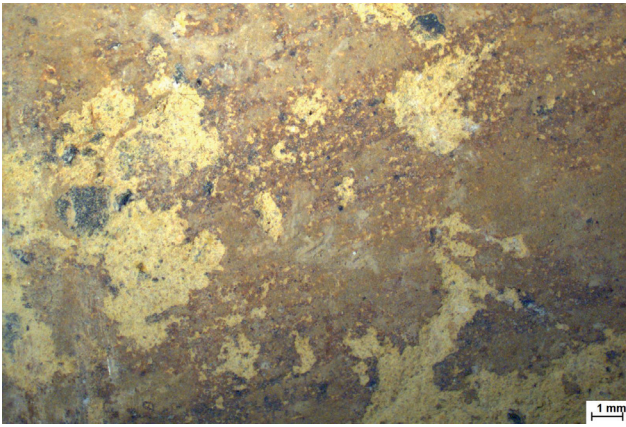
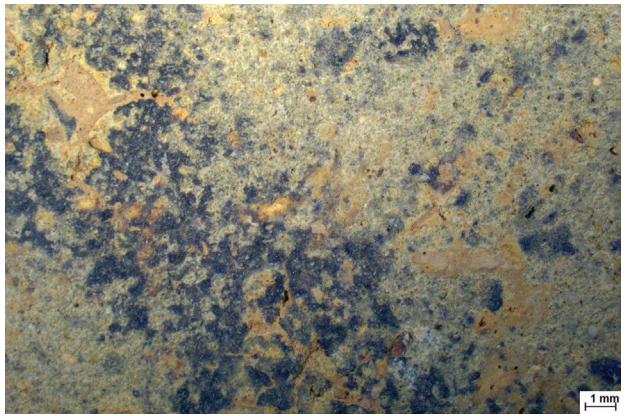
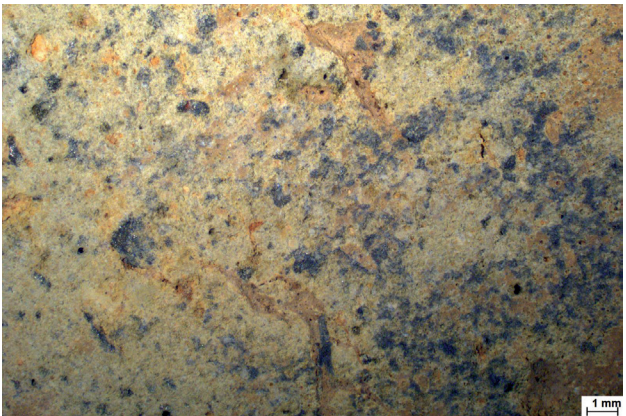
Η κεραμίδα έχει πάχος 2,5 εκ. Στην εξωτερική της επιφάνεια φέρει χρώμα ανοιχτόχρωμο γκρι-κίτρινο. Η μία της επιφάνεια φέρει κάποιους μαύρους γραμμικούς σχηματισμούς που μάλλον αποτελούν υπόλειμμα κάποιας γραπτής διακόσμησης. Επίσης παρατηρείται περιοχή με ανοιχτό πράσινο-γκρί χρώμα. Η άλλη πλευρά φέρει σκληρές και μαλακές ανοιχτόχρωμες επικαθίσεις ανοιχτόχρωμου γκρι-κίτρινου χρώματος. Το εσωτερικό σώμα της κεραμίδας στην τομή φέρει διχρωμία πράσινης απόχρωσης. Έτσι η κεραμίδα φέρει δύο εξωτερικές παράλληλες σκούρες πράσινες ζώνες και μια εσωτερική ανοιχτού πράσινου. Τα εγκλείσματα της κεραμίδας ποικίλουν ως προς το μέγεθος και το χρώμα. Τέλος, είναι χαρακτηριστική η εξαιρετική σκληρότητα του πηλού η οποία κατέστησε εξαιρετικά δύσκολη την απόσπαση δείγματος. Διαφορά στη σκληρότητα παρατηρήθηκε κι ανάμεσα στην ανοιχτόχρωμη και τη σκουρόχρωμη περιοχή του σώματος του πηλού, καθώς η ανοιχτόχρωμη αποδείχθηκε ακόμα πιο σκληρή, συμπαγής και ανθεκτική.

Στερεοσκοπική παρατήρηση

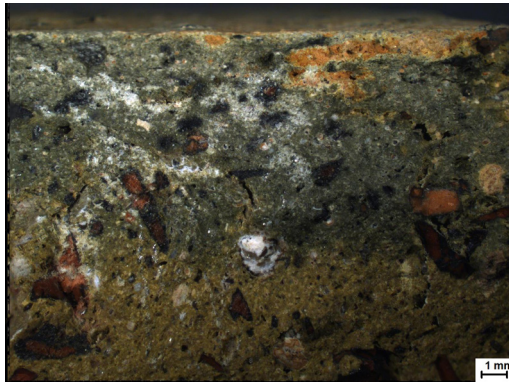
Από την παρατήρηση της κεραμίδας στο στερεοσκόπιο εντοπίζονται εγκλείσματα διαμέτρου 0-2 mm μαύρου, κίτρινου και κόκκινου χρώματος. Είναι χαρακτηριστικά κάποια εγκλείσματα τα οποία διαθέτουν μεγάλο μέγεθος, είναι κόκκινου χρώματος και φέρουν μαύρη περίμετρο καθώς και μαύρα νερά στο εσωτερικό τους. Η εξωτερική στρώση της κεραμίδας είναι λεπτή και ανοιχτόχρωμη. Στις εικ. 127,128 όπου απεικονίζεται η τομή της κεραμίδας παρατηρούμε λευκές εξανθήσεις αλάτων.



Εικ. 127, 128 Στερεοσκοπική αποτύπωση του σώματος του δείγματος HPEL11 © Χ. Τρουμπούκη,



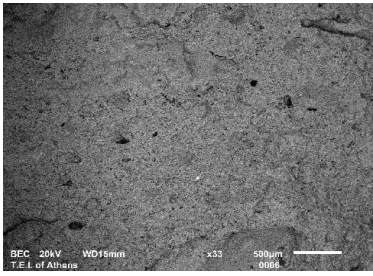
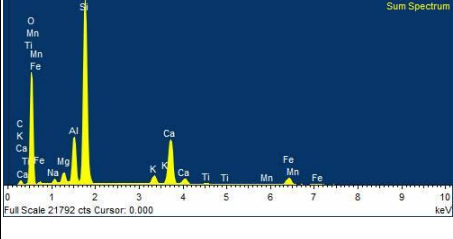
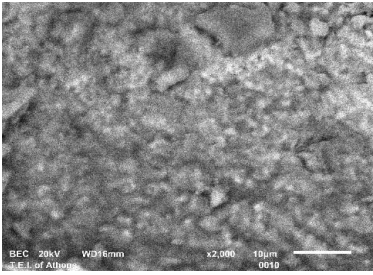
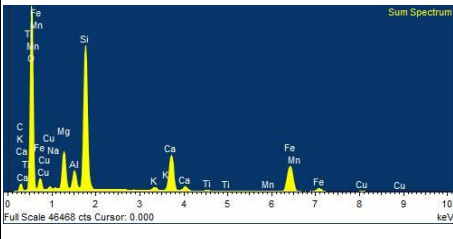
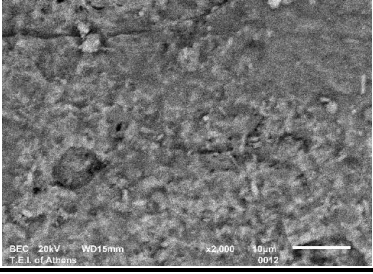
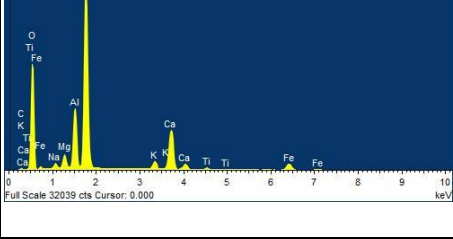
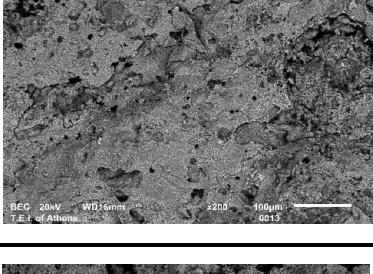
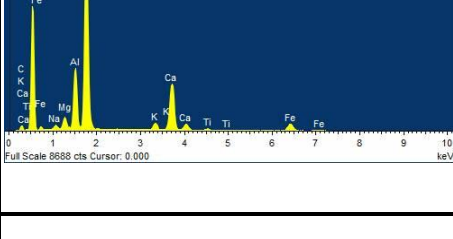
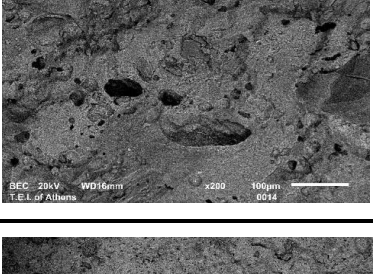
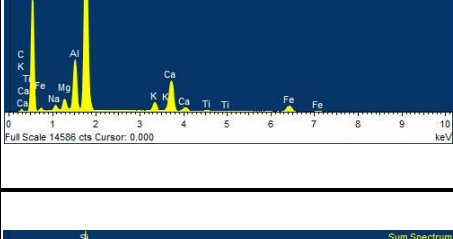
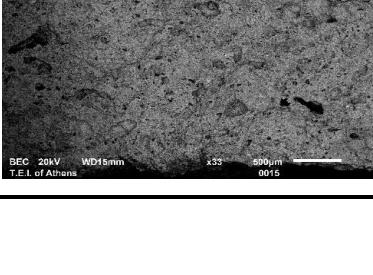
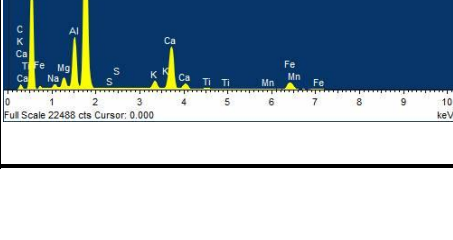
Εικ. 129-132 Στερεοσκοπική αποτύπωση της επιφάνειας του δείγματος HPEL11 © Χ. Τρουμπούκη,

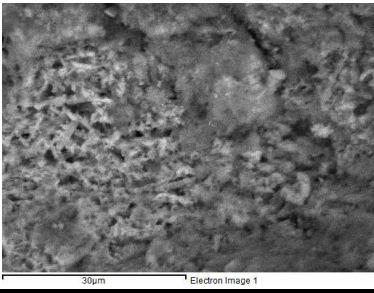
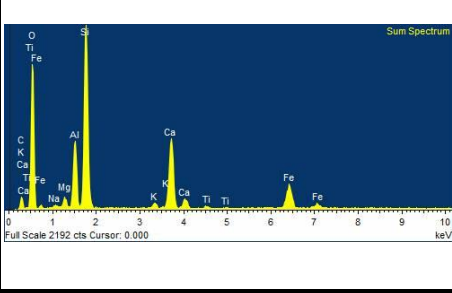
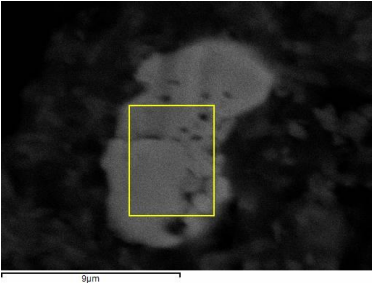
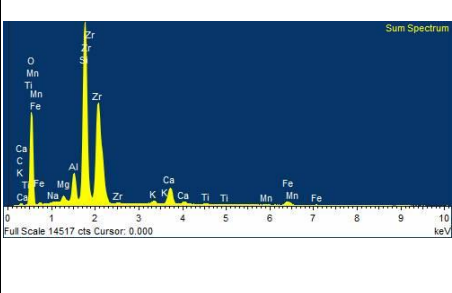


Αποτελέσματα Ανάλυσης με Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM) Δείγμα ΗPEL11

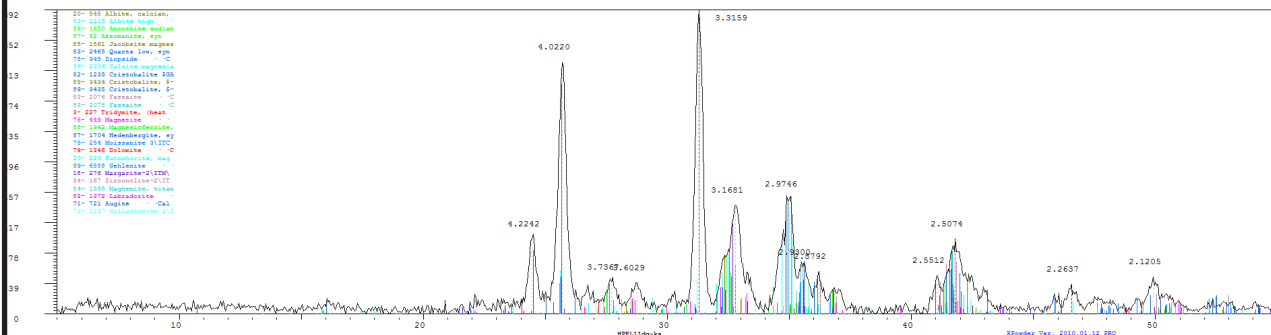
*Εικ. 133 Λήψη με στερεοσκόπιο δείγματος
ΗPEL11 © Χ. Τρουμπούκη, Π.Α.Δ.Α.*

	Electron image	Sum Spectrum	Weight %	Weight % Sigma				
green tile bulk analysis 1			O	56.62	0.05			
			Na	0.70	0.01			
			Mg	1.48	0.01			
			Al	5.12	0.01			
			Si	21.50	0.03			
			P	0.02	0.01			
			S	0.03	0.01			
			Cl	0.02	0.01			
			K	1.33	0.01			
			Ca	7.97	0.02			
			Ti	0.32	0.01			
			Mn	0.16	0.01			
			Fe	4.60	0.02			
			Cu	0.04	0.02			
Ba	0.10	0.02						
green tile bulk analysis 2			C	9.67	0.19			
			O	50.50	0.15			
			Na	0.40	0.02			
			Mg	0.96	0.02			
			Al	3.64	0.02			
			Si	15.03	0.05			
			S	0.02	0.01			
			K	1.14	0.01			
			Ca	11.40	0.04			
			Mn	0.11	0.02			
			Fe	3.30	0.03			
			Ba	3.82	0.04			
			green tile bulk analysis 3			C	0.43	0.53
						O	48.61	0.33
Na	0.87	0.04						
Mg	0.85	0.03						
Al	7.16	0.07						
Si	23.79	0.18						
K	2.80	0.05						
Ca	9.70	0.09						
Ti	0.49	0.04						
Fe	5.30	0.09						
green tile dark region						C	2.26	0.51
						O	56.09	0.34
						Na	0.64	0.04
						Mg	1.33	0.03
			Al	5.36	0.05			
			Si	21.52	0.15			
			K	1.22	0.03			
			Ca	7.69	0.07			
			Ti	0.32	0.03			
			Mn	0.12	0.03			
			Fe	3.43	0.06			

Green tile light region	 BEC 20kV WD15mm x33 500µm 0066 T.E.L of Athens	 Sum Spectrum Full Scale 21792 cts Cursor: 0.000	C	2.39	0.53
			O	55.91	0.35
			Na	0.72	0.04
			Mg	1.35	0.03
			Al	5.04	0.05
			Si	21.13	0.15
			K	1.34	0.03
			Ca	8.35	0.08
			Ti	0.29	0.03
			Mn	0.07	0.03
Green tile dark region 2	 BEC 20kV WD16mm x2,000 10µm 0010 T.E.L of Athens	 Sum Spectrum Full Scale 46488 cts Cursor: 0.000	C	3.95	0.31
			O	58.31	0.21
			Na	0.11	0.03
			Mg	4.51	0.04
			Al	1.70	0.02
			Si	14.20	0.07
			K	0.42	0.01
			Ca	5.32	0.03
			Ti	0.13	0.01
			Mn	0.17	0.02
Green tile dark region 3	 BEC 20kV WD15mm x2,000 10µm 0012 T.E.L of Athens	 Sum Spectrum Full Scale 32039 cts Cursor: 0.000	O	54.94	0.14
			Na	0.89	0.03
			Mg	1.74	0.03
			Al	6.73	0.05
			Si	22.64	0.09
			K	1.35	0.03
			Ca	8.04	0.05
			Ti	0.46	0.02
			Fe	3.21	0.05
			Green tile dark region 4	 BEC 20kV WD15mm x200 100µm 0013 T.E.L of Athens	 Sum Spectrum Full Scale 8688 cts Cursor: 0.000
O	56.34	0.53			
Na	0.73	0.06			
Mg	1.32	0.05			
Al	5.87	0.09			
Si	19.43	0.22			
K	1.02	0.04			
Ca	8.17	0.11			
Ti	0.37	0.04			
Fe	3.23	0.09			
Green tile dark region 5	 BEC 20kV WD16mm x200 100µm 0014 T.E.L of Athens	 Sum Spectrum Full Scale 14588 cts Cursor: 0.000	C	0.43	0.66
			O	56.77	0.43
			Na	0.96	0.05
			Mg	1.53	0.05
			Al	5.77	0.07
			Si	22.99	0.20
			K	1.53	0.04
			Ca	6.33	0.08
			Ti	0.36	0.03
			Fe	3.34	0.08
Green tile dark region 6	 BEC 20kV WD15mm x33 500µm 0015 T.E.L of Athens	 Sum Spectrum Full Scale 22488 cts Cursor: 0.000	C	0.43	0.66
			O	56.77	0.43
			Na	0.96	0.05
			Mg	1.53	0.05
			Al	5.77	0.07
			Si	22.99	0.20
			K	1.53	0.04
			Ca	6.33	0.08
			Ti	0.36	0.03
			Fe	3.34	0.08

Green tile dark region 7			C	8.73	1.32
			O	52.60	0.89
			Na	0.29	0.09
			Mg	0.88	0.08
			Al	5.12	0.15
			Si	14.70	0.30
			K	0.59	0.06
			Ca	8.81	0.21
			Ti	0.45	0.07
			Fe	7.82	0.26
Green tile Grain analysis			C	2.12	0.68
			O	47.79	0.41
			Na	0.18	0.04
			Mg	0.57	0.03
			Al	2.33	0.04
			Si	15.28	0.15
			K	0.40	0.03
			Ca	2.64	0.05
			Ti	0.12	0.03
			Mn	0.14	0.04
			Fe	1.37	0.06
			Zr	27.06	0.29

**Αποτελέσματα Ανάλυσης με Περιθλασιμετρία
Ακτίνων Χ (XRD) δείγματος HPEL 11
(σκούρα πράσινη περιοχή)**

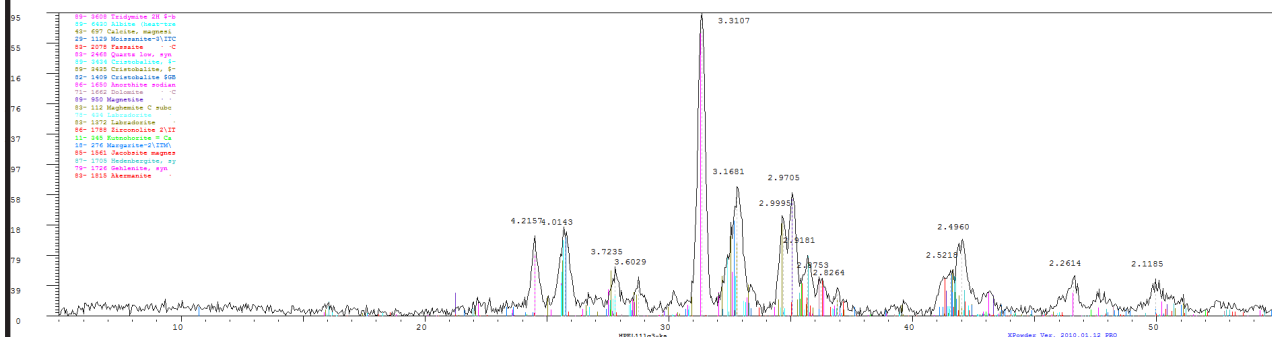


Εικ. 134 Φάσμα XRD του δείγματος HPEL11 σκούρας πράσινης περιοχής © Π.Α.Δ.Α.

Ορυκτό	Χημικός Τύπος
Ακερμανίτης (Akermanite)	$\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$
Αλβίτης (Albite Calcian)	$(\text{Na}, \text{Ca})\text{Al}(\text{Si}, \text{Al})_3\text{O}_8$
Αλβίτης (Albite heat treated)	$\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$
Ανορθίτης (Anorthite sodian)	$\text{Ca}_{0.66}\text{Na}_{0.34}\text{Al}_{1.66}\text{Si}_{2.34}\text{O}_8$
Βολλαστονίτης (Wollastonite)	CaSiO_3
Γκελενίτης (Gehlenite)	$\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSiO}_7)$
Γιακομπσίτης (Jacobsite magn)	$\text{MgO}(\text{Mn}, \text{Fe})\text{O}_2\text{Fe}_2\text{O}_3$
Διοψίδιος (Diopside calc)	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$
Δολομίτης (Dolomite)	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$
Ζιρκονολίτης (Zirconolite)	$\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$
Kutnohorite	$\text{Ca}(\text{Mn}, \text{Mg})(\text{CO}_3)_2$
Λαβραδορίτης (Labradorite)	$(\text{Ca}, \text{Na})(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_8$
Μαγνητίτης	Fe_3O_4
Μαγνησιοφερρίτης (Magnesioferrite)	MgFe_2O_4
Ανθρακικό ασβέστιο (LowCalciteMagnesian)	$(\text{Mg}_{0.129}\text{Ca}_{871})\text{CO}_3$

Μαγνητίτης (Magnetite)	Fe_3O_4
Μαγκεμίτης (Maghemite)	$\text{Fe}_{0.23}(\text{Fe}_{1.95}\text{Ti}_{0.42})\text{O}_4$
Μαργαρίτη (Margarite)	$\text{CaAl}_2(\text{Si}_2\text{Al}_2)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Μοϊσσανίτης (Moissanite)	SiC
Ογκίτης (Augite)	$(\text{Ca},\text{Mg},\text{Fe},\text{Al})$
Τριδυμίτης (Tridymite)	SiO_2
Φασσαΐτης (Fassaite)	$\text{Ca}_{0.968}\text{Mg}_{0.578}\text{Fe}_{0.230}\text{Ti}_{0.059}$
Χριστοβαλίτης (Christoballite)	SiO_2
Χριστοβαλίτης (Christoballite alpha)	SiO_2
Χριστοβαλίτης (Christoballite beta)	SiO_2
Χαλαζίας (Quartz-low)	SiO_2
Χεντερμπεγίτης (Hedenbergite)	$\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$

Αποτελέσματα Ανάλυσης με Περιθλασιμετρία Ακτίνων Χ (XRD) δείγματος HPEL 11 (ανοιχτή πράσινη περιοχή)

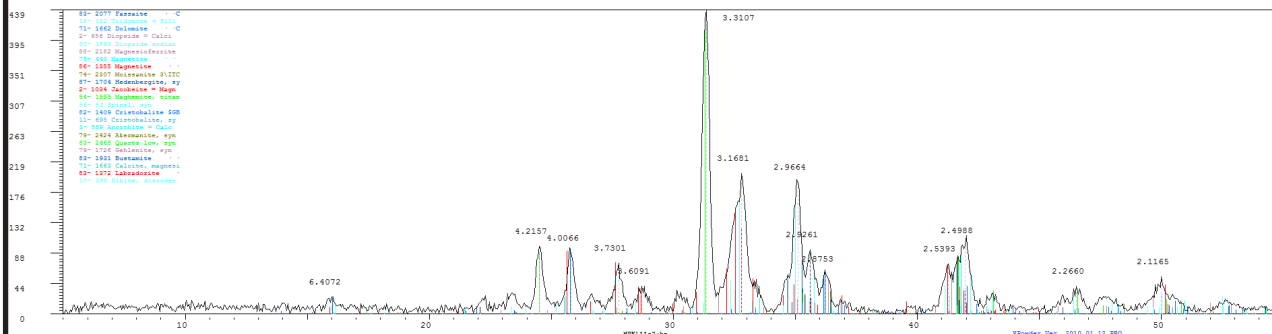


Εικ. 135 Φάσμα XRD δείγματος HPEL11 ανοιχτής πράσινης περιοχής © Π.Α.Δ.Α.

Ορυκτό	Χημικός Τύπος
Αλβίτης (Albite heat treated)	$(\text{Na, Ca})\text{Al}(\text{Si, Al})_3\text{O}_8$
Ανορθίτης (Anorthite sodian)	$\text{Ca}_{0.66}\text{Na}_{0.34}\text{Al}_{1.66}\text{Si}_{2.34}\text{O}_8$
Ακερμανίτης (Akermanite)	$\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$
Γιακομπσίτης (Jacobsite magn)	$\text{MgO}(\text{Mn,Fe})\text{O}_2\text{Fe}_2\text{O}_3$
Γκελενίτης (Gehlenite)	$\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSiO}_7)$
Διοψίδιος (Diopside)	$(\text{Ca}_{71}\text{Na}_{20}\text{Mg}_{09})(\text{Mg}_{74}\text{Fe}_{05})$
Δολομίτης (Dolomite)	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$
Ζιρκονολίτης (Zirconolite)	$\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$
Kutnohorite	$\text{Ca}(\text{Mn, Mg})(\text{CO}_3)_2$
Λαβραδορίτης (Labradorite)	$(\text{Ca, Na})(\text{Si, Al})_4\text{O}_8$
Ανθρακικό ασβέστιο (LowCalciteMagnesian)	$(\text{Ca, Mg})\text{CO}_3$
Μαγνησιοφερρίτης (Magnesioferrite)	MgFe_2O_4
Μοϊσσανίτης (Moissanite)	SiC
Μαγκεμίτης (Maghemite)	$\text{Fe}_{0.23}(\text{Fe}_{1.95}\text{Ti}_{0.42})\text{O}_4$
Μαγνητίτης (Magnetite)	Fe_3O_4

Μαργαρίτη (Margarite)	$\text{CaAl}_2(\text{Si}_2\text{Al}_2)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Μοϊσσανίτης (Moissanite)	SiC
Τριδυμίτης (Tridymite)	SiO_2
Φασσαΐτης (Fassaite)	$\text{Ca}_{0.968}\text{Mg}_{0.578}\text{Fe}_{0.230}\text{Ti}_{0.059}$
Χριστοβαλίτης (Christoballite)	SiO_2
Χριστοβαλίτης (Christoballite alpha)	SiO_2
Χριστοβαλίτης (Christoballite beta)	SiO_2
Χαλαζίας (Quartz-low)	SiO_2
Χεντερμπεγίτης (Hedenbergite)	$\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$

**Αποτελέσματα Ανάλυσης με Περιθλασιμετρία
Ακτίνων Χ (XRD) δείγματος HPEL 11
(εξωτερική επιφάνεια κεραμικού)**

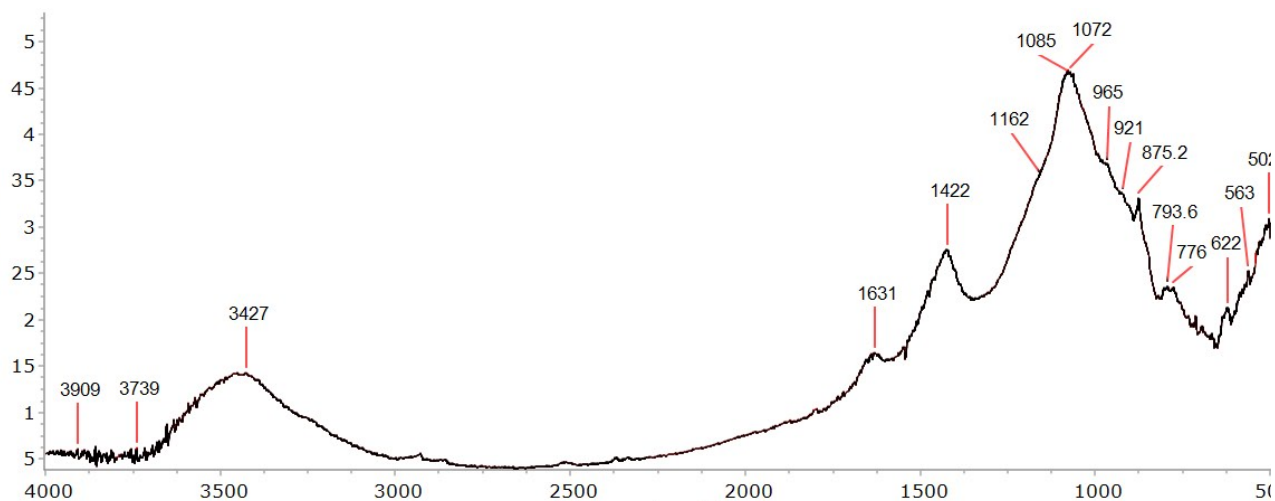


Εικ. 136 Φάσμα XRD του δείγματος HPEL11 εξωτερικής επιφάνειας κεραμικού © Π.Α.Δ.Α.

Ορυκτό	Χημικός Τύπος
Αλβίτης (Albite disorder)	$\text{Na}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_8$
Ανορθίτης (Anorthite sodian)	$\text{Ca}_{0.66}\text{Na}_{0.34}\text{Al}_{1.66}\text{Si}_{2.34}\text{O}_8$
Ακερμανίτης (Akermanite)	$\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$
Bustamite	$\text{Ca}_{0.288}\text{Mn}_{0.772}\text{Si}_3$
Γιακομπσίτης (Jacobsite magn)	$\text{MgO}(\text{Mn,Fe})\text{O}_2\text{Fe}_2\text{O}_3$
Γκελενίτης (Gehlenite)	$\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSiO}_7)$
Διοψίδιος (Diopside)	$(\text{Ca}_{71}\text{Na}_{20}\text{Mg}_{09})(\text{Mg}_{74}\text{Fe}_{05})$
Δολομίτης (Dolomite)	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$
Δολομίτης (Dolomite)	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$
Λαβραδορίτης (Labradorite)	$(\text{Ca, Na})(\text{Si,Al})_4\text{O}_8$
Ανθρακικό ασβέστιο (LowCalciteMagnesian)	$(\text{Ca, Mg})\text{CO}_3$
Μαγνησιοφερρίτης (Magnesioferrite)	MgFe_2O_4
Μοϊσσανίτης (Moissanite)	SiC
Μαγκεμίτης (Maghemite)	$\text{Fe}_{0.23}(\text{Fe}_{1.95}\text{Ti}_{0.42})\text{O}_4$
Μαγνητίτης (Magnetite)	Fe_3O_4

Σπινέλιος (Spinel)	$(\text{Mg}_{0.68}\text{Al}_{0.32})(\text{Al}_{0.84}\text{Mg}_{0.16})_2\text{O}_4$
Τριδυμίτης (Tridymite)	SiO_2
Φασσαΐτης (Fassaite)	$\text{Ca}_{0.968}\text{Mg}_{0.578}\text{Fe}_{0.230}\text{Ti}_{0.059}$
Χαλαζίας (Quartz-low)	SiO_2
Χριστοβαλίτης (Christoballite)	SiO_2
Χεντερμπεγίτης (Hedenbergite)	$\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$

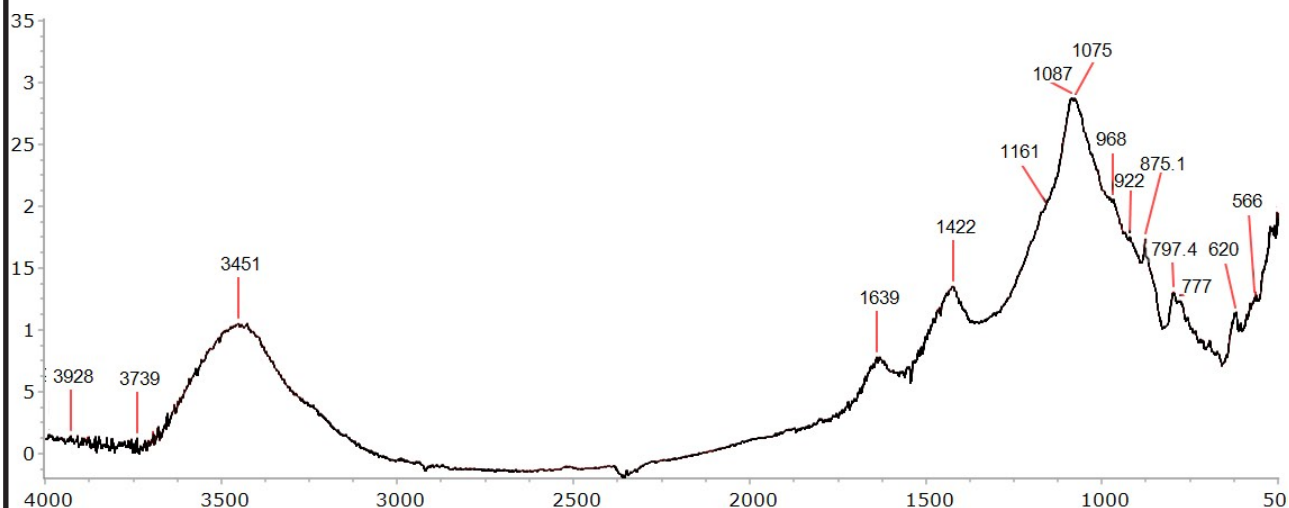
Αποτελέσματα Ανάλυσης με FTIR
δείγματος HPEL 11
(ανοιχτή πράσινη περιοχή)



*Εικ. 137 Φάσμα απορρόφησης FTIR για το δείγμα HPEL11
(ανοιχτή πράσινη περιοχή) © Π.Α.Δ.Α.*

Κορυφές απορρόφησης	Χημικές ενώσεις
1422 cm ⁻¹	μικρή ποσότητα Ασβεστίτη (CaCO ₃)
875,2 cm ⁻¹	
1162 cm ⁻¹ (sh)	Χαλαζιακή άμμος (SiO ₂)
1085 cm ⁻¹	
793,6 cm ⁻¹ + 776 cm ⁻¹ (διπλή κορυφή)	
3427 cm ⁻¹	H ₂ O
1631 cm ⁻¹	
1072 cm ⁻¹	Διοψίδιο [CaMg(CO ₃) ₂]
965 cm ⁻¹ (sh)	
921 cm ⁻¹ (sh)	
875,2 cm ⁻¹	
622 cm ⁻¹	
563 cm ⁻¹	

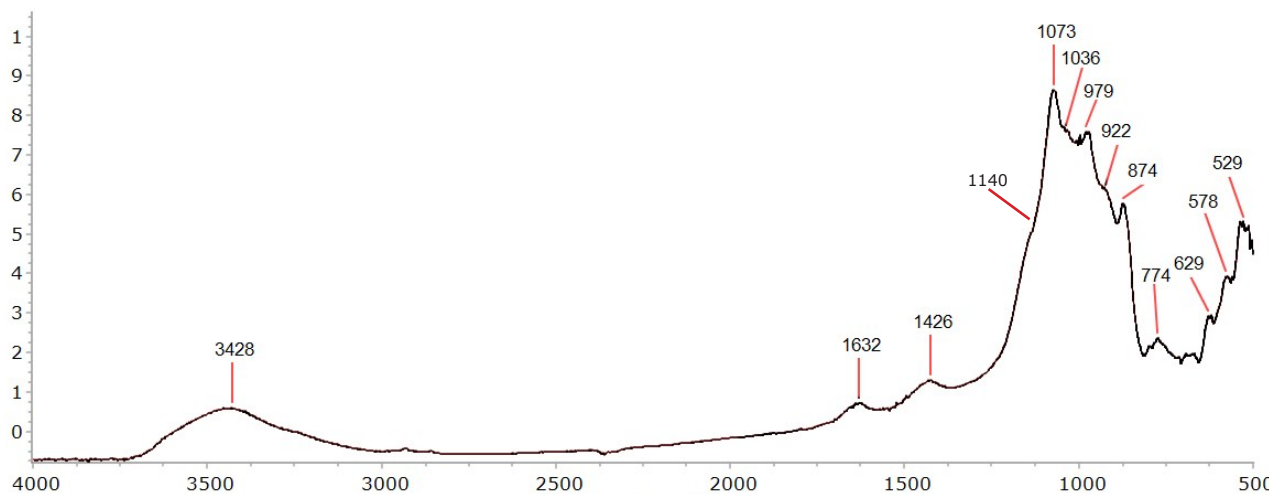
Αποτελέσματα Ανάλυσης με FTIR
δείγματος ΗΡΕΛ11
(σκούρα πράσινη περιοχή)



Εικ. 138 Φάσμα απορρόφησης FTIR για το δείγμα ΗΡΕΛ11
 (σκούρα πράσινη περιοχή) © Π.Α.Δ.Α.

Κορυφές απορρόφησης	Χημικές ενώσεις
1422 cm ⁻¹	μικρή ποσότητα Ασβεσίτη (CaCO ₃)
875,1 cm ⁻¹	
1161 cm ⁻¹ (sh)	Χαλαζιακή άμμος (SiO ₂)
1087 cm ⁻¹	
797,4 cm ⁻¹ + 777 cm ⁻¹ (διπλή κορυφή)	
3451 cm ⁻¹	H ₂ O
1639 cm ⁻¹	
1075 cm ⁻¹	Διοψίδιο [CaMg(CO ₃) ₂]
968 cm ⁻¹ (sh)	
922 cm ⁻¹ (sh)	
875,1 cm ⁻¹	
620 cm ⁻¹	
566 cm ⁻¹	

Αποτελέσματα Ανάλυσης με FTIR
δείγματος HPEL11
(εξωτερική επιφάνεια)



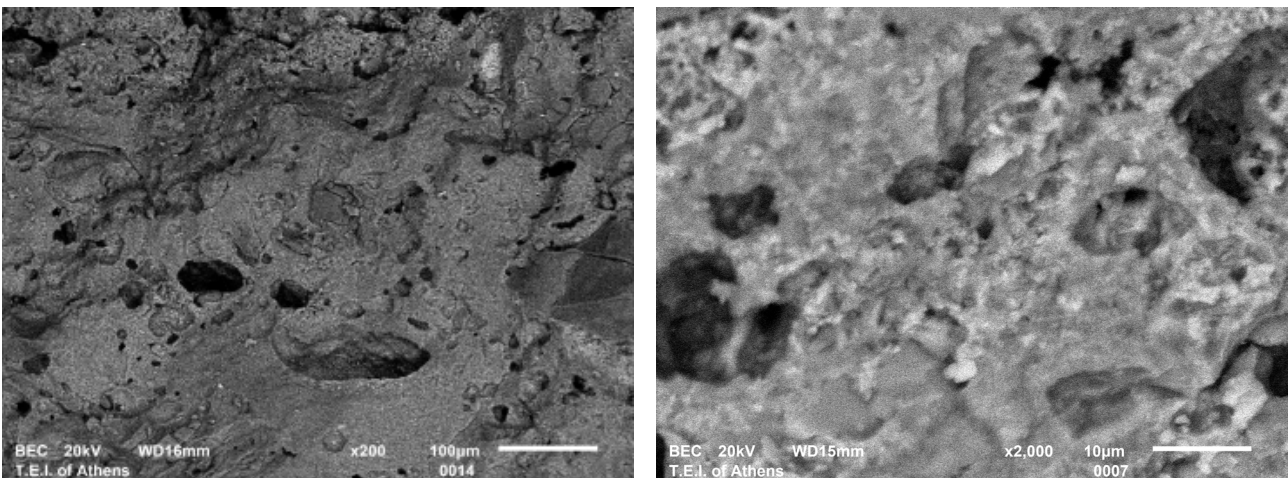
Εικ. 139 Φάσμα απορρόφησης FTIR για το δείγμα HPEL11
 (εξωτερική επιφάνεια) © Π.Α.Δ.Α.

Κορυφές απορρόφησης	Χημικές ενώσεις
1426 cm ⁻¹	μικρή ποσότητα Ασβεσίτη (CaCO ₃)
874 cm ⁻¹	
3428 cm ⁻¹	H ₂ O
1632 cm ⁻¹	
1073 cm ⁻¹	Διοψίδιο [CaMg(CO ₃) ₂]
979 cm ⁻¹	
922 cm ⁻¹ (sh)	
874 cm ⁻¹	
529 cm ⁻¹	
1036 cm ⁻¹	Ενώσεις πυριτίου
578 cm ⁻¹	Μαγνητίτης (Fe ₃ O ₄)
3428 cm ⁻¹	Νερό (H ₂ O)
1632 cm ⁻¹	
1140 cm ⁻¹	Θεική ένωση
979 cm ⁻¹	
629 cm ⁻¹	

Ερμηνεία αποτελεσμάτων και συζήτηση

Από την ανάλυση SEM/EDS προκύπτει ότι ο πηλός έχει περιεκτικότητα σε ασβέστιο (Ca) περίπου 8,2%. Επομένως, πρόκειται για ασβεστιούχο πηλό χαμηλής περιεκτικότητας (>5%) σε ασβέστιο (Ca) (Νοδάρου 2010). Περιέχει εγκλείσματα πυριτικά και ασβεστιτικά καθώς κι εγκλείσματα που στη σύνθεσή τους περιέχουν υψηλή συγκέντρωση ζirkονίου (Zr). Δεν εντοπίζονται εγκλείσματα κεραμικά. Επίσης, δεν εντοπίζεται χρώμιο (Cr) στο σώμα του πηλού.

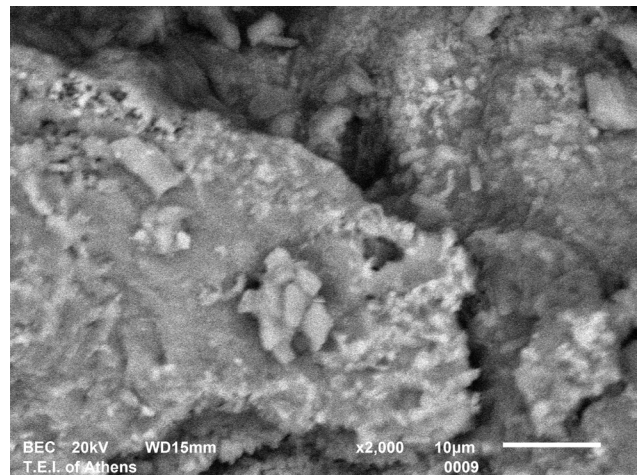
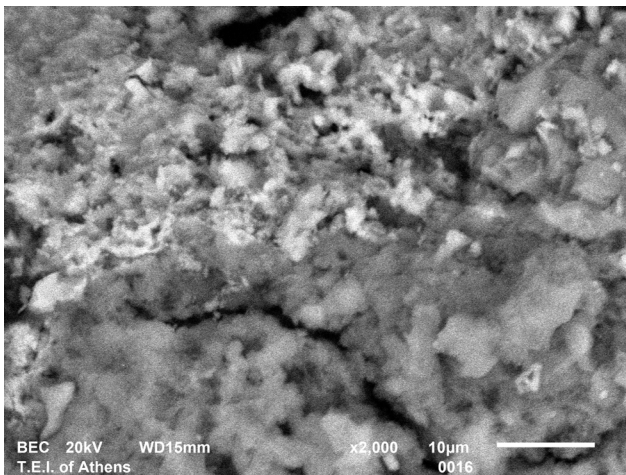
Βρίσκουμε διάσπαρτους κόκκους βαρίου (Ba) και σε κάποιες περιοχές εντοπίζουμε διάσπαρτη την παρουσία θείου (S) ή χαλκού (Cu). Το θείο (S) ανιχνεύεται μονάχα στην εξωτερική επιφάνεια της κεραμίδας. Ωστόσο, αυτές οι περιοχές είναι εξαιρετικά περιορισμένες, η συγκέντρωση των στοιχείων είναι ιδιαίτερα περιορισμένη και δεν είναι δυνατόν να βγάλουμε συμπεράσματα από αυτές και σίγουρα δεν είναι δυνατόν το ιδιαίτρο χρώμα της κεραμίδας να οφείλεται σε αυτές. Επίσης, δεν παρατηρήθηκε κάποια ιδιαίτερη διαφορά στη σύσταση μεταξύ της σκουρόχρωμης και της ανοιχτόχρωμης πράσινης περιοχής. Σε μεγέθυνση x2000 βρίσκουμε ποικίλλες ανακρυσταλλώσεις στην επιφάνεια του κεραμικού, ενώ η εικόνα που μας δίνεται σε σχέση με το βαθμό υαλοποίησης του είναι κάπως ιδιαίτερη σε σχέση με τα υπόλοιπα κεραμικά και παραπέμπει σε ένα πιο συνεχές δίκτυο υαλωδών ινιδίων (Continuous Vitrification) που διακόπτονται από τους πόρους από τους οποίους εξήχθη το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) κατά την όπτηση. Γενικά η εικόνα της επιφάνειας του κεραμικού είναι εικόνα κεραμικού με υψηλή θερμοκρασία όπτησης (Maniatis and Tite 1981).



Εικ. 140, 141 Μικροσκοπική αποτύπωση με SEM BEC της επιφάνειας του κεραμικού σε μεγέθυνση x200, x2000 © Π.Α.Δ.Α.

Από την ανάλυση XRD στο σκούρο και στο ανοιχτό πράσινο τμήμα της κεραμίδας προέκυψε ότι τα δύο φάσματα είναι σχεδόν ίδια και δίνουν παρόμοια ορυκτά στη σύνθεσή τους. Το φάσμα της εξωτερικής επιφάνειας διαφοροποιείται κάπως αλλά οι ορυκτολογικές φάσεις του είναι παρόμοιες με αυτές του εσωτερικού μέρους. Σε γενικές γραμμές μπορούμε να πούμε τα παρακάτω σε σχέση με την ορυκτολογική σύνθεση της κεραμίδας:

- Εντοπίζουμε την παρουσία σπινέλιων (Spinel) οι οποίοι παράγονται κατά τη διάσπαση του



Εικ. 142, 143 Μικροσκοπική αποτύπωση με SEM BEC της επιφάνειας του κεραμικού σε μεγέθυνση $\times 2000$ όπου είναι ορατές διάφορες ανακρυσταλλώσεις του υλικού © Π.Α.Δ.Α.

μετακαολινίτη του πηλού στη θερμοκρασία των 950°C (Rice 1987).

- Έχουμε παρουσία χαλαζία ο οποίος αποτελεί ένα από τα πιο συνηθισμένα ορυκτά στη δομή των κεραμικών αλλά και τριδυμίτη ο οποίος παράγεται σε θερμοκρασίες περίπου 870°C από μεταβολές στη δομή του χαλαζία. Επίσης, εντοπίζεται και χριστοβαλίτης ο οποίος προέρχεται από την μετατροπή της δομής του χαλαζία σε θερμοκρασία περίπου 1270°C . Ο χριστοβαλίτης είναι δυνατόν να παρουσιάζεται στη δομή του κεραμικού κι από τη διάσπαση των σπινέλιων σε θερμοκρασία 1250°C σε χριστοβαλίτη και μουλίτη. Ωστόσο, η απουσία μουλίτη στη δομή του κεραμικού αποδυναμώνει αυτό το ενδεχόμενο (Rice 1987).
- Εντοπίζονται πλαγιόκλαστα ορυκτά με τη δομή του αλβίτη, του ανορθίτη και του λαβραδορίτη. Τα πλαγιόκλαστα είναι αργιλοπυριτικά ορυκτά που ανήκουν στην οικογένεια των αστριών και είναι εξαιρετικά συνηθισμένα στη δομή των κεραμικών (Λαμπρόπουλος 1996). Σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες δεν υπόκεινται σε μετατροπές της δομής τους αλλά λιώνουν (Rice 1987).
- Το ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3) που εντοπίζεται στην κεραμίδα είναι χαμηλής περιεκτικότητας σε μαγνήσιο (Mg) ($<4 \text{ mol}\%$). Επίσης βρίσκουμε και δολομίτη στην ανοιχτή πράσινη περιοχή και στην εξωτερική επιφάνεια του κεραμικού.
- Λόγω της ασβεστιτικής φύσης του πηλού εντοπίζονται πολλές ασβεστιτικές ενώσεις ορυκτών. Πέρα από τα πυρόξενα ορυκτά, που ανήκουν σε ειδική κατηγορία και θα αναφερθούμε σε αυτά αναλυτικά παρακάτω, έχουμε γκελενίτη, αλβίτη, βολαστονίτη, δολομίτη, ανκερίτη, ακερμανίτη κ.α. Τα περισσότερα από αυτά τα ορυκτά παράγονται σε θερμοκρασίες περίπου $800\text{-}850^{\circ}\text{C}$ από την αντίδραση του CaO με το SiO_2 ή το Al_2O_3 (Αλούπη 1993).
- Ιδιαίτερη μνεία θα γίνει εδώ για την παρουσία των πυρόξενων ορυκτών (αργιλοπυριτικά και αργιλοπυριτικά σιδηρούχα) στα οποία είναι πλούσιο το σώμα της κεραμίδας. Αυτό έχει σημασία γιατί συχνά τα πυρόξενα δεν είναι δυνατόν να ανιχνευθούν με XRD λόγω του μικρού μεγέθους της κρυσταλλικής τους δομής που συνήθως δεν περνά τα $5\text{-}10 \mu\text{m}$ (Dondi and Fabbri 1998). Ωστόσο, στις συγκεκριμένες αναλύσεις η παρουσία τους είναι εξαιρετικά εμφανής. Πιο συγκεκριμένα, πρόκειται για το διοψίδιο, το φασσαΐτη, τον ογκίτη και το χεντεμπεργκίτη. Σύμφωνα με τους Maniati και Tite (1981) τα αργιλοπυριτικά πυρόξενα παράγονται κατά την όπτηση του ασβεστιούχου

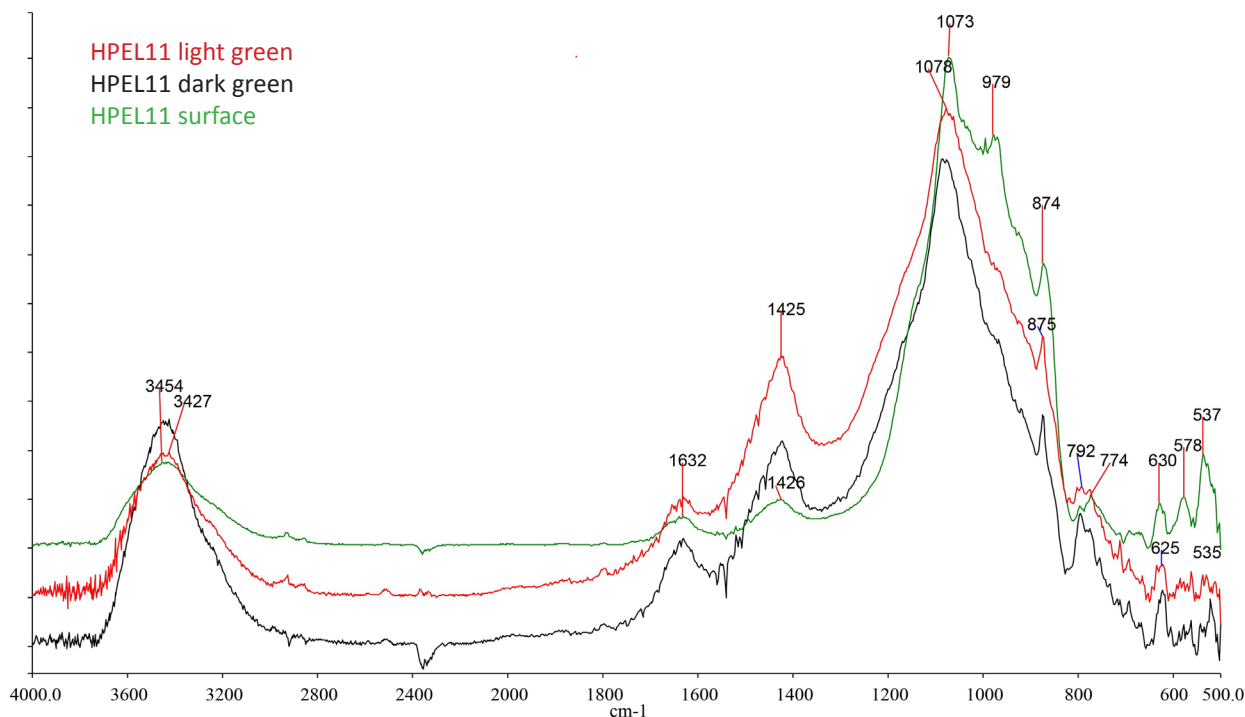
πηλού σε οξειδωτική ατμόσφαιρα και τα αργιλοπυριτικά σιδηρούχα, που αποτελούν και την πλειονότητα των ορυκτών που βρέθηκαν στην κεραμίδα, σε αναγωγική. Τα πυρόξενα αποτελούν σταθερές κρυσταλλικές δομές κι έχουν υψηλή θερμοκρασία τήξης. Η παρουσία κρυσταλλικών φάσεων πυρόξενων ορυκτών είναι εμφανής ήδη από τη θερμοκρασία όπτησης των 850°C, η συγκέντρωσή τους παραμένει σχετικά αμετάβλητη ως τους 1050°C οπότε και ακολουθεί η συνέχεια της διαδικασίας υαλοποίησης και η συγκέντρωσή τους μειώνεται αντιστρόφως ανάλογα με την παραγωγή ναλώδους μάζας (Maniatis and Tite 1981). Ενδιαφέρον παρουσιάζει ότι ο διοψίδιος όπως και ο φασσαΐτης παρουσιάζονται και σε πράσινο-γκρι αποχρώσεις κι έχουν σκληρότητα στη κλίμακα Mohs 6-6,5, δηλαδή φυσικά χαρακτηριστικά που ταιριάζουν με αυτά του σώματος της κεραμίδας (Mindat.org 2020).

- Εντοπίζουμε την παρουσία μαγνητίτη σε όλα τα στρώματα του κεραμικού αλλά όχι την παρουσία αιματίτη.
- Δεν έγινε εφικτό να εντοπιστούν τα ορυκτά στα οποία οφείλεται η παρουσία του βαρίου (Ba) ή του θείου, (S) πιθανόν λόγω της μικρής συγκέντρωσής τους στο σώμα του πηλού. Ως προς το θείο (S), οι κορυφές του θειικού αργιλίου στην ένυδρη ή άνυδρη μορφή του ήταν πολύ χαμηλές για να επιβεβαιωθούν.
- Το έγκλεισμα που περιέχει ζirkόνιο κι εντοπίστηκε στην ανάλυση SEM πρέπει να είναι έγκλεισμα από ζirkονολίτη.
- Οι ορυκτολογικές διαφοροποιήσεις στις περιοχές του κεραμικού που εντοπίζονται στα φάσματα XRD που λήφθηκαν από αυτές και παρουσιάζονται στον Πίνακα 7 δεν κρίθηκαν ιδιαίτερης σημασίας.

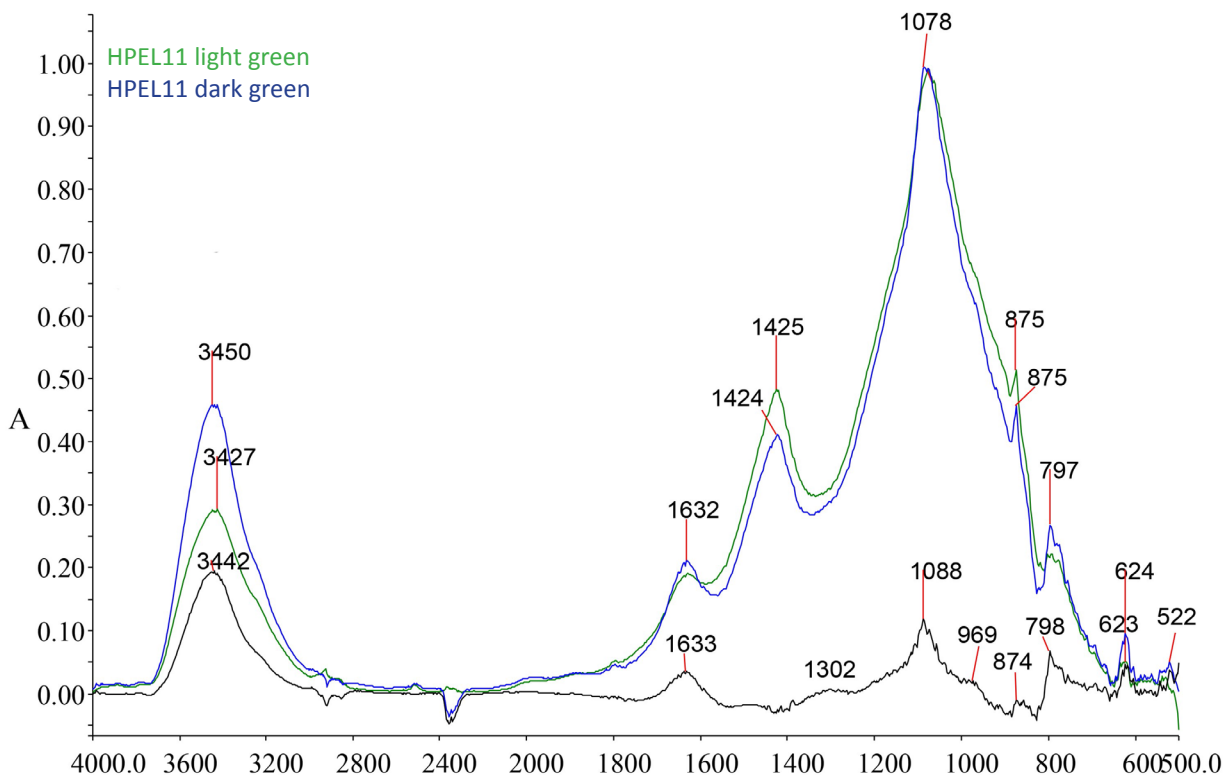
	Ακερμανίτης	Αλβίτης	Ανορθίτης	Βολλαστονίτης	Γκελενίτης	Γιακομπσίτης	Διοψίδιο	Δολομίτης	Ζirkονολίτης	Kutnohorite	Λαβραδορίτης	Μαγνητίτης	Μαγνησιοφερρίτης	Μαγνησιακός Ασβεστίτης	Μαγκεμίτης	Μαργαρίτη	Μοϊσσανίτης	Ογκίτης	Τριδυμίτης	Φασσαΐτης	Χριστοβαλίτης	Χαλαζίας	Χεντερμπεγκίτης	Bustomite	Σπινέλιος
Dark green	+	+	+	+	+	+	+		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+			
Light green	+	+	+		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		+	+	+	+	+		
Surface	+	+	+		+	+	+	+			+	+	+	+	+		+		+	+	+	+	+	+	+

Πιν.7 Σύγκριση των κρυσταλλικών δομών που βρίσκονται στις διαφορετικές περιοχές της κεραμίδας βάσει των αναλύσεων με XRD

Από την ανάλυση FTIR προκύπτει ότι τα φάσματα από το στρώμα του κεραμικού σκούρου πράσινου χρώματος και ανοιχτού πράσινου χρώματος συμπίπτουν. Και στα δύο φάσματα βρίσκουμε ταλαντώσεις των δεσμών του ανθρακικού ασβεστίου στις περιοχές 1422 cm^{-1} και 875 cm^{-1} (Barilano *et al.* 2005). Ωστόσο, οι κορυφές είναι σχετικά αδύναμες και λείπουν πολλές συνοδευτικές, επομένως συμπεραίνουμε ότι η περιεκτικότητα σε ασβεστίτη είναι χαμηλή. Το ίδιο ισχύει για την παρουσία χαλαζιακής άμμου την ισχυρή παρουσία της οποίας βλέπουμε στην κορυφή στο 1085 cm^{-1} , στον ώμο στο 1161 cm^{-1} και στη χαρακτηριστική διχαλωτή κορυφή στο 797 cm^{-1} και 777 cm^{-1} . Επίσης, εμφανίζεται και στα δύο φάσματα μια πληθώρα κορυφών που μπορούμε σίγουρα να πούμε ότι οφείλονται σε ταλαντώσεις φάσεων του ψημένου πηλού (970 cm^{-1} , 792 cm^{-1} , 625 cm^{-1} , 530 cm^{-1}). Με μια πιο διεξοδική μελέτη, πιθανολογούμε ότι στις κορυφές 1072 cm^{-1} , 875 cm^{-1} , 622 cm^{-1} , 563 cm^{-1} και στους ώμους 965 cm^{-1} , 921 cm^{-1} για την ανοιχτόχρωμη περιοχή και αντίστοιχα στις κορυφές 1075 cm^{-1} , 968 cm^{-1} , 620 cm^{-1} , 560 cm^{-1} και στους ώμους 968 cm^{-1} , 922 cm^{-1} για την σκουρόχρωμη περιοχή, βρίσκουμε τις κορυφές ταλάντωσης του διοξειδίου που έχουμε εντοπίσει στο XRD (Barilano *et al.* 2005; De Benedetto *et al.* 2002). Επίσης στις κορυφές γύρω από τις περιοχές 1630 cm^{-1} και 3450 cm^{-1} βρίσκουμε τις ταλαντώσεις του νερού. Τέλος, από την αφαίρεση του φάσματος της ανοιχτόχρωμης περιοχής από αυτό της σκούρας πράσινης, προέκυψε φάσμα του οποίου οι κορυφές (3422 cm^{-1} , 1633 cm^{-1} , 1088 cm^{-1} , 969 cm^{-1} , 974 cm^{-1} , 623 cm^{-1}) δείχνουν κατά βάση το διαφορετικό τύπο αλλοίωσης του πηλού κατά την όπτηση, λογικά λόγω του διαφορετικού βάθους. Μόνο η κορυφή 798 cm^{-1} είναι δυνατόν να αντιστοιχεί και σε γκετίτη (Reddy *et al.* 2015; Edwards *et al.* 2007).

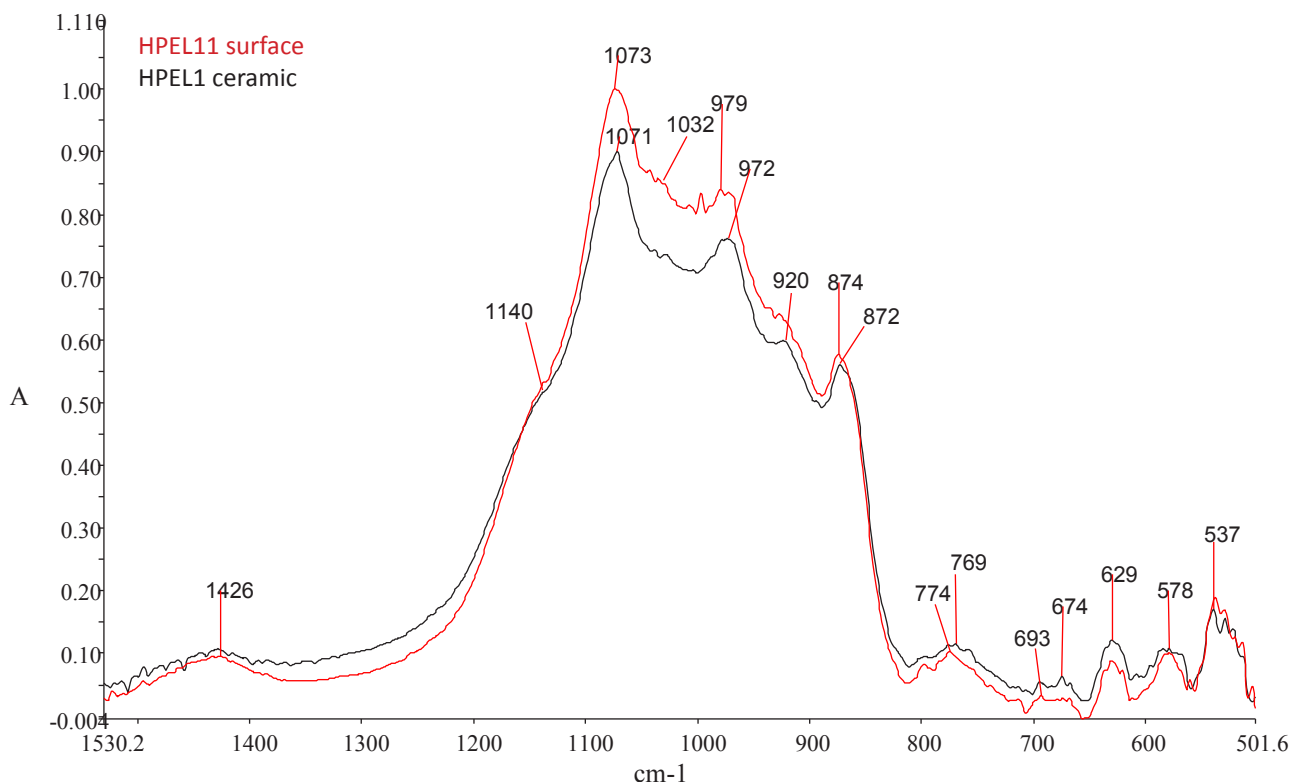


Εικ. 146 Συγκριτική παρουσίαση των τριών φασμάτων απορρόφησης FTIR της κεραμίδας © Π.Α.Δ.Α.



Εικ. 147 Αφαίρεση του φάσματος απορρόφησης FTIR της ανοιχτής πράσινης περιοχής της κεραμίδας από το φάσμα απορρόφησης FTIR της σκούρας πράσινης © Π.Α.Δ.Α.

Όσον αφορά το φάσμα της εξωτερικής επιφάνειας της κεραμίδας, μπορούμε να πούμε ότι διαφοροποιείται από τα άλλα δύο. Και σε αυτό βρίσκουμε μικρή ποσότητα ανθρακικού ασβεστίου στις κορυφές 1426 cm^{-1} και 874 cm^{-1} και νερό στις κορυφές 3428 cm^{-1} και 1632 cm^{-1} , αλλά δε μπορούμε να υποστηρίξουμε την παρουσία χαλαζιακής άμμου, αν και διακρίνουμε αχνά τη διπλή κορυφή στο 777 cm^{-1} , 797 cm^{-1} . Βλέπουμε μόνο την παρουσία πυριτικών ενώσεων στην κορυφή στο 1031 cm^{-1} . Στις κορυφές 1073 cm^{-1} , 970 cm^{-1} , 922 cm^{-1} , 875 cm^{-1} , 629 cm^{-1} βρίσκουμε τις ταλαντώσεις των δεσμών του διοξειδίου, λίγο μετακινημένες, αλλά η υψηλή κορυφή που εμφανίζεται στο 979 cm^{-1} και η οποία κατά βάση οφείλεται στο διοξείδιο, διαφοροποιεί λίγο τα πράγματα και μας δημιουργεί υποψίες ότι θα μπορούσαν κάποιες κορυφές να ενισχύονται από κάποια ένωση θείου (S) η οποία συνήθως παρουσιάζει μια υψηλή κορυφή στην περιοχή $1200\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$, μια ασθενή στην περιοχή γύρω στο 1000 cm^{-1} και μια χαμηλή στην περιοχή $600\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ (Derrick, Stulik and Landry 1999). Στην προκειμένη περίπτωση βρίσκουμε τις πιθανές αυτές κορυφές στο μικρό ώμο που εμφανίζεται στο 1140 cm^{-1} , στο 979 cm^{-1} και στο 629 cm^{-1} . Υπενθυμίζουμε επίσης ότι στο SEM εμφανίζεται θείο (S) μόνο στην εξωτερική επιφάνεια της κεραμίδας σε μικρή συγκέντρωση, ενώ στο εσωτερικό της δεν έχουμε σχεδόν καθόλου. Τέλος, όσον αφορά αυτό το φάσμα, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η σύγκριση του με το φάσμα FTIR του εσωτερικού σώματος του κεραμικού HPEL1, καθώς είναι σχεδόν όμοια. Πάνω σε αυτό όμως θα αναφερθούμε πιο εκτεταμένα παρακάτω κατά την πιο διεξοδική σύγκριση των κεραμικών δειγμάτων μεταξύ τους.



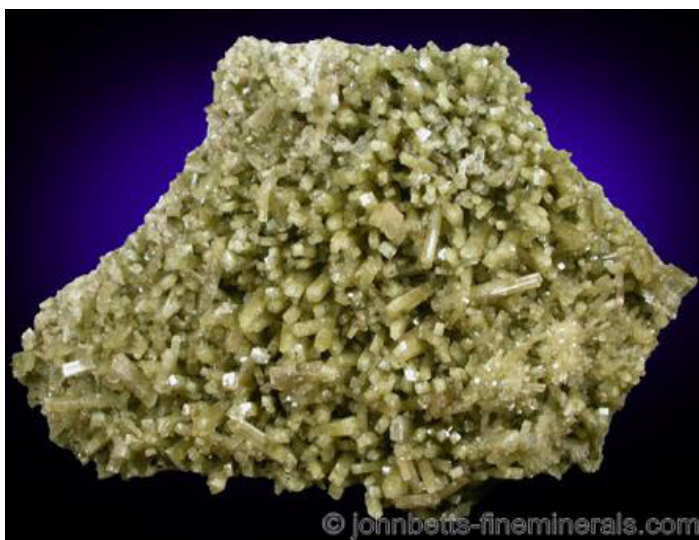
Εικ. 148 Σύγκριση φασμάτων απορρόφησης FTIR της εξωτερικής επιφάνειας της κεραμίδας και του φάσματος απορρόφησης FTIR του κεραμικού δείγματος HPEL1 από το εσωτερικό του σώματος του © Π.Α.Δ.Α.

Τέλος, σε κανένα από τα φάσματα της κεραμίδας δεν βρέθηκαν ενδείξεις παρουσίας οργανικού υλικού που πιθανόν να οφειλόταν σε υπολείμματα κάποιας βαφής. Ωστόσο, καθώς η πιθανή παρουσία μιας τέτοιας ένωσης θα ήταν αρκετά αδύναμη και σίγουρα θα καλυπτόταν από τις κορυφές των ανόργανων ενώσεων, προχωρήσαμε σε μια μερική διαδικασία εκχύλισης όπως αυτή περιγράφεται στο Κεφ. 10.1. Από τη διαδικασία αυτή δεν προέκυψε κάποια μεταβολή του χρώματος στο διάλυμα που να υποδεικνύει την παρουσία κάποιας βαφής.

Από τις αναλύσεις που εφαρμόστηκαν ξεχωριστά στα δύο τμήματα της κεραμίδας (το ανοιχτόχρωμο πράσινο και το σκουρόχρωμο) δεν προέκυψε κάποια διαφοροποίηση στοιχειακή ή ορυκτολογική ή η υποψία παρουσίας διαφορετικών χημικών ενώσεων ανάμεσα στα δύο μέρη. Οι όποιες διαφοροποιήσεις κρίθηκαν επουσιώδεις και δε μπορούν να εξηγήσουν τα διαφορετικά φυσικά χαρακτηριστικά των δύο περιοχών (χρώμα, σκληρότητα). Υπενθυμίζουμε, όμως, ότι πέρα από τη στοιχειακή ανάλυση του SEM, οι υπόλοιπες αναλύσεις δίνουν κατά βάσει ποιοτικά κι όχι ποσοτικά αποτελέσματα. Οπότε συμπεραίνουμε ότι τα διαφορετικά φυσικά χαρακτηριστικά των δύο περιοχών δεν οφείλονται στη διαφορετική τους χημική σύσταση ή κρυσταλλική δομή αλλά ίσως στη διαφορετική αναλογία αυτών στις διαφορετικές περιοχές του κεραμικού. Το φαινόμενο της διχρωμίας ή τριχρωμίας είναι συνηθισμένο στα κεραμικά και οφείλεται στη διακύμανση των θερμοκρασιών στα διάφορα βάθη του κεραμικού καθώς οι αντιδράσεις στα εξωτερικά στρώματα του κεραμικού είναι πιο ταχείες από ότι

στα εσωτερικά κι έτσι οι ορυκτολογικές μεταβολές γίνονται με μεγαλύτερη ταχύτητα στο εξωτερικό μέρος από ότι στο εσωτερικό (Ξανθοπούλου 2012).

Γενικά για το κεραμικό μπορούμε να πούμε ότι προήλθε από ασβεστιτικό πηλό, ψήθηκε σε θερμοκρασία ίσως και αρκετά μεγαλύτερη των 1000°C γεγονός που υποστηρίζεται τόσο από τη μικροσκοπική εικόνα της επιφάνειας του στο SEM, όσο και από τις ορυκτές φάσεις που βρέθηκαν (χρυστοβαλίτης, τριδυμίτης, κλπ) αλλά και από την ισχυρή παρουσία του ανθρακικού ασβεστίου. Επίσης, η ανθεκτικότητα του κεραμικού αποκλείει την παρουσία $\text{Ca}(\text{OH})_2$, φαινόμενο που παρουσιάζεται κατά την επαναυδροξυλίωση του πηλού μετά την όπτηση του σε θερμοκρασίες κάτω των 1000°C (Rice 1987). Τόσο η παρουσία του μαγνητίτη σε όλα τα βάθη του κεραμικού, όσο και οι κρυσταλλικές δομές αργιλοπυριτικών σιδηρούχων πυρόξενων αλλά και το ίδιο το χρώμα του κεραμικού που συνδέεται με την απουσία οξειδίων του σιδήρου, δείχνουν ότι το κεραμικό έχει ψηθεί και σε αναγωγική ατμόσφαιρα (Maniatis 2009).



Εικ. 149 Ορυκτό Διοψίδιο ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) πράσινου χρώματος (από *minerals.net* no date)



Εικ. 150 Ορυκτό Φασσαίτης πράσινου χρώματος (από *e-rocks* 2021)

Όσον αφορά το ιδιαίτερο χρώμα του κεραμικού, όπως είδαμε εξαρτάται από τις θερμοκρασίες όπτησης, το είδος της ατμόσφαιρας όπτησης αλλά και από τις ασβεστιτικές ενώσεις. Η πιθανότητα οι ανωτέρω συνθήκες να διαμορφώσουν κεραμικά σώματα πράσινου χρώματος υπάρχει καταγεγραμμένη βιβλιογραφικά. Σύμφωνα, λοιπόν, με την Αλούπη (1993), σε ασβεστιούχους πηλούς η επίδραση του σιδήρου (Fe) στο χρώμα του κεραμικού καλύπτεται από την παρουσία του οξειδίου του ασβεστίου (CaO) καθώς η ανάπτυξη των οξειδίων του σιδήρου (Fe) εμποδίζεται από τη δέσμευση του τρισθενούς σιδήρου (Fe^{3+}) σε ασβεστοπυριτικές φάσεις. Μάλιστα σε υψηλές θερμοκρασίες (1050-1080°C) οι ασβεστιούχοι πηλοί δίνουν ανοιχτό κίτρινο ή πρασινωπό χρώμα. Ο Rice (1987) αναφερόμενος στο ίδιο θέμα υποστηρίζει ότι σε ασβεστιούχους πηλούς που ψήνονται σε υψηλές θερμοκρασίες, πάνω από 1000°C, η άσβεστος αντιδρά με το σίδηρο παράγοντας ασβεστιούχες σιδηροπυριτικές

ενώσεις αποδίδοντας στο κεραμικό κίτρινο ή πρασινό- λαδί αποχρώσεις. Οι Hess και Perlman (1974) αναφέρονται σε δείγματα κεραμικών γκριζοπράσινου χρώματος και το αποδίδουν στην παρουσία του σιδήρου (Fe) στο δείγμα αυτό με τη μορφή του μαγνητίτη.

Ενδιαφέρον παρουσιάζει ότι δύο πυρόξενα ορυκτά που βρέθηκαν σε όλα τα στρώματα της κεραμίδας, ο διοψίδιος και ο φασσαΐτης παρουσιάζονται και σε πράσινο-γκρι αποχρώσεις κι έχουν σκληρότητα στη κλίμακα Mohs 6-6,5, δηλαδή φυσικά χαρακτηριστικά που ταιριάζουν με αυτά του σώματος της κεραμίδας (Mindat.org 2020). Οι Grammatikakis *et al.* (2019) υποστηρίζουν ότι το ορυκτό του διοψιδίου που βρίσκεται στα κεραμικά είναι δυνατόν να έχει διαφανές ως ανοιχτό πράσινο χρώμα η ένταση του οποίου σχετίζεται με την παρουσία του σιδήρου στο κεραμικό. Πιθανότατα λοιπόν θα μπορούσαμε να αποδώσουμε το πράσινο χρώμα του κεραμικού στην παρουσία αυτών των ορυκτών.

10.3 Συγκριτική παράθεση αποτελεσμάτων και συζήτηση

Παρακάτω δίνονται κάποιοι πίνακες όπου γίνεται συγκριτική παράθεση των αποτελεσμάτων που εξήχθησαν από τα κεραμικά δείγματα με σκοπό την περαιτέρω κατανόηση τους και την εξαγωγή πιο συνολικών συμπερασμάτων σε σχέση με τις εγκαταστάσεις του βαφείου.

Πίνακας: 8 Παρουσίαση φυσικών χαρακτηριστικών κεραμικών						
Κωδικός δείγματος	Σκληρότητα	Πάχος κεραμικού	Χρώμα σώματος	Χρώμα εξωτερικής επιφάνειας	Διχρωμία	Παρουσία grog
ΗPEL1	Μέτρια	1,5 εκ.	κοκκινο-κίτρινο	ανοιχτό γκριζο-κίτρινο	ΟΧΙ	ΝΑΙ
ΗPEL9	Μικρή	-	κόκκινο	γκριζο-κίτρινο	ΟΧΙ	ΝΑΙ
ΗPEL10	Μικρή	1,3 εκ	κόκκινο	γκριζο-κίτρινο	ΟΧΙ	ΝΑΙ
ΗPEL11	Πολύ υψηλή	2,5 εκ	πράσινο (σκούρο και ανοιχτό)	γκριζο-κίτρινο	ΝΑΙ	ΟΧΙ

Πίνακας: 9 Εκτίμηση μέγιστων θερμοκρασιών όπτησης κεραμικών					
Κωδικός δείγματος	ΗPEL1	ΗPEL9		ΗPEL10	ΗPEL11
Μέγιστη θερμότητα όπτησης	>850°C	Θερμοκρασία παρασκευής	Θερμοκρασία χρήσης	πιθανόν <850°C	>1000°C έως και 1270°C
		<850°C	<950°C		

Πίνακας: 10 Ποιοτική σύγκριση δειγμάτων ως προς την περιεκτικότητά τους σε σχέση με συγκεκριμένα στοιχεία

Κωδικός δειγματος	Ασβέστιο (Ca)	Θείο (S)	Μαγγάνιο (Mn)	Χρώμιο (Cr)	Βάριο (Ba)	Χαλκός (Cu)	Ζιρκόνιο (Zr)
HPEL1	•	•	•	•			
HPEL9	•	•	•	•			
HPEL10	•	•	•	•		•	
HPEL11 dark region	•		•			•	•
HPEL11 light region	•		•				
HPEL11 surface	•	•	•		•	•	

Πίνακας: 11 Ποιοτική σύγκριση δειγμάτων ως προς την ορυκτολογική τους σύνθεση

	HPEL1 ceramic	HPEL1 surface	HPEL9	HPEL10	HPEL11 dark region	HPEL11 light region	HPEL11 surface
Μαγνησιακός ασβεστίτης	•	•	•	•	(λίγο)	(λίγο)	(λίγο)
Ανορθίτης	•			•	•	•	•
Ανυδρίτης	•*						
Μαγνητίτης		•	•	•	•	•	•
Αιματίτης				•			
Χριστοβαλίτης					•	•	•
Τριδυμίτης			•		•	•	•
Διοψίδιο	•				•	•	•
Φασσαΐτης					•	•	•
Αλβίτης	•		•	•	•		•
Σπινέλιοι	•		•	•			
Γιακομποσίτης Χρωμίου	•*	•*	•*	•*			
Πολυαλίτης		•		•			
Χαλαζίας	•	•	•	•	•	•	•

* Ορυκτά που η παρουσία τους είναι πιθανή κι αξίζει να επισημανθεί χωρίς να έχει επιβεβαιωθεί

Από τη συγκριτική παράθεση των αποτελεσμάτων των κεραμικών μπορούμε να καταλήξουμε στα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Στο σώμα των κεραμικών HPEL1, HPEL9 και HPEL10 εμφανίζεται διάχυτο χρώμιο (Cr) και μαγγάνιο (Mn) που προφανώς υπήρχε στον αρχικό πηλό κατασκευής και δείχνει ότι αυτά τα κεραμικά κατασκευάστηκαν από πηλό που προέρχεται από κοινή πηγή, πιθανότατα τοπική. Ως προς το ορυκτό στο οποίο είναι δεσμευμένα αυτά τα στοιχεία πιθανολογούμε ότι μπορεί να πρόκειται για γιακομπσίτη χρωμίου, κάτι το οποίο δεν επιβεβαιώνεται από την ανάλυση FTIR. Αντίθετα, η κεραμίδα HPEL11 δεν περιέχει καθόλου χρώμιο (Cr) σε κανένα στρώμα της και στην ανάλυση XRD παρουσιάζει γιακομπσίτη, αλλά όχι γιακομπσίτη χρωμίου. Από αυτό μπορούμε να συμπεράνουμε ότι η κεραμίδα έχει κατασκευαστεί από αρχικό πηλό διαφορετικής προέλευσης από τα υπόλοιπα κεραμικά.
- Ο διαφορετικός πηλός κατασκευής φαίνεται να επιβεβαιώνεται και από την παρουσία του θείου (S) στο σώμα του πηλού της κεραμίδας, που αντίθετα με τα υπόλοιπα κεραμικά, περιορίζεται μονάχα στην εξωτερική επιφάνεια της. Αντίθετα, στο σώμα της εντοπίζουμε πολύ μικρή συγκέντρωση χαλκού (Cu) κι εγκλείσματα από ζirkόνιο (Zr) που γενικά δε βρίσκουμε στα υπόλοιπα κεραμικά.
- Από τα ορυκτά που βρέθηκαν στα κεραμικά, το δείγμα HPEL1 και η κεραμίδα HPEL11 περιέχουν κρυσταλλικές δομές υψηλής θερμότητας κι η περιεκτικότητά τους σε ανθρακικό ασβέστιο είναι μικρή, οπότε έχουν ψηθεί στις υψηλότερες θερμοκρασίες όπτησης.
- Σε όλα τα δείγματα εντοπίζεται μαγνητίτης, γεγονός που μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι όλα τα κεραμικά έχουν ψηθεί και σε αναγωγική ατμόσφαιρα. Μόνο στο κεραμικό HPEL10 βρέθηκε αιματίτης που να επιβεβαιώνει την όπτηση σε οξειδωτική ατμόσφαιρα.
- Ως προς το ζήτημα που παραμένει ανοιχτό σε σχέση με την προέλευση του θείου (S) στο δείγμα HPEL1, παρατηρούμε ότι σε κανένα από τ' άλλα κεραμικά δείγματα δε βρέθηκε τόσο υψηλή συγκέντρωση, ούτε και πύκνωση του θείου (S) στα σώματα των κεραμικών και σε κανένα άλλο δείγμα δεν εντοπίζουμε την παρουσία ανυδρίτη. Η παραπάνω διαπίστωση αποδυναμώνει το ενδεχόμενο το θείο (S) να βρισκόταν υπό τη μορφή γύψου στον αρχικό πηλό κατασκευής και να μετατράπηκε σε ανυδρίτη κατά την όπτηση. Αντίθετα, ενδυναμώνεται το ενδεχόμενο η παρουσία του να οφείλεται σε κάποια χημική ένωση που προσρόφησε από το περιβάλλον κατά τη διάρκεια της χρήσης του ή κατά την περίοδο ταφής του. Τέτοια ένωση θα μπορούσε να είναι το θεικό αργίλιο του οποίου οι κορυφές στο φάσμα XRD είναι, όπως είπαμε, πολύ αδύναμες για επιβεβαιωθούν.

11. Ανάλυση κονιαμάτων

11.1 Μέθοδοι και εξοπλισμός

Τα δείγματα κονιαμάτων μελετήθηκαν και καταγράφηκαν με τις παρακάτω μακροσκοπικές και μικροσκοπικές μεθόδους:

- 1) Μακροσκοπική παρατήρηση και καταγραφή φυσικών ιδιοτήτων τους.
- 2) Φωτογραφική αποτύπωση με κάμερα Sony Mirrorless a7 και φακό Sony FE 3.5-5.6/28-70. Επίσης σε μερικά δείγματα χρησιμοποιήθηκαν extension tubes για μακροφωτογραφία JJC E-Mount 10 και 16 mm.
- 3) Εγκιβωτισμός των δειγμάτων σε ρητίνη έτσι ώστε να μπορεί να μελετηθεί η στρωματογραφία τους περιλαμβανομένης της εσωτερικής και εξωτερικής επιφάνειας τους. Τα εγκιβωτισμένο δείγματα λειάνθηκαν με γυαλόχαρτο κοκκομετρίας μεταξύ P200-P5000 και τέλος στιλβώθηκαν με βελούδο και αλουμίνα.
- 4) Παρατήρηση και αποτύπωση με στερεοσκόπιο της φρεσκοσπασμένης αλλά και της εγκιβωτισμένης και λειασμένης επιφάνειας του δείγματος. Χρησιμοποιήθηκε στερεοσκόπιο Olympus SZ61 Stereoscope και λογισμικό Analyze Infinity & Capture.
- 5) Παρατήρηση και αποτύπωση εγκιβωτισμένων δειγμάτων με μεταλλογραφικό μικροσκόπιο Leica DM2700M και φακό DFC310FX.
- 6) Ανάλυση με Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM/EDS) φρεσκοσπασμένων και εγκιβωτισμένων μερών του δείγματος. Για τις αναλύσεις χρησιμοποιήθηκε Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο JEOL JSM-650 SEM, εξοπλισμένο με φασματόμετρο Oxford X-act Energy Dispersive X-ray και με λογισμικό INCA energy software. Η μικροσκοπική παρατήρηση έγινε υπό συνθήκες χαμηλής πίεσης (30P) και με τάση 20 KV. Υπό αυτές τις συνθήκες είναι δυνατή η ανάλυση του δείγματος χωρίς την επικάλυψη με αγώγιμο μέσο.
- 7) Ανάλυση με Περιθλασιμετρία Ακτίνων X (XRD) η οποία εφαρμόστηκε σε κονιοποιημένη μικρή ποσότητα δείγματος και χρησιμοποιήθηκε PANalytical X Pert Pro Diffractometer. Η ανάλυση των φασμάτων έγινε με λογισμικό XPowder.
- 8) Ανάλυση με Φασματοσκοπία Υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier (FTIR) για την εφαρμογή της οποίας τα δείγματα κονιοποιήθηκαν, αναμείχθηκαν με KBr σε αναλογία περίπου 1:200 και

μετατράπηκαν σε παστίλιες. Η προετοιμασία των παστίλιων έγινε σε θερμοκρασία δωματίου. Για την ανάλυση χρησιμοποιήθηκε εξοπλισμός Perkin Elmer Spectrum GX. Το παράθυρο διαπερατότητας μειώθηκε στα 500-4000 cm^{-1} με Resolution 4 cm^{-1} και 50 scans. Για την επεξεργασία των φασμάτων χρησιμοποιήθηκε λογισμικό Spectrum Edition 5.3 και SpectraGryph Ed.1.2.

11.2 Αποτελέσματα και συζήτηση

Δείγμα ΗΡΕΛ3

Μακροσκοπική παρατήρηση

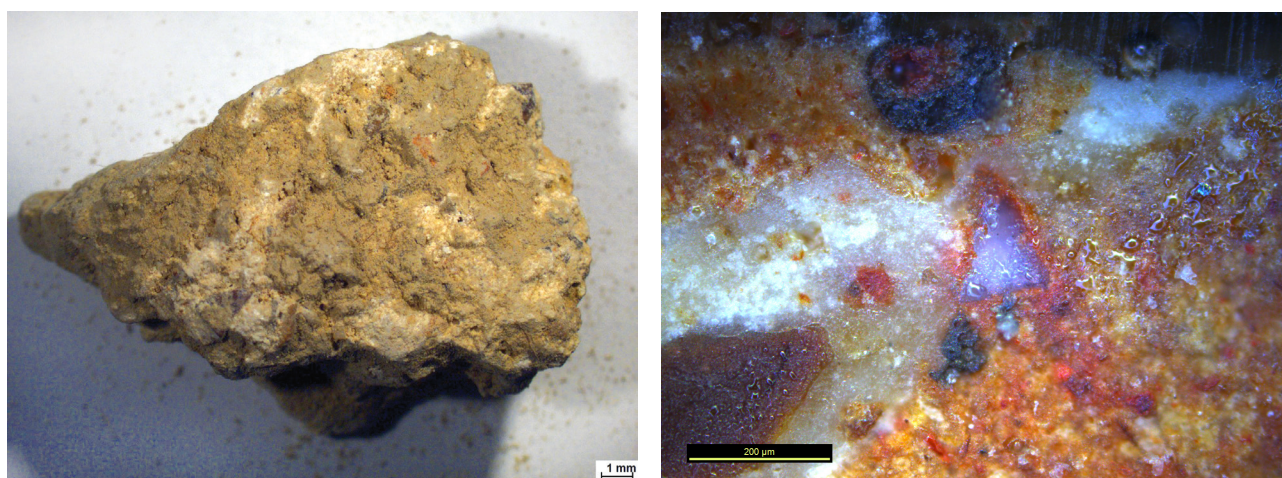
Τα δείγματα είναι εμφανές ότι ανήκουν σε συγκεκριμένη στρώση του κονιάματος καθώς είναι ισοπαχή και φαίνεται να έχουν σχετικά ενιαία δομή και φυσικά χαρακτηριστικά. Το κονίαμα είναι ανοιχτόχρωμο γκρί και στην εξωτερική του επιφάνεια φέρει μια στρώση επικαθίσεων πιο σκουρόχρωμη γκρί από το σώμα του.



Εικ.151, 152 Φωτογραφική αποτύπωση του δείγματος ΗΡΕΛ3 © Χ. Τρουμπούκη, Π.Α.Δ.Α.

Στερεοσκοπική και μικροσκοπική παρατήρηση

Το κονίαμα φέρει γωνιώδη αδρανή κίτρινου, καφέ, μαύρου και κεραμιδί χρώματος, η πυκνότητά τους στο σώμα της κονιάς είναι μέτρια κατανεμημένη και το μέγεθος τους κυμαίνεται μεταξύ 0-3 mm.



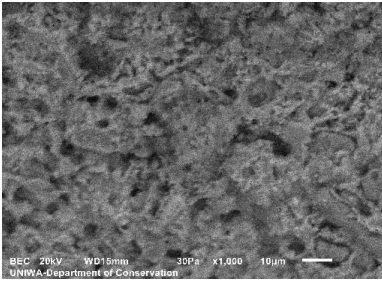
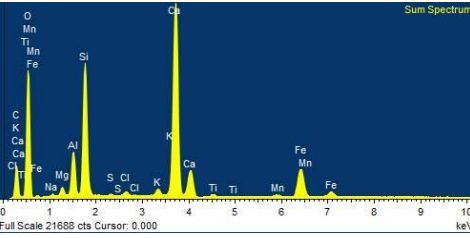
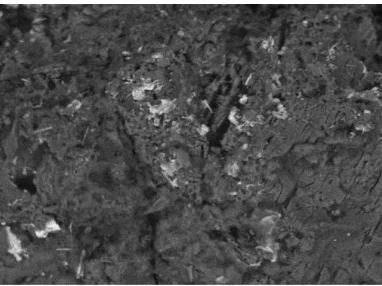
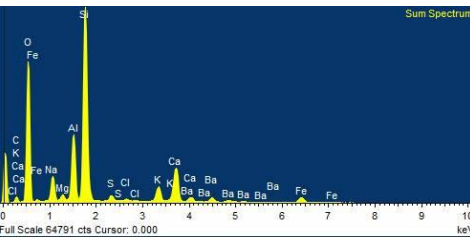
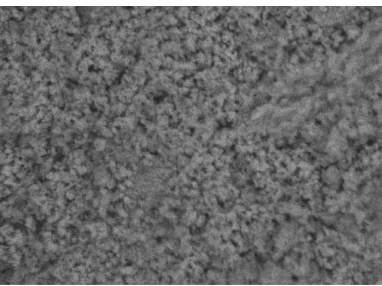
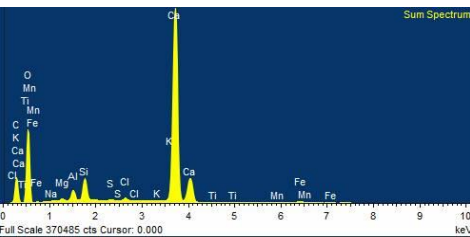
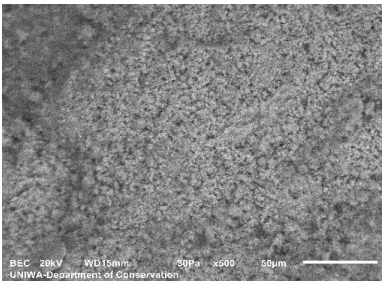
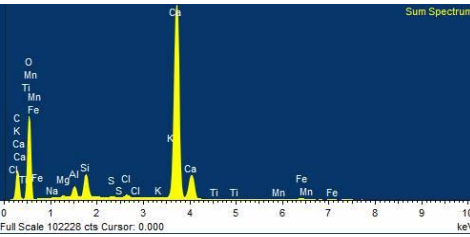
Εικ.153,154 (αριστ): Στερεοσκοπική αποτύπωση του δείγματος ΗΡΕΛ3. (δεξιά): Μικροσκοπική αποτύπωση μέρους του δείγματος ΗΡΕΛ3 © Χ. Τρουμπούκη, Π.Α.Δ.Α.

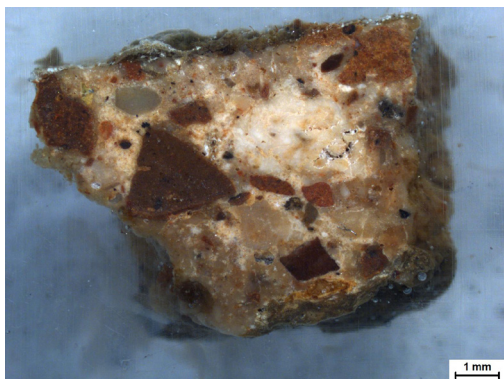


Αποτελέσματα Ανάλυσης με Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM) Δείγμα HPEL3

*Εικ. 155 Λήψη με στερεοσκόπιο δείγματος
HPEL3 © Χ. Τρουμπούκη, Π.Α.Δ.Α.*

	Electron image	Sum Spectrum	Weight %	Weight % Sigma	
HPEL3_Bulk			C	9.48	0.14
			O	55.50	0.11
			Na	0.15	0.01
			Mg	0.26	0.01
			Al	1.60	0.01
			Si	3.03	0.01
			S	0.12	0.01
			Cl	0.42	0.01
			K	0.16	0.01
			Ca	27.88	0.06
			Ti	0.08	0.01
			Cr	0.04	0.01
			Mn	0.12	0.01
			Fe	1.17	0.01
HPEL3_Big_Grain			C	22.49	0.19
			O	57.30	0.15
			Na	0.15	0.01
			Mg	0.30	0.01
			Al	1.10	0.01
			Si	4.56	0.02
			S	0.16	0.01
			Cl	0.47	0.01
			K	0.10	0.01
			Ca	12.38	0.04
			Ti	0.06	0.01
			Mn	0.05	0.01
			Fe	0.69	0.01
			Ba	0.18	0.02
HPEL3_Ceramic_Grain			C	13.58	2.10
			O	45.39	1.18
			Mg	0.57	0.06
			Al	15.92	0.42
			Si	5.09	0.16
			S	0.96	0.06
			Cl	0.46	0.05
			K	0.39	0.04
			Ca	14.31	0.38
			Ti	0.15	0.05
			Fe	2.34	0.13
			Cu	0.83	0.16

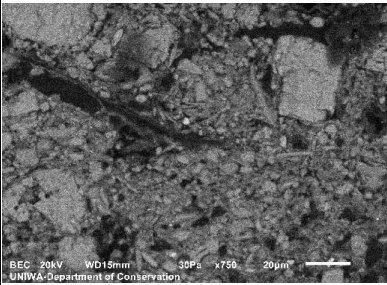
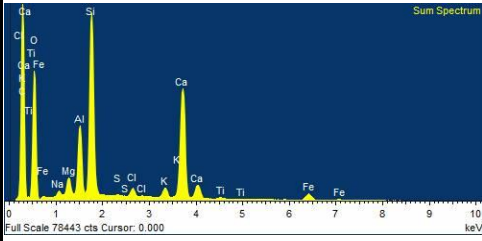
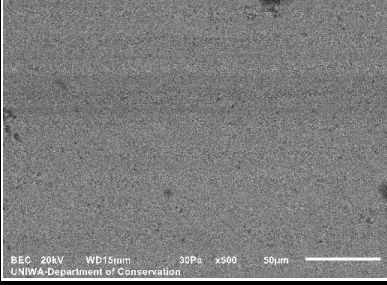
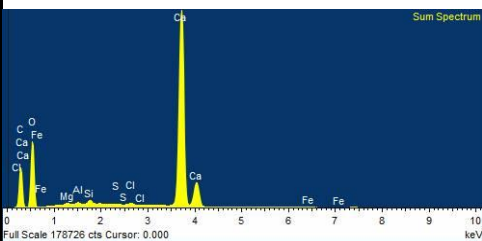
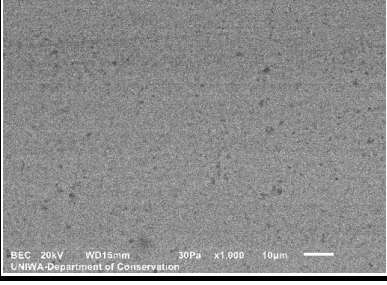
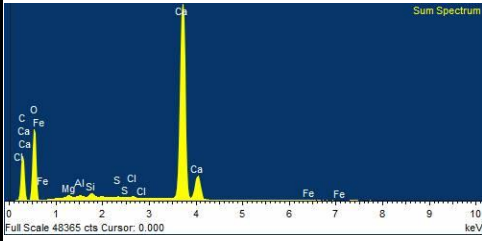
HPEL3_Green_Ceramic_Grain			<table border="1"> <tbody> <tr><td>C</td><td>10.51</td><td>0.52</td></tr> <tr><td>O</td><td>49.66</td><td>0.33</td></tr> <tr><td>Na</td><td>0.20</td><td>0.02</td></tr> <tr><td>Mg</td><td>0.64</td><td>0.02</td></tr> <tr><td>Al</td><td>2.68</td><td>0.03</td></tr> <tr><td>Si</td><td>8.14</td><td>0.07</td></tr> <tr><td>S</td><td>0.11</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Cl</td><td>0.33</td><td>0.02</td></tr> <tr><td>K</td><td>0.57</td><td>0.02</td></tr> <tr><td>Ca</td><td>18.71</td><td>0.13</td></tr> <tr><td>Ti</td><td>0.36</td><td>0.02</td></tr> <tr><td>Mn</td><td>0.35</td><td>0.03</td></tr> <tr><td>Fe</td><td>7.74</td><td>0.08</td></tr> </tbody> </table>	C	10.51	0.52	O	49.66	0.33	Na	0.20	0.02	Mg	0.64	0.02	Al	2.68	0.03	Si	8.14	0.07	S	0.11	0.01	Cl	0.33	0.02	K	0.57	0.02	Ca	18.71	0.13	Ti	0.36	0.02	Mn	0.35	0.03	Fe	7.74	0.08
C	10.51	0.52																																								
O	49.66	0.33																																								
Na	0.20	0.02																																								
Mg	0.64	0.02																																								
Al	2.68	0.03																																								
Si	8.14	0.07																																								
S	0.11	0.01																																								
Cl	0.33	0.02																																								
K	0.57	0.02																																								
Ca	18.71	0.13																																								
Ti	0.36	0.02																																								
Mn	0.35	0.03																																								
Fe	7.74	0.08																																								
HPEL3_Grey_Grain			<table border="1"> <tbody> <tr><td>C</td><td>6.44</td><td>0.29</td></tr> <tr><td>O</td><td>53.30</td><td>0.19</td></tr> <tr><td>Na</td><td>3.66</td><td>0.03</td></tr> <tr><td>Mg</td><td>0.56</td><td>0.02</td></tr> <tr><td>Al</td><td>5.76</td><td>0.03</td></tr> <tr><td>Si</td><td>18.06</td><td>0.07</td></tr> <tr><td>S</td><td>0.66</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Cl</td><td>0.29</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>K</td><td>1.95</td><td>0.02</td></tr> <tr><td>Ca</td><td>5.04</td><td>0.03</td></tr> <tr><td>Fe</td><td>1.98</td><td>0.03</td></tr> <tr><td>Ba</td><td>2.30</td><td>0.04</td></tr> </tbody> </table>	C	6.44	0.29	O	53.30	0.19	Na	3.66	0.03	Mg	0.56	0.02	Al	5.76	0.03	Si	18.06	0.07	S	0.66	0.01	Cl	0.29	0.01	K	1.95	0.02	Ca	5.04	0.03	Fe	1.98	0.03	Ba	2.30	0.04			
C	6.44	0.29																																								
O	53.30	0.19																																								
Na	3.66	0.03																																								
Mg	0.56	0.02																																								
Al	5.76	0.03																																								
Si	18.06	0.07																																								
S	0.66	0.01																																								
Cl	0.29	0.01																																								
K	1.95	0.02																																								
Ca	5.04	0.03																																								
Fe	1.98	0.03																																								
Ba	2.30	0.04																																								
HPEL3_Mortar			<table border="1"> <tbody> <tr><td>C</td><td>10.71</td><td>0.11</td></tr> <tr><td>O</td><td>55.31</td><td>0.08</td></tr> <tr><td>Na</td><td>0.08</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Mg</td><td>0.27</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Al</td><td>1.00</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Si</td><td>2.07</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>S</td><td>0.09</td><td>0.00</td></tr> <tr><td>Cl</td><td>0.30</td><td>0.00</td></tr> <tr><td>K</td><td>0.13</td><td>0.00</td></tr> <tr><td>Ca</td><td>29.11</td><td>0.05</td></tr> <tr><td>Ti</td><td>0.08</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Mn</td><td>0.07</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Fe</td><td>0.77</td><td>0.01</td></tr> </tbody> </table>	C	10.71	0.11	O	55.31	0.08	Na	0.08	0.01	Mg	0.27	0.01	Al	1.00	0.01	Si	2.07	0.01	S	0.09	0.00	Cl	0.30	0.00	K	0.13	0.00	Ca	29.11	0.05	Ti	0.08	0.01	Mn	0.07	0.01	Fe	0.77	0.01
C	10.71	0.11																																								
O	55.31	0.08																																								
Na	0.08	0.01																																								
Mg	0.27	0.01																																								
Al	1.00	0.01																																								
Si	2.07	0.01																																								
S	0.09	0.00																																								
Cl	0.30	0.00																																								
K	0.13	0.00																																								
Ca	29.11	0.05																																								
Ti	0.08	0.01																																								
Mn	0.07	0.01																																								
Fe	0.77	0.01																																								
HPEL3_Mortar_2			<table border="1"> <tbody> <tr><td>C</td><td>11.47</td><td>0.20</td></tr> <tr><td>O</td><td>56.58</td><td>0.15</td></tr> <tr><td>Na</td><td>0.09</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Mg</td><td>0.22</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Al</td><td>0.95</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Si</td><td>2.05</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>S</td><td>0.09</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Cl</td><td>0.30</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>K</td><td>0.11</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Ca</td><td>27.49</td><td>0.09</td></tr> <tr><td>Ti</td><td>0.05</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Mn</td><td>0.04</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Fe</td><td>0.57</td><td>0.02</td></tr> </tbody> </table>	C	11.47	0.20	O	56.58	0.15	Na	0.09	0.01	Mg	0.22	0.01	Al	0.95	0.01	Si	2.05	0.01	S	0.09	0.01	Cl	0.30	0.01	K	0.11	0.01	Ca	27.49	0.09	Ti	0.05	0.01	Mn	0.04	0.01	Fe	0.57	0.02
C	11.47	0.20																																								
O	56.58	0.15																																								
Na	0.09	0.01																																								
Mg	0.22	0.01																																								
Al	0.95	0.01																																								
Si	2.05	0.01																																								
S	0.09	0.01																																								
Cl	0.30	0.01																																								
K	0.11	0.01																																								
Ca	27.49	0.09																																								
Ti	0.05	0.01																																								
Mn	0.04	0.01																																								
Fe	0.57	0.02																																								



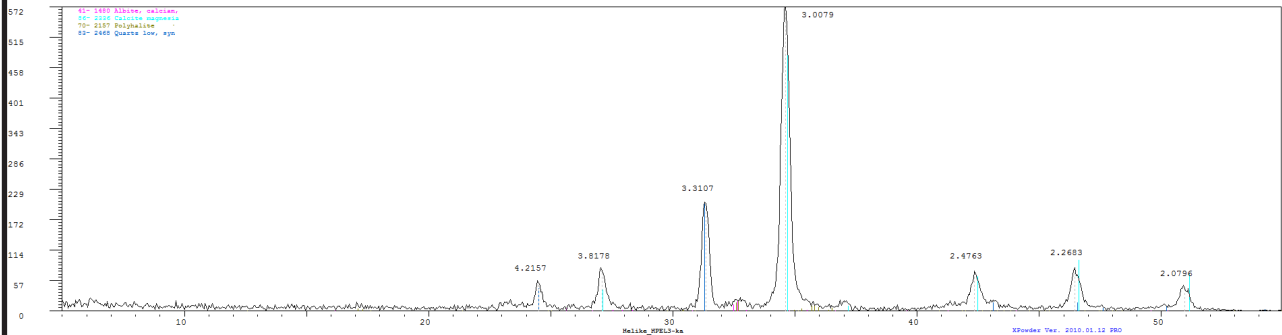
Αποτελέσματα Ανάλυσης με Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM) Δείγμα HPEL3 εγκιβωτισμένο

Εικ. 156 Λήψη με στερεοσκόπιο
εγκιβωτισμένου δείγματος HPEL3
© Χ. Τρουμπούκη, Π.Α.Δ.Α.

	Electron Image	Sum Spectrum	Weight %	Weight % Sigma
HPEL3_RES_Bulk			C 32.86 O 42.02 Na 0.17 Mg 0.35 Al 1.70 Si 6.15 S 0.09 Cl 0.86 K 0.29 Ca 14.55 Ti 0.08 Fe 0.87	0.15 0.11 0.01 0.01 0.01 0.02 0.00 0.01 0.01 0.04 0.01 0.01
HPEL3_RES_Big_Brown_Grain			C 33.10 O 40.60 Na 0.29 Mg 0.70 Al 3.24 Si 10.77 S 0.13 Cl 1.10 K 0.65 Ca 7.33 Ti 0.19 Fe 1.91	0.43 0.29 0.02 0.02 0.03 0.08 0.01 0.02 0.02 0.06 0.02 0.03
HPEL3_RES_Light_Brown_Grain			C 31.56 O 41.85 Na 0.25 Mg 0.63 Al 2.70 Si 9.44 S 0.07 Cl 0.88 K 0.57 Ca 10.10 Ti 0.18 Fe 1.78	0.44 0.31 0.02 0.02 0.03 0.07 0.01 0.02 0.02 0.08 0.02 0.04
HPEL3_RES_Light_Grey_Grain			C 20.27 O 49.00 Na 0.15 Mg 0.25 Al 0.35 Si 4.89 Cl 0.16 K 0.09 Ca 24.64 Fe 0.20	0.21 0.17 0.02 0.01 0.01 0.03 0.01 0.01 0.09 0.02

HPEL3_RES_Deposit			C	44.34	0.15
			O	37.07	0.12
			Na	0.28	0.01
			Mg	0.69	0.01
			Al	2.34	0.01
			Si	6.46	0.02
			S	0.04	0.00
			Cl	0.41	0.01
			K	0.50	0.01
			Ca	6.68	0.02
HPEL3_RES_Mortar			C	17.01	0.06
			O	52.62	0.08
			Mg	0.21	0.01
			Al	0.13	0.01
			Si	0.36	0.01
			S	0.08	0.01
			Cl	0.21	0.01
			Ca	29.32	0.05
			Fe	0.07	0.01
			HPEL3_RES_Mortar_2		
O	52.95	0.15			
Mg	0.21	0.02			
Al	0.13	0.01			
Si	0.32	0.01			
S	0.08	0.01			
Cl	0.18	0.01			
Ca	28.01	0.10			
Fe	0.09	0.02			

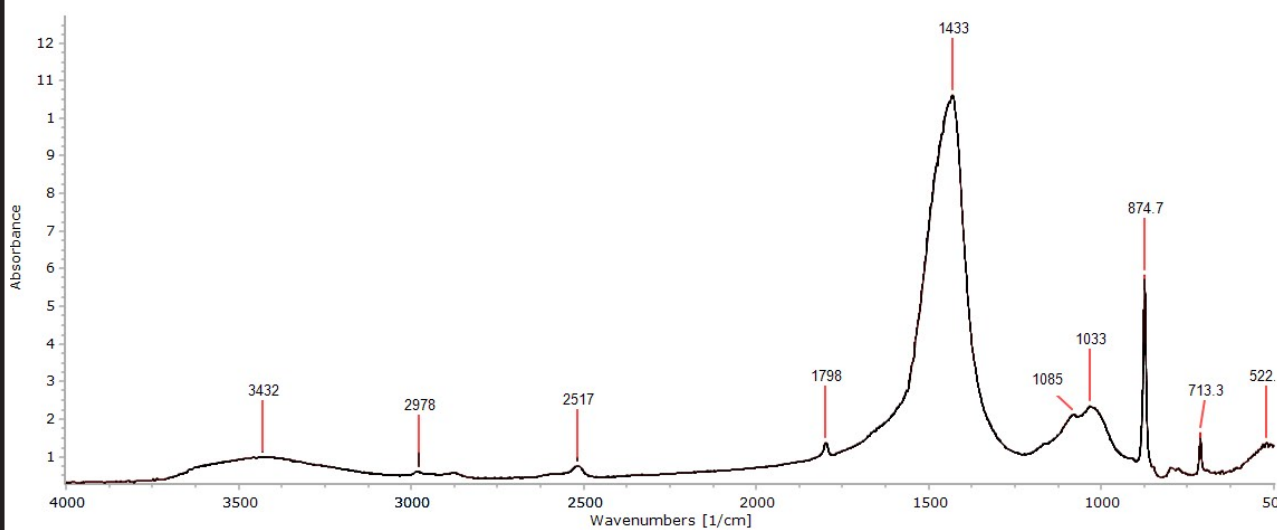
Αποτελέσματα Ανάλυσης με Περιθλασιμετρία Ακτίνων Χ (XRD) δείγματος ΗΡΕΛ3



Εικ. 157 Φάσμα XRD του δείγματος ΗΡΕΛ3 © Π.Α.Δ.Α.

Ορυκτό	Χημικός Τύπος
Αλβίτης (Albite)	$(\text{Na, Ca}) \text{Al} (\text{Si, Al})_3 \text{O}_8$
Ανθρακικό ασβέστιο (LowCalciteMagnesian)	$(\text{Ca, Mg})\text{CO}_3$
Χαλαζίας (Quartz)	SiO_2
Πολυαλίτης (Polyhalite)	$\text{K}_2\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Αποτελέσματα Ανάλυσης με FTIR δείγματος HPEL3



Εικ. 158 Φάσμα απορρόφησης FTIR για το δείγμα HPEL3 © Π.Α.Δ.Α.

Κορυφές απορρόφησης	Χημικές ενώσεις
1085 cm ⁻¹	Χαλαζιακή άμμος
798 cm ⁻¹ + 778 cm ⁻¹	
1798 cm ⁻¹	Ασβεστίτης (CaCO ₃)
1433 cm ⁻¹	
2517 cm ⁻¹	
874.7 cm ⁻¹	
713.3 cm ⁻¹	
1033 cm ⁻¹	Ενώσεις πυριτίου (Si-O-Si, Fe-O-Si)
3432 cm ⁻¹	δεσμοί υδρογόνου (O-H)

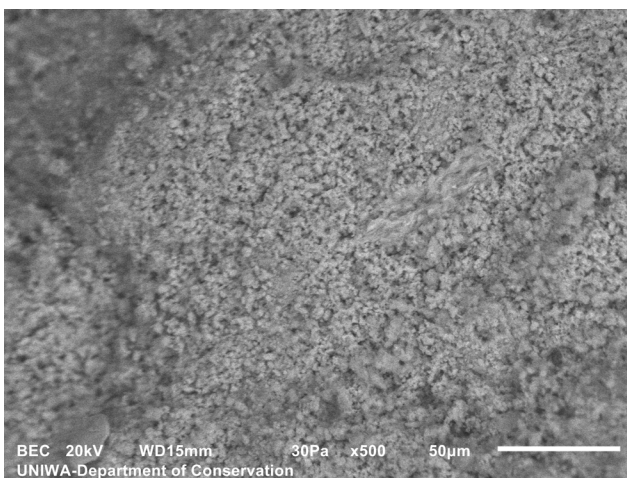
Ερμηνεία αποτελεσμάτων και συζήτηση

Στο δείγμα έγινε ανάλυση SEM/EDS τόσο σε φρεσκοσπασμένη επιφάνεια, όσο και σε εγκιβωτισμένο μέρος του. Πρόκειται για ασβεστολιθικό κονίαμα που περιέχει διάχυτο αργίλιο (Al) και πυρίτιο (Si). Επίσης, υπάρχει μια μικρή ποσότητα μαγνησίου (Mg). Τα εγκλείσματα του κονιάματος είναι ασβεστολιθικά και κεραμικά. Όσον αφορά τα κεραμικά, εντοπίστηκε πράσινο κεραμικό έγκλεισμα που στη σύσταση αλλά και στο βαθμό υαλοποίησης ταιριάζει με την πράσινη κεραμίδα του δείγματος HPEL11 και το οποίο επίσης δεν περιέχει χρώμιο (Cr). Επίσης σε άλλο κεραμικό έγκλεισμα, επίσης υψηλής υαλοποίησης βρέθηκε διάχυτος χαλκός (Cu). Στα ασβεστολιθικά εγκλείσματα βρέθηκε πληθώρα κόκκων βαρίου (Ba). Τέλος, τόσο στην ανάλυση του φρεσκοσπασμένου κονιάματος, όσο και σε αυτή του εγκιβωτισμένου εντοπίστηκε μια περίσσεια χλωρίου (Cl). Στο εγκιβωτισμένο δείγμα μελετήθηκε και το στρώμα επικαθίσεων του κονιάματος χωρίς τα ευρήματα να παρουσιάζουν κάποιο ιδιαίτερο ενδιαφέρον.

Τα αποτελέσματα του XRD δείχνουν ασβεστόλιθο χαμηλής περιεκτικότητας σε μαγνήσιο (LMC), χαλαζία, αλβίτη και πολυαλίτη. Δε μπόρεσε να προσδιοριστεί κάποια κρυσταλλική δομή που να περιέχει χλώριο (Cl) καθώς και ορυκτά που να συνδέονται με τα κεραμικά εγκλείσματα. Αυτό πιθανώς οφείλεται στην επιλογή του δείγματος όπου πιθανώς έγινε λήψη τμήματος κονιάματος που δεν περιέχει αδρανή. Δε μπόρεσε να προσδιοριστεί το ορυκτό στο οποίο είναι δεσμευμένοι οι κόκκοι βαρίου (Ba), πιθανόν και λόγω της μικρής τους περιεκτικότητας στο δείγμα.

Από την ανάλυση του FTIR προκύπτει η παρουσία δεσμών ανθρακικού ασβεστίου, η παρουσία χαλαζιακής άμμου και άλλων πυριτικών και σιδηροπυριτικών ενώσεων που δεν ανιχνεύθηκαν στο XRD. Επίσης έχουμε δεσμούς O-H που πιθανώς οφείλονται στην παρουσία Ca(OH)_2 .

Πρόκειται λοιπόν, για στρώση ασβεστολιθικού επιχρίσματος με φυσικά και κεραμικά αδρανή μεγέθους 0-3 mm με διάχυτες αργιλοπυριτικές φάσεις. Στα κεραμικά εγκλείσματα δεν βρέθηκε χρώμιο (Cr),



αλλά βρέθηκαν κόκκοι βαρίου (Ba) και χαλκός (Cu). Επίσης, ενδέχεται να βρέθηκε κεραμικό έγκλεισμα από παρόμοιο κεραμικό με αυτό της κεραμίδας (HPEL11), αν και η σκληρότητα της πιθανότατα να ήταν αποθαρρυντική για τους τεχνίτες της εποχής στο να τη χρησιμοποιήσουν με τη μορφή θραυσμάτων. Επίσης, το κονίαμα περιέχει χαλαζιακή άμμο και φαίνεται να έχει αρκετή ποσότητα χλωρίου (Cl).

Εικ.159 Μικροσκοπική παρατήρηση με SEM (BEC) φρεσκοσπασμένων επιφανειών του κονιάματος σε μεγέθυνση x500 © Π.Α.Δ.Α.

Δείγμα ΗΡΕΛ4

Μακροσκοπική παρατήρηση

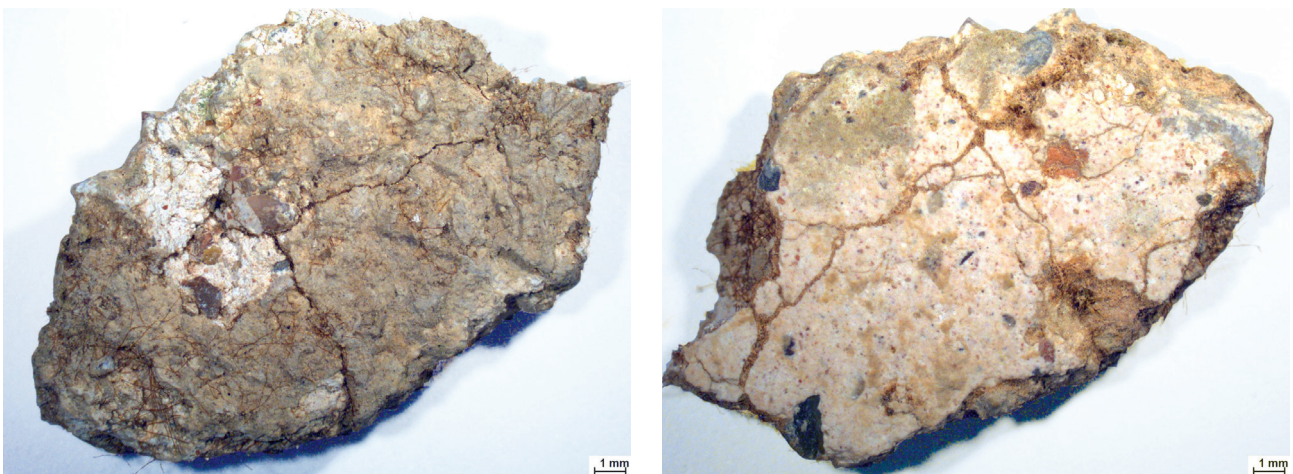
Το δείγμα είναι εμφανές ότι ανήκει σε συγκεκριμένη στρώση του επιχρίσματος καθώς είναι ισοπαχές και φαίνεται να έχει σχετικά ενιαία δομή και φυσικά χαρακτηριστικά. Το κονίαμα είναι ανοιχτόχρωμο, ενιαίο, συμπαγές και λεπτόκοκκο στην εξωτερική του επιφάνεια. Η εσωτερική του, που ερχόταν σ' επαφή με τις υποκείμενες στρώσεις κονιαμάτος είναι πιο σαθρή και ανομοιογενής.



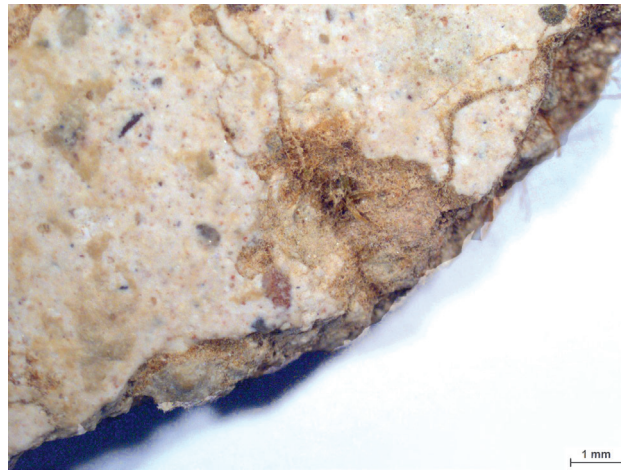
Εικ. 160, 161 Φωτογραφική αποτύπωση του δείγματος ΗΡΕΛ4 © Χ. Τρουμπούκη, Π.Α.Δ.Α.

Στερεοσκοπική και μικροσκοπική παρατήρηση

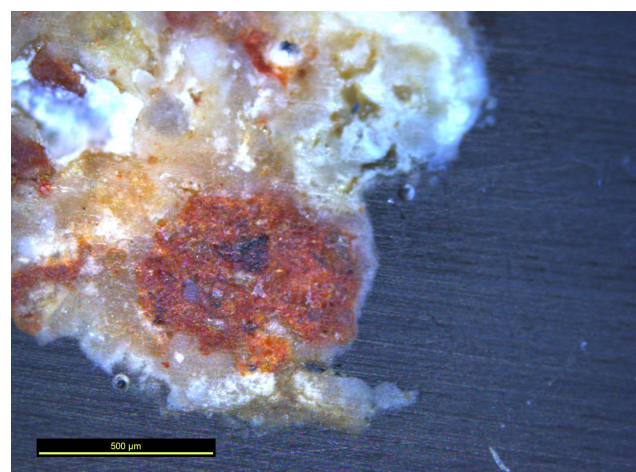
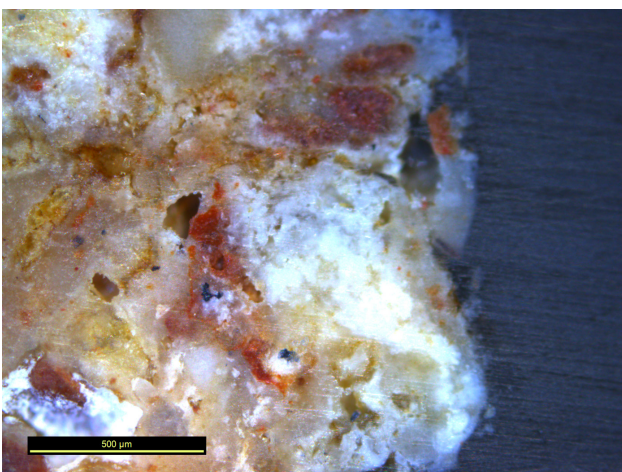
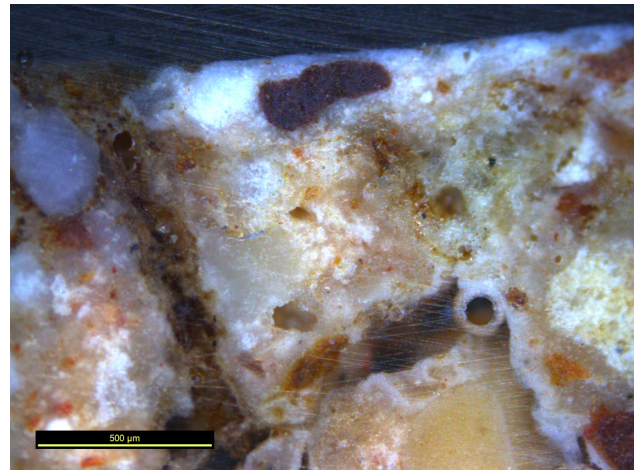
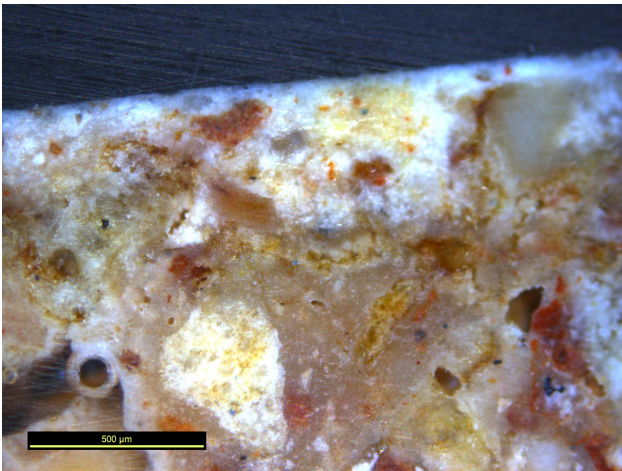
Το δείγμα φαίνεται ότι αποτελούσε την εξωτερική στρώση του επιχρίσματος. Είναι ανοιχτόχρωμο, λείο και φέρει λεπτόκοκκα, γωνιώδη αδρανή μέγιστης διαμέτρου 1,5 mm σε πυκνή κατανομή. Από τη μικροσκοπική παρατήρηση φαίνεται να περιέχει κεραμικά εγκλείσματα (grog) κόκκινου χρώματος. Επίσης, στο σώμα του διακρίνουμε μικρά ριζίδια που το πιθανότερο είναι ότι προέρχονται από ανάπτυξη του ριζικού συστήματος σύγχρονων φυτών.



Εικ. 162, 163 Στερεοσκοπική αποτύπωση του δείγματος ΗΡΕΛ4
© Χ. Τρουμπούκη, Π.Α.Δ.Α.



*Εικ. 164 Στερεοσκοπική αποτύπωση του δείγματος ΗΡΕΛ4
© Χ. Τρουμπούκη, Π.Α.Δ.Α.*



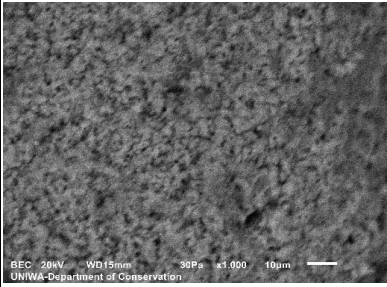
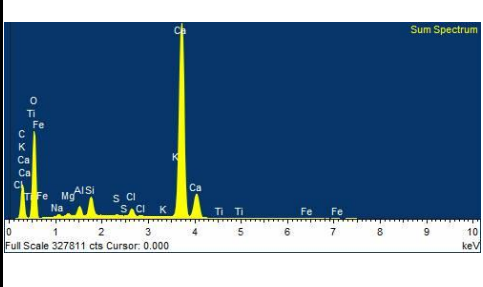
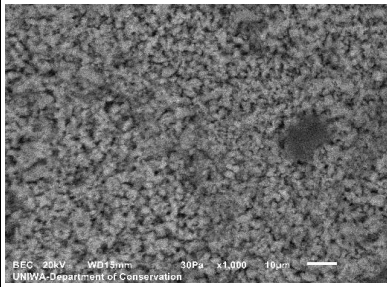
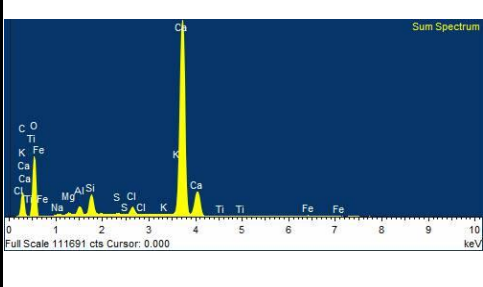
*Εικ. 165-168 Μικροσκοπική αποτύπωση του δείγματος ΗΡΕΛ4
© Χ. Τρουμπούκη, Π.Α.Δ.Α.*



Αποτελέσματα Ανάλυσης με Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM) Δείγμα HPEL4

Εικ. 169 Λήψη με στερεοσκόπιο δείγματος
HPEL4 © X. Τρουμπούκη, Π.Α.Δ.Α.

	Electron image	Sum Spectrum	Weight %	Weight % Sigma				
HPEL4_Bulk	<p>BEC 20kV WD15mm 30Pa x40 500µm UNIWA-Department of Conservation</p>	<p>Sum Spectrum Full Scale 35763 cts Cursor: 0.000</p>	C	13.14	0.40			
			O	54.49	0.42			
			Na	0.37	0.02			
			Mg	0.42	0.02			
			Al	1.47	0.02			
			Si	8.44	0.08			
			S	0.09	0.01			
			Cl	1.16	0.02			
			K	0.21	0.01			
			Ca	19.25	0.17			
			Ti	0.08	0.01			
			Fe	0.88	0.03			
			HPEL4_Black_grain	<p>BEC 20kV WD15mm 30Pa x2.500 10µm UNIWA-Department of Conservation</p>	<p>Sum Spectrum Full Scale 298529 cts Cursor: 0.000</p>	C	15.73	0.25
						O	57.31	0.18
Na	0.22	0.01						
Mg	0.19	0.01						
Al	0.92	0.01						
Si	21.63	0.07						
S	0.06	0.01						
Cl	0.86	0.01						
K	0.04	0.00						
Ca	2.59	0.01						
Ti	0.04	0.01						
Cr	0.04	0.01						
Fe	0.37	0.01						
HPEL4_Ceramic_grain	<p>BEC 20kV WD15mm 30Pa x1.000 10µm UNIWA-Department of Conservation</p>	<p>Sum Spectrum Full Scale 59361 cts Cursor: 0.000</p>				C	9.14	0.37
			O	52.12	0.23			
			Na	0.43	0.02			
			Mg	1.17	0.02			
			Al	4.17	0.03			
			Si	13.59	0.07			
			S	0.05	0.01			
			Cl	1.19	0.02			
			K	0.39	0.01			
			Ca	12.62	0.06			
			Ti	0.39	0.01			
			Cr	0.07	0.01			
			Mn	0.19	0.02			
			Fe	4.49	0.04			

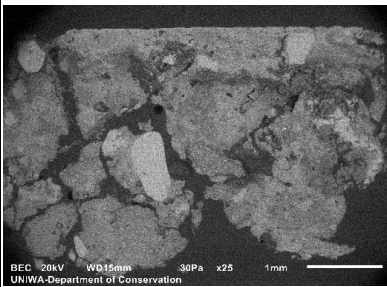
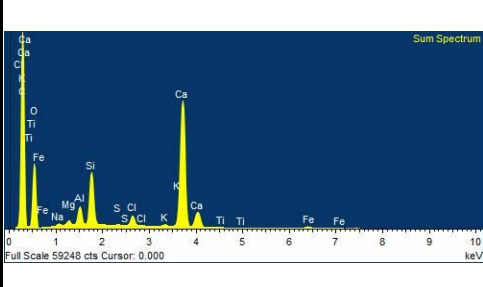
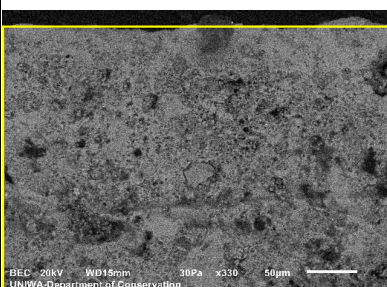
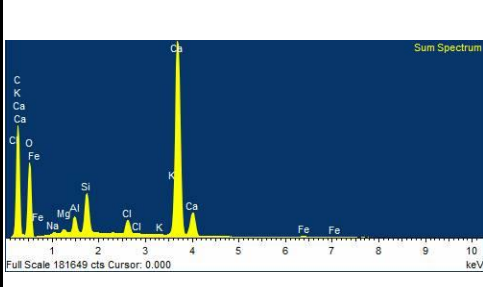
HPEL4_mortar	 <p>BEC 20kV WD15mm 30Pa x1,000 10µm UNIWA-Department of Conservation</p>	 <p>Sum Spectrum Full Scale 327811 cts Cursor: 0.000</p>	C	12.86	0.12
			O	56.62	0.09
			Na	0.30	0.01
			Mg	0.28	0.01
			Al	0.79	0.01
			Si	1.61	0.01
			S	0.12	0.00
			Cl	0.82	0.01
			K	0.11	0.00
			Ca	26.18	0.05
HPEL4_mortar_2	 <p>BEC 20kV WD15mm 30Pa x1,000 10µm UNIWA-Department of Conservation</p>	 <p>Sum Spectrum Full Scale 111891 cts Cursor: 0.000</p>	C	18.04	0.12
			O	52.95	0.15
			Mg	0.21	0.02
			Al	0.13	0.01
			Si	0.32	0.01
			S	0.08	0.01
			Cl	0.18	0.01
			Ca	28.01	0.10
			Fe	0.09	0.02



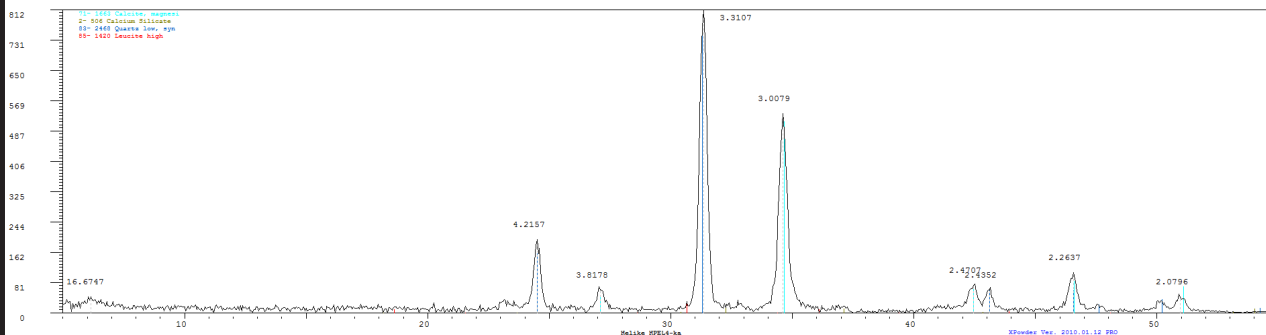
Αποτελέσματα Ανάλυσης με Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM) Δείγμα HPEL4 εγκιβωτισμένο

Εικ. 170 Λήψη με στερεοσκόπιο εγκιβωτισμένου δείγματος HPEL4

© Χ. Τρουμπούκη, Π.Α.Δ.Α.

	Mapping	Sum Spectrum	Weight %	Weight % Sigma	
HPEL4_RES_Bulk	 <p>BEC 20kV WD15mm 30Pa x25 1mm UNIWA-Department of Conservation</p>	 <p>Sum Spectrum Full Scale 59248 cts Cursor: 0.000</p>	C	50.25	0.18
			O	33.13	0.16
			Na	0.17	0.01
			Mg	0.24	0.01
			Al	0.90	0.01
			Si	2.71	0.02
			S	0.04	0.01
			Cl	0.69	0.01
			K	0.16	0.01
			Ca	11.23	0.05
HPEL4_RES_Surface_Mortar	 <p>BEC 20kV WD15mm 30Pa x330 50µm UNIWA-Department of Conservation</p>	 <p>Sum Spectrum Full Scale 181649 cts Cursor: 0.000</p>	C	36.05	0.10
			O	39.89	0.09
			Na	0.21	0.01
			Mg	0.28	0.01
			Al	0.95	0.01
			Si	2.28	0.01
			Cl	1.05	0.01
			K	0.11	0.00
			Ca	18.86	0.04
			Fe	0.31	0.01

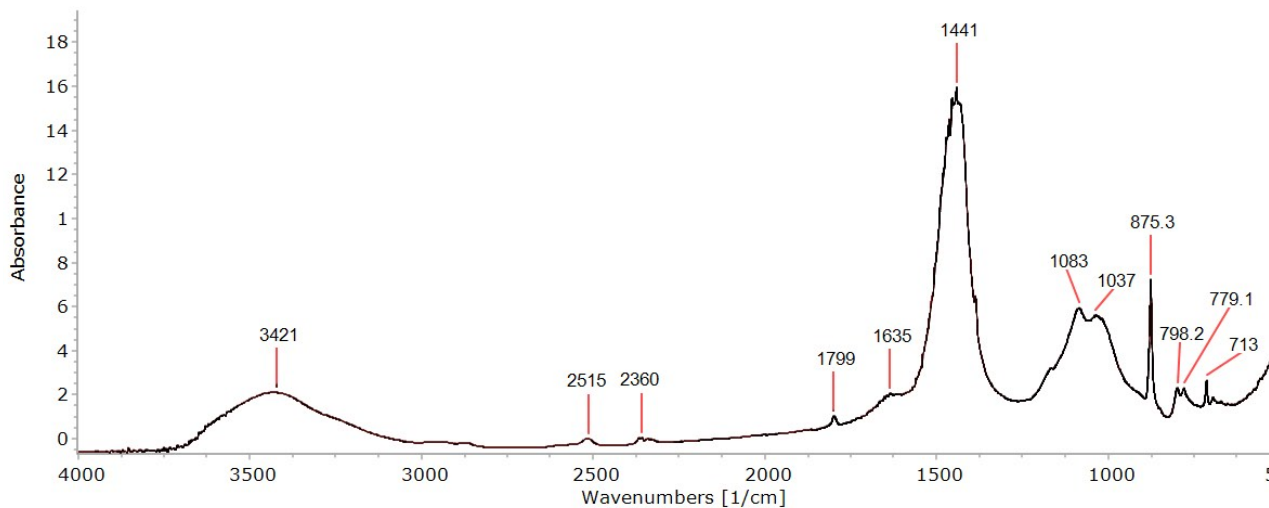
Αποτελέσματα Ανάλυσης με Περιθλασιμετρία Ακτίνων Χ (XRD) δείγματος HPEL4



Εικ. 171 Φάσμα XRD του δείγματος HPEL4 © Π.Α.Δ.Α.

Ορυκτό	Χημικός Τύπος
Ανθρακικό ασβέστιο (LowCalciteMagnesian)	(Ca, Mg)CO ₃
Πυριτικό ασβέστιο (Calcium Silicate)	CaSiO ₃
Λευκίτης (Leucite)	KAlSi ₂ O ₆
Χαλαζίας (Quartz)	SiO ₂

Αποτελέσματα Ανάλυσης με FTIR δείγματος HPEL4



Εικ. 172 Φάσμα απορρόφησης FTIR για το δείγμα HPEL4 © Π.Α.Δ.Α.

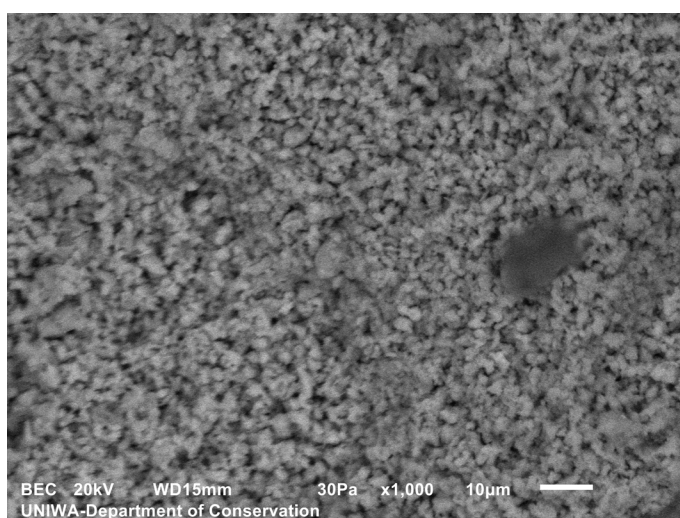
Κορυφές απορρόφησης	Χημικές ενώσεις
1083 cm ⁻¹	Χαλαζιακή άμμος (SiO ₂)
779,1 cm ⁻¹ + 798,2 cm ⁻¹	
1799 cm ⁻¹	Ασβεστίτης (CaCO ₃)
1441 cm ⁻¹	
2515 cm ⁻¹	
875,3 cm ⁻¹	
713 cm ⁻¹	
1037 cm ⁻¹	Ενώσεις πυριτίου (Si-O-Si, Fe-O-Si)
2365 cm ⁻¹	Διοξείδιο του άνθρακα (CO ₂)
1635 cm ⁻¹	Νερό (H ₂ O)
3421 cm ⁻¹	

Ερμηνεία αποτελεσμάτων και συζήτηση

Από την ανάλυση SEM/EDS προκύπτει ότι το δείγμα περιέχει αρκετό χλώριο (Cl). Εντοπίζονται εγκλείσματα με κάλιο (K) που μάλλον είναι άστριοι. Επίσης βρέθηκε εγκλείσμα από κεραμικό με πυρήνες απελευθέρωσης διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) και μάλλον πρόκειται για ασβεστίτικο πηλό ο οποίος έχει ψηθεί σε υψηλή θερμοκρασία, γεγονός που φαίνεται από τα ινίδια υαλοποίησης που έχουν αναπτυχθεί στη φρεσκοσπαμένη επιφάνεια του. Από τη μελέτη του εγκιβωτισμένου δείγματος εντοπίζεται κίτρινο εγκλείσμα που περιέχει ασβέστιο (Ca) αλλά όχι άνθρακα (C). Τέλος, οι αργιλοπυριτικές φάσεις πέραν των εγκλεισμάτων εντοπίζονται και διάχυτες μέσα στο σώμα του κονιάματος.

Η ανάλυση XRD έδειξε παρουσία ασβεστόλιθου χαμηλής περιεκτικότητας σε μαγνήσιο (LMC) και χαλαζία. Δεν είναι δυνατή η ταυτοποίηση αλίτη ή κάποιας άλλης κρυσταλλικής δομής που να εξηγεί την υψηλή συγκέντρωση του χλωρίου (Cl). Εντοπίζονται, επίσης, ποζολανικοί ιχνηθέτες όπως είναι το πυριτικό ασβέστιο και ο λευκίτης (Μπακόλας- Καραγιάννης 2001). Ειδικά το τελευταίο ανήκει στα αστριοειδή και αποτελεί ένδειξη παρουσίας ποζολανικών αντιδράσεων που γίνονται μεταξύ του ασβεστίου και φυσικών ποζολανών (Maravelaki- Kalaitzaki *et al.* 2003).

Το φάσμα του FTIR περιέχει τις χαρακτηριστικές κορυφές του ανθρακικού ασβεστίου (1441 cm^{-1} , 875.3 cm^{-1} , 713 cm^{-1} , 1799 cm^{-1} , 2515 cm^{-1}). Η κορυφή 1082 cm^{-1} και η διπλή κορυφή 798 cm^{-1} και 779 cm^{-1} δηλώνουν την παρουσία χαλαζιακής άμμου που επιβεβαιώνεται και από το XRD. (Cizer *et al.* 2012) Τέλος, οι κορυφές 3421 cm^{-1} και 1635 cm^{-1} οφείλονται στην ταλάντωση δεσμών OH και HOH αντίστοιχα και δηλώνουν το νερό που είναι προσροφημένο στο δείγμα (Cui *et al.* 2012), ενώ η κορυφή 2365 cm^{-1} οφείλεται στο ατμοσφαιρικό διοξείδιο του άνθρακα (Derrick, Stulik, Landry 1999).



Εικ.173 Μικροσκοπική παρατήρηση με SEM (BEC) φρεσκοσπασμένων επιφανειών του κονιάματος σε μεγέθυνση x1000 © Π.Α.Δ.Α.

Πρόκειται λοιπόν για την εξωτερική στρώση ενός ασβεστιούχου επιχρίσματος που περιέχει αργιλοπυριτικές φάσεις διάχυτες στο σώμα του οι οποίες έχουμε ενδείξεις λόγω των ορυκτών που βρέθηκαν ότι είναι ταυτόχρονα και υδραυλικές. Επίσης, το κονίαμα περιέχει χαλαζιακή άμμο, ενώ τα εγκλείσματα του είναι φυσικά και κεραμικά. Τέλος, σε κεραμικά εγκλείσματα βρίσκουμε παρουσία χρωμίου (Cr) γεγονός που δείχνει ότι χρησιμοποιήθηκαν θραυσμένα κεραμικά τοπικής παραγωγής.

Δείγμα ΗΡΕΛ5

Μακροσκοπική- μικροσκοπική παρατήρηση

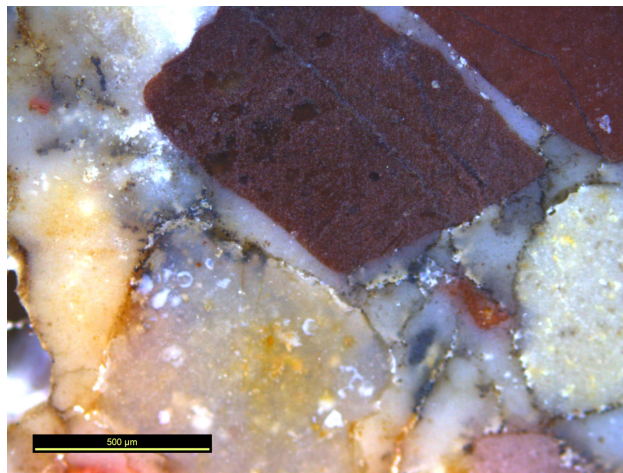
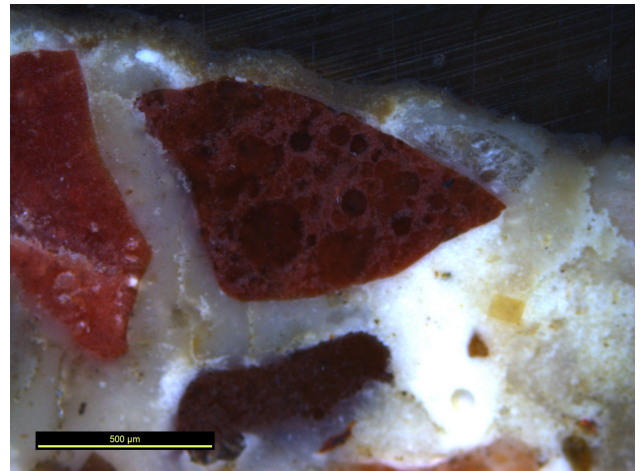
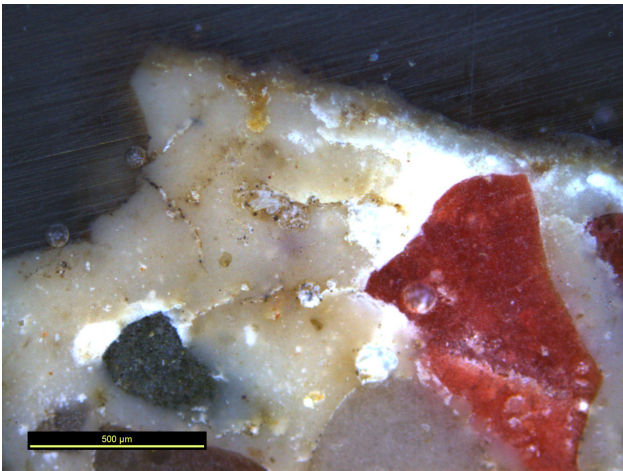
Το δείγμα είναι εμφανές ότι ανήκει σε συγκεκριμένες στρώσεις του επιχρίσματος και μάλιστα εξωτερικές, καθώς στη μια του όψη φέρει λείο ενιαίο λεπτόκοκκο κονίαμα ενιαίου πάχους, ενώ αυτή τη στρώση διαδέχεται μια άλλη παχύτερη με μεγαλύτερα στρογγυλά και γωνιώδη αδρανή με σχετικά τραχιά επιφάνεια, πιθανότατα λόγω της αποκόλλησης από τις υποκείμενες στρώσεις επιχρίσματος. Είναι ισοπαχές και φαίνεται να έχει σχετικά ενιαία δομή και φυσικά χαρακτηριστικά. Η παρουσία των αδρανών στην εσωτερική στρώση είναι πυκνή. Έχουν μέγεθος 0-1 mm και λευκούς, κόκκινους, μαύρους, κίτρινους χρωματισμούς. Το εξωτερικό στρώμα είναι εξαιρετικά λεπτό με μη εμφανή αδρανή και φέρει μια στρώση καφέ επικαθίσεων.



Εικ. 174, 175 Φωτογραφική αποτύπωση του δείγματος ΗΡΕΛ5 © Χ. Τρουμπούκη, Π.Α.Δ.Α.



Εικ.176, 177 Στερεοσκοπική αποτύπωση του δείγματος ΗΡΕΛ5
© Χ. Τρουμπούκη, Π.Α.Δ.Α.



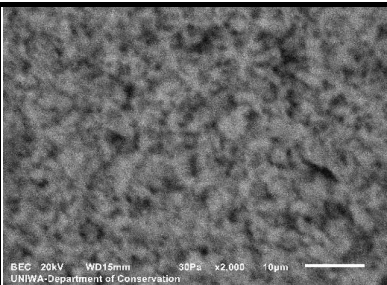
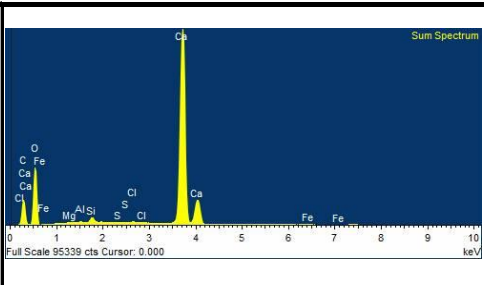
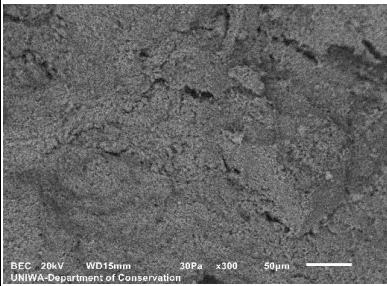
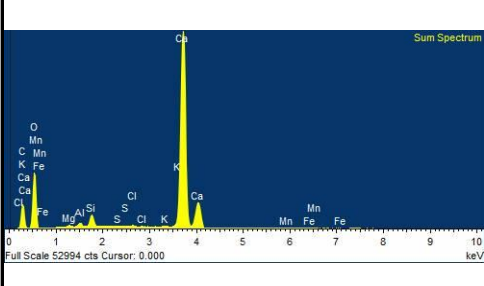
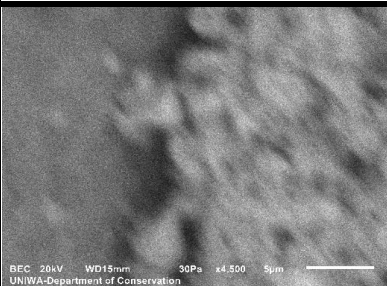
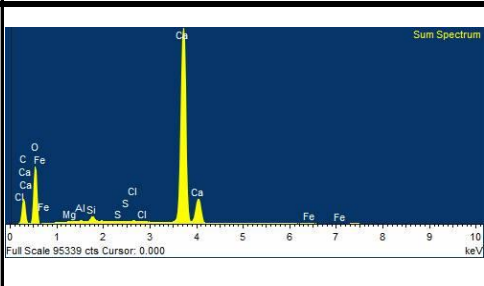
Εικ.178-180 Μικροσκοπική αποτύπωση του δείγματος HPEL5 © Χ. Τρουμπούκη, Π.Α.Δ.Α.

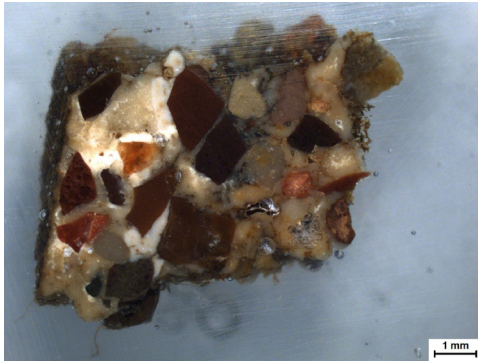


Αποτελέσματα Ανάλυσης με Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM) Δείγμα HPEL5

*Εικ. 181 Λήψη με στερεοσκόπιο δείγματος
HPEL5 © Χ. Τρουμπούκη, Π.Α.Δ.Α.*

	Electron Image	Sum Spectrum	Weight %	Weight % Sigma				
HPEL5_Bulk			C	15.65	0.14			
			O	55.74	0.15			
			Na	0.07	0.02			
			Mg	0.17	0.02			
			Al	0.30	0.01			
			Si	3.35	0.03			
			S	0.06	0.01			
			Cl	0.11	0.01			
			Ca	24.06	0.09			
			Mn	0.23	0.02			
			Fe	0.26	0.02			
			HPEL5_Black_Grain			C	12.40	0.34
						O	59.03	0.34
Mg	0.14	0.01						
Al	0.43	0.01						
Si	19.43	0.15						
S	0.04	0.01						
Cl	0.03	0.01						
K	0.17	0.01						
Ca	7.86	0.07						
Cr	0.04	0.02						
Mn	0.13	0.02						
Fe	0.30	0.02						
HPEL5_Brown_Grain						C	15.20	0.16
			O	54.89	0.14			
			Na	0.05	0.02			
			Mg	0.26	0.01			
			Al	0.24	0.01			
			Si	1.12	0.01			
			S	0.04	0.01			
			Cl	0.04	0.01			
			K	0.05	0.01			
			Ca	27.79	0.09			
			Mn	0.10	0.01			
			Fe	0.23	0.02			
			HPEL5_Orange_Grain			C	12.86	0.16
Mg	0.31	0.02						
Al	0.56	0.02						
Si	1.98	0.03						
S	0.06	0.02						
Cl	0.13	0.02						
Ca	29.33	0.12						
Mn	0.15	0.03						
Fe	4.31	0.06						
O	50.30	0.19						

HPEL5_Mortar			C	12.15	0.09
			O	53.42	0.12
			Mg	0.10	0.01
			Al	0.10	0.01
			Si	0.50	0.01
			S	0.06	0.01
			Cl	0.13	0.01
			Ca	33.44	0.09
			Fe	0.11	0.02
			Fe		
HPEL5_Mortar_2			C	12.92	0.22
			Mg	0.21	0.02
			Al	0.41	0.01
			Si	1.24	0.02
			S	0.06	0.01
			Cl	0.15	0.01
			K	0.10	0.01
			Ca	34.09	0.17
			Mn	0.27	0.02
			Fe	0.30	0.03
O	50.23	0.24			
HPEL5_Mortar_Inclusion			C	11.47	0.12
			O	53.03	0.16
			Mg	0.12	0.02
			Al	0.19	0.01
			Si	0.81	0.02
			S	0.06	0.01
			Cl	0.10	0.01
			Ca	34.09	0.12
			Fe	0.13	0.02
			Fe		



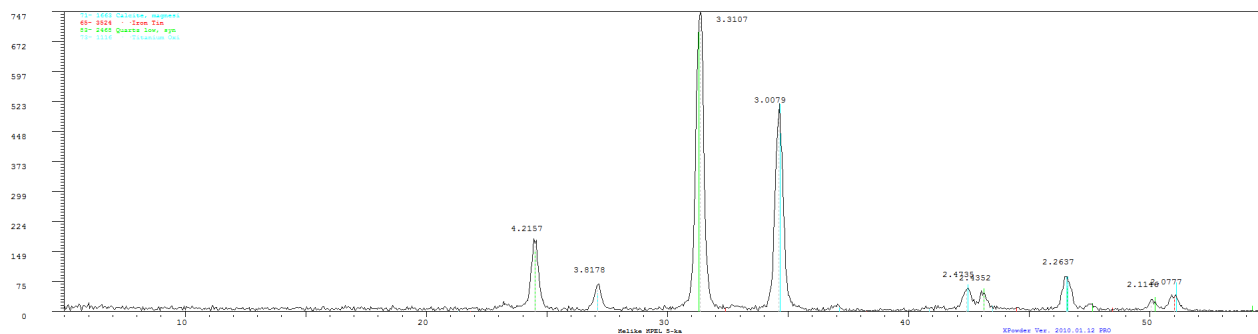
Αποτελέσματα Ανάλυσης με Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM) Δείγμα HPEL5 εγκιβωτισμένο

Εικ. 182 Λήψη με στερεοσκόπιο δείγματος
HPEL5 εγκιβωτισμένου
© Χ. Τρουμπούκη, Π.Α.Δ.Α.

	Electron Image	Sum Spectrum	Weight %	Weight % Sigma	
HPEL5_RES_Bulk			C	29.46	0.18
			O	44.41	0.14
			Na	0.07	0.01
			Mg	0.09	0.01
			Al	0.31	0.01
			Si	13.97	0.05
			S	0.03	0.01
			Cl	0.16	0.01
			K	0.09	0.01
			Ca	11.24	0.04
			Fe	0.17	0.01
HPEL5_RES_Bulk_2			C	29.07	0.12
			O	44.81	0.09
			Na	0.07	0.01
			Mg	0.07	0.00
			Al	0.26	0.00
			Si	16.50	0.03
			S	0.03	0.00
			Cl	0.13	0.00
			K	0.06	0.00
			Ca	8.81	0.02
			Mn	0.03	0.01
			Fe	0.16	0.01
HPEL5_RES_Bulk_3			C	43.14	0.09
			O	37.90	0.07
			Na	0.04	0.00
			Mg	0.07	0.00
			Al	0.21	0.00
			Si	9.40	0.02
			S	0.03	0.00
			Cl	0.21	0.00
			K	0.04	0.00
			Ca	8.77	0.02
			Mn	0.03	0.01
			Fe	0.16	0.01
HPEL5_RES_Black_Grain			C	16.28	0.34
			O	50.74	0.22
			Na	0.07	0.01
			Al	0.15	0.01
			Si	31.19	0.14
			S	0.03	0.01
			Cl	0.04	0.01
			K	0.06	0.01
			Ca	0.82	0.01
			Fe	0.06	0.01
			Sn	0.54	0.03

<p style="writing-mode: vertical-rl; transform: rotate(180deg);">HPEL5_RES_Green_Grain</p>			<table border="1"> <tbody> <tr><td>C</td><td>19.71</td><td>0.17</td></tr> <tr><td>O</td><td>49.53</td><td>0.12</td></tr> <tr><td>Na</td><td>0.06</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Mg</td><td>0.11</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Al</td><td>0.26</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Si</td><td>17.96</td><td>0.05</td></tr> <tr><td>K</td><td>0.03</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Ca</td><td>12.03</td><td>0.03</td></tr> <tr><td>Cr</td><td>0.06</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Mn</td><td>0.12</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Fe</td><td>0.12</td><td>0.01</td></tr> </tbody> </table>	C	19.71	0.17	O	49.53	0.12	Na	0.06	0.01	Mg	0.11	0.01	Al	0.26	0.01	Si	17.96	0.05	K	0.03	0.01	Ca	12.03	0.03	Cr	0.06	0.01	Mn	0.12	0.01	Fe	0.12	0.01			
C	19.71	0.17																																					
O	49.53	0.12																																					
Na	0.06	0.01																																					
Mg	0.11	0.01																																					
Al	0.26	0.01																																					
Si	17.96	0.05																																					
K	0.03	0.01																																					
Ca	12.03	0.03																																					
Cr	0.06	0.01																																					
Mn	0.12	0.01																																					
Fe	0.12	0.01																																					
<p style="writing-mode: vertical-rl; transform: rotate(180deg);">HPEL5_RES_Orange_Grain</p>			<table border="1"> <tbody> <tr><td>C</td><td>16.38</td><td>0.22</td></tr> <tr><td>O</td><td>49.76</td><td>0.14</td></tr> <tr><td>Na</td><td>0.11</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Mg</td><td>0.04</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Al</td><td>0.28</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Si</td><td>31.27</td><td>0.09</td></tr> <tr><td>S</td><td>0.03</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Cl</td><td>0.05</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>K</td><td>0.15</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Ca</td><td>1.22</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Fe</td><td>0.09</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Sn</td><td>0.62</td><td>0.02</td></tr> </tbody> </table>	C	16.38	0.22	O	49.76	0.14	Na	0.11	0.01	Mg	0.04	0.01	Al	0.28	0.01	Si	31.27	0.09	S	0.03	0.01	Cl	0.05	0.01	K	0.15	0.01	Ca	1.22	0.01	Fe	0.09	0.01	Sn	0.62	0.02
C	16.38	0.22																																					
O	49.76	0.14																																					
Na	0.11	0.01																																					
Mg	0.04	0.01																																					
Al	0.28	0.01																																					
Si	31.27	0.09																																					
S	0.03	0.01																																					
Cl	0.05	0.01																																					
K	0.15	0.01																																					
Ca	1.22	0.01																																					
Fe	0.09	0.01																																					
Sn	0.62	0.02																																					
<p style="writing-mode: vertical-rl; transform: rotate(180deg);">HPEL5_RES_Red_Grain</p>			<table border="1"> <tbody> <tr><td>C</td><td>16.05</td><td>0.26</td></tr> <tr><td>O</td><td>51.02</td><td>0.17</td></tr> <tr><td>Na</td><td>0.05</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Mg</td><td>0.07</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Al</td><td>0.32</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Si</td><td>29.93</td><td>0.10</td></tr> <tr><td>S</td><td>0.03</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Cl</td><td>0.07</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>K</td><td>0.16</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Ca</td><td>1.53</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Fe</td><td>0.20</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Sn</td><td>0.57</td><td>0.03</td></tr> </tbody> </table>	C	16.05	0.26	O	51.02	0.17	Na	0.05	0.01	Mg	0.07	0.01	Al	0.32	0.01	Si	29.93	0.10	S	0.03	0.01	Cl	0.07	0.01	K	0.16	0.01	Ca	1.53	0.01	Fe	0.20	0.01	Sn	0.57	0.03
C	16.05	0.26																																					
O	51.02	0.17																																					
Na	0.05	0.01																																					
Mg	0.07	0.01																																					
Al	0.32	0.01																																					
Si	29.93	0.10																																					
S	0.03	0.01																																					
Cl	0.07	0.01																																					
K	0.16	0.01																																					
Ca	1.53	0.01																																					
Fe	0.20	0.01																																					
Sn	0.57	0.03																																					
<p style="writing-mode: vertical-rl; transform: rotate(180deg);">HPEL5_RES_Mortar</p>			<table border="1"> <tbody> <tr><td>C</td><td>18.75</td><td>0.06</td></tr> <tr><td>O</td><td>50.78</td><td>0.07</td></tr> <tr><td>Mg</td><td>0.15</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Al</td><td>0.14</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Si</td><td>3.25</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>S</td><td>0.05</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Cl</td><td>0.12</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Ca</td><td>26.77</td><td>0.04</td></tr> </tbody> </table>	C	18.75	0.06	O	50.78	0.07	Mg	0.15	0.01	Al	0.14	0.01	Si	3.25	0.01	S	0.05	0.01	Cl	0.12	0.01	Ca	26.77	0.04												
C	18.75	0.06																																					
O	50.78	0.07																																					
Mg	0.15	0.01																																					
Al	0.14	0.01																																					
Si	3.25	0.01																																					
S	0.05	0.01																																					
Cl	0.12	0.01																																					
Ca	26.77	0.04																																					
<p style="writing-mode: vertical-rl; transform: rotate(180deg);">HPEL5_RES_Mortar_2</p>			<table border="1"> <tbody> <tr><td>C</td><td>38.04</td><td>0.10</td></tr> <tr><td>O</td><td>39.90</td><td>0.09</td></tr> <tr><td>Na</td><td>0.07</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Mg</td><td>0.07</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Al</td><td>0.13</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Si</td><td>1.47</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>S</td><td>0.06</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Cl</td><td>0.24</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>K</td><td>0.05</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Ca</td><td>19.88</td><td>0.04</td></tr> <tr><td>Fe</td><td>0.09</td><td>0.01</td></tr> </tbody> </table>	C	38.04	0.10	O	39.90	0.09	Na	0.07	0.01	Mg	0.07	0.01	Al	0.13	0.01	Si	1.47	0.01	S	0.06	0.01	Cl	0.24	0.01	K	0.05	0.01	Ca	19.88	0.04	Fe	0.09	0.01			
C	38.04	0.10																																					
O	39.90	0.09																																					
Na	0.07	0.01																																					
Mg	0.07	0.01																																					
Al	0.13	0.01																																					
Si	1.47	0.01																																					
S	0.06	0.01																																					
Cl	0.24	0.01																																					
K	0.05	0.01																																					
Ca	19.88	0.04																																					
Fe	0.09	0.01																																					

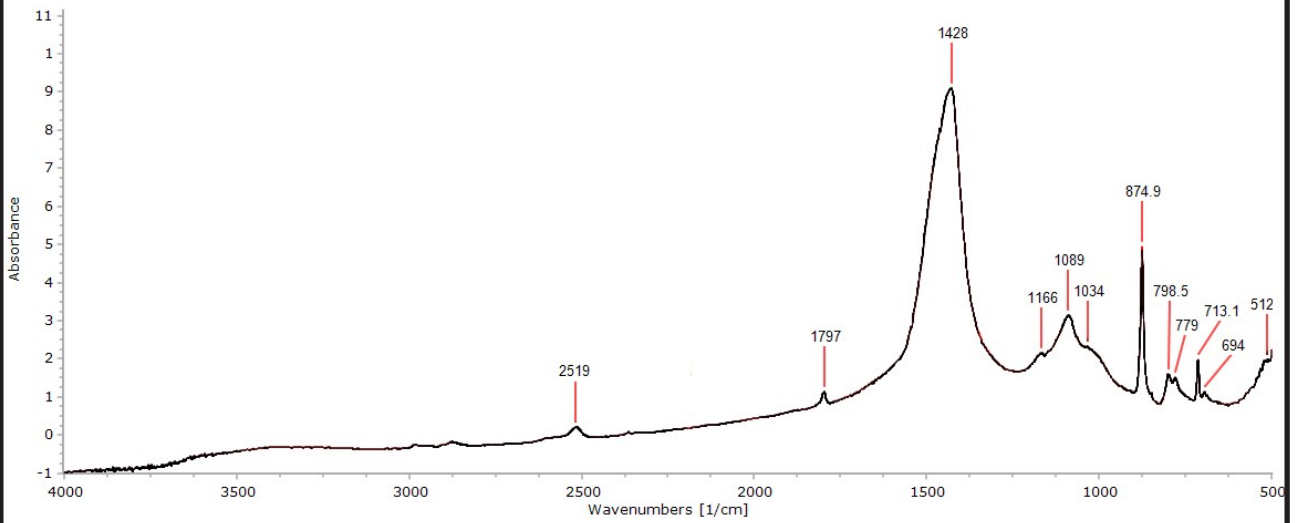
Αποτελέσματα Ανάλυσης με Περιθλασιμετρία Ακτίνων Χ (XRD) δείγματος HPEL5



Εικ. 183 Φάσμα XRD του δείγματος HPEL5 © Π.Α.Δ.Α.

Ορυκτό	Χημικός Τύπος
Ανθρακικό ασβέστιο (LowCalciteMagnesian)	$(Ca, Mg)CO_3$
Iron Tin	Fe_3Sn
Χαλαζίας (Quartz)	SiO_2
Οξείδιο του Τιτανίου (Titanium oxide)	Ti_2O

Αποτελέσματα Ανάλυσης με FTIR δείγματος ΗΡΕΛ5



Εικ. 184 Φάσμα XRD του δείγματος ΗΡΕΛ5 © Π.Α.Δ.Α.

Κορυφές απορρόφησης	Χημικές ενώσεις
1089 cm ⁻¹	Χαλαζιακή άμμος (SiO ₂)
779 cm ⁻¹ + 798,5 cm ⁻¹	
1797 cm ⁻¹	Ασβεστίτης (CaCO ₃)
1428 cm ⁻¹	
2519 cm ⁻¹	
874,9 cm ⁻¹	
713,1 cm ⁻¹	
1034 cm ⁻¹	Ενώσεις πυριτίου (Si-O-Si, Fe-O-Si)

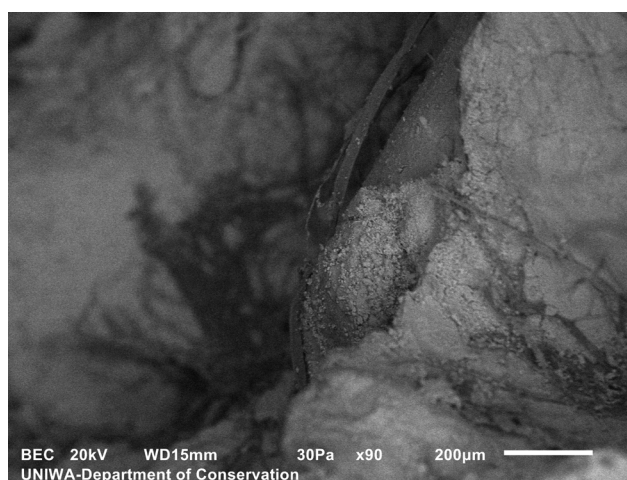
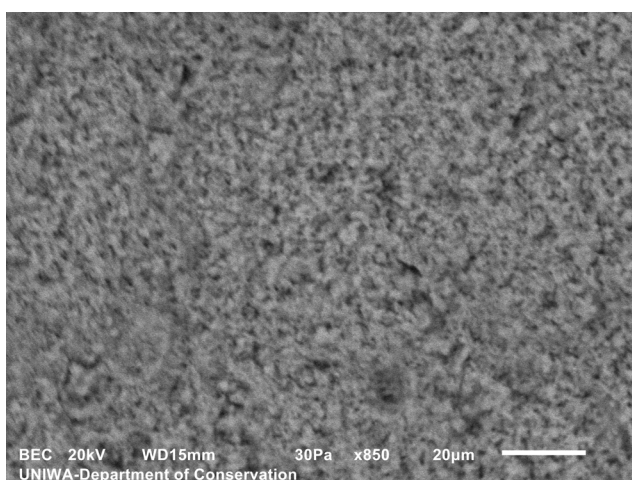
Ερμηνεία αποτελεσμάτων και συζήτηση

Από το SEM/EDS προκύπτει ότι πρόκειται για επίχρισμα από ανθρακικό ασβέστιο με διάχυτες αργιλοπυριτικές φάσεις και μαγνήσιο (Mg) το οποίο περιέχει σχετικά στρογγυλεμένα, μάλλον ποταμίσια, φυσικά αδρανή αλλά και άλλα γωνιώδη. Τ' αδρανή είναι πυριτικά ή ασβεστιτικά και παρουσιάζονται αδρανή που περιέχουν κασσίτερο (Sn). Στη διεπιφάνεια μεταξύ αδρανών και κονιάματος παρουσιάζεται ισχυρή παρουσία αργιλίου (Al) και πυριτίου (Si), ένδειξη ότι πρόκειται για υδραυλικό κονίαμα. Στο κονίαμα αυτό δε φαίνεται να υπάρχει προσθήκη θραυσμένων κεραμικών. Επίσης εντοπίζουμε μέσα στο κονίαμα μικρά ριζίδια που από την έντονη ένδειξη άνθρακα (C) που παρουσιάζουν εκτιμούμε ότι πρόκειται για σύγχρονα.

Στην ανάλυση XRD βλέπουμε ανθρακικό ασβέστιο που περιέχει μαγνήσιο (Mg), χαλαζία, οξείδιο του τιτανίου καθώς και iron tin, ορυκτό που εξηγεί την παρουσία του κασσίτερου (Sn) στ' αδρανή του κονιάματος. Ορυκτά που να προδίδουν ποζολανικές αντιδράσεις δεν ήταν δυνατόν ν' ανιχνευτούν με βεβαιότητα.

Από την ανάλυση του FTIR προκύπτει όπως και στα παραπάνω δείγματα η παρουσία ανθρακικού ασβεστίου, χαλαζία και δεσμών πυριτίου.

Πρόκειται λοιπόν για τις δύο εξωτερικές στρώσεις επιχρίσματος ανθρακικού ασβεστόλιθου χαμηλής περιεκτικότητας σε μαγνήσιο (LMC). Η εξωτερική στρώση είναι λεπτή, με αδρανή πολύ μικρού μεγέθους, ενώ η δεύτερη στρώση (εσωτερική) έχει πυκνή διάταξη αδρανών μεγέθους 0-1 mm φυσικών, ποταμίσιων ή νταμαρίας προέλευσης, πυριτικών ή ασβεστιτικών. Η κονία είναι πλούσια σε αργίλιο (Al) και πυρίτιο (Si) χωρίς να μπορεί να επιβεβαιωθεί παρουσία ορυκτών που να προδίδουν υδραυλικές αντιδράσεις. Παρουσιάζεται μόνο μια πύκνωση των δύο αυτών στοιχείων στη διεπιφάνεια κονιάς-αδρανούς που θα μπορούσε να αποτελεί ένδειξη για ποζολανικές φάσεις. Δεν βρέθηκαν υπολείμματα οργανικών ουσιών παρά μόνο σύγχρονα φυτικά ριζίδια.



Εικ. 185, 186 (αριστ): Μικροσκοπική παρατήρηση με SEM (BEC) επιφάνειας του κονιάματος σε μεγέθυνση x850, (δεξιά): Σύγχρονα φυτικά ριζίδια που εντοπίστηκαν μέσα στη μάζα του κονιάματος

© Π.Α.Δ.Α.

Δείγμα ΗΡΕΛ6

Μακροσκοπική παρατήρηση

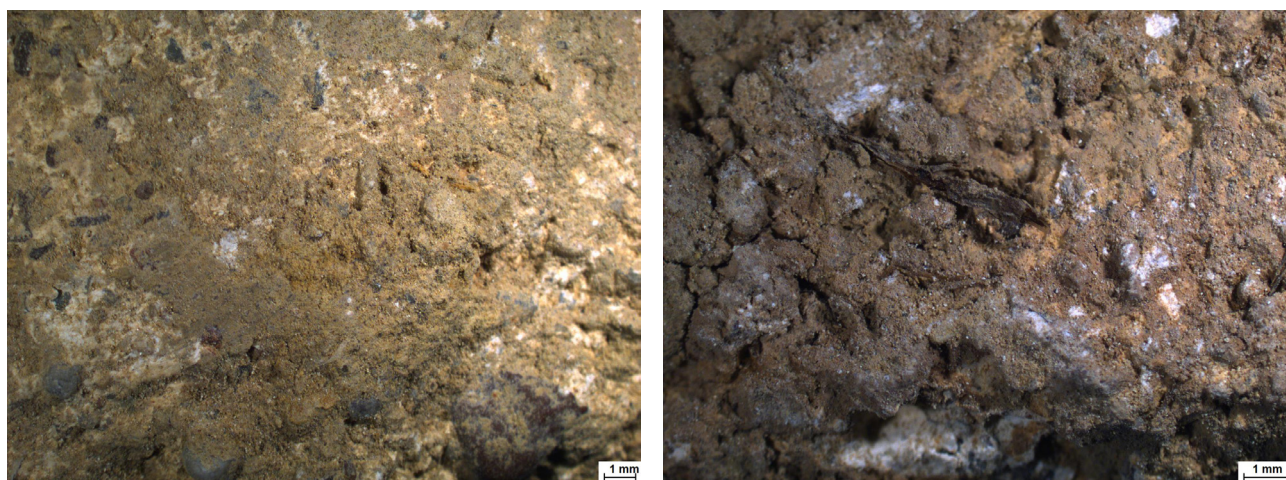
Το δείγμα είναι αρκετά συμπαγές κι ανθεκτικό, φέρει μικρού μεγέθους αδρανή σε αραιή διάταξη καθώς και καφέ επικαθίσεις, προφανώς από το έδαφος που το περιέβαλε. Δεν είναι δυνατόν να προσδιοριστεί αν αποτελεί κάποια στρώση του επιχρίσματος.



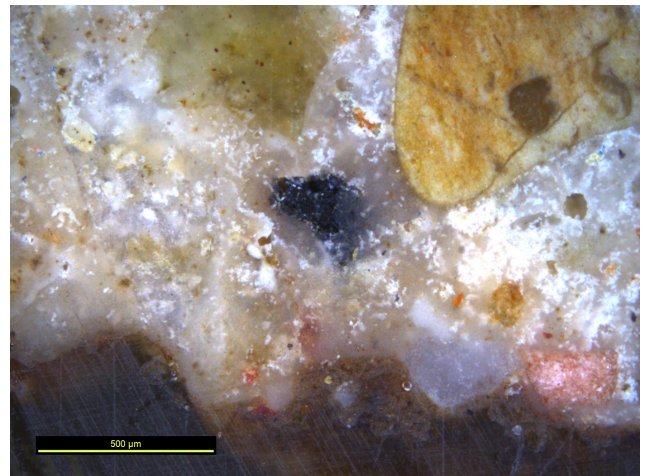
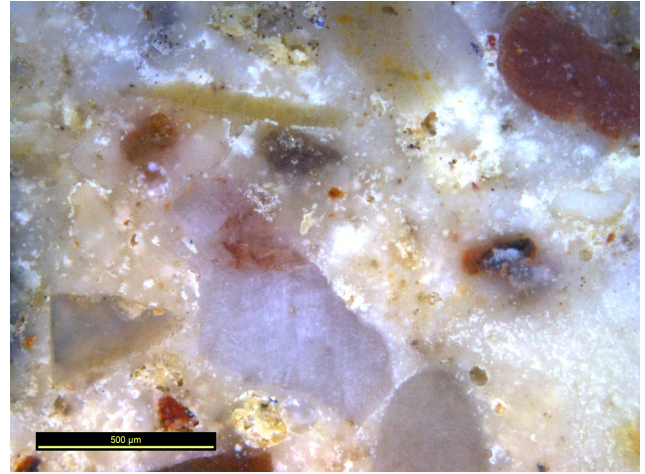
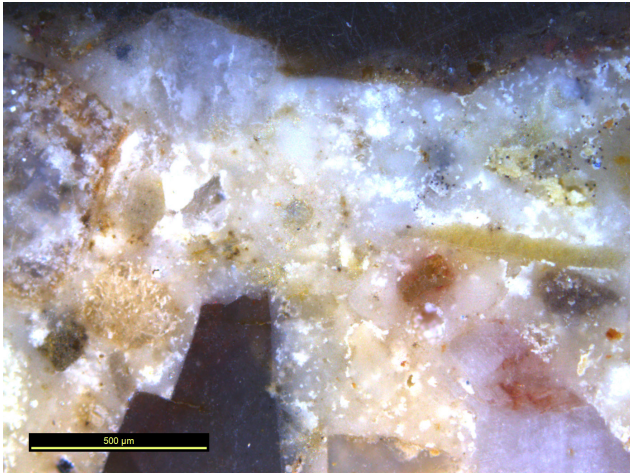
Εικ. 187, 188 Φωτογραφική αποτύπωση του δείγματος ΗΡΕΛ6 © Χ. Τρουμπούκη, Π.Α.Δ.Α.

Στεροσκοπική και μικροσκοπική παρατήρηση

Τ' αδρανή του επιχρίσματος είναι γωνιώδη ή στρογγυλεμένα, κίτρινου, μαύρου, λευκού ή κόκκινου χρώματος και διαμέτρου 0-1 mm με μέτρια προς αραιή κατανομή μέσα στη κονία. Μέσα στο σώμα του κονιάματος ξεχωρίζουμε κάποια ριζίδια στο στερεοσκόπιο καθώς και κάποιες λευκές εξανθίσεις αλάτων.



Εικ.189, 190 Στερεοσκοπική αποτύπωση του δείγματος ΗΡΕΛ6 © Χ. Τρουμπούκη, Π.Α.Δ.Α.



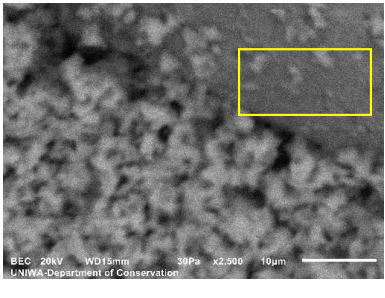
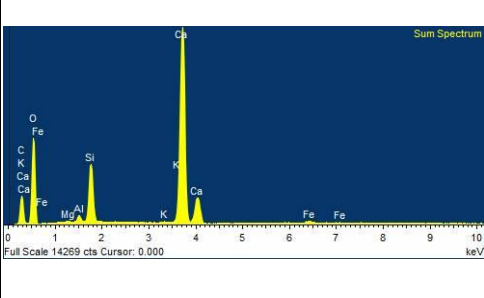
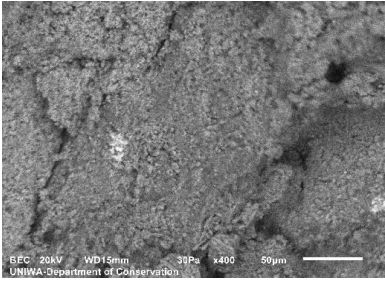
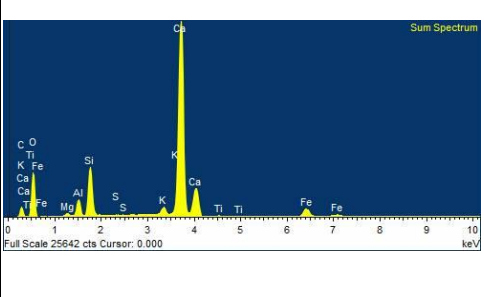
*Εικ.191-194 Μικροσκοπική αποτύπωση του εγκιβωτισμένου δείγματος ΗΡΕΛ6
© Χ. Τρουμπούκη, Π.Α.Δ.Α.*

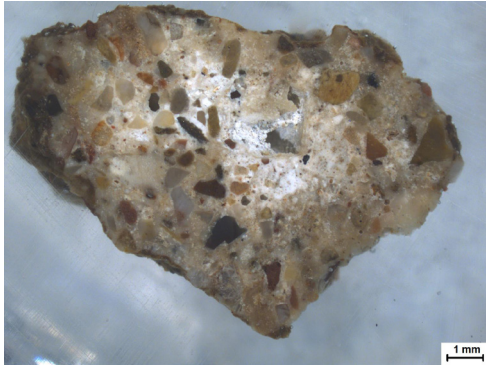


Αποτελέσματα Ανάλυσης με Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM) Δείγμα HPEL6

*Εικ. 195 Λήψη με στερεοσκόπιο δείγματος
HPEL6 © Χ. Τρουμπούκη, Π.Α.Δ.Α.*

	Electron Image	Sum Spectrum	Weight %	Weight % Sigma				
HPEL6_Bulk			C	12.31	0.35			
			Na	0.07	0.03			
			Mg	0.13	0.02			
			Al	0.99	0.03			
			Si	2.59	0.04			
			S	0.06	0.02			
			Cl	0.04	0.02			
			K	0.12	0.02			
			Ca	32.83	0.25			
			Fe	0.72	0.04			
			O	50.15	0.37			
HPEL6_Black_grain			C	14.80	0.31			
			Na	0.60	0.03			
			Mg	0.10	0.02			
			Al	0.96	0.02			
			Si	5.66	0.05			
			K	0.07	0.02			
			Ca	21.62	0.15			
			Fe	0.42	0.03			
			O	55.77	0.32			
			HPEL6_Mortar			C	11.86	0.25
						Mg	0.10	0.02
Al	0.89	0.02						
Si	1.80	0.03						
S	0.05	0.02						
K	0.06	0.02						
Ca	35.69	0.20						
Fe	0.55	0.03						
O	48.99	0.27						
HPEL6_Mortar_Inclusion_Inter face						C	13.19	0.51
						Mg	0.07	0.03
			Al	0.47	0.03			
			Si	4.95	0.08			
			K	0.10	0.03			
			Ca	27.85	0.33			
			Fe	0.78	0.08			
			O	52.59	0.55			

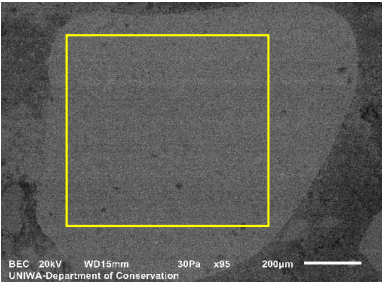
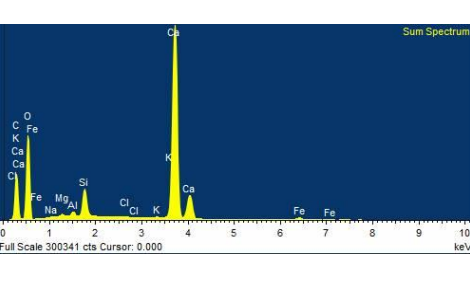
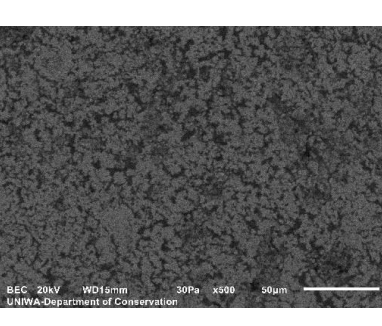
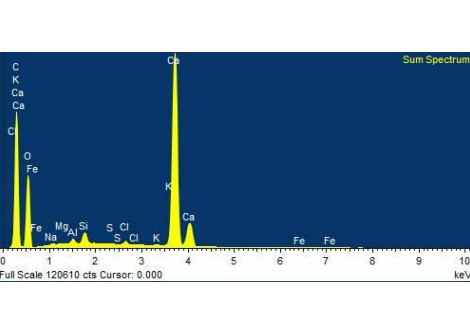
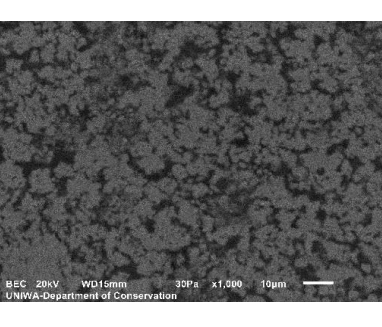
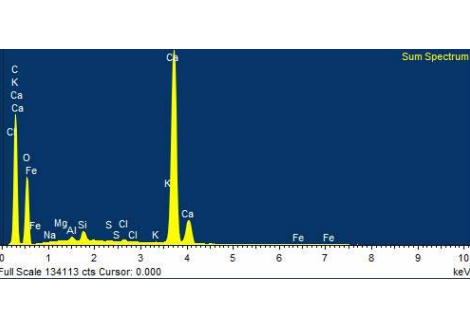
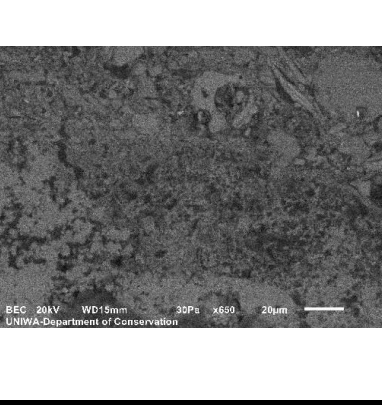
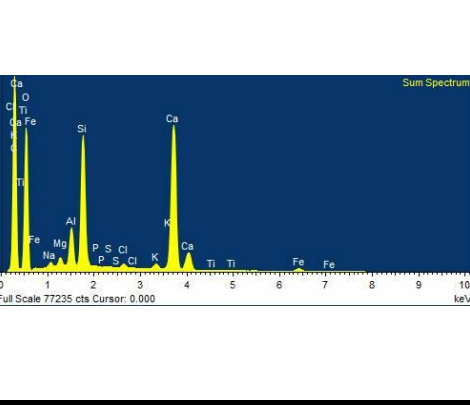
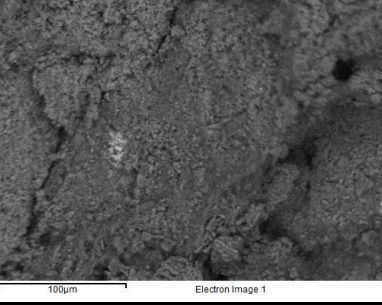
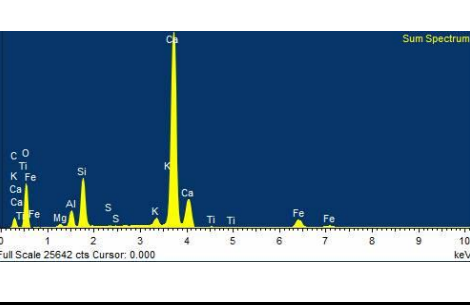
HPEL6_Mortar_Inclusion_Inter face_2			C	13.89	0.39
			Mg	0.10	0.02
			Al	0.50	0.02
			Si	4.85	0.06
			K	0.12	0.02
			Ca	26.21	0.23
			Fe	0.64	0.06
			O	53.70	0.41
HPEL6_Surface			C	6.20	0.37
			Mg	0.45	0.02
			Al	1.95	0.03
			Si	5.91	0.06
			S	0.05	0.02
			K	1.22	0.03
			Ca	37.94	0.30
			Ti	0.17	0.03
			Fe	4.08	0.08
			O	42.02	0.42



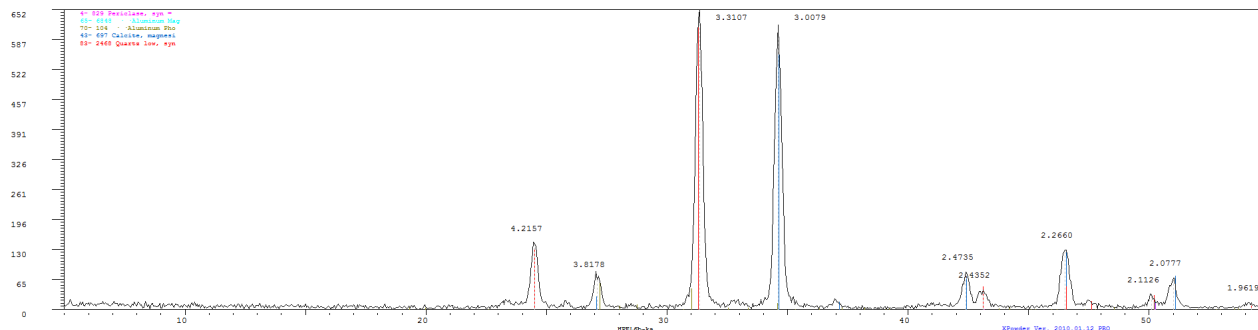
Αποτελέσματα Ανάλυσης με Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM) εγκιβωτισμένο Δείγμα ΗPEL6

*Εικ. 196 Λήψη με στερεοσκόπιο
εγκιβωτισμένου δείγματος ΗPEL6
© Χ. Τρουμπούκη, Π.Α.Δ.Α.*

	Electron Image	Sum Spectrum	Weight %	Weight % Sigma				
HPEL6_RES_Bulk			C	29.59	0.15			
			O	44.86	0.11			
			Na	0.11	0.01			
			Mg	0.09	0.01			
			Al	0.40	0.01			
			Si	6.80	0.02			
			S	0.04	0.00			
			Cl	0.18	0.01			
			K	0.09	0.01			
			Ca	17.55	0.05			
			Ti	0.03	0.01			
			Cr	0.03	0.01			
			Fe	0.23	0.01			
			HPEL6_RES_Black_Grain			C	11.01	0.24
O	56.00	0.17						
Na	0.13	0.01						
Mg	0.04	0.01						
Al	0.23	0.01						
Si	30.54	0.10						
S	0.08	0.01						
K	0.09	0.01						
Ca	1.11	0.01						
Cr	0.03	0.01						
Fe	0.08	0.01						
HPEL6_RES_Light_Gray_Grain						C	17.49	0.12
						O	53.45	0.16
						Mg	0.15	0.02
			Si	0.64	0.02			
			Ca	28.28	0.10			
HPEL6_RES_Light_Red_Grain			C	17.58	0.35			
			O	53.87	0.25			
			Na	0.20	0.02			
			Mg	0.34	0.01			
			Al	0.73	0.01			
			Si	12.00	0.06			
			Cl	0.13	0.01			
			K	0.22	0.01			
			Ca	14.47	0.08			
			Ti	0.05	0.01			
			Cr	0.12	0.01			
			Fe	0.30	0.02			

HPEL6_RES_Light_Yellow_Grain			<table border="1"> <tbody> <tr><td>C</td><td>18.26</td><td>0.09</td></tr> <tr><td>O</td><td>53.06</td><td>0.07</td></tr> <tr><td>Na</td><td>0.10</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Mg</td><td>0.23</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Al</td><td>0.36</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Si</td><td>2.18</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Cl</td><td>0.06</td><td>0.00</td></tr> <tr><td>K</td><td>0.11</td><td>0.00</td></tr> <tr><td>Ca</td><td>24.87</td><td>0.04</td></tr> <tr><td>Fe</td><td>0.77</td><td>0.01</td></tr> </tbody> </table>	C	18.26	0.09	O	53.06	0.07	Na	0.10	0.01	Mg	0.23	0.01	Al	0.36	0.01	Si	2.18	0.01	Cl	0.06	0.00	K	0.11	0.00	Ca	24.87	0.04	Fe	0.77	0.01									
C	18.26	0.09																																								
O	53.06	0.07																																								
Na	0.10	0.01																																								
Mg	0.23	0.01																																								
Al	0.36	0.01																																								
Si	2.18	0.01																																								
Cl	0.06	0.00																																								
K	0.11	0.00																																								
Ca	24.87	0.04																																								
Fe	0.77	0.01																																								
HPEL6_RES_Mortar			<table border="1"> <tbody> <tr><td>C</td><td>36.79</td><td>0.11</td></tr> <tr><td>O</td><td>41.61</td><td>0.10</td></tr> <tr><td>Na</td><td>0.12</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Mg</td><td>0.03</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Al</td><td>0.25</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Si</td><td>0.67</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>S</td><td>0.03</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Cl</td><td>0.27</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>K</td><td>0.08</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Ca</td><td>20.04</td><td>0.05</td></tr> <tr><td>Fe</td><td>0.10</td><td>0.01</td></tr> </tbody> </table>	C	36.79	0.11	O	41.61	0.10	Na	0.12	0.01	Mg	0.03	0.01	Al	0.25	0.01	Si	0.67	0.01	S	0.03	0.01	Cl	0.27	0.01	K	0.08	0.01	Ca	20.04	0.05	Fe	0.10	0.01						
C	36.79	0.11																																								
O	41.61	0.10																																								
Na	0.12	0.01																																								
Mg	0.03	0.01																																								
Al	0.25	0.01																																								
Si	0.67	0.01																																								
S	0.03	0.01																																								
Cl	0.27	0.01																																								
K	0.08	0.01																																								
Ca	20.04	0.05																																								
Fe	0.10	0.01																																								
HPEL6_RES_Mortar_2			<table border="1"> <tbody> <tr><td>C</td><td>36.49</td><td>0.11</td></tr> <tr><td>O</td><td>41.40</td><td>0.10</td></tr> <tr><td>Na</td><td>0.08</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Mg</td><td>0.04</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Al</td><td>0.23</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Si</td><td>0.60</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>S</td><td>0.04</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Cl</td><td>0.20</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>K</td><td>0.06</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Ca</td><td>20.77</td><td>0.05</td></tr> <tr><td>Fe</td><td>0.08</td><td>0.01</td></tr> </tbody> </table>	C	36.49	0.11	O	41.40	0.10	Na	0.08	0.01	Mg	0.04	0.01	Al	0.23	0.01	Si	0.60	0.01	S	0.04	0.01	Cl	0.20	0.01	K	0.06	0.01	Ca	20.77	0.05	Fe	0.08	0.01						
C	36.49	0.11																																								
O	41.40	0.10																																								
Na	0.08	0.01																																								
Mg	0.04	0.01																																								
Al	0.23	0.01																																								
Si	0.60	0.01																																								
S	0.04	0.01																																								
Cl	0.20	0.01																																								
K	0.06	0.01																																								
Ca	20.77	0.05																																								
Fe	0.08	0.01																																								
HPEL6_RES_Deposit			<table border="1"> <tbody> <tr><td>C</td><td>40.91</td><td>0.15</td></tr> <tr><td>O</td><td>41.93</td><td>0.12</td></tr> <tr><td>Na</td><td>0.27</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Mg</td><td>0.36</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Al</td><td>1.35</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Si</td><td>4.89</td><td>0.02</td></tr> <tr><td>P</td><td>0.04</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>S</td><td>0.04</td><td>0.00</td></tr> <tr><td>Cl</td><td>0.21</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>K</td><td>0.30</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Ca</td><td>9.16</td><td>0.03</td></tr> <tr><td>Ti</td><td>0.04</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Fe</td><td>0.48</td><td>0.01</td></tr> </tbody> </table>	C	40.91	0.15	O	41.93	0.12	Na	0.27	0.01	Mg	0.36	0.01	Al	1.35	0.01	Si	4.89	0.02	P	0.04	0.01	S	0.04	0.00	Cl	0.21	0.01	K	0.30	0.01	Ca	9.16	0.03	Ti	0.04	0.01	Fe	0.48	0.01
C	40.91	0.15																																								
O	41.93	0.12																																								
Na	0.27	0.01																																								
Mg	0.36	0.01																																								
Al	1.35	0.01																																								
Si	4.89	0.02																																								
P	0.04	0.01																																								
S	0.04	0.00																																								
Cl	0.21	0.01																																								
K	0.30	0.01																																								
Ca	9.16	0.03																																								
Ti	0.04	0.01																																								
Fe	0.48	0.01																																								
HPEL6_RES_Surface			<table border="1"> <tbody> <tr><td>C</td><td>6.20</td><td>0.37</td></tr> <tr><td>Mg</td><td>0.45</td><td>0.02</td></tr> <tr><td>Al</td><td>1.95</td><td>0.03</td></tr> <tr><td>Si</td><td>5.91</td><td>0.06</td></tr> <tr><td>S</td><td>0.05</td><td>0.02</td></tr> <tr><td>K</td><td>1.22</td><td>0.03</td></tr> <tr><td>Ca</td><td>37.94</td><td>0.30</td></tr> <tr><td>Ti</td><td>0.17</td><td>0.03</td></tr> <tr><td>Fe</td><td>4.08</td><td>0.08</td></tr> <tr><td>O</td><td>42.02</td><td>0.42</td></tr> </tbody> </table>	C	6.20	0.37	Mg	0.45	0.02	Al	1.95	0.03	Si	5.91	0.06	S	0.05	0.02	K	1.22	0.03	Ca	37.94	0.30	Ti	0.17	0.03	Fe	4.08	0.08	O	42.02	0.42									
C	6.20	0.37																																								
Mg	0.45	0.02																																								
Al	1.95	0.03																																								
Si	5.91	0.06																																								
S	0.05	0.02																																								
K	1.22	0.03																																								
Ca	37.94	0.30																																								
Ti	0.17	0.03																																								
Fe	4.08	0.08																																								
O	42.02	0.42																																								

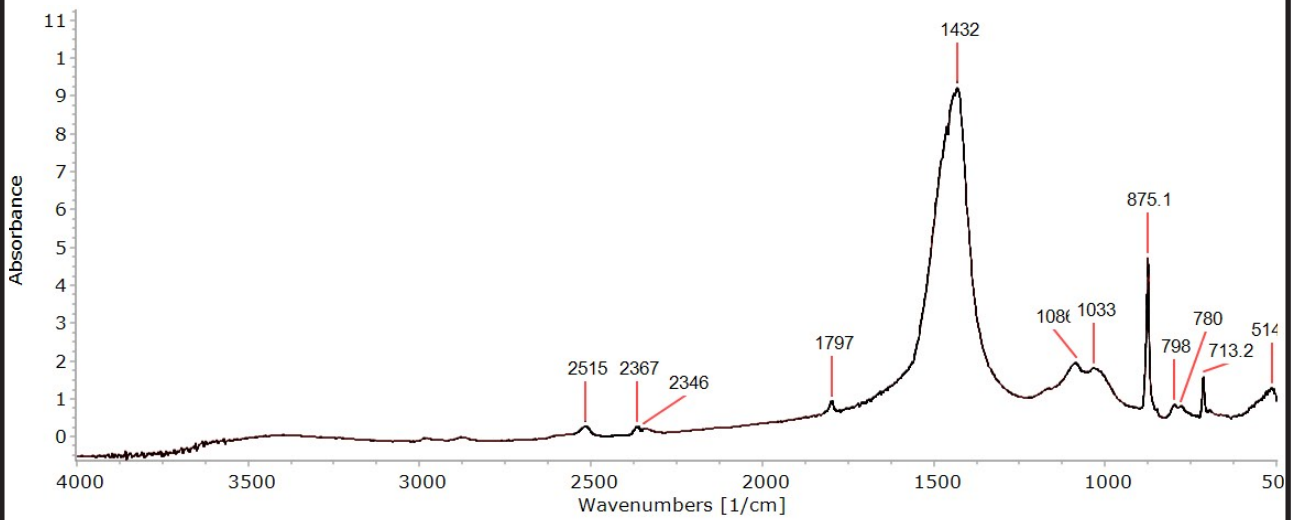
Αποτελέσματα Ανάλυσης με Περιθλασιμετρία Ακτίνων Χ (XRD) δείγματος HPEL6



Εικ. 197 Φάσμα XRD του δείγματος HPEL6 © Π.Α.Δ.Α.

Ορυκτό	Χημικός Τύπος
Αλουμίνιο Μαγνήσιο (Aluminum Magnesium)	$Al_{3.16}Mg_{1.84}$
Φωσφορικό Αργίλιο (Aluminum Phosphate)	$Al(PO_3)_3$
Ανθρακικό ασβέστιο (LowCalciteMagnesian)	$(Ca, Mg)CO_3$
Περίκλαστο (Periclase)	MgO
Χαλαζίας (Quartz)	SiO_2

Αποτελέσματα Ανάλυσης με FTIR δείγματος HPEL6



Εικ. 198 Φάσμα FTIR του δείγματος HPEL6 © Π.Α.Δ.Α.

Κορυφές απορρόφησης	Χημικές ενώσεις
1086 cm ⁻¹	Χαλαζιακή άμμος (SiO ₂)
780 cm ⁻¹ + 798 cm ⁻¹	
1797 cm ⁻¹	Ασβεστίτης (CaCO ₃)
1432 cm ⁻¹	
2515 cm ⁻¹	
875,1 cm ⁻¹	
713,2 cm ⁻¹	
1033 cm ⁻¹	Ενώσεις πυριτίου (Si-O-Si, Fe-O-Si)
2367 cm ⁻¹	Διοξείδιο του άνθρακα (CO ₂)

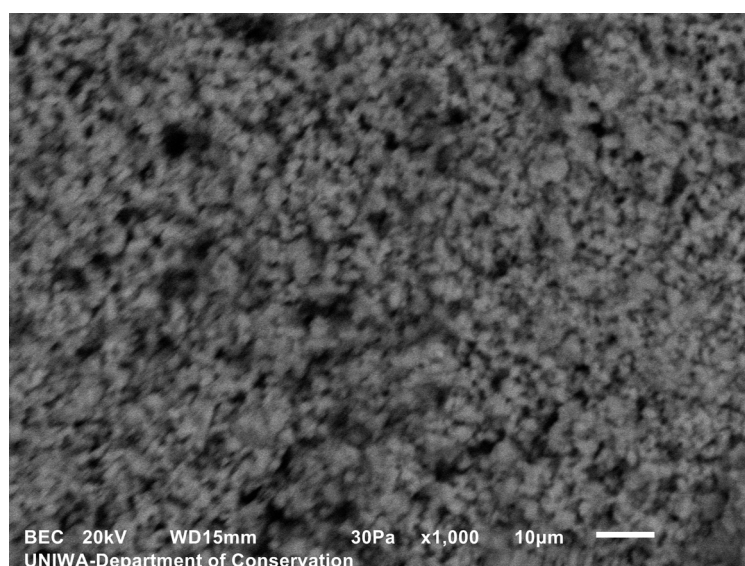
Ερμηνεία αποτελεσμάτων και συζήτηση

Κατά την ανάλυση του κονιάματος στο SEM/EDS διαπιστώσαμε ότι η κονία είναι φτιαγμένη από ανθρακικό ασβέστιο που περιέχει μαγνήσιο (Mg) σε συγκέντρωση κάτω από 0,5%. Η παρουσία του διάχυτου μέσα στη κονία αργιλίου (Al) και του πυριτίου (Si) είναι μικρή έως μηδενική ανά περιοχές. Πιο έντονη παρουσία αργιλοπυριτικών φάσεων έχουμε στις διεπιφάνειες της κονίας με τ' αδρανή. Τ' αδρανή είναι γωνιώδη ή στρογγυλεμένα, φυσικής προέλευσης. Δεν εντοπίστηκαν εγκλείσματα από θραυσμένα κεραμικά. Σε κάποια από αυτά ανιχνεύτηκε κασσίτερος (Sn).

Στο XRD βρέθηκε ασβεστίτης χαμηλής περιεκτικότητας σε μαγνήσιο (LMC), χαλαζία, φωσφορικό αργίλιο καθώς και κάποιες κρυσταλλικές δομές που περιέχουν μαγνήσιο (Mg) όπως το περίκλαστο που είναι πολύ πιθανό να οφείλονται και στα εγκλείσματα του κονιάματος.

Από το FTIR εντοπίζουμε επίσης ανθρακικό ασβέστιο και χαλαζιακή άμμο καθώς κι ενώσεις του πυριτίου στην κορυφή 1033 cm^{-1} .

Πρόκειται για επίχρισμα από ανθρακικό ασβέστιο χαμηλής περιεκτικότητας σε μαγνήσιο, μ' ελάχιστη έως μηδενική συγκέντρωση αργιλοπυριτικών φάσεων. Περιέχει χαλαζιακή άμμο κι άλλες πυριτικές ενώσεις. Τ' αδρανή του είναι φυσικά ποταμίσις ή νταμαρίσις μικρής κοκκομετρίας (0-1 mm) ασβεστιτικά ή πυριτικά, ενώ βρέθηκε κι εγκλείσμα που περιέχει κασσίτερο (Sn). Δεν βρέθηκαν οργανικά υπολείμματα.



Εικ. 199 Μικροσκοπική παρατήρηση με SEM (BEC) επιφάνειας του κονιάματος σε μεγέθυνση $\times 1000$ © Π.Α.Δ.Α.

Δείγμα ΗΡΕΛ8

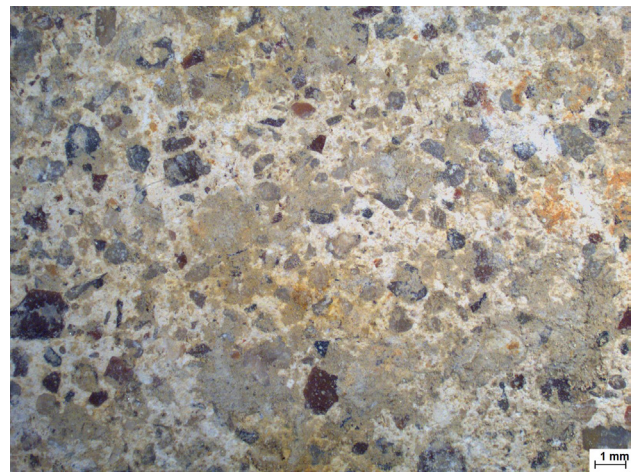
Μακροσκοπική παρατήρηση

Τα δείγματα που συλλέχθηκαν είναι ισοπαχή με τη μία τους όψη λεία και την άλλη αδρή. Φαίνεται ν' αποτελούν την εξωτερική στρώση επιχρίσματος. Το κονίαμα είναι συμπαγές, η κονία είναι λευκή και φέρει αδρανή ποικίλης κοκκομετρίας (0-5mm), σχετικά πυκνά κατανεμημένα, γωνιώδη και στρογγυλά γκριζων κατά βάσει χρωματισμών. Η επιφάνεια του επιχρίσματος δε φέρει επικαθίσεις.

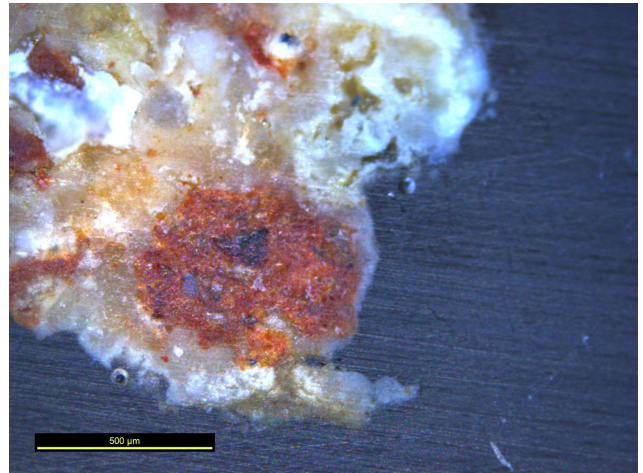
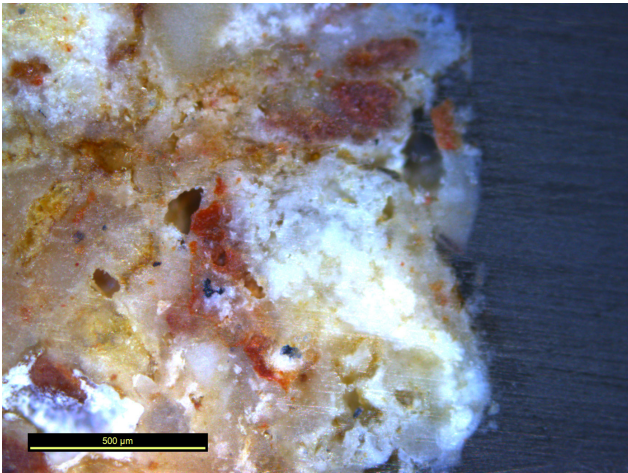
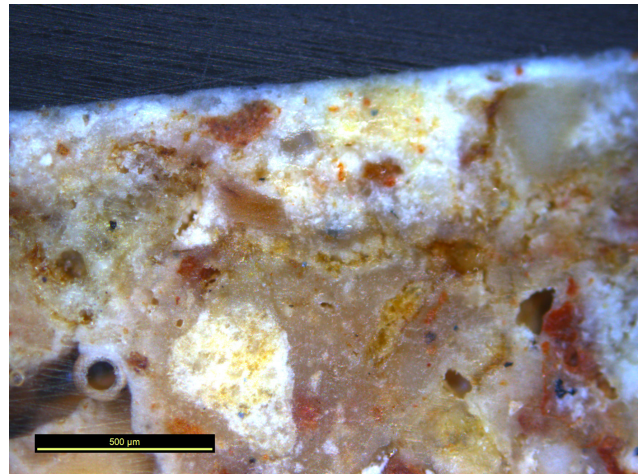
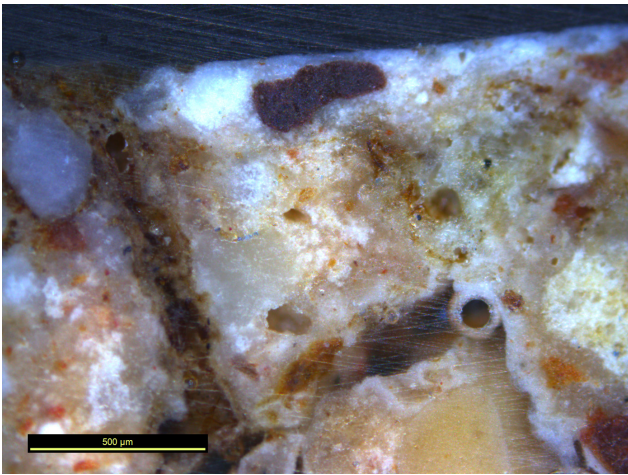


Εικ. 200, 201 Φωτογραφική αποτύπωση του δείγματος ΗΡΕΛ6 © Χ. Τρουμπούκη, Π.Α.Δ.Α.

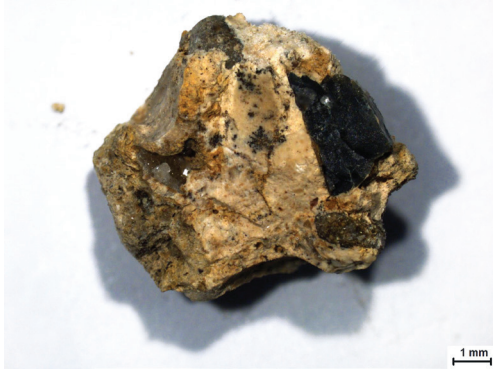
Στερεοσκοπική και μικροσκοπική παρατήρηση



*Εικ. 202, 203 Στερεοσκοπική αποτύπωση του δείγματος ΗΡΕΛ8
© Χ. Τρουμπούκη, Π.Α.Δ.Α.*



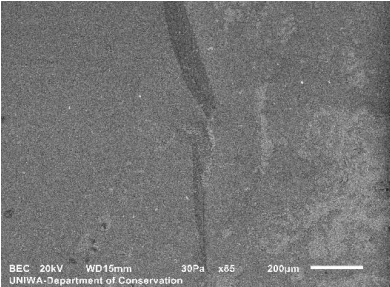
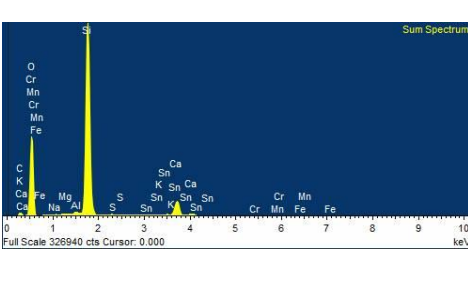
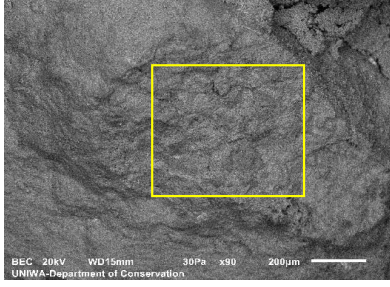
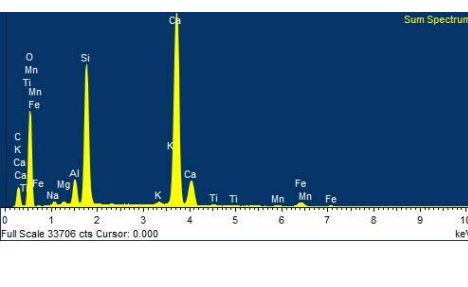
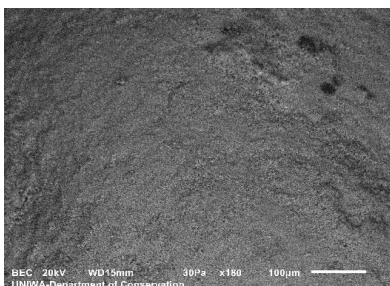
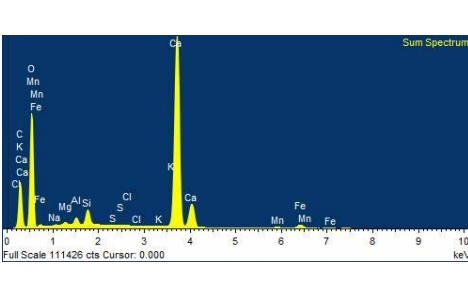
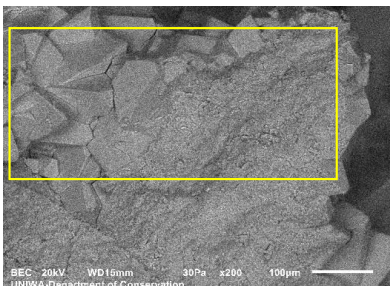
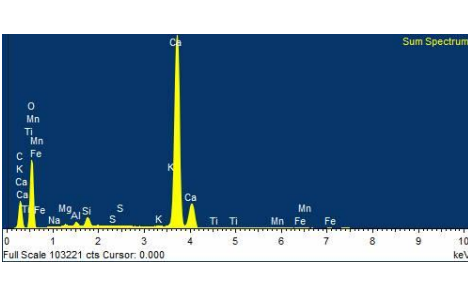
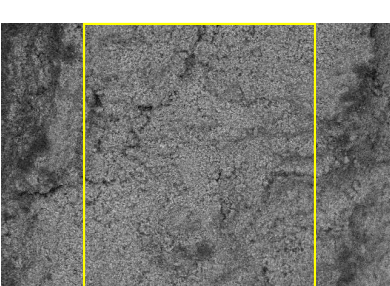
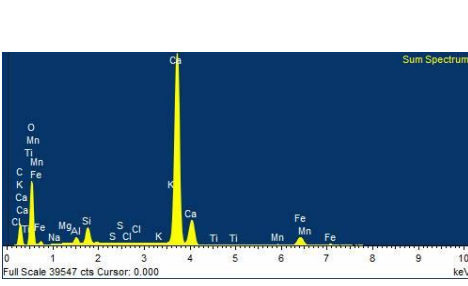
*Εικ. 204-207 Μικροσκοπική αποτύπωση του εγκιβωτισμένου δείγματος HPEL8
© Χ. Τρουμπούκη, Π.Α.Δ.Α.*

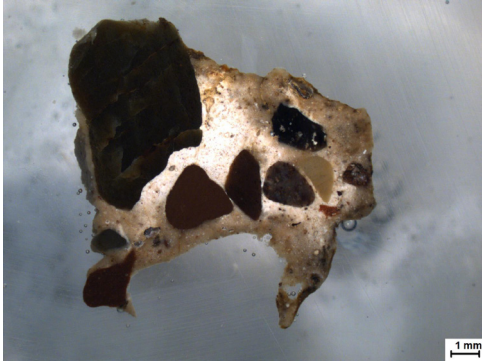


Αποτελέσματα Ανάλυσης με Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM) Δείγμα HPEL8

*Εικ. 208 Λήψη με στερεοσκόπιο δείγματος
HPEL8 © Χ. Τρουμπούκη, Π.Α.Δ.Α.*

	Electron Image	Sum Spectrum	Weight %	Weight % Sigma				
HPEL8_bulk			C	11.28	0.06			
			O	51.82	0.08			
			Mg	0.14	0.01			
			Al	0.24	0.01			
			Si	0.84	0.01			
			S	0.05	0.01			
			Cl	0.03	0.01			
			Ca	34.42	0.06			
			Ti	0.03	0.01			
			Mn	0.37	0.01			
			Fe	0.79	0.01			
HPEL8_bulk_2			C	10.87	0.08			
			O	50.52	0.13			
			Mg	0.13	0.01			
			Al	0.15	0.01			
			Si	0.41	0.01			
			S	0.04	0.01			
			Ca	37.29	0.10			
			Mn	0.16	0.02			
			Fe	0.42	0.02			
			HPEL8_bulk_3			C	11.92	0.19
						O	51.14	0.18
Mg	0.17	0.02						
Al	0.16	0.01						
Si	0.53	0.01						
S	0.06	0.01						
Cl	0.05	0.01						
K	0.08	0.01						
Ca	35.48	0.13						
Mn	0.09	0.02						
Fe	0.33	0.02						
HPEL8_mortar			C	13.62	0.19			
			O	55.21	0.17			
			Mg	0.32	0.02			
			Al	0.20	0.01			
			Si	0.90	0.02			
			S	0.03	0.01			
			K	0.06	0.01			
			Ca	29.34	0.11			
			Fe	0.33	0.02			

HPEL8_black_grain			<table border="1"> <tbody> <tr><td>C</td><td>7.33</td><td>0.18</td></tr> <tr><td>O</td><td>57.21</td><td>0.13</td></tr> <tr><td>Na</td><td>0.06</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Mg</td><td>0.10</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Al</td><td>0.30</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Si</td><td>29.91</td><td>0.07</td></tr> <tr><td>S</td><td>0.08</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>K</td><td>0.15</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Ca</td><td>3.89</td><td>0.02</td></tr> <tr><td>Cr</td><td>0.04</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Mn</td><td>0.08</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Fe</td><td>0.19</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Sn</td><td>0.65</td><td>0.03</td></tr> </tbody> </table>	C	7.33	0.18	O	57.21	0.13	Na	0.06	0.01	Mg	0.10	0.01	Al	0.30	0.01	Si	29.91	0.07	S	0.08	0.01	K	0.15	0.01	Ca	3.89	0.02	Cr	0.04	0.01	Mn	0.08	0.01	Fe	0.19	0.01	Sn	0.65	0.03
C	7.33	0.18																																								
O	57.21	0.13																																								
Na	0.06	0.01																																								
Mg	0.10	0.01																																								
Al	0.30	0.01																																								
Si	29.91	0.07																																								
S	0.08	0.01																																								
K	0.15	0.01																																								
Ca	3.89	0.02																																								
Cr	0.04	0.01																																								
Mn	0.08	0.01																																								
Fe	0.19	0.01																																								
Sn	0.65	0.03																																								
HPEL8_brown_grain			<table border="1"> <tbody> <tr><td>C</td><td>10.58</td><td>0.31</td></tr> <tr><td>O</td><td>51.54</td><td>0.23</td></tr> <tr><td>Na</td><td>0.45</td><td>0.02</td></tr> <tr><td>Mg</td><td>0.26</td><td>0.02</td></tr> <tr><td>Al</td><td>1.79</td><td>0.02</td></tr> <tr><td>Si</td><td>10.28</td><td>0.06</td></tr> <tr><td>K</td><td>0.24</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Ca</td><td>23.16</td><td>0.11</td></tr> <tr><td>Ti</td><td>0.27</td><td>0.02</td></tr> <tr><td>Mn</td><td>0.11</td><td>0.02</td></tr> <tr><td>Fe</td><td>1.31</td><td>0.03</td></tr> </tbody> </table>	C	10.58	0.31	O	51.54	0.23	Na	0.45	0.02	Mg	0.26	0.02	Al	1.79	0.02	Si	10.28	0.06	K	0.24	0.01	Ca	23.16	0.11	Ti	0.27	0.02	Mn	0.11	0.02	Fe	1.31	0.03						
C	10.58	0.31																																								
O	51.54	0.23																																								
Na	0.45	0.02																																								
Mg	0.26	0.02																																								
Al	1.79	0.02																																								
Si	10.28	0.06																																								
K	0.24	0.01																																								
Ca	23.16	0.11																																								
Ti	0.27	0.02																																								
Mn	0.11	0.02																																								
Fe	1.31	0.03																																								
HPEL8_round_grain			<table border="1"> <tbody> <tr><td>C</td><td>15.94</td><td>0.13</td></tr> <tr><td>O</td><td>58.05</td><td>0.11</td></tr> <tr><td>Na</td><td>0.10</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Mg</td><td>0.25</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Al</td><td>0.52</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Si</td><td>1.09</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>S</td><td>0.04</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Cl</td><td>0.05</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>K</td><td>0.09</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Ca</td><td>22.35</td><td>0.06</td></tr> <tr><td>Mn</td><td>0.33</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Fe</td><td>1.17</td><td>0.02</td></tr> </tbody> </table>	C	15.94	0.13	O	58.05	0.11	Na	0.10	0.01	Mg	0.25	0.01	Al	0.52	0.01	Si	1.09	0.01	S	0.04	0.01	Cl	0.05	0.01	K	0.09	0.01	Ca	22.35	0.06	Mn	0.33	0.01	Fe	1.17	0.02			
C	15.94	0.13																																								
O	58.05	0.11																																								
Na	0.10	0.01																																								
Mg	0.25	0.01																																								
Al	0.52	0.01																																								
Si	1.09	0.01																																								
S	0.04	0.01																																								
Cl	0.05	0.01																																								
K	0.09	0.01																																								
Ca	22.35	0.06																																								
Mn	0.33	0.01																																								
Fe	1.17	0.02																																								
HPEL8_transparent_grain			<table border="1"> <tbody> <tr><td>C</td><td>11.96</td><td>0.16</td></tr> <tr><td>O</td><td>55.44</td><td>0.14</td></tr> <tr><td>Na</td><td>0.03</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Mg</td><td>0.22</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Al</td><td>0.38</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Si</td><td>0.85</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>S</td><td>0.03</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>K</td><td>0.13</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Ca</td><td>30.52</td><td>0.09</td></tr> <tr><td>Ti</td><td>0.03</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Mn</td><td>0.05</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Fe</td><td>0.36</td><td>0.02</td></tr> </tbody> </table>	C	11.96	0.16	O	55.44	0.14	Na	0.03	0.01	Mg	0.22	0.01	Al	0.38	0.01	Si	0.85	0.01	S	0.03	0.01	K	0.13	0.01	Ca	30.52	0.09	Ti	0.03	0.01	Mn	0.05	0.01	Fe	0.36	0.02			
C	11.96	0.16																																								
O	55.44	0.14																																								
Na	0.03	0.01																																								
Mg	0.22	0.01																																								
Al	0.38	0.01																																								
Si	0.85	0.01																																								
S	0.03	0.01																																								
K	0.13	0.01																																								
Ca	30.52	0.09																																								
Ti	0.03	0.01																																								
Mn	0.05	0.01																																								
Fe	0.36	0.02																																								
HPEL8_orange_mortar			<table border="1"> <tbody> <tr><td>C</td><td>9.29</td><td>0.32</td></tr> <tr><td>O</td><td>53.12</td><td>0.25</td></tr> <tr><td>Na</td><td>0.04</td><td>0.02</td></tr> <tr><td>Mg</td><td>0.14</td><td>0.02</td></tr> <tr><td>Al</td><td>0.62</td><td>0.02</td></tr> <tr><td>Si</td><td>1.67</td><td>0.02</td></tr> <tr><td>S</td><td>0.05</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Cl</td><td>0.05</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>K</td><td>0.13</td><td>0.01</td></tr> <tr><td>Ca</td><td>30.76</td><td>0.16</td></tr> <tr><td>Ti</td><td>0.05</td><td>0.02</td></tr> <tr><td>Mn</td><td>0.23</td><td>0.03</td></tr> <tr><td>Fe</td><td>3.85</td><td>0.05</td></tr> </tbody> </table>	C	9.29	0.32	O	53.12	0.25	Na	0.04	0.02	Mg	0.14	0.02	Al	0.62	0.02	Si	1.67	0.02	S	0.05	0.01	Cl	0.05	0.01	K	0.13	0.01	Ca	30.76	0.16	Ti	0.05	0.02	Mn	0.23	0.03	Fe	3.85	0.05
C	9.29	0.32																																								
O	53.12	0.25																																								
Na	0.04	0.02																																								
Mg	0.14	0.02																																								
Al	0.62	0.02																																								
Si	1.67	0.02																																								
S	0.05	0.01																																								
Cl	0.05	0.01																																								
K	0.13	0.01																																								
Ca	30.76	0.16																																								
Ti	0.05	0.02																																								
Mn	0.23	0.03																																								
Fe	3.85	0.05																																								

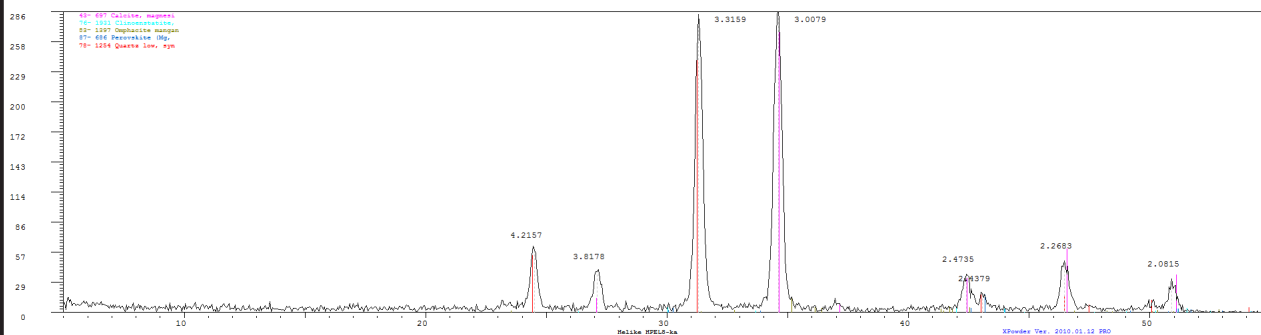


Αποτελέσματα Ανάλυσης με Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM) εγκιβωτισμένο Δείγμα ΗPEL8

*Εικ. 209 Λήψη με στερεοσκόπιο
εγκιβωτισμένου δείγματος ΗPEL8
© Χ. Τρουμπούκη, Π.Α.Δ.Α.*

	Electron Image	Sum Spectrum	Weight %	Weight % Sigma				
HPEL8_RES_bulk			C	27.40	0.25			
			O	46.11	0.19			
			Na	0.09	0.01			
			Mg	0.18	0.01			
			Al	0.30	0.01			
			Si	10.51	0.05			
			S	0.03	0.01			
			Cl	0.16	0.01			
			K	0.10	0.01			
			Ca	14.84	0.07			
			Mn	0.07	0.01			
			Fe	0.20	0.02			
			HPEL8_RES_bulk_2			C	16.66	0.29
						O	51.75	0.20
Na	0.07	0.01						
Mg	0.20	0.01						
Al	0.91	0.01						
Si	23.97	0.10						
S	0.02	0.01						
Cl	0.06	0.03						
K	0.34	0.01						
Ca	5.64	0.03						
Fe	0.38	0.02						
HPEL8_RES_surface_mortar						C	39.36	0.17
						O	38.61	0.15
						Na	0.11	0.01
			Mg	0.16	0.01			
			Al	0.18	0.01			
			Si	0.79	0.01			
			S	0.04	0.01			
			Cl	0.31	0.01			
			K	0.07	0.01			
			Ca	20.20	0.07			
			Fe	0.17	0.02			

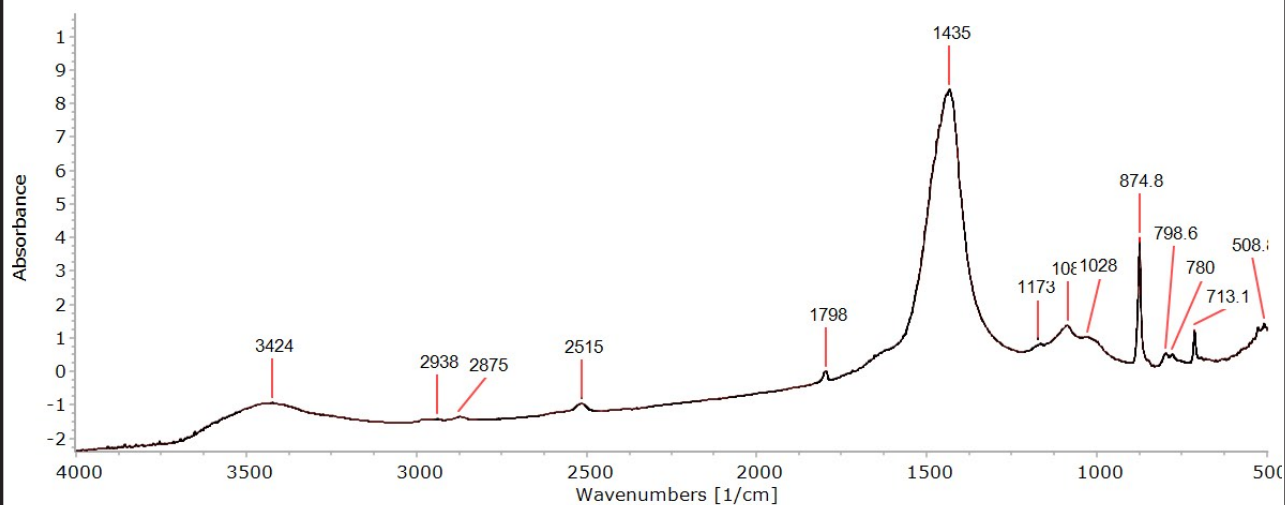
Αποτελέσματα Ανάλυσης με Περιθλασιμετρία Ακτίνων Χ (XRD) δείγματος HPEL8



Εικ. 210 Φάσμα XRD του δείγματος HPEL8 © Π.Α.Δ.Α.

Ορυκτό	Χημικός Τύπος
Ανθρακικό ασβέστιο (LowCalciteMagnesian)	$(Ca, Mg)CO_3$
Χαλαζίας (Quartz)	SiO_2
Κλινοενσταντίτης (Clinoenstantite)	$MgSiO_3$
Περοβκίτης (Perovskite)	$Mg(SiO_3)$
Ομφακίτης (Omphacite)	$Mg_{0.468}Al_{0.453}Fe_{0.079}Ca_{0.476}$

Αποτελέσματα Ανάλυσης με FTIR δείγματος ΗΡΕΛ8



Εικ. 211 Φάσμα FTIR του δείγματος ΗΡΕΛ8 © Π.Α.Δ.Α.

Κορυφές απορρόφησης	Χημικές ενώσεις
1086 cm ⁻¹	Χαλαζιακή άμμος (SiO ₂)
780 cm ⁻¹ + 798,6 cm ⁻¹	
1798 cm ⁻¹	Ασβεστίτης (CaCO ₃)
1435 cm ⁻¹	
2515 cm ⁻¹	
874,8 cm ⁻¹	
713,1 cm ⁻¹	
3424 cm ⁻¹	Δεσμοί υδροξυλίου (O-H)
1028 cm ⁻¹	Ενώσεις πυριτίου (Si-O-Si, Fe-O-Si)

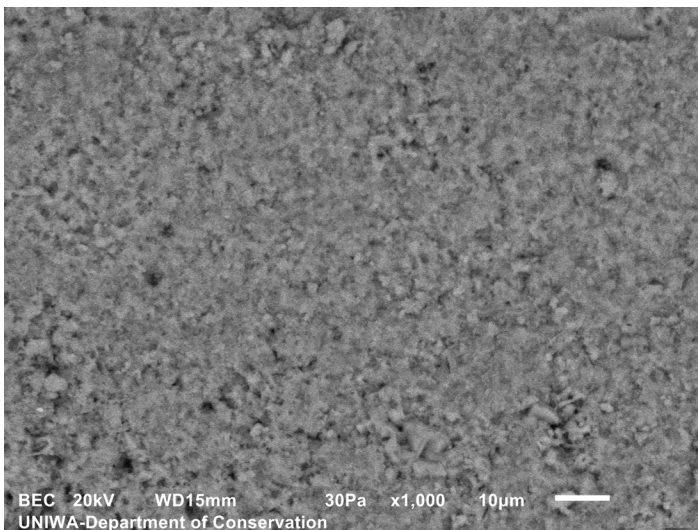
Ερμηνεία αποτελεσμάτων και συζήτηση

Από τις αναλύσεις SEM/EDS φαίνεται ότι είναι ασβεστοκονίαμα με μικρή ποσότητα μαγνησίου (Mg). Τα αδρανή είναι ασβεστοπυριτικά, ενώ σε ένα βρέθηκε και κασσίτερος (Sn). Η κονία περιέχει ελάχιστη ποσότητα διάχυτου πυριτίου (Si) και αργιλίου (Al). Επίσης υπάρχει περιοχή του κονιάματος με πορτοκαλί απόχρωση η οποία είναι πλούσια σε διάχυτο σίδηρο (Fe).

Από την ανάλυση XRD προκύπτει κονίαμα από ασβεστόλιθο χαμηλής περιεκτικότητας σε μαγνήσιο (LMC) που περιέχει χαλαζία. Δεν μπόρεσε να επιβεβαιωθεί το σιδηρούχο ορυκτό που προσδίδει σε περιοχή του κονιάματος το πορτοκαλί χρώμα. Πιθανόν η περιοχή του δείγματος στην οποία εφαρμόστηκε η μέθοδος να μην το περιείχε. Επίσης, βρέθηκε κλινοενσταντίτης και περοβσκίτης, ορυκτά που συντίθενται από μαγνήσιο (Mg) και πυρίτιο (Si) καθώς και ομφακίτης ο οποίος ανήκει στα κλινοπυρόξενα ορυκτά. Καθώς στο δείγμα που εξετάστηκε περιέχονταν και αδρανή πέρα από την κονία, δεν είναι δυνατόν να γνωρίζουμε αν αυτά τα ορυκτά οφείλονται στ' αδρανή του κονιάματος ή σε αργιλοπυριτικές φάσεις μέσα στη κονία. Αν και λόγω της πολύ μικρής συγκέντρωσης αργιλίου (Al) και πυριτίου (Si) μέσα στη κονία, το πιθανότερο είναι τα ορυκτά αυτά να προσδιορίζουν τη σύσταση των αδρανών.

Από το FTIR επιβεβαιώνεται η παρουσία ανθρακικού ασβεστίου στις κορυφές 2515 cm^{-1} , 1798 cm^{-1} , 1435 cm^{-1} , 874 cm^{-1} , 713 cm^{-1} (Barone *et al.* 2004). Επίσης, στις κορυφές 1086 cm^{-1} , 780 cm^{-1} , $798,6\text{ cm}^{-1}$ έχουμε χαλαζιακή άμμο. Τέλος, στο 1028 cm^{-1} βλέπουμε ταλαντώσεις του πυριτίου (Si).

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι το δείγμα ανήκει στην εξωτερική στρώση ασβεστολιθικού κονιάματος με προσμίξεις μαγνησίου (Mg) και πολύ μικρή συγκέντρωση διάχυτων αργιλοπυριτικών φάσεων.



Επίσης, βρίσκουμε χαλαζιακή άμμο η οποία πιθανόν οφείλεται κυρίως στ' αδρανή του κονιάματος. Τα αδρανή έχουν κοκκομετρία 0-5 mm και είναι φυσικά ασβεστοπυριτικά ποταμίσις ή νταμαρίσις. Δεν έχουμε ενδείξεις υδραυλικών αντιδράσεων και η συγκέντρωση αργιλίου (Al), πυριτίου (Si) είναι μικρή.

Εικ. 212 Μικροσκοπική παρατήρηση με SEM (BEC) επιφάνειας του κονιάματος σε μεγέθυνση $\times 1000$ © Π.Α.Δ.Α.

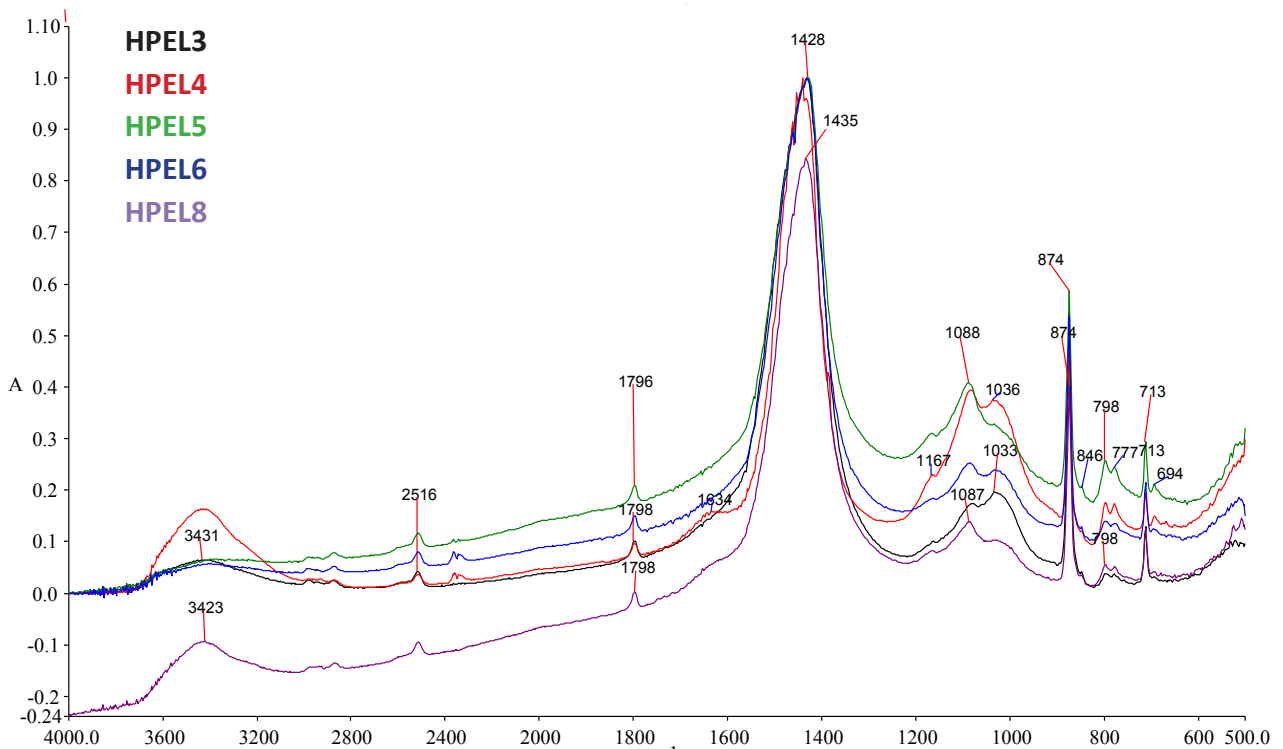
11.3 Συγκριτική παράθεση αποτελεσμάτων και συζήτηση

Παρακάτω θα γίνει μια σύγκριση μεταξύ των κονιαμάτων που μελετήθηκαν σε αυτή την ενότητα με σκοπό την εξαγωγή επιπλέον συμπερασμάτων πάνω στην τεχνολογία κατασκευής τους και τη χρήση τους.

Πίνακας: 12 Συγκριτική παρουσίαση των αδρανών των κονιαμάτων					
	Προέλευση	Κοκκομετρία αδρανών	Διάταξη αδρανών	Παρουσία κεραμικών εγκλεισμάτων	Εκτίμηση στρώσης κονιάματος
ΗPEL3	βόρειος τοίχος βόρειας βαθιάς δεξαμενής	0-3 mm	μέτρια	ναι	εσωτερική
ΗPEL4	δυτικός τοίχος βόρειας βαθιάς δεξαμενής	0-1,5 mm	μέτρια	ναι	εξωτερική
ΗPEL5	ανατολικός τοίχος βόρειας βαθιάς δεξαμενής	0-1 mm	πυκνή	όχι	εξωτερική
ΗPEL6	κωνική λεκάνη	0-1 mm	αραιή	όχι	-
ΗPEL8	νότια ρηχή δεξαμενή	0-5 mm	μέτρια	όχι	εξωτερική

Πίνακας: 13 Συγκριτική παρουσίαση της στοιχειακής συγκέντρωσης %κ.β. των κονιών των κονιαμάτων βάσει SEM/EDS.								
	Ca%	Si%	Al%	Mg%	S%	Cl%	K%	Na%
ΗPEL3	27.49-29.32	0.32-2.07	0.95-1.00	0.21-0.27	0.08-0.09	0.18-0.30	0-0,13	0.00-0.09
ΗPEL4 (εξωτ.)	26.18-28.01	0.32-1.61	0.13-0.79	0.21-0.28	0.08-0.12	0.18-0.82	0.00-0.11	0.00-0.30
ΗPEL4 (εσωτ)	18.86	2.28	0.95	0.28	0.00	1.05	0.11	0.21
ΗPEL5	19.88-34.09	1.24-3.25	0.13-0.56	0.07-0.31	0.05-0.06	0.12-0.24	0.00-0.10	0.00-0.07
ΗPEL6	19.95-35.69	0.60-1.80	0.23-0.89	0.03-0.10	0.03-0.05	0.00-0.27	0.06-0.08	0.00-0.12
ΗPEL8	29.34-30.76	0.90-1.67	0.20-0.62	0.14-0.30	0.03-0.05	0.00-0.05	0,06-0.13	0.00-0.04

Σημ: Στον πίνακα καταγράφονται οι ακραίες τιμές της συγκέντρωσης των στοιχείων όπως λήφθηκαν από τις αναλύσεις των περιοχών της κονιάς. (mortar_areas)



Εικ. 213 Συγκριτική παράθεση φασμάτων FTIR των δειγμάτων των κονιαμάτων © Π.Α.Δ.Α.

Από τη συγκριτική παράθεση των κονιαμάτων μπορούμε να δούμε ότι όλα τα κονιάματα περιέχουν πολύ μικρή συγκέντρωση διάχυτου αργιλίου (Al) και πυριτίου (Si) στην περιοχή της κονιάς, γεγονός που καθιστά τις όποιες υδραυλικές φάσεις είναι δυνατόν να έχουν δημιουργηθεί σχετικά περιορισμένες. Επιπλέον, κεραμικά εγκλείσματα βρέθηκαν μόνο στα δείγματα των κονιαμάτων HPEL3 και HPEL4. Από τις αναλύσεις του XRD ορυκτά που να αποτελούν ένδειξη υδραυλικών ή ποζολανικών αντιδράσεων βρέθηκαν, και μ' επιφύλαξη, μόνο στο δείγμα HPEL4 χωρίς να είμαστε σίγουροι για το αν η παρουσία του οφείλεται στη κονιά ή σε κάποιο αδρανές. Ωστόσο, σε αυτή τη φάση μόνο εκτιμήσεις είναι δυνατόν να γίνουν καθώς οι θερμοβαρυτικές αναλύσεις θα μπορούσαν να δώσουν περισσότερες απαντήσεις σε σχέση με αυτό το θέμα (Μπακόλας- Καραγιάννης 2002).

Επιπλέον, η παρουσία του μαγνησίου (Mg), ειδικά αν ληφθεί υπόψη το υψηλό ατομικό του βάρος (24,305 u) σε σχέση με τον άνθρακα (C) (12,01 u) δεν αφήνει περιθώρια να θεωρηθεί ο ασβεστίτης των κονιαμάτων δολομιτικός, καθώς ακόμα και με το μαγνήσιο (Mg) να φτάνει το 0,30% κ.β. στη στοιχειακή ανάλυση του SEM/EDS η συγκέντρωση του $MgCO_3$ δε θα ξεπερνούσε το 0,60%, τη στιγμή που ο ασβεστόλιθος θεωρείται δολομιτικός όταν η συγκέντρωση των μορίων $MgCO_3$ είναι μεγαλύτερη από 5% (Μπακόλας- Καραγιάννης 2002).

Για τα επιχρίσματα των δειγμάτων HPEL4, HPEL5 και ίσως και του HPEL8 μπορούμε να πούμε ότι αποτελούνται από παραπάνω από μια στρώση, καθώς τα δείγματα σποτελούν την εξωτερική και φαίνεται ότι υπήρχαν κι υποκείμενες άλλες. Αυτό επιβεβαιώνεται και από τη κοκκομετρική διαβάθμιση των κονιαμάτων HPEL4 και HPEL5 που είναι 0-1 mm. Γενικά γνωρίζουμε ότι στην ελληνιστική εποχή η εφαρμογή των επιχρισμάτων συνηθιζόταν να γίνεται σε στρώσεις με τις εξωτερικές να είναι και οι

πιο λεπτόκοκκες (Πάχτα 2011).

Επιπλέον, από τη συγκριτική παράθεση των φασμάτων FTIR των κονιαμάτων μπορούμε να δούμε ότι τα φάσματα των κονιαμάτων HPEL3 και HPEL4 μοιάζουν πολύ καθώς φαίνεται να έχουν την ίδια περιεκτικότητα σε ασβεστίτη και να είναι εξίσου πλούσια σε πυριτικά. Το γεγονός ότι προέρχονται από την ίδια δεξαμενή (βόρεια και δυτική πλευρά αντίστοιχα) είναι συνεπές με αυτή την ομοιότητα. Επίσης, είναι και τα δύο μοναδικά κονιάματα στα οποία βρέθηκαν κεραμικά εγκλείσματα. Οπότε γενικά μπορούμε να πούμε ότι αν και ενδεχεται ν' αποτελούν διαφορετική στρώση του επίχρισματος έχουν πολύ κοντινή τεχνολογία κατασκευής. Το φάσμα του κονιαματος HPEL5 το οποίο προέρχεται από την ανατολική πλευρά της ίδιας δεξαμενής διαφοροποιείται ελαφρώς καθώς εμφανίζεται πιο φτωχό σε πυριτικά, κι όπως παρατηρούμε στο SEM δεν φαίνεται να περιέχει κεραμικά εγκλείσματα. Οπότε, παρ' όλο του ότι προέρχεται από την ίδια δεξαμενή και φαίνεται ν' αποτελούσε την εξωτερική στρώση του επιχρίσματος όπως το HPEL4, η τεχνολογία κατασκευής του είναι ελαφρώς διαφορετική. Αυτό μπορεί να οφείλεται σε κάποιο τυχαίο γεγονός κατά την παρασκευή του ή στο ότι μπορεί να παράχθηκε σε διαφορετική φάση και ν' αποτελεί κάποιο από αυτά επισκευαστικό κονίαμα.

Ως προς τη συγκέντρωση του θείου (S) και του καλίου (K), στοιχεία που συμμετέχουν σε ενώσεις που χρησιμοποιούνταν στα βαφεία, δε βλέπουμε κάποια διαφοροποίηση στον Πίνακα 13. Ωστόσο, έχει ενδιαφέρον ότι εντοπίζουμε μια διαφοροποίηση στη συγκέντρωση του χλωρίου (Cl) καθώς στα κονιάματα HPEL3 και κυρίως HPEL4 βλέπουμε μια μικρή αύξηση της συγκέντρωσης στην περιοχή της κονιάς, η οποία φαίνεται να συνοδεύεται από μια μικρότερη αύξηση της συγκέντρωσης του νατρίου (Na). Στις αναλύσεις XRD των δύο αυτών κονιαμάτων δεν ήταν δυνατόν να προσδιοριστεί το ορυκτό στο οποίο συμμετέχει το χλώριο (Cl). Μια υπόθεση, πάντως, που κάνουμε είναι ότι θα μπορούσε να είναι αλίτης (NaCl). Για τη χρήση του αλίτη, κοινώς του αλατόνευρου, στη βαφική διαδικασία μας πληροφορεί ο Faber (1938) σε μια συνταγή που αναφέρει για βαφή με το φυτό Ίσατις στο τελευταίο στάδιο της οποίας προτείνεται το ξέπλυμα του βαμμένου υφάσματος σε αλατόνευρο, ενώ ο Scheweppe (1986) αναφερόμενος, βέβαια στην τεχνολογία βαφής των ιστορικών υφασμάτων, αναφέρει ότι καμιά φορά γινόταν και χρήση σκληρού νερού στα βαφεία, όπως στην περίπτωση της βαφής με ριζάρι όταν χρησιμοποιούσαν πρόσθετο σιδήρου για να δώσουν στα υφάσματα μια συγκεκριμένη βιολετί απόχρωση. Ωστόσο, πρέπει να πούμε ότι χρήση αλατιού ενώ γινόταν περιορισμένα στα αρχαία βαφεία, γινόταν συστηματικά στ' αρχαία βυρσοδεψεία κατά την προετοιμασία του δέρματος για δέψη με σκοπό τη συντήρηση του δέρματος (Ανδρεόπουλος- Μάγκου και Μαριολόπουλος 2005).

Τέλος, δε βρέθηκαν οργανικά υπολείμματα στα δείγματα. Επίσης, κάποια μέταλλα όπως ο κασσίτερος (Sn) και το χρώμιο (Cr) που βρέθηκαν σε κάποια δείγματα αποδίδονται στη σύσταση των αδρανών και της κονιάς και δε μπορούμε τα συσχετίσουμε με υπολείμματα μεταλλικών αλάτων που χρησιμοποιούνταν στα βαφεία.

12. Ανάλυση αταυτοποίητων δειγμάτων

12.1 Μέθοδοι και εξοπλισμός

Τα κεραμικά δείγματα μελετήθηκαν και καταγράφηκαν με τις παρακάτω μακροσκοπικές και μικροσκοπικές μεθόδους:

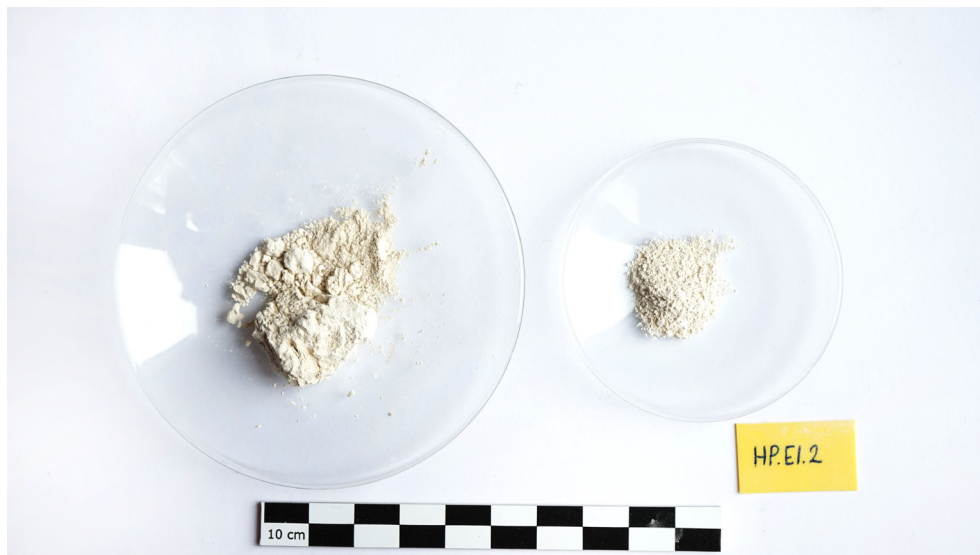
- 1) Μακροσκοπική παρατήρηση και καταγραφή κάποιων φυσικών ιδιοτήτων τους.
- 2) Φωτογραφική αποτύπωση με κάμερα Sony Mirrorless a7 και φακό Sony FE 3.5-5.6/28-70. Επίσης σε μερικά δείγματα χρησιμοποιήθηκαν extension tubes για μακροφωτογραφία JJC E-Mount 10 και 16mm.
- 4) Παρατήρηση και αποτύπωση με στερεοσκόπιο. Χρησιμοποιήθηκε στερεοσκόπιο Olympus SZ61 Stereoscope και λογισμικό Analyze Infinity & Capture.
- 6) Ανάλυση με Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM/EDS). Για τις αναλύσεις χρησιμοποιήθηκε Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο JEOL JSM-650 SEM, εξοπλισμένο με φασματόμετρο Oxford X-act Energy Dispersive X-ray και με λογισμικό INCA energy software. Η μικροσκοπική παρατήρηση έγινε υπό συνθήκες χαμηλής πίεσης (30P) και με τάση 20 KV. Υπό αυτές τις συνθήκες είναι δυνατή η ανάλυση του δείγματος χωρίς την επικάλυψη με αγώγιμο μέσο.
- 7) Ανάλυση με Περιθλασιμετρία Ακτίνων X (XRD) η οποία εφαρμόστηκε σε κονιοποιημένη μικρή ποσότητα δείγματος και χρησιμοποιήθηκε PANalytical X Pert Pro Diffractometer. Η ανάλυση των φασμάτων έγινε με λογισμικό XPowder.
- 8) Ανάλυση με Φασματοσκοπία Υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier (FTIR) για την εφαρμογή της οποίας τα δείγματα κονιοποιήθηκαν, αναμείχθηκαν με KBr σε αναλογία περίπου 1:200 και μετατράπηκαν σε παστίλιες. Η προετοιμασία των παστίλιων έγινε σε θερμοκρασία δωματίου. Για την ανάλυση χρησιμοποιήθηκε εξοπλισμός Perkin Elmer Spectrum GX. Το παράθυρο διαπερατότητας μειώθηκε στα $500-4000\text{cm}^{-1}$ με Resolution 4 cm^{-1} και 50 scans. Για την επεξεργασία των φασμάτων χρησιμοποιήθηκε λογισμικό Spectrum Edition 5.3 και SpectraGryph Edition 1.2.

12.2 Αποτελέσματα και συζήτηση

Δείγμα ΗΡΕΛ2

Μακροσκοπική και στερεοσκοπική παρατήρηση

Το δείγμα ΗΡΕΛ2 έχει ενιαίο λευκό χρώμα, είναι λεπτόκοκκο κι εξαιρετικά σαθρό. Στο στερεοσκόπιο παρατηρούμε κάποιες κιτρινωπές ζώνες στην επιφάνεια του. Μακροσκοπικά μοιάζει όντως με ασβέστη.



Εικ. 214 Φωτογραφική αποτύπωση του δείγματος ΗΡΕΛ2 © Χ. Τρουμπούκη, Π.Α.Δ.Α.



Εικ. 215 Στερεοσκοπική αποτύπωση του δείγματος ΗΡΕΛ2 © Χ. Τρουμπούκη, Π.Α.Δ.Α.

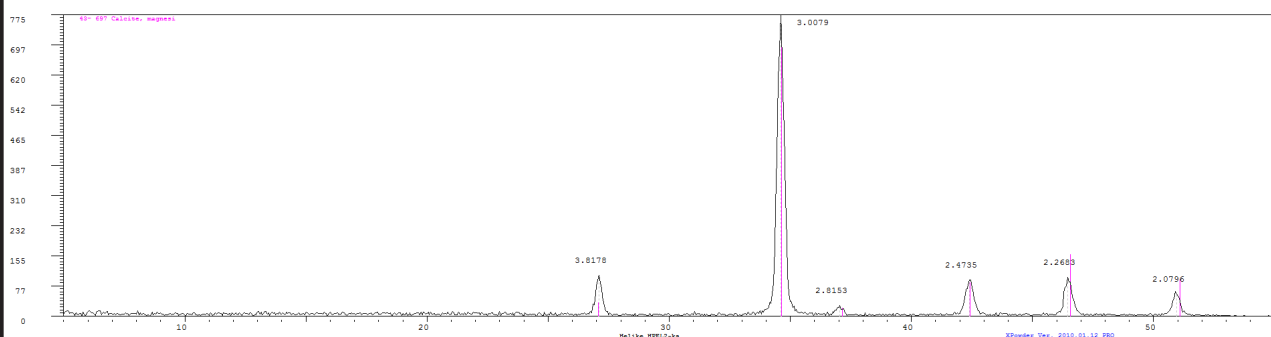
Αποτελέσματα Ανάλυσης με Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM) Δείγμα HPEL2



Εικ. 216 Λήψη με στερεοσκόπιο δείγματος
HPEL2 © Χ. Τρουμπούκη, Π.Α.Δ.Α.

	Electron image	Sum Spectrum	Weight %	Weight % Sigma				
HPEL2_Bulk			C	10.02	0.07			
			O	51.80	0.10			
			Mg	0.38	0.01			
			Al	0.79	0.01			
			Si	2.42	0.01			
			S	0.09	0.01			
			Cl	0.04	0.01			
			Ca	33.25	0.07			
			Ti	0.05	0.01			
			Mn	0.11	0.01			
			Fe	1.04	0.02			
			HPEL2_Bulk_2			C	9.90	0.07
						O	51.62	0.10
Mg	0.29	0.01						
Al	0.52	0.01						
Si	1.81	0.01						
S	0.07	0.01						
Cl	0.04	0.01						
Ca	35.00	0.07						
Mn	0.09	0.01						
Fe	0.66	0.02						

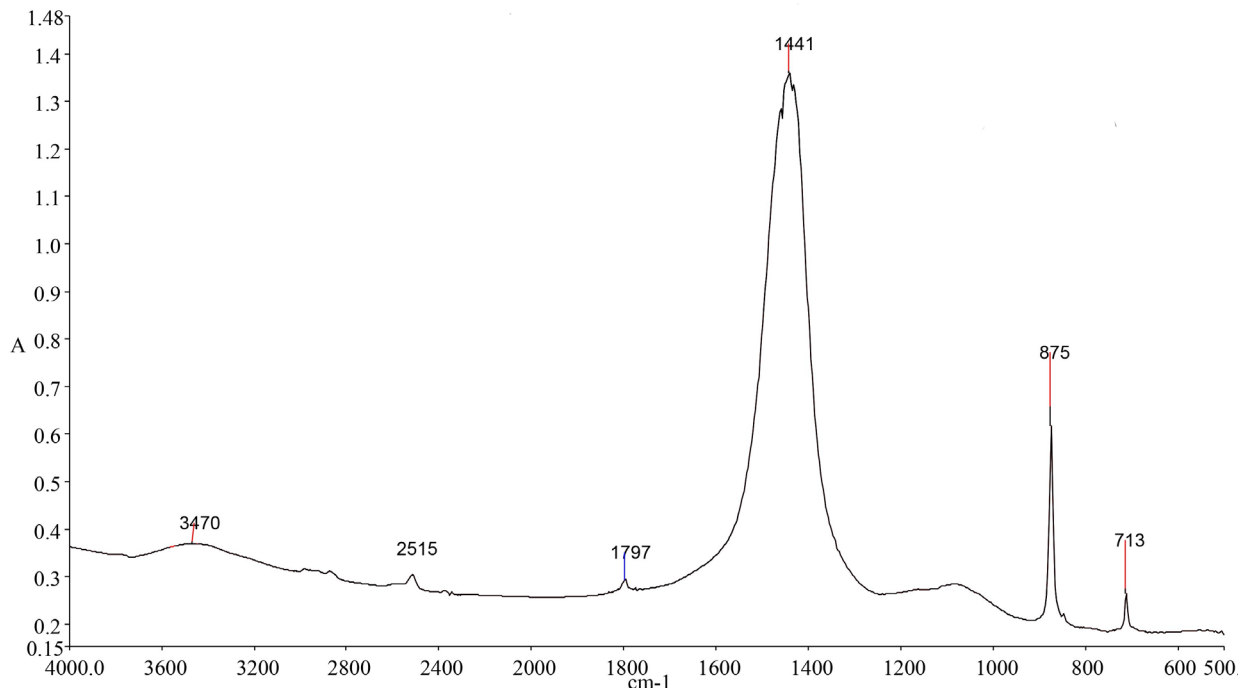
Αποτελέσματα Ανάλυσης με Περιθλασιμετρία Ακτίνων Χ (XRD) δείγματος HPEL2



Εικ. 217 Φάσμα XRD του δείγματος HPEL2 © Π.Α.Δ.Α.

Ορυκτό	Χημικός Τύπος
Ανθρακικό ασβέστιο (LowCalciteMagnesian)	$(Ca, Mg)CO_3$

Αποτελέσματα Ανάλυσης με FTIR δείγματος ΗΡΕΛ2



Εικ. 218 Φάσμα FTIR του δείγματος ΗΡΕΛ2 © Π.Α.Δ.Α.

Κορυφές απορρόφησης	Χημικές ενώσεις
1082 cm ⁻¹	Αραγονίτης (CaCO ₃)
875 cm ⁻¹	
1797 cm ⁻¹	Ασβεστίτης (CaCO ₃)
1441 cm ⁻¹	
2515 cm ⁻¹	
875 cm ⁻¹	
713 cm ⁻¹	
3424 cm ⁻¹	Δεσμοί υδροξυλίου (O-H)

Ερμηνεία αποτελεσμάτων και συζήτηση

Η ανάλυση SEM/EDS υποδεικνύει την παρουσία υψηλής συγκέντρωσης ασβεστίου (Ca), άνθρακα (C) και οξυγόνου (O), γεγονός που μας παραπέμπει στο ανθρακικό ασβέστιο. Επίσης περιέχει μικρότερες ποσότητες πυριτίου (Si), αργίλου (Al) και μαγνησίου (Mg).

Η ανάλυση XRD δείχνει ότι πρόκειται για ανθρακικό ασβέστιο χαμηλής περιεκτικότητας σε μαγνήσιο (LMC). Στο XRD δεν εντοπίζονται κορυφές που να δηλώνουν παρουσία χαλαζιακών ενώσεων ή να διευκρινίζουν τη δομή με την οποία παρουσιάζεται το πυρίτιο (Si) και ο σίδηρος (Fe).

Από την ανάλυση FTIR προκύπτει ότι υπάρχουν οι αναγνωριστικές κορυφές του ανθρακικού ασβεστίου (CaCO_3) και συγκεκριμένα του ασβεστίτη στο 1797 cm^{-1} , 1441 cm^{-1} , 875 cm^{-1} , 713 cm^{-1} και 2515 cm^{-1} ενώ εντοπίζουμε και τις χαρακτηριστικές κορυφές του αραγονίτη στις κορυφές στο 875 cm^{-1} και 1082 cm^{-1} . Επιπλέον, παρατηρείται κορυφή στο 3424 cm^{-1} που εκπέμπουν οι ταλαντώσεις των δεσμών OH και HOH αντίστοιχα, γεγονός που υποδεικνύει την παρουσία υπολειμμάτων Ca(OH)_2 (Cizer *et al.* 2012).

Από τις παραπάνω αναλύσεις αλλά και από την μακροσκοπική παρατήρηση του δείγματος (σκληρότητα, υφή, χρώμα κλπ.) φαίνεται να πρόκειται για λεπτόκοκκη σκόνη ασβεστόλιθου, πυροτεχνουργικά παρασκευασμένου με μαγνησιακές προσμίξεις, που περιέχει αργιλοπυριτικές μικροποσότητες. (EuroGeoSurveys Mineral Resources Expert Group 2014) Όπως έχει προαναφερθεί ο ασβεστόλιθος με μορφή σκόνης κιμωλίας χρησιμοποιούνταν μαζί με σαπωνάρια (soapwort) στην αρχαιότητα ως στερεωτικό βαφής και υποκατάστατο της στυπτηρίας (Faber 1938). Επίσης, ο Schwebbe (1986) αναφέρει τη χρήση της ασβέστου κατά τα ιστορικά χρόνια πλάι στη χρήση του αλατόνερου για την αύξηση της σκληρότητας του νερού κατά τα βαφή υφασμάτων με ριζάρι και άλατα σιδήρου. Συνταγές βαφικής με ίντιγκο και τη χρήση ασβέστη αναφέρουν και οι Saxena και Raja (2014). Καθώς, λοιπόν, το συγκεκριμένο υλικό βρέθηκε αποθηκευμένο σε μεγάλη ποσότητα σε δωμάτιο δίπλα στις δεξαμενές μπορούμε να πούμε ότι θα μπορούσε να χρησιμοποιείται σαν πρόσθετο στη βαφική επεξεργασία.

Σε αυτό το σημείο είναι σωστό να αναφερθεί ότι ο ασβέστης και συγκεκριμένα το πυκνό ασβεστόνερο αποτελεί ένα από τα πιο συνηθισμένα υλικά για την προετοιμασία των δερμάτων για δέψη. Δεδομένου, λοιπόν, ότι προσπαθούμε να μείνουμε ανοιχτοί στο ενδεχόμενο διαφορετικής χρήσης των εγκαταστάσεων από αυτής του βαφείου, οφείλουμε να εξετάσουμε και αυτή την περίπτωση. Ωστόσο, οι Ανδρεόπουλος-Μάγκου και Μαριολόπουλος (2005) μας πληροφορούν ότι ενώ η χρήση ασβεστόνερου είναι μια από τις πιο διαδεδομένες τεχνικές για τη σήψη των ριζών των τριχών του δέρματος και την απομάκρυνση τους μέχρι και σήμερα, η μέθοδος αυτή υιοθετήθηκε στο Μεσαίωνα, θέση που επιβεβαιώνει και ο Faber (1938).

Δείγμα ΗΡΕL7

Μακροσκοπική και στερεοσκοπική παρατήρηση

Το δείγμα ΗΡΕL7 έχει χαρακτηριστικό κίτρινο χρώμα της ώχρας. Αποτελείται από πολλά επιμέρους συσσωματώματα τα οποία ωστόσο είναι εύθρυπτα. Το χρώμα και η μάζα του είναι σχετικά ενιαία.



Εικ. 219 Φωτογραφική αποτύπωση του δείγματος ΗΡΕL7 © Χ. Τρουμπούκη, Π.Α.Δ.Α.



Εικ. 220 Στερεοσκοπική αποτύπωση του δείγματος ΗΡΕL7 © Χ. Τρουμπούκη, Π.Α.Δ.Α.



Αποτελέσματα Ανάλυσης με Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM) Δείγμα HPEL7

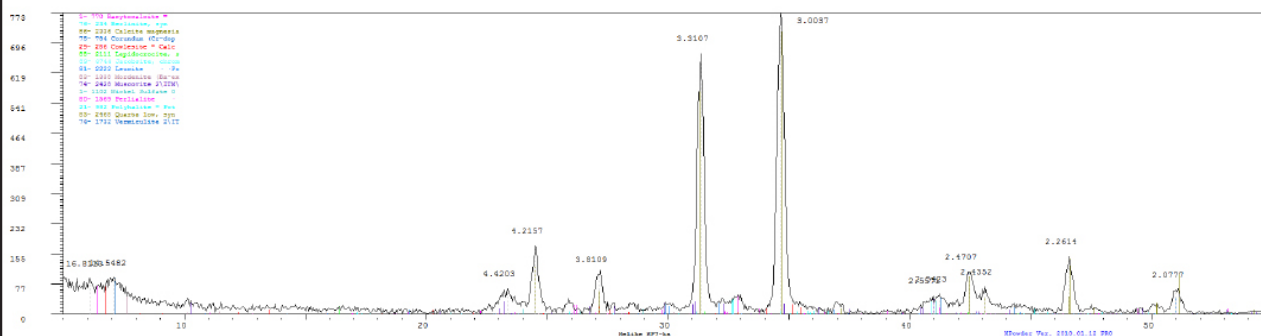
*Εικ. 221 Λήψη με στερεοσκόπιο δείγματος
HPEL7 © Χ. Τρουμπούκη, Π.Α.Δ.Α.*

	Electron image	Sum Spectrum	Weight %	Weight % Sigma	
HPEL7_bulk			C	6.73	0.31
			O	60.48	0.21
			Na	0.10	0.01
			Mg	0.51	0.01
			Al	4.70	0.02
			Si	13.14	0.05
			P	0.10	0.01
			S	0.09	0.01
			Cl	0.05	0.01
			K	0.49	0.01
			Ca	10.12	0.04
			Ti	0.24	0.01
			Cr	0.05	0.01
			Mn	0.07	0.01
Fe	3.14	0.03			
HPEL7_bulk_2			C	11.26	0.12
			O	56.72	0.09
			Na	0.08	0.01
			Mg	0.62	0.01
			Al	2.33	0.01
			Si	7.50	0.02
			P	0.13	0.00
			S	0.08	0.00
			Cl	0.03	0.00
			K	0.13	0.00
			Ca	19.25	0.03
			Ti	0.12	0.01
			Cr	0.09	0.01
			Fe	1.68	0.01
HPEL7_bulk_3			C	11.99	0.17
			O	56.23	0.12
			Na	0.08	0.01
			Mg	0.62	0.01
			Al	2.40	0.01
			Si	7.61	0.02
			P	0.12	0.01
			S	0.08	0.01
			Cl	0.03	0.01
			K	0.14	0.01
			Ca	18.84	0.05
			Ti	0.12	0.01
			Cr	0.09	0.01
			Fe	1.66	0.01

HPEL7_bulk_4			C	7.68	0.28
			O	58.48	0.19
			Na	0.12	0.01
			Mg	0.78	0.01
			Al	5.23	0.02
			Si	12.71	0.05
			P	0.10	0.01
			S	0.09	0.01
			Cl	0.05	0.01
			K	0.62	0.01
Ca	10.01	0.04			
Ti	0.23	0.01			
Cr	0.07	0.01			
Mn	0.19	0.01			
Fe	3.65	0.03			
HPEL7_bulk_5			C	4.67	0.19
			O	59.83	0.13
			Na	0.09	0.01
			Mg	0.52	0.01
			Al	4.62	0.02
			Si	13.70	0.03
			P	0.10	0.01
			S	0.08	0.00
			Cl	0.04	0.00
			K	0.49	0.01
Ca	11.69	0.03			
Ti	0.25	0.01			
Cr	0.06	0.01			
Mn	0.09	0.01			
Fe	3.67	0.02			
Ba	0.12	0.02			
HPEL7_bulk_dark area			C	5.00	0.51
			O	51.30	0.29
			Na	0.13	0.02
			Mg	1.12	0.02
			Al	8.37	0.06
			Si	14.02	0.09
			P	0.11	0.01
			S	0.10	0.01
			Cl	0.05	0.01
			K	1.47	0.02
Ca	6.34	0.05			
Ti	0.31	0.02			
Cr	0.06	0.02			
Mn	1.08	0.03			
Fe	10.42	0.08			
Ni	0.12	0.04			
HPEL7_bulk_dark area 2			C	8.72	0.76
			O	41.30	0.38
			Na	0.08	0.03
			Mg	1.11	0.03
			Al	8.00	0.08
			Si	9.71	0.10
			P	0.06	0.02
			S	0.05	0.01
			Cl	0.05	0.01
			K	0.79	0.02
Ca	3.82	0.05			
Ti	0.28	0.02			
Mn	1.01	0.06			
Fe	25.03	0.24			

HPEL7_big brown grain			C	5.12	0.42
			O	58.01	0.29
			Na	0.11	0.02
			Mg	1.09	0.02
			Al	4.25	0.04
			Si	8.32	0.06
			P	0.14	0.02
			S	0.10	0.01
			Cl	0.04	0.01
			K	0.54	0.02
			Ca	17.40	0.10
			Ti	0.14	0.02
			Cr	0.08	0.02
HPEL7_white grain			C	4.40	0.21
			O	25.63	0.13
			Na	0.06	0.02
			Mg	0.25	0.02
			Al	3.28	0.03
			Si	10.15	0.06
			S	2.21	0.03
			K	0.22	0.02
			Ca	5.69	0.04
			Fe	1.93	0.05
			Ba	46.17	0.16

Αποτελέσματα Ανάλυσης με Περιθλασιμετρία Ακτίνων Χ (XRD) δείγματος HPEL7

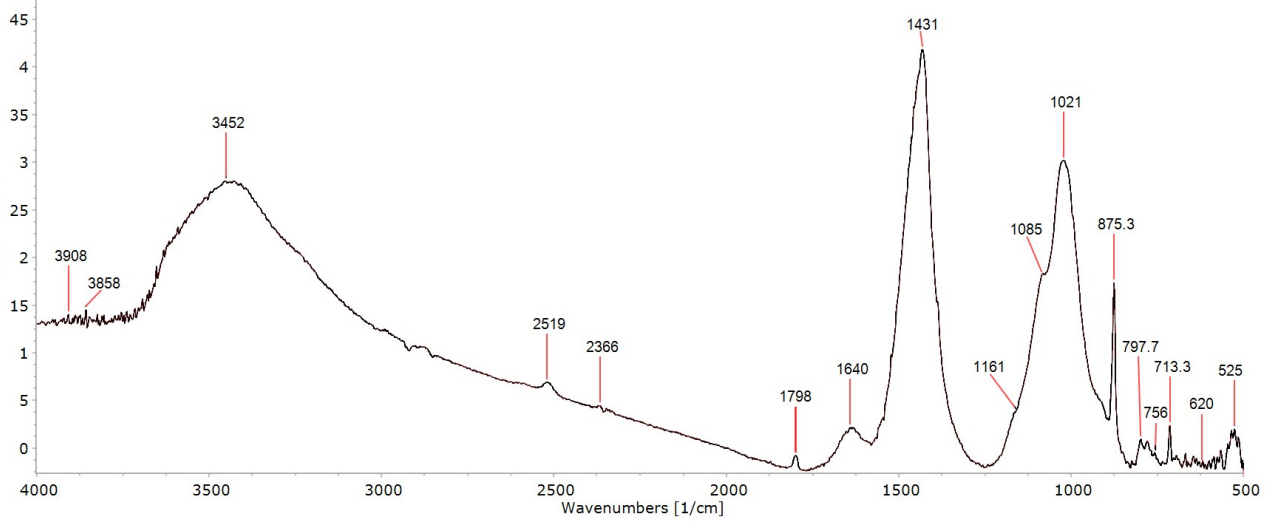


Εικ. 222 Φάσμα XRD του δείγματος HPEL7 © Π.Α.Δ.Α.

Ορυκτό	Χημικός Τύπος
Βαρυτοκαλιίτης (Barytocalcite) [*]	BaCa(CO ₃) ₂
Βερλινίτης (Berlinite)	AlPO ₄
Ανθρακικό ασβέστιο (LowCalciteMagnesian)	(Ca, Mg)CO ₃
Κορούνδιο (Corundum)	Al ₂ O ₃
Cowlesite	CaAl ₂ Si ₃ O ₁₀ (OH)
Γιακομπσίτης (Jacobsite chrom) [*]	(Mn _{0.84} Fe _{0.16})(Mn _{0.16} Fe _{1.34} Cr ₅)
Λευκίτης (Leucite)	K(AlSi ₂ O ₆)
Λεπιδοκροκίτης (Lepidocrocite)	γ-FeOOH
Μορντενίτης (Mordenite) [*]	Ca _{0.32} Ba _{3.32} (Al _{8.5} Si _{39.5} O ₉₆)
Μοσχοβίτης (Muscovite)	KAl ₃ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂
Nickel Sulfate	NiSO ₄
Περλίτης (Perlielite)	K _{7.56} Ti _{3.80} (Al ₁₂ Si ₂₄ O ₇₂)(H ₂ O)
Πολυαλίτης (Polyhalite)	K ₂ Ca ₂ Mg(SO ₄) ₄ ·2H ₂ O
Χαλαζίας (Quartz)	SiO ₂
Βερμικουλίτης (Vermiculite)	Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂

* Ορυκτά που η παρουσία τους είναι πιθανή χωρίς να έχει επιβεβαιωθεί

Αποτελέσματα Ανάλυσης με FTIR δείγματος HPEL7



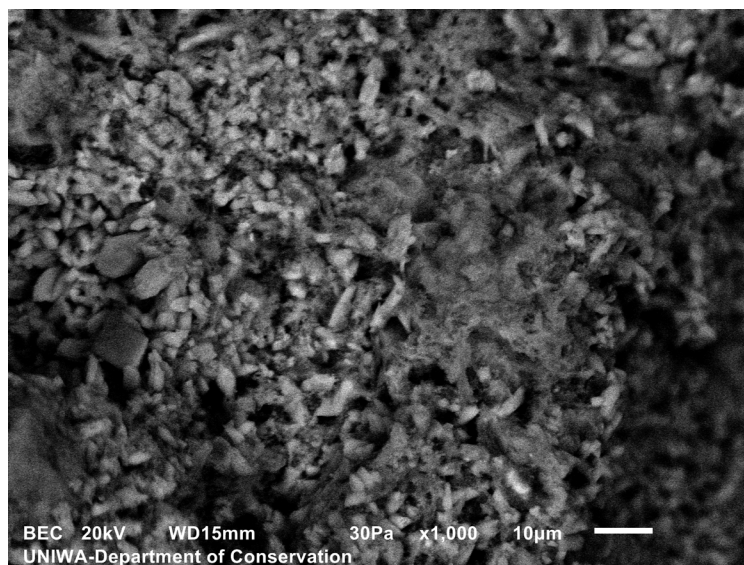
Εικ. 223 Φάσμα FTIR του δείγματος HPEL7 © Π.Α.Δ.Α.

Κορυφές απορρόφησης	Χημικές ενώσεις
2515 cm ⁻¹	Ασβεστίτης (CaCO ₃)
1797 cm ⁻¹	
1431 cm ⁻¹	
875 cm ⁻¹	
713 cm ⁻¹	
3426 cm ⁻¹	Δεσμοί υδροξυλίου (O-H)
1640 cm ⁻¹	Νερό (H ₂ O)
3452 cm ⁻¹	
1021 cm ⁻¹	Λεπιδοκροκίτης (γ-FeOOH)
1161 cm ⁻¹ (sh)	
756 cm ⁻¹	
620 cm ⁻¹	
907 cm ⁻¹ (sh)	Γκαιτίτης* (α-FeOOH)
797 cm ⁻¹	
1085 cm ⁻¹	Χαλαζιακή άμμος
797 cm ⁻¹ και 770 cm ⁻¹	

* Ενώσεις που η παρουσία τους είναι πιθανή χωρίς να έχει επιβεβαιωθεί

Ερμηνεία αποτελεσμάτων και συζήτηση

Από την ανάλυση **SEM** προκύπτει ότι η επιφάνεια του δείγματος έχει κυψελωτή δομή. Στις στοιχειακές αναλύσεις πέραν των στοιχείων που περιέχονται σε μεγαλύτερη αναλογία όπως ο άνθρακας (C), το οξυγόνο (O), το ασβέστιο (Ca), το αργίλιο (Al), το πυρίτιο (Si), ο σίδηρος (Fe), εντοπίζουμε επίσης, φώσφορο (P) ο οποίος φαίνεται διάχυτος στο σώμα το δείγματος αλλά παρουσιάζει και κάποιες σημειακές πυκνώσεις, νικέλιο (Ni) που παρουσιάζεται επίσης διάχυτο, χρώμιο (Cr) και μαγγάνιο (Mn) που εμφανίζονται και σε άλλα δείγματα. Ο σίδηρος (Fe) είναι σε μικρή αναλογία (1-4%). Τέλος, ανιχνεύτηκε κρύσταλλος με υψηλή συγκέντρωση βαρίου (Ba) στον οποίο έγινε στοιχειακή ανάλυση και φαίνεται να περιέχει και θείο (S).



Εικ.224 Μικροσκοπική παρατήρηση με SEM (BEC) επιφάνειας του δείγματος HPEL7 σε μεγέθυνση x1000 © Π.Α.Δ.Α.

Μετά από μακροσκοπική εξέταση έγινε η υπόθεση ότι πρόκειται για κάποια κίτρινη χρωστική και συγκεκριμένα κίτρινη ώχρα. Ορυκτολογικά η ώχρα (λεμονίτης) περιέχει γκαιτίτη, λεπιδοκροκίτη ή γιαιουσίτη. Επιπλέον, συνήθως στις ώχρες περιέχονται χαλαζίες, μαρμαρυγίες, γύψος κ.α. (Eastaugh *et al.* 2004). Κατά την εξέταση του δείγματος με **Περιθλασιμετρία Ακτίνων X** δεν προέκυψε η παρουσία γκαιτίτη, ενώ οι κορυφές του γιαιουσίτη και του λεπιδοκροκίτη ήταν πολύ χαμηλές για να επιβεβαιωθούν. Ωστόσο, κατά την παραπάνω ανάλυση προέκυψε η παρουσία ανθρακικού ασβεστίου χαμηλής περιεκτικότητας σε μαγνήσιο (LMC), βερμικιουλίτη, περλίτη, πολυαλίτη, και διάφορων πυριτικών ενώσεων όπως ο χαλαζίας. Επίσης, εντοπίστηκαν τα ορυκτά λαζουλίτης και βερλινίτης τα οποία περιέχουν φώσφορο και τα οποία συνήθως συνοδεύονται από μια σειρά ορυκτών τα οποία επίσης ανιχνεύθηκαν στο δείγμα. Τέτοια είναι το κορούνδιο, ο λευκίτης και ο μοσχοβίτης (Anthony 1995). Επίσης, ανιχνεύθηκε θειικό νικέλιο, στο οποίο πιθανόν οφείλεται η παρουσία νικελίου (Ni). Ο κρύσταλλος πλούσιος σε βάριο (Ba) θα μπορούσε να είναι μορντενίτης ή βαρυτοκαλσίτης, καθώς οι κορυφές των ορυκτών αυτών ταιριάζουν με το φάσμα του δείγματος. Ωστόσο, κανένα από τα δύο

ορυκτά δεν περιέχει θείο (S), οπότε σε καμιά περίπτωση δε μπορούμε να είμαστε βέβαιοι. Επίσης, καθώς ο κρύσταλλος βαρίου εντοπίστηκε στο SEM/EDS σ' ελάχιστη ποσότητα, είναι πιθανό να μη μπορεί ν' ανιχνευθεί στο XRD. Τέλος, το χρώμιο (Cr) και το μαγγάνιο (Mn) φαίνεται πάλι να οφείλονται στο γιακομπσίτη χρωμίου.

Γενικά, η ανίχνευση γαιωδών χρωστικών με FTIR δεν είναι κάτι εύκολο. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι συνήθως το ορυκτό στο οποίο οφείλει το χρώμα της η χρωστική είναι αναμεμειγμένο με πυριτικές ενώσεις οι οποίες καλύπτουν τις χαρακτηριστικές κορυφές των χρωματοφόρων συστατικών. Επιπλέον, συνήθως τα οξειδία του σιδήρου (Fe) ή του μαγγανίου (Mn) που σχετίζονται με τις χρωστικές δεν παρουσιάζουν τις χαρακτηριστικές τους κορυφές στη ζώνη των μεσαίων συχνοτήτων του FTIR (Derick, Stulik and Landry 1999). Από την εξέταση του φάσματος του FTIR ξεχωρίζουμε μια έντονη κορυφή στο 1022 cm^{-1} η οποία βρίσκεται κοντά στο 1030 cm^{-1} και η οποία σύμφωνα με τους Reddy *et al.* (2016) προδίδει την ταλάντωση δεσμών Fe-O-Si και Si-O-Si οι οποίες είναι σημαντικές για την ταυτοποίηση της χρωστικής της Ώχρας. Συνήθως η κορυφή αυτή συνδυάζεται με άλλη μία στην περιοχή μεταξύ $600\text{-}700\text{ cm}^{-1}$, η οποία είναι χαρακτηριστική των ταλαντώσεων του γκαϊτίτη και του λεπιδοκροκίτη (Reddy *et al.* 2016). Η έντονη οξεία κορυφή στο 1021 cm^{-1} , μαζί με τον ώμο στο 1161 cm^{-1} και τις μικρότερες κορυφές στο 756 cm^{-1} και 620 cm^{-1} δείχνουν ότι πιθανόν να πρόκειται για το ορυκτό του λεπιδοκροκίτη (Cui *et al.* 2012). Ενδιαφέρον παρουσιάζει και η κορυφή 797 cm^{-1} η οποία μαζί με το ώμο που βρίσκουμε γύρω στο 907 cm^{-1} , που αποδίδεται στις ταλαντώσεις OH του Fe-OH, είναι χαρακτηριστικές του γκαϊτίτη (Reddy *et al.* 2015; Edwards and Cappa de Oliveira 2007). Επίσης, εμφανίζεται η πεντάδα των κορυφών του ανθρακικού ασβεστίου (1435 cm^{-1} , 874 cm^{-1} , 713 cm^{-1} και 1798 cm^{-1} , 2514 cm^{-1}). Στη κορυφή 1085 cm^{-1} και στη διπλή 797 cm^{-1} και 777 cm^{-1} βρίσκουμε τις ταλαντώσεις της χαλαζιακής άμμου. Η παρουσία κάποιας θεικής ένωσης περιλαμβανομένου του βαρύτη που θα εξηγούσε τον κρύσταλλο βαρίου, δεν επιβεβαιώθηκε στο FTIR καθώς, πέρα από την 1085 cm^{-1} δεν βρέθηκε κάποια άλλη ισχυρή κορυφή στην περιοχή μεταξύ $1200\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$ που είναι χαρακτηριστική των θεικών ενώσεων (Database of ATR-FT-IR spectra of various materials 2019). Τέλος, οι κορυφές 3452 cm^{-1} και 1640 cm^{-1} εκφράζουν το νερό που έχει προσροφηθεί από το δείγμα (Cui *et al.* 2012).

Συμπεραίνουμε, λοιπόν, ότι έχουμε ένα γαιώδες μίγμα που περιέχει ορυκτά όπως ανθρακικό ασβέστιο, βερμικιουλίτη, περλίτη, χαλαζία, λαζουλίτη, πολυαλίτη κ.α. και του οποίου το χαρακτηριστικό χρώμα, που παραπέμπει σε ώχρα, οφείλεται στην αραιή περιεκτικότητα του σε οξειδία του σιδήρου (Fe) και συγκεκριμένα λεπιδοκροκίτη και ίσως και γκετίτη. Η παρουσία των οξειδίων του σιδήρου (Fe) σε μάζες του χώματος είναι εξαιρετικά σημαντική καθώς αποτελεί στοιχείο για τη χρήση της πλήλινης κατασκευής (βλ. εικ. 29) που βρέθηκε μέσα στο ίδιο χώρο. Εκτιμούμε, λοιπόν, ότι τα συγκεκριμένα ορυκτά που δίνουν αυτό το χαρακτηριστικό χρώμα στο χώμα οφείλονται σε υπολείμματα σκωριών και ότι, εν τέλει, ίσως αυτή η πλήλινη κατασκευή χρησίμευε για μεταλλευτικές εργασίες οι οποίες εμπειρίχαν την επεξεργασία σιδήρου (Fe).

13. Συμπεράσματα

Τεχνολογία κατασκευής κεραμικών: Τα κεραμικά HPEL1, HPEL9 και HPEL10 είναι κατασκευασμένα από ασβεστιούχο πηλό χαμηλής περιεκτικότητας σε ασβέστιο (Ca). Το ανθρακικό ασβέστιο που έχει χρησιμοποιηθεί περιέχει μαγνήσιο σε χαμηλή συγκέντρωση (Low Magnesian Calcite). Το κεραμικό HPEL1 έχει ψηθεί σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των 850°C και το HPEL10 έχει ψηθεί σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 850°C. Το δείγμα HPEL9 που προέρχεται από την κεραμική εστία πρέπει να έχει μια χαμηλή σχετικά θερμοκρασία αρχικής όπτησης κατά την παρασκευή του (< 850°C) ενώ οι ορυκτολογικές μεταβολές που εντοπίζονται στο σώμα του δείχνουν ότι οι θερμοκρασίες που αναπτύσσονταν κατά τη χρήση του μπορεί να έφταναν και τους 950°C. Επίσης, τα κεραμικά HPEL1, HPEL9 και HPEL10 είναι κατασκευασμένα από πηλό με κοινή πηγή προέλευσης, πιθανόν τοπικής. Αυτό προδίδει η διάχυτη παρουσία κυρίως χρωμίου (Cr) και δευτερευόντως μαγγανίου (Mn) στο σώμα των κεραμικών. Σε όλα βρέθηκε μαγνητίτης που αποτελεί ένδειξη ότι έχουν ψηθεί και σε αναγωγική ατμόσφαιρα και όλα περιέχουν ασβεστοπυριτικά φυσικά εγκλείσματα καθώς και κεραμικά (grog). Τέλος, κανένα δε φαίνεται να φέρει ενδείξεις εξωτερικής διακόσμησης, γεγονός συνεπές με τη χρήση τους (αποθηκευτικοί πίθοι κι εστία).

Η κεραμίδα (HPEL11) διαφέρει κατασκευαστικά από τα υπόλοιπα κεραμικά. Είναι φτιαγμένη κι αυτή από ασβεστιούχο πηλό χαμηλής περιεκτικότητας σε μαγνήσιο (LMC), αλλά στις στοιχειακές της αναλύσεις στο SEM/EDS δεν εμφανίζεται χρώμιο (Cr) άρα συμπεραίνουμε ότι οι άργιλοι της προέρχονται από διαφορετική πηγή από των άλλων κεραμικών. Η διαφορετική προέλευση του πηλού κατασκευής επιβεβαιώνεται και από την απουσία θείου (S) στο σώμα του κεραμικού, στοιχείο που επίσης συναντούμε στις στοιχειακές αναλύσεις των άλλων δειγμάτων. Η θερμοκρασία όπτησης της ξεπερνάει τους 1000°C πιθανώς φτάνει τους 1270°C εκτίμηση που κυρίως βασίζεται στην παρουσία κρυσταλλικών δομών υψηλής θερμοκρασίας που βρέθηκαν στο XRD και στο FTIR όπως ο χριστοβαλίτης, ο διοψίδιος, ο φασσαίτης, ο βολλαστονίτης, ο τριδυμίτης, σπινέλιοι κ.α. Επίσης, φαίνεται από τη χαμηλή περιεκτικότητα που παρουσιάζει σε ανθρακικό ασβέστιο στο FTIR. Στα ορυκτά αυτά, και πιο συγκεκριμένα στο διοψίδιο και στο φασσαίτη, αποδίδουμε και το πράσινο χρώμα της κεραμίδας αλλά και την υψηλή σκληρότητα της, ενώ η διχρωμία της μπορεί να εξηγηθεί από τη διαφορετική ταχύτητα των διεργασιών που συμβαίνουν σ' ένα κεραμικό, ειδικά μεγάλου πάχους, στα διαφορετικά βάθη του σώματος του. Επίσης, η κεραμίδα δε φαίνεται να φέρει κεραμικά εγκλείσματα, παρά μόνο φυσικά ασβεστοπυριτικά κατά βάσει. Στο εξωτερικό της φέρει διακόσμηση η οποία, όμως, δε μελετήθηκε.

Τεχνολογία κατασκευής κονιαμάτων: Τα κονιάματα που μελετήθηκαν είναι όλα ασβεστίτικα και περιέχουν ανθρακικό ασβέστιο χαμηλής συγκέντρωσης σε μαγνήσιο, που δε θα μπορούσαμε να θεωρήσουμε δολομιτικό. Επίσης, όλα φέρουν διάχυτο αργίλιο (Al) και πυρίτιο (Si) στη κονία τους σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις. Δεν ήταν δυνατόν να προσδιοριστεί αν υπάρχουν υδραυλικές ή ποζολανικές αντιδράσεις. Τα κονιάματα HPEL3 και HPEL4 που προέρχονται από το βόρειο και το δυτικό τοίχο της βόρειας βαθιάς δεξαμενής έχουν παρόμοια τεχνολογία κατασκευής, φέρουν κεραμικά εγκλείσματα και χαλαζιακή άμμο. Το HPEL4 φαίνεται ν' αποτελεί τις δύο εξωτερικές λεπτόκοκκες στρώσεις του κονιαμάτος, ενώ το HPEL3 μάλλον κάποια αδρότερη εσωτερική. Το κονίαμα HPEL5 που προέρχεται από τον ανατολικό τοίχο της ίδιας δεξαμενής είναι ελαφρώς διαφορετικό κατασκευαστικά, και δεν περιέχει κεραμικά εγκλείσματα. Αποτελεί κι αυτό την εξωτερική στρώση του κονιαμάτος κι είναι εξίσου λεπτόκοκκο. Το HPEL6 και το HPEL8 επίσης δεν περιέχουν κεραμικά εγκλείσματα κι είναι πιο φτωχά σε αργιλοπυριτικά συστατικά. Το HPEL8 είναι πιο αδρομερές και βρισκόταν σίγουρα στην εξωτερική πλευρά του επιχρίσματος.

Ταυτοποίηση δειγμάτων: Το δείγμα HPEL2 ταυτοποιήθηκε ως λεπτόκοκκος ανθρακικός ασβέστης με προσμίξεις μαγνησίου χαμηλής συγκέντρωσης. Αποτελούσε λοιπόν, όντως ασβέστη που ήταν αποθηκευμένος στο δωμάτιο και ο οποίος μετατράπηκε ανθρακικό ασβέστιο μέσω της αντίδρασης του με το διοξείδιο του άνθρακα.

Το δείγμα HPEL7 αποτελεί μίγμα χρώματος με μεγάλη ποικιλία ορυκτών και χαμηλή σχετικά περιεκτικότητα σε σίδηρο (Fe) στο οποίο μ' επιφύλαξη βρέθηκε λεπιδοκροκίτης κι ίσως και γκαιτίτης, οξείδια του σιδήρου που ακόμα και σε χαμηλή συγκέντρωση προσδίδουν στο μίγμα το χαρακτηριστικό κίτρινο χρώμα του.

Και τελικά πρόκειται για βαφείο; Στις αναλύσεις που διενεργήθηκαν δε βρέθηκαν οργανικά υπολείμματα, πόσο μάλλον οργανικά υπολείμματα που να παραπέμπουν σε βαφές ή πρώτες ύλες βαφών. Επίσης, στο βαθμό που μελετήθηκαν τα συγκεκριμένα δείγματα δε μπόρεσε να ταυτοποιηθεί κάποια άλλη ανόργανη ένωση που να συνδέεται με διαδικασίες βαφής, όπως η στυπτηρία, ενώ τα μεταλλικά στοιχεία που βρέθηκαν (χρώμιο, χαλκός, σίδηρος κλπ) παρόλο που γνωρίζουμε ότι χρησιμοποιούνταν στην αρχαιότητα σαν πρόσθετα βαφής με τη μορφή μεταλλικών αλάτων, στην προκειμένη φαίνεται να συμμετέχουν σ' ενώσεις των συστατικών των κεραμικών ή των κονιαμάτων. Επίσης, δεν ήταν δυνατός ο χαρακτηρισμός των επιχρισμάτων ως υδραυλικά ή μη, γεγονός που θα μας έδινε στοιχεία για τη χρήση τους. Οι ενώσεις που βρέθηκαν και μπορούν να υποστηρίξουν την εκδοχή της χρήσης του βαφείου είναι ο αποθηκευμένος ασβέστης (σκόνη κιμωλίας) που βρέθηκε στο δωμάτιο, καθώς και η υποψία παρουσίας αλίτη ή αλλιώς αλατόνευρο στη βόρεια βαθιά δεξαμενή. Ωστόσο, τόσο το αλατόνευρο, όσο και ο ασβέστης ανήκουν στη δεύτερη κατηγορία ευρημάτων σύμφωνα με την κατηγοριοποίηση του Monaghan (2013) καθώς, όπως είπαμε, χρησιμοποιούνταν σε βαφεία, αλλά όχι αποκλειστικά. Θα μπορούσαν λοιπόν, να εξυπηρετούν κάποια άλλη παραγωγική δραστηριότητα, όπως αυτή της βυρσοδεψίας, πάντα με τις επιφυλάξεις που έχουν ήδη διατυπωθεί. Από μόνα τους λοιπόν δε θα μπορούσε με βάση αυτά να υποστηριχθεί η εκδοχή του βαφείου. Πιθανώς, να δόθηκε μια απάντηση σε σχέση με τη χρήση της πηλίνης κατασκευής που βρέθηκε στην εγκατάσταση μέσω

της εύρεσης οξειδίων του σιδήρου μέσα στο κίτρινο χρώμα που συλλέχθηκε από το ίδιο δωμάτιο, καθώς το εύρημα αυτό πιθανώς υποδεικνύει τη μεταλλουργική χρήση της κατασκευής για την επεξεργασία σιδήρου. Εδώ είναι σωστό να διατυπωθεί το ενδεχόμενο αυτές οι επεξεργασίες μετάλλων να σχετίζονται και με τις λειτουργίες του βαφείου και ν' αφορούν στην παραγωγή πρόσθετων βαφής και συγκεκριμένα σιδηρούχων μεταλλικών αλάτων.

Παραμένουν ανοιχτά τα ερωτήματα της παρουσίας του θείου (S) στην εξωτερική επιφάνεια του δείγματος HPEL1 κι η διερεύνηση του κατά πόσο οφείλεται σε συστατικό του κεραμικού και είναι ανυδρίτης ή σε κάποια θεική ένωση που θα μπορούσε να είναι θεικό αργίλιο το οποίο χρησιμοποιούνταν σαν πρόσθετο βαφής στην αρχαιότητα. Το παραπάνω ερώτημα συνδέεται μ' ένα ακόμα ερώτημα που έχει να κάνει την εξωτερική επιφάνεια της κεραμίδας και το κατά πόσο μια περιοχή του φάσματος FTIR εξηγείται με την παρουσία θεικών ενώσεων, πιθανώς ίδιων με αυτές του HPEL1.

Καθώς η παρούσα μελέτη, πάντα στα πλαίσια αυτής της εργασίας έφτασε στο τέλος της, είναι πλέον στα χέρια των υπόλοιπων ερευνητών η χρήση των ανωτέρω πληροφοριών, η σύνδεση τους με τα υπόλοιπα ευρήματα κι η ερμηνεία τους. Έτσι κι αλλιώς είναι κομμάτι πια της ίδιας της ιστορίας της Ελίκης η διεπιστημονική έρευνα και συνεργασία.

14. Έρευνα για το μέλλον

Η μελέτη των δειγμάτων σε καμία περίπτωση δε χρειάζεται να περιοριστεί στην έκταση της παρούσας εργασίας. Όπως είδαμε υπάρχουν ακόμα αναπάντητα ερωτήματα. Στο κεφάλαιο αυτό θα προταθούν κάποιες περαιτέρω εργασίες που θα μπορούσαν να γίνουν προς τη κατεύθυνση της ικανοποίησης των αρχικών στόχων που τέθηκαν σ' αυτή τη μελέτη. Αυτές είναι οι παρακάτω:

- Καταγραφή των χρωμάτων των κεραμικών και ειδικά της κεραμίδας με χρωματομέτρο έτσι ώστε να διευκολυνθούν μελλοντικές έρευνες.
- Εφαρμογή θερμοβαρυτικών αναλύσεων (TGA) στα κονιάματα με σκοπό τον προσδιορισμό της υδραυλικής τους συμπεριφοράς.
- Εφαρμογή Ποροσιμετρίας Υδραργύρου στα κονιάματα για τον προσδιορισμό του πορώδους τους.
- Εφαρμογή διαδικασίας εκχύλισης στα δείγματα HPEL7 και HPEL11 με σκοπό την απομόνωση πιθανών οργανικών υπολειμμάτων, που δεν ανιχνεύθηκαν, από τα υπόλοιπα ανόργανα και την εφαρμογή ανάλυσης FTIR.
- Εφαρμογή αναλύσεων FTIR και XRD σε περιοχή του δείγματος HPEL1, αντίστοιχα πλούσια σε θείο (S) με σκοπό την ταυτοποίηση της ένωσης στην οποία συμμετέχει.
- Δειγματοληψία επιχρισμάτων από κατώτερο επίπεδο των δεξαμενών, αν είναι δυνατόν και από τα στρογγυλά βαθουλώματα που διαθέτουν κι επανάληψη των αναλύσεων με σκοπό τη διερεύνηση παρουσίας υπολειμμάτων των ουσιών που χρησιμοποιούνταν στις εγκαταστάσεις και πιθανώς να συγκεντρώνονταν στα συγκεκριμένα βαθουλώματα με τη μορφή ιζήματος.
- Λήψη μεγαλύτερης ποσότητας δείγματος από τα κονιάματα με σκοπό την υποβολή τους σε κοκκομετρική ανάλυση.
- Πετρογραφική ανάλυση στα κεραμικά δείγματα για την διερεύνηση της παρουσίας γυακομπσίτη ή και άλλων ορυκτών. (Rice 1987)
- Προσδιορισμός της θερμοκρασίας όπτησης του κεραμικού HPEL9 αλλά και των θερμοκρασιών που αναπτύσσονταν στην κεραμική εστία από την οποία προήλθε μέσω μεθόδου επαναθέρμανσης του δείγματος και παρατήρησης των ορυκτολογικών του μεταβολών με τις μεθόδους FTIR, SEM/EDXA και XRD (Maniatis *et al.* 2002).
- Επίδραση με υδροχλωρικό οξύ (HCl) στο δείγμα HPEL7 με σκοπό τον ασφαλή προσδιορισμό της παρουσίας του λεπιδοκροκίτη. Το υδροχλωρικό οξύ κατατρώει το ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3) με αποτέλεσμα να ενισχυθούν οι κορυφές των εναπομεινάντων ορυκτών.

Βιβλιογραφία

Αλούπη, Ε., (1993), Εθνικό Αρχείο Διδακτορικών Διατριβών, Αθήνα, πρόσβαση 20 Σεπτεμβρίου 2020, Διαθέσιμο στο: <<http://thesis.ekt.gr/thesisBookReader/id/3643#page/1/mode/2up>>, 1-20σσ

Ανδρέου-Μάγκου, Ε., Μαριολόπουλος, Θ., (2005), *Το δέρμα: Δομή, τεχνολογία, φθορά, συντήρηση, ανάλυση*, Εκδόσεις ΙΩΝ, 32, 38-40σσ

Anthony, J. W., (1995), *Handbook of Mineralogy, Mineral Data Publishing*, access in 11 October 2020, Available from: <<http://www.handbookofmineralogy.org/pdfs/lazulite.pdf>>

Barilano, D., Barone, G., Crupi, V., Majolino, D., (2005), Characterization of archaeological findings by FT-IR Spectroscopy, In: *Spectroscopy*, **20**: 4

Barone, G., Crupi, V., Galli, S., Longo, F., Majolino, D., Mazzoleni, P., Spagnolo, G., (2004), Archeometric analyses on Corinthian B transport amphorae found at Gela (Sicily, Italy), In: *Archeometry*, **46** (4): 553-568

Cizer, O., Rodriguez- Navaro, C., Elsen, J., Van Gemert, D., (2012), Phase and morphology evolution of calcium carbonate precipitated by carbonation of hydrated lime, In: *Journal of materials science*, **47**(16): 6151-6165

Cui, H., Ren, W., Lin, P., Liu, Y., (2012), Structure control synthesis of iron oxide polymorph nanoparticles through an epoxide precipitation route, In: *Journal of experimental nanoscience*, **8** (7-8): 869-875

Database of ATR-FT-IR spectra of various materials, (2019), Institute of Chemistry University of Tartu, Estonia, access in 20 September 2020, Available from: <http://lisa.chem.ut.ee/IR_spectra/paint/fillers/gypsum/>

De Benedetto, G.E., Laviano, R., Sabbatini, L., Zambonin, P.G., (2002), Infrared spectroscopy in the mineralogical characterization of ancient pottery, In: *Journal of Cultural Heritage* **3**: 177-186

Derrick, M., Stulik, D., Landry, J. M., (1999), *Scientific tools for conservation: Infrared spectroscopy in conservation science*, J. Paul Getty Trust, USA, 12-14pp.

Dondi, M., Fabbri, B., (1998), An approach to the chemistry of pyroxenes formed during the firing of Ca-rich silicate ceramics, In: *Clay Minerals*, **33**: 443-452

Eastaugh, N., Walsh, V., Chapley, T., Siddall, R., (2004), *Pigment Compendium: A Dictionary of Historical Pigments*. New York: Elsevier, 285pp.

- Edwards, H.G.M., Cappa de Oliveira, L.F., (2007), Diffuse reflection FTIR spectral database of dyes and pigments, In: *Analytical and bioanalytical chemistry*, **386**: 2183-2191
- Engel, M., Jacobson, K., Boldt, K., Frenzel, P., Katsonopoulou, D., Soter, S., Alvarez- Zarician, C.A., Bruckner, H., (2016), New sediment cores reveal environmental changes driven by tectonic processes at ancient Helike, Greece, In: *Geoarcheology: An international journal*, **31**: 140-155
- EuroGeoSurveys Mineral Resources Expert Group, (2014), *Minerals in your life*, EuroGeoSurveys, Brussels, 102 pp.
- Grammatikakis, I.E., Kyriakidis, E., Demadis, K.D., Cabeza Diaz A., Leon Reina, L., (2019), Mineralogical characterisation and firing temperature delineation on Minoan pottery, focusing on the application of micro-Raman spectroscopy, In: *Heritage*, **2**: 2652-2664
- Haar, S., Schrader, E., Gatewood, B., (2013), Comparison of aluminum mordants on the colorfastness of natural dyes on cotton, In: *Clothing and textiles research journal*, **31(2)**: 97-108
- Hess, J., Perlman, I., (1974), Mossbauer spectra of iron in ceramics and their relation to pottery colors, In: *Archeometry*, **16 (2)**: 137-152
- Καραντώνη, Φ., (2004), *Κατασκευές από τοιχοποιία: Σχεδιασμός και επισκευές*, Παπασωτηρίου, Αθήνα, 38-39 σσ
- Καραπάνος, Η., (2005), *Υδρογεωλογικές συνθήκες των καρστικών υδροφορών οριζόντων του Ν. Αχαΐας*, Διπλωματική εργασία Μ.Δ.Ε., Πανεπιστήμιο Πατρών Τμήμα Γεωλογίας Τομέας Εφαρμοσμένης Γεωλογίας και γεωφυσικής, Πάτρα
- Καρδάρη, Χ., (1961), Dyeing and Weaving Works at Isthmia, In: *American Journal of Archeology*, **65**: 261-266
- Κατσωνοπούλου, Ν., (1991), Αρχαία Ελίκη: Ιστορία και σύγχρονη έρευνα, Σε: *Ανακοίνωση από το 1ο Διεθνές συμπόσιο, Αθήνα 1989*, Κέντρο Ελληνικής και Ρωμαϊκής αρχαιότητας Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών, 227-234σσ
- Katsonopoulou, D., Kromer, B., Maniatis, Y., Soter, S., Facorellis, Y., (1995), Locating archaeological horizons with ¹⁴C sediment dating: the case of the lost city of Helike, In: *Radiocarbon*, **37(3)**: 931-941
- Katsonopoulou, D., Soter, S., Schilardi, D., (eds.), (1998), *Helike II, Ancient Helike and Aigialeia*, The Helike Society, Athens
- Katsonopoulou, D., Soter, S., Koukouvelas, I., (eds.), (2005), *Helike III, Ancient Helike and Aigialeia - Archaeological Sites in Geologically Active Regions*, The Helike Society, Athens
- Katsonopoulou, D., (2010), Earth science applications in the field of archeology: The Helike example, In: *Πρακτικά 12ου Διεθνούς Συνεδρίου*, Μάιος 2010, Πάτρα

Katsonopoulou, D., (2011a), The Hellenistic dye-works at Helike, Achaea, Greece, In: *Purpureae vestes III: Textiles and dyes in antiquity*, (Eds) Alfaro, C., Brun, J.P., Borgard, P., Pierobon Benoit, R., Naples, University of Valencia and Centre Jean Berard, 217-222pp

Katsonopoulou, D., (2011b), A Proto-urban Early Helladic Settlement found on the Helike Delta, In: *Helike IV, Ancient Helike and Aigialeia, Protohelladica, The Southern and central greek mainland* (Eds: D. Kotosnopoulou) EFAEL, 81-88pp

Κατσωνοπούλου, Ν., (2013), Η διαδρομή του Πausανία από την Ελίκη της Αχαΐας στους αριστοναύτες της Κορινθίας, In: *The Corinthia and the northeast Peloponnese: topography and history from Pre-historic times until the end of antiquity*, Munich: Hirmer Verlag GmbH, 445-450pp.

Κατσωνοπούλου, Ν., Κουκουβέλας, Ι., (2019), Η άγνωστη γεωμετρική Ελίκη: Νέα αρχαιολογικά και παλαιοσεισμικά ευρήματα, Στο : *Ανασκαφή*, **129**: 66-77

Kowalczyk, D., Pitucha, M., (2019), Application of FTIR Method for the Assessment of Immobilization of active substances in the matrix of biomedical materials, In: *Materials (Basel)*, **12 (18)**: 2972

Λαμπρόπουλος, Β., (1996), *Κεραμικά: Τεχνολογία, διάβρωση και συντήρηση*, Βασίλειος Λαμπρόπουλος, Αθήνα, 87-90σσ

Lane, M., (2007), Mid-infrared emission spectroscopy of sulfate and sulfate-bearing minerals, In: *American Mineralogists*, **92**: 1-18

Lyrizis, I., (1984), Reappraisal of minoan kilns by thermoluminescence and neutron activation/ XRF analyses. In: *Revue d' Archeometrie*, **8**: 7-20

Λυριτζής, Ι., 2010, *Αρχαιουλικά: αρχαιολογικές, αρχαιομετρικές και πολιτισμικές προσεγγίσεις*, Παπαζήση, Αθήνα

Liritzis, I., Katsonopoulou, D., Soter, S., Galloway, R.B., (2001), In search of ancient Helike, Gulf of Corinth, Greece, In: *Journal of coastal research*, **17 (1)**: 118-123

Maniatis, Y, Tite, M.,S., (1981), Technological examination of Neolithic- bronze age pottery from central and southeast Europe and from the near east, In: *Journal of archeological science*, **8**: 59-76

Maniatis, Y., Facorellis, Y., Pillali, A., Papanthimou- Papaefthimiou, A., (2002), Firing temperature determinations of low fired clay structures, In: *Modern trends in scientific studies on ancient ceramics BAR international series*, **1011**: 59-68

Maniatis, Y., (2009), The emergence of ceramic technology and its revolution as revealed with the use of scientific techniques, Access in 1 February 2021, Available from: <https://www.researchgate.net/profile/Y_Maniatis/publication/228776265_The_Emergence_of_Ceramic_Technology_and_its_Evolution_as_Revealed_with_the_use_of_Scientific_Techniques/links/09e4150d5ae68c8b5e000000/The-Emergence-of-Ceramic-Technology-and-its-Evolution-as-Revealed-with-the-use-of-Scientific-Techniques.pdf>

- Maravelaki- Kalaitzaki, Bakolas, A., P., Moropoulou, A., (2003), Physico-chemical study of Cretan ancient mortars, In: *Cement and Concrete Research*, **33**: 651-661
- Middendorf, B., Hughes, J.J., Callebaut, K., Baronio, G., Papayanni, I., (2005), Investigation methods for the characterization of historic mortars- Part 1: Mineralogical characterization, In: *Material and structures*, **38**: 761-769
- Mindat.org, 2020, Hudson Institute of Mineralogy, Virginia, Access in 26 January 2021, Available from: <<https://www.mindat.org/min-11019.html>>
- Monaghan, M., (2001), *Coats of many colors: Dyeing and dyeworks in Classical and Hellenistic Greece*, ProQuest LLC, Ann Arbor
- Μπακόλας-Καραγιάννης, Α., (2002), *Κριτήρια και Μέθοδοι Χαρακτηρισμού Ιστορικών Κονιαμάτων*, Διδακτορική Διατριβή, Αθήνα : Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 5-32, 46-50σσ
- Νοδάρου, Ε., (2010), Ανάλυση αρχαίας κεραμικής: Χαρακτηρισμός, προέλευση, τεχνολογία, Σε: *Αρχαιοϋλικά: αρχαιολογικές, αρχαιομετρικές και πολιτισμικές προσεγγίσεις*, Επιμέλεια από Λυριτζής, Ι., Ζαχαριάς, Ν., Αθήνα, Παπαζήση, 63-101σσ
- Ξανθοπούλου, Β., (2012), *Τεχνολογική μελέτη της κεραμικής του πρωτοελλαδικού οικισμού της Ελίκης*, Πανεπιστήμιο Πατρών Σχολή Θετικών επιστημών Τμήμα Γεωλογίας, Πάτρα
- Πατσαβούδης, Δ., (1977), *Τεχνολογία δομήσιμων υλικών*, Υπουργείο Εθνικής παιδείας και θρησκευμάτων, Αθήνα, 144σσ
- Πάχτα, Β., (2011), *Μελέτη εξέλιξης τεχνολογίας κονιαμάτων*, Διδακτορική διατριβή, Θεσσαλονίκη: ΑΠΘ, 34,49,126-133, 151, 186σσ
- Πολύζου, Α., (2017), *Φυσικοχημική μελέτη κονιαμάτων και επιχρισμάτων από τη μινωική Κυδωνία Χανίων*, Διπλωματική εργασία, Χανιά: Πολυτεχνείο Κρήτης, 31-36σσ
- Ravisankar, R., Kiruba, S., Eswaran, P., Senthilkumar, G., Candraskaran, A., (2010), Mineralogical characterization studies of ancient potteries of Tamilnadu India by FT-IR spectroscopic technique, In: *E-Journal of Chemistry*, **7(S1)**: 185-190pp
- Rathosi, C., Pontikes, Y., (2010), Effect of firing temperature and atmosphere on ceramics made of NW Peloponnese clay semiments. Part I: Reaction paths, crystalline phases, microstructure and colour, In: *Journal of the European Ceramic Society*, **30**: 1841-1851
- Reddy, L. S., Reddy, U. G., Reddy, R., Thomas, A.R., T., Reddy, R. R., Frost RL, T., Endo., (2015), XRD, TEM, EPR, IR and nonlinear optical studies of yellow ochre, In: *Journal of Lasers, Optics and Photonics*, **2**: 2
- Rice, P., (1987), *Pottery analysis: a sourcebook*, The University of Chicago Press/ Chicago and London, Chicago, 74, 90-98, 335-336, 345, 376-381pp
- Ρούμπου, Μ., (2010), Αναλύσεις οργανικών καταλοίπων στην αρχαιολογία, Σε: *Αρχαιοϋλικά: αρχαιολογικές, αρχαιομετρικές και πολιτισμικές προσεγγίσεις*, Επιμέλεια από Λυριτζής, Ι., Ζαχαριάς,

N., Αθήνα, Παπαζήση, 643-678σ

Rubner, K., Hoffman, D., (2006), Characterization of mineral building materials by mercury- intrusion porosimetry, In: *Particle and Particle Systems characterization*, **23**: 20-28

Saxena, S., Raja, A.S.M., (2014), Natural dyes: Sources, chemistry, application, and sustainability issues, In: *Roadmap to sustainable textiles and clothing*, Eds: Subramanian S. M., Springer science and business media, Singapore, 277-325pp.

Schweppe, H., (1986), *Practical hints on dyeing with natural dyes: Production of comparative dyeings for the identification of dyes on historic textile materials*, Conservation analytical laboratory of the Smithsonian Institution, Washington DC, 3pp

Schwartz, M.L., Tziavos, C., (1979), Geology in the search for ancient Helike, In: *Journal of field archeology*, **6(3)**: 243-252

Soter, S., Blackwelder, P.L., Tziavos, C., Katsonopoulou, D., Hood, T., Alvarez Zarician, C.A., (2001), Environmental analysis of cores from the Helike Delta, Gulf of Corinth, Greece, In: *Journal of Coastal Research*, **17 (1)**: 95-106

Soter, S., Katsonopoulou, D., (2011), Submergence and uplift of settlements in the area of Helike, Greece, from the early Bronze Age to late antiquity, In: *Geoarcheology: An international journal*, **26 (4)**: 584-610

Stefanidou, M., Pavlidou, E., (2018), Scanning mortars to understand the past and plan the future for the maintenance of monuments, In: *Scanning*, **2018**: 1-8

Timar- Balazsky, A., Eastop, D., (2011), *Chemical Principles of Textile Conservation*, Routledge, Abingdon, 5, 98 pp.

Τομέας Ορυκτολογίας- Πετρολογίας- Κοιτασματολογίας, Τμήμα Γεωλογίας 2020, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη, πρόσβαση 22 Νοεμβρίου 2020, Προσβάσιμο στο: <http://www.geo.auth.gr/106/theory/pet_sedimentary.htm>

Τρίκολας, Κ., Αλεξούλη- Λειβαδίτη, Α., (2004), Γεωλογική δομή της ευρύτερης Αιγιαλείας και Καλαβρύτων (Β. Πελοπόννησος), In: *Πρακτικά 10ου Διεθνούς Συνεδρίου*, Θεσσαλονίκη 2004, Ελληνική Γεωλογική Εταιρεία

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, In: *Archeological prospection*, **16**: 251-266

Faber, G.A., (1938), *Dying and tanning in ancient antiquity*, In: *Ciba Review*, **9**

Firman, R., (1991), The significance of anhydrite in pottery as exemplified by Romano-British Dales ware, In: *JRPS*, **4**: 45-50.

Ιστότοποι

Encyclopedia Britannica 2020, Encyclopedia Britannica Inc., London, access 22 November 2020, Available from: < <https://www.britannica.com/science>>

e-rocks 2021, e-Rocks Ltd, London, access 25 June 2021, Available from: < <https://e-rocks.com/item/ym119331/fassaite?sid=3c7da4dbc4208585a28c6215b9bb39ef>>

GreeceHighDefinition 2021, GreeceHighDefinition, access 25 June 2021, Available from: <<https://www.greecehighdefinition.com/blog/2019/6/5/helike-the-real-life-atlantis-of-ancient-greece-uncovering-lost-city-of-poseidon-1>>

Helike Project (no date), Helike Society, Aigion, access in 19 October 2020, Available in: <http://www.helikeproject.gr/>

Minerals.net (no date), Hershel Friedman and minerals.net, Access in 28 January 2021, Available from: < <https://www.minerals.net/mineral/diopside.asp>>

TRC LEIDEN 2017, Textile Research Center Needles, Leiden, Access in 26 January 2021, Available from: <<https://trc-leiden.nl/trc-needles/materials/dyes/madder>>