

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

του Θωμά Κατσαρού

**«ΧΡΩΜΑΤΟΛΟΓΙΑ ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΥ ΤΟΥ ΕΡΕΣΙΟΥ-  
ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ –ΤΑΥΤΟΠΟΙΗΣΗ-ΣΥΜΒΟΛΗ ΣΤΗΝ  
ΑΝΑΔΕΙΞΗ ΕΡΓΩΝ ΠΟΛΙΤΙΣΤΙΚΗΣ  
ΚΛΗΡΟΝΟΜΙΑΣ»**

Ρόδος 2009



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΙΓΑΙΟΥ  
ΣΧΟΛΗ ΑΝΘΡΩΠΙΣΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
ΤΜΗΜΑ ΜΕΣΟΓΕΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ  
ΚΑΤΕΥΘΥΝΣΗ ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΙΑΣ  
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΡΧΑΙΟΜΕΤΡΙΑΣ**

**ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

**του Θωμά Κατσαρού**

**«ΧΡΩΜΑΤΟΛΟΓΙΑ ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΥ ΤΟΥ ΕΡΕΣΙΟΥ-ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ –  
ΤΑΥΤΟΠΟΙΗΣΗ-ΣΥΜΒΟΛΗ ΣΤΗΝ ΑΝΑΔΕΙΞΗ ΕΡΓΩΝ  
ΠΟΛΙΤΙΣΤΙΚΗΣ ΚΛΗΡΟΝΟΜΙΑΣ»**

**ΕΠΟΠΤΗΣ:**

**Ι. Λυριτζής, Καθ. ΤΜΣ, Παν/μίου Αιγαίου**

**Συμβουλευτική επιτροπή:**

**Α. Σαββίδης Καθ. ΤΜΣ, Παν/μίου Αιγαίου**

**Π. Κουσούλης Επικ. Καθ. ΤΜΣ, Παν/μίου Αιγαίου**



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΙΓΑΙΟΥ  
ΣΧΟΛΗ ΑΝΘΡΩΠΙΣΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
ΤΜΗΜΑ ΜΕΣΟΓΕΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ  
ΚΑΤΕΥΘΥΝΣΗ ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΙΑΣ  
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΡΧΑΙΟΜΕΤΡΙΑΣ**

**ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

**του Θωμά Κατσαρού**

**«ΧΡΩΜΑΤΟΛΟΓΙΑ ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΥ ΤΟΥ ΕΡΕΣΙΟΥ-ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ –  
ΤΑΥΤΟΠΟΙΗΣΗ-ΣΥΜΒΟΛΗ ΣΤΗΝ ΑΝΑΔΕΙΞΗ ΕΡΓΩΝ  
ΠΟΛΙΤΙΣΤΙΚΗΣ ΚΛΗΡΟΝΟΜΙΑΣ»**

**Επταμελής Εξεταστική Επιτροπή:**

Εισηγητής: Καθ. Ιωάννης Λυριτζής (Παν Αιγαίου)

Καθ. Τώνια Μοροπούλου (Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο)

Καθ. Αλέξιος Σαββίδης (Παν. Πελοποννήσου)

Καθ. Δημήτριος Υφαντής (Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο)

Επίκ. Καθ. Παναγιώτης Κουσουλής (Παν Αιγαίου)

Επίκ. Καθ. Νικόλαος Ζαχαριάς (Παν. Πελοποννήσου)

Ερευνητής Α' Γιάννης Μπασιάκος (ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος)

Η επταμελής εξεταστική επιτροπή συνήλθε στην αίθουσα συνεδριάσεων του Πανεπιστημίου Αιγαίου στην οδό Βουλγαροκτόνου 30 για την δημόσια υποστήριξη της διδακτορικής διατριβής του κου Θωμά Κατσαρού στις 18 Σεπτεμβρίου 2009 ημέρα Παρασκευή και βαθμολόγησε με ΑΡΙΣΤΑ ομόφωνα.



## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η δυνατότητα αντίληψης των χρωμάτων στην αρχαιότητα, αποτέλεσε στα τέλη του 19<sup>ου</sup> αιώνα αντικείμενο διαμάχης. Πολλοί υποστήριζαν και μεταξύ αυτών ο Γλάδστον την αδυναμία αναγνώρισης χρωματικών ποιοτήτων από τους αρχαίους Έλληνες λόγω της απουσίας, κατά την άποψη τους, αντίστοιχων αναφορών στα ομηρικά έπη. Ο Σπυρίδων Μαγγίνας τότε συνέγραψε ένα έργο με τον τίτλο “Ει Ομηρος τυφλός;” σε απάντηση των τότε κρατουσών θεωριών στον ευρωπαϊκό χώρο.

Το χρώμα έπαιξε καθοριστικό ρόλο στην αναζήτηση τροφής, ήδη από την εποχή του ανθρώπου τροφοσυλλέκτη, αφού μπορούσε να διακρίνει τα φύλλα από τους καρπούς των δέντρων αντιδιαστέλλοντας το κόκκινο από το πράσινο. Με την τεχνολογική εξέλιξη των πρώτων κοινωνιών, το χρώμα ήταν αυτό που πάλι βοήθησε στη αναγνώριση των διαφόρων χρήσιμων πρώτων υλών όπως στην περίπτωση των διαφόρων πετρωμάτων με τα οποία κατασκευάζονταν εργαλεία (πυριτόλιθοι, οψιανός, χαλαζία κ.α.). Το χρώμα συμβόλιζε από την αρχή ψυχικές διαθέσεις στους διάφορους πολιτισμούς, συχνά με αντίθετες θεωρήσεις, όπως στην περίπτωση των Κινέζων με το λευκό χρώμα ως χρώμα του πένθους, ενώ για τους παραμεσόγειους πολιτισμούς το μαύρο συμβόλιζε το πένθος. Το πράσινο χρώμα μέσα στο κοράνι αναφέρεται ως το χρώμα *η θέα του οποίου παρατείνει την ζωή*. Ήδη από την πολύ πρώιμη εποχή έχουμε χρώματα ζωγραφικής όπως στην περίπτωση των σπηλαίων της Ευρώπης -(Λασκώ, Δορδώνη, Αλταμίρα κ.α.). Στον Ελλαδικό χώρο έχουμε χρώματα στα κυκλαδικά ειδώλια καθώς και τριπτήρες και χρωματοθήκες από τις Κυκλάδες της 3<sup>ης</sup> και 4<sup>ης</sup> χιλιετίας π.Χ. Το χρώμα όμως δεν είναι μόνο καλλωπιστικό ή υλικό διακόσμησης, είναι πολλές φορές και υλικό πρακτικής καθαρά εφαρμογής, όπως στην περίπτωση του ασβεστώματος των αυλών στα παραδοσιακά σπίτια για λόγους υγιεινής.

Ανάλογα και στην αρχαιότητα το χρώμα δεν ήταν μόνο υλικό των ζωγράφων, αφού με αυτό έβαφαν τα ύφαλα των πλοίων τους οι Αθηναίοι και μάλιστα είχαν ορίσει και την ποινή του θανάτου για όποιον θα έκανε λαθραία εξαγωγή του χρώματος αυτού. Οι ραβδούχοι οι οποίοι φρουρούσαν την συνέλευση του Δήμου της Αθήνας μεταχειρίζονταν *σχοινίον μεμιλτομένο* για να βάφουν όσους αποπειρόντο να φύγουν λάθρα από τον χώρο της συνέλευσης. Το χρώμα αυτό μάλιστα λέγεται πως ήταν ανεξίτηλο και ο φέρων το σημάδι από αυτό, ήταν δακτυλοδεικτούμενος από τους συμπολίτες του και επιπλέον αντιμετώπιζε ποινικές κυρώσεις.

Το χρώμα έπαιξε κυρίαρχο ρόλο στην κοινωνία δηλώνοντας ταυτόχρονα και μια σειρά από έννοιες όπως την αρμονία, το κάλλος, την αποτροπή. Χρώματα χρησιμοποιήθηκαν για να δηλώσουν το κύρος, την εξουσία και την ισχύ όπως η πορφύρα. Χρώματα επίσης έγιναν αντικείμενο νοθείας λόγω του υψηλού κόστους παραγωγής τους, ωθώντας με αυτόν τον τρόπο την ανάπτυξη άλλων κλάδων της τεχνολογίας όπως η χυμευτική.

Ύστερα ήρθε ο Θεόφραστος. Τον πρωτογνώρισα μέσα από την έκδοση του 1993 του *Συλλόγου Ελλήνων Συλλεκτών Ορυκτών & Απολιθωμάτων* του καθ. Ορυκτολογίας Αθ. Κατερινόπουλου. Δεν άργησα να καταλάβω την σημασία και ιδιαιτερότητα αυτού του έργου, το οποίο από τότε με συντροφεύει στις μετακινήσεις μου στους τόπους που αυτό αναφέρει. Με οδηγό λοιπόν τον Θεόφραστο βρέθηκα να διαβαίνω τον Άλυ ποταμό, ευτυχώς όχι όπως ο Κροίσος, στην πόλη Άβαννο της Καππαδοκίας, να ψάχνω βόρεια της Αρχαίας Εφέσου την πόλη Οδεμήνσιο όπου βρισκόταν μεταλλεία υδραργύρου και να βαδίζω στον ποταμό Rio Migno στην Γαλικία της βόρειας Ισπανίας αναζητώντας τι άλλο, από χρώματα; Το θέμα αυτό των *θεοφράσειων ορυκτών* με απασχολούσε ήδη από το 1994 και 1995 όταν παρουσιάστηκαν από τον γράφοντα στην 2<sup>η</sup> *Διεθνή Έκθεση Ορυκτών Αθήνας* στο Εθνικό Αρχαιολογικό Μουσείο Αθηνών, καθώς και το 1999 στην 45<sup>η</sup> *Παγκόσμια Έκθεση Ορυκτών της Tucson της Αριζόνα* των ΗΠΑ κατόπιν πρόσκλησης της εκεί διοργανώτριας επιτροπής. Τέλος το 2002 κόσμησε την έκθεση με θέμα: «*Οι Θησαυροί της γης στην χώρα των Φαραώ*» κατά τους εορτασμούς των εγκαινίων της *Βιβλιοθήκης της Αλεξάνδρειας* στα πλαίσια της ελληνικής συμμετοχής, μέσω του Συλλόγου Ελλήνων Συλλεκτών Ορυκτών & Απολιθωμάτων.

Η παρούσα εργασία είναι αποτέλεσμα της πεντάχρονης συστηματικής απασχόλησης μου με τις χρωστικές, ορυκτές και τεχνητές, που αναφέρονται στο έργο του Θεόφραστου του ερέσιου «*Περί Λίθων*». Πραγματοποιήθηκε και ολοκληρώθηκε στο Εργαστήριο Αρχαιομετρίας του Τμήματος Μεσογειακών Σπουδών του Πανεπιστημίου Αιγαίου με Επιβλέποντα Καθηγητή τον κ. Ιωάννη Λυριτζή. Καθώς και σε συνεργασίες με το Παν. της Βιρτζίνια (ΗΠΑ) και την εταιρία DeltaNu (ΗΠΑ). Επίσης μετρήσεις έγιναν στο ΤΕΙ Λαμίας, ΤΕΙ Αθήνας, στο Εργαστήριο Αρχαιομετρίας του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος», στο Τμήμα Χημείας του Παν. Αθηνών, στην Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων του Μετσόβιου Πολυτεχνείου και στο εργαστήριο ACMELAB στον Καναδά. Μέλη της τριμελούς επιτροπής υπήρξαν εκτός του προαναφερομένου, ο Καθηγητής κ. Αλέξιος Σαββίδης (Παν. Αιγαίου)

και ο Επίκουρος Καθηγητής κ. Παναγιώτης Κουσουλής (Παν. Αιγαίου). Σκοπός της παρούσας μελέτης ήταν να συγκεντρωθούν τα αναφερόμενα ορυκτά που απετέλεσαν πρώτες ύλες για χρωστικές, κατά τον Θεόφραστο, στην συνέχεια να αναπαραχθούν πειραματικά και τα τεχνητά χρώματα που αναφέρονται στο κείμενο. Η επιβεβαίωση της ακρίβειας των τόπων που Θεόφραστος αναφέρει ως χώρους, εξόρυξης χρωστικών, ήταν ένα άλλο θέμα που μας απασχόλησε. Ιδιαίτερη σημασία έχει η νεωτερική εφαρμογή της ιδέας, του επιβλέποντος μου Καθηγητή κ. Ιωάννη Λυριτζή της τεχνικής της Υπέρυθρης Φωτοακουστικής Φασματοσκοπίας, στην ταύτιση χρωστικών υλών. Το σύνολο των τεχνικών που χρησιμοποιήθηκαν είναι εκτός από την προαναφερόμενη οι ακόλουθες: Φασματοσκοπία Περίθλασης Ακτίνων-Χ, Φασματοσκοπία Raman, Φασματοσκοπία Υπέρυθρου Διέλευσης με μετασχηματισμό Φουριέ, Φασματοσκοπία Υπέρυθρου Διέλευσης με παστίλιες KBr, Διαφορική Θερμική Ανάλυση, Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης σε ζεύξη με Μικροαναλυτή Φθορισμού Ακτίνων-Χ, και μέτρηση ραδιενέργειας με σπινθηρόμετρο σωματιδίων «γ». Οι αναλύσεις με την μέθοδο ICP/MS έγιναν στο εργαστήριο ACMELAB στο Βανκούβερ του Καναδά.

Για μεγάλο μέρος της πειραματικής διαδικασίας χρησιμοποιήθηκαν όργανα και εγκαταστάσεις του Ινστ. Επιστήμης Υλικών του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος». Η παρούσα μελέτη υποστηρίχθηκε οικονομικά εντασσόμενη στο πρόγραμμα ΠΕΝΕΔ 2003 με χρηματοδότηση κατά 80% από την Ευρωπαϊκή Ένωση και 20% από το Ελληνικό Δημόσιο και συγκεκριμένα από την Γενική Γραμματεία Έρευνας & Τεχνολογίας του Υπουργείου Ανάπτυξης με Φορέα Συγχρηματοδότησης το Ίδρυμα του Όρους Σινά με ποσοστό 10% επί του συνόλου του προϋπολογισμού του έργου.

Είναι αυτονόητο ότι δεν θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί αυτή η εργασία χωρίς την συμβολή μερικών προσώπων που αισθάνομαι βαθειά την ανάγκη να ευχαριστήσω:

Τον Σεβασμιώτατο Αρχιεπίσκοπο Σιναίου, Φαράν και Ραϊθώ κ.κ. Δαμιανό (Ιερά Αυτοκρατορική Μονή της Αγίας Αικατερίνης του Θεοβαδίστου Όρους Σινά) για την ευλογία του, καθώς και για την ηθική και υλική στήριξη, την οποία ως Πρόεδρος του Ιδρύματος του Όρους Σινά, παρείχε στο εν λόγω έργο.

Τον Επιβλέποντα Καθηγητή μου κο Ιωάννη Λυριτζή (Δντ/τη του Εργαστηρίου Αρχαιομετρίας του Παν. Αιγαίου) ο οποίος άοκνα, την καθοδήγηση του, καθόλη την διάρκεια του έργου παρείχε.

Τον Καθηγητή Αλέξιο Σαββίδη (Παν. Αιγαίου) για την διάθεση βιβλιογραφίας σχετικά με ρωμαϊκά και βυζαντινά μεταλλεία και για τις εποικοδομητικές συζητήσεις μας για θέματα ερμηνείας των σχετικών γραπτών πηγών.

Τον Επίκουρο Καθηγητή Παναγιώτη Κουσουλή (Παν. Αιγαίου) για τις συμβουλές του και τις συζητήσεις μας στο θέμα του *αιγυπτιακού κυανού* και του ρόλου που αυτό είχε στην Φαραωνική Αίγυπτο.

Τον Διευθυντή του Βυζαντινού & Χριστιανικού Μουσείου Αθήνας Δρα. Δημήτριο Κωντάντιο, ο οποίος μου παρείχε την δυνατότητα να ανταπεξέλθω στις υποχρεώσεις μου προς το Πανεπιστήμιο Αιγαίου, με την θετική του γνωμοδότηση, εισηγούμενος προς την υπηρεσία την χορήγηση *σχετικής εκπαιδευτικής άδειας*.

Την Υποδιευθύντρια του Βυζαντινού & Χριστιανικού Μουσείου Αθήνας Αρχαιολόγο Δρα. Αναστασία Λαζαρίδου, η οποία μου έδωσε την δυνατότητα να ανταπεξέλθω των υποχρεώσεων μου προς το Πανεπιστήμιο, εισηγούμενη θετικά για την *επέκταση* της προαναφερθείσας *ειδικής εκπαιδευτικής άδειας*.

Τον Διευθυντή του Υπουργείου Πολιτισμού Δρα. Θεοχάρη Προβατάκη για τις μακρές συζητήσεις μας σε θέματα που αφορούσαν στην χρήση των διαφόρων χρωστικών υλών στην Βυζαντινή Λειτουργική Τέχνη και την παροχή πλήθους πολύτιμων σχετικών πληροφοριών.

Την Δικηγόρο της εν Ελλάδι Γαλλικής Πρεσβείας κα Μαρία Ρενιέρη-Γιαννοπούλου, *Officier del Ordre National de Legion d' Honeur*, πρόεδρο του Συλλόγου Ελλήνων Συλλεκτών Ορυκτών & Απολιθωμάτων για το ενδιαφέρον της για την όλη εξέλιξη του έργου.

Τον Δρα Γιάννη Μπασιάκο Δντη Ερευνών Παλαιοπεριβάλλοντος & Αρχαίων Μετάλλων του Εργαστηρίου Αρχαιομετρίας του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» για τις πολύωρες και εμπριθείς συζητήσεις σε θέματα γεωλογίας, συχνά εις βάρος του προσωπικού ερευνητικού του έργου, καθώς και για την βοήθεια του στην διεξαγωγή



και συζήτηση των αναλυτικών αποτελεσμάτων της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης.

Τον Επίκουρο Καθηγητή Νικόλαο Ζαχαριά (Παν. Πελοποννήσου) για την παροχή διευκολύνσεων στην διενέργεια των πειραμάτων μέτρησης ραδιενέργειας σε δείγματα από την Λήμνο, καθώς και για την όλη στάση του και ηθική στήριξη στο έργο μου.

Την Δρα. Γκαλίνα Ξανθοπούλου (ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος») για την συνεργασία και τις παρατηρήσεις της σε θέματα τεχνικών χρωστικών και ειδικότερα κατά την αναπαραγωγή του αιγυπτιακού κυανού. Οι εκτεταμένες συζητήσεις μας σε θέματα χημείας θερμικώς παραγωμένων χρωστικών στις οποίες ειδικεύεται είχαν ουσιαστική συμβολή στην από πλευράς μου κατανόηση ειδικών θεμάτων.

Τον Δρα. Γεώργιο Βεκίνη (ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος») για την παροχή του εξοπλισμού του Εργαστηρίου Προηγμένων Κεραμικών του οποίου προΐσταται, όπως της πρέσας λαδιού για παρασκευή πελετών για μικροανάλυση, τον ηλεκτρικό κλίβανο στον οποίο πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα παραγωγής αιγυπτιακού κυανού και της όπτησης οξειδίων του σιδήρου.

Τον Δρα. Βασίλειο Ψυχάρη (ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος») για την συνεργασία που είχαμε κατά την ερμηνεία των φασμάτων περίθλασης ακτίνων-Χ.

Τον Καθηγητή Βασίλειο Κυλίκογλου (ΤΕΙ Αθήνας) για την παροχή αντιδειγμάτων σπαραγμάτων τοιχογραφιών από την ανασκαφή του Ακρωτηριού της Θήρας, (Σαντορίνης).

Τον Καθηγητή Σπυρίδωνα Βύρα (Παν. Αθηνών) για την συνεργασία μας κατά την μέτρηση αρχαιολογικού δείγματος αιγυπτιακού κυανού με την μέθοδο Θερμικής Διαφορικής Ανάλυσης στο Τμήμα Χημείας.

Την Δρα. Έφη Φώτου-Jones για τις παρατηρήσεις της, που με ώθησαν να μην αρκεστώ στην απλή παράθεση αναλυτικών δεδομένων, αλλά να εμβαθύνω στο πεδίο των συσχετισμών με αρχαιολογικά ερωτήματα που άπτονται της έρευνας μου.

Τον Καθηγητή Christopher Stevenson (Παν. Βιρτζίνια) για την διενέργεια της λήψης φασμάτων Υπέρυθρης Φωτοακουστικής Φασματοσκοπίας σε δείγματα ορυκτών και τεχνητών χρωστικών.

Τον Δρα. Rick Cox. και τον ειδικό τεχνικό κ.Travis Thompson της εταιρίας Deltanu (Ουαϊόμινγκ ΗΠΑ) για την λήψη φασμάτων Raman ορυκτών και τεχνητών χρωστικών.

Την εταιρία Hellenic Mining Company και συγκεκριμένα την γεωλόγο κα Κλειώ Γράμμη για την άδεια λήψης δειγμάτων από το μεταλλείο της «Παναγίας της Σκουριώτισσας» στην Κύπρο, καθώς και για την διάθεση οχήματος της εταιρίας για την κίνηση μας σε αυτό.

Την Καθηγήτρια Θάλεια Περάκη (Μετσόβιο Πολυτεχνείο) για την συνεργασία μας στην ανάλυση και ερμηνεία δειγμάτων χρωστικών με τις μεθόδους Υπέρυθρης Φασματοσκοπίας Διέλευσης και Φασματομετρίας Περίθλασης Ακτίνων-Χ.

Τον Καθηγητή Θεόδωρο Γκανέτσο (ΤΕΙ Λαμίας) για τις λήψεις φασμάτων Υπέρυθρης Φασματοσκοπίας (FT-IR) που έλαβαν χώρα στο εργαστήριο του, καθώς και για το ενδιαφέρον και την εμπιστοσύνη που με περιέβαλε.

Τον Καθηγητή Βασίλειο Λαμπρόπουλο (ΤΕΙ Αθήνας) και ειδικά τον Υπεύθυνο του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης κ Αθανάσιο Καραμπότσο, ο οποίος με βοήθησε στην ανάλυση δειγμάτων ορυκτών χρωστικών, συχνά εις βάρος του όποιου προγράμματος είχε.

Την αρχιτέκτονα κ. Φανή Αθανασίου ( Αρχ. Μουσείο Θεσ/νίκης) για την παροχή κατά το έτος 1993 δείγματος σπαράγματος έγχρωμου κονιάματος από την Όλυμπο Χαλκιδικής.

Την Β'ΕΠΚΑ και ειδικά τον αρχαιολόγο Δρα. Δημήτριο Σκιλάρντι για την παροχή δείγματος *αιγυπτιακού κυανού* από την ανασκαφή της οδού Πλειάδων στην Κηφισσιά.

Την Γ'ΕΠΚΑ και ειδικά την υπεύθυνη αρχαιολόγο Αγγελική Ορφανού (Αρχαιολογικό Μουσείο Κεραμεικού) για την συνεργασία κατά την λήψη δείγματος *ψιμυθίου* από το Μουσείο του Κεραμεικού της Αθήνας.

Την Κ'ΕΚΠΑ και ειδικά την προϊσταμένη αρχαιολόγο κα. Όλγα Φιλανιώτου για την εκχώρηση άδειας διενέργειας γεωτρήσεων στην Λήμνο.

Τον Δρα. Κωνσταντίνο Ζερβαντωνάκη για την διενέργεια των γεωτρήσεων στην Λήμνο το 2006.

Τον Δήμαρχο Μούδρου κ. Κωνσταντίνο Αδαμίδα για την φιλοξενία στον ξενώνα του Δήμου στην Λήμνο και την διάθεση υπαλλήλου του δήμου κ. Νικολάου Μουστάκα, ο οποίος ως χειριστής-οδηγός σκαπτικού μηχανήματος επέδειξε τόσο ζήλο και ενδιαφέρον, ώστε να υπερβεί κατά πολύ το ωράριο του, κατά την διεξαγωγή της έρευνας μου.

Τον αρχαιολόγο κ. Χρήστο Κακαρνιά για τις σημαντικές του υποδείξεις θέσεων και για την φιλοξενία και τις μετακινήσεις μας στην Λήμνο, καθώς και για το διακαές ενδιαφέρον του κατά την διεξαγωγή της έρευνας μου.

Τον Ιατρό Δρα Σπυρίδωνα Παξιμαδά (Δντη Νοσοκομείου «Ελπίς») για τις εμβριθείς συζητήσεις μας σε σχέση με την *Λημνία Γη* και την *Λημνία Μίλτο*, καθώς και για την διάθεση της διδακτορικής του διατριβής με αυτό ακριβώς το θέμα.

Τον Δημοτικό Σύμβουλο κ. Παναγιώτη Νικολάκαρο (Δήμος Μούδρου, Λήμνου) για την φιλοξενία και τις μετακινήσεις μας στην Λήμνο τον Αύγουστο του 2006.

Την καλλιτέχνη-κεραμίστρια κα Κωνσταντίνα Δεσποτέρη για την εγκάρδια φιλοξενία και για την συμμετοχή της στην ομάδα εργασίας κατά την διενέργεια των γεωτρήσεων στην Λήμνο, καθώς και για το ενδιαφέρον και την ηθική στήριξη όλα αυτά τα χρόνια της έρευνας μου.

Τον (Ηλ. Μηχ) κ. Πρόδρομο Τσαμπή για την φιλοξενία και τις μετακινήσεις μας στην Σάμο.

Τον γεωλόγο κ. Χρήστο Σολωμό και τον γεωλόγο κ. Αλκιβιάδη Τσολάκο για την μετακίνηση μας κατά την έρευνα στην Κέα.

Τον Δρα. Κωνσταντίνο Αθανασά για την μετακίνηση μας σε επαναληπτική επιτόπια έρευνα στην Κέα.

Τον κ. Νικήτα Ψαθά για την φιλοξενία και μετακίνηση στην Μήλο κατά την εκεί έρευνα.

Τον κ. Γεώργιο Νικολαΐδη για την παροχή κάθε δυνατής διευκόλυνσης και συμπαράστασης σε όλες τις δυσκολίες που αντιμετωπίσα.

Την κα Σπυριδούλα (Πέπη) Κωτσάκη για την παροχή κάθε δυνατής διευκόλυνσης και συμπαράστασης σε όλες τις δυσκολίες που αντιμετωπίσα.

Τον οικονομολόγο κ Βασίλειο Ανγνωστόπουλο για την βοήθεια του στην διευθέτηση όλων των οικονομικών θεμάτων που απαιτούντο κατά την υλοποίηση του έργου.

Τον Υποψήφιο Διδάκτορα κ. Νικόλαο Λάσκαρη για την βοήθεια του στην κατασκευή της ιστοσελίδας, στην δημιουργία του προγράμματος της Βάσης Δεδομένων και την όλη στάση του και συμπεριφορά καθόλη την διάρκεια της εργασίας.

Την φιλόλογο & δημοσιογράφο κα Ελένη Δασκαλάκη για την συνεχή ενθάρρυνση και συμπαράσταση στην παρούσα εργασία

Τον αρχαιολόγο κ. Θεμιστοκλή Κατσαρό για την ηθική και υλική του στήριξη.

Στην σύντροφο μου Μαργαρίτα Κομητούδη, που με την στάση της και την αγάπη της ανέχθηκε την αφοσίωση μου στην παρούσα μελέτη.

### Περίληψη διδακτορικής διατριβής (2009)

Χρωματολογία Θεόφραστου του ερέσιου: αναλύσεις, ταυτοποίηση, συμβολή στην ανάδειξη έργων πολιτιστικής κληρονομιάς.

### Θωμάς Κατσαρός

Πανεπιστήμιο Αιγαίου, Τμήμα Μεσογειακών Σπουδών, Εργαστήριο Αρχαιομετρίας, Ρόδος, Ελλάς ([www.rhodes.aegean.gr/tms](http://www.rhodes.aegean.gr/tms)).

### Περίληψη

A) Με τον όρο *χρωματολογία* του Θεόφραστου εννοούμε το σύνολο των αναφορών που ο Θεόφραστος παραθέτει στο έργο του «*Περί Λίθων*» σχετικά με ορυκτά και γαίες που χρησιμοποιήθηκαν στην εποχή του, από τους ζωγράφους για παραγωγή χρωστικών υλών. Ο ίδιος ο συγγραφέας τονίζει ότι η κατηγοριοποίηση των ορυκτών χρωστικών που κάνει, γίνεται με βάση την κατάταξη που οι ίδιοι οι ζωγράφοι χρησιμοποιούσαν. Η εκτενής αναφορά με περιγραφή των ιδιοτήτων της κάθε χρωστικής ορυκτής ουσίας στο κείμενο του «*Περί Λίθων*» αποτελεί την αρχαιότερη γραπτή πηγή στο είδος της. Στο έργο αυτό στηρίχθηκαν ο Πλίνιος, ο Βιτρούβιος, ο Διοσκουρίδης και μεταγενέστεροι συγγραφείς.

B) Η παρούσα εργασία με βάση το έργο του Θεόφραστου «*Περί Λίθων*» διαπραγματεύεται πρώτον την τεκμηρίωση των αναφορών του κειμένου εάν και κατά πόσο ισχύουν, κατά δεύτερο την διασαφήνιση σχετικά με τις ίδιες τις αναφορές δηλαδή την ταύτιση των όρων που ο Θεόφραστος χρησιμοποιεί με τα αντίστοιχα ορυκτολογικά είδη, την επίλυση προβλημάτων που γεννώνται σχετικά με την όχρα και το ιδιαίτερο χρώμα που αυτή έχει σε σχέση με το ορυκτό *κίτρινη σανδαράχη*, την αιτιολόγηση της εκτίμησης από τον Θεόφραστο της ποιότητας της *μίλτου της Κέας*, την περίπτωση της *μηλίας γης*. Η σημασία του όλου εγχειρήματος έγκειται στο γεγονός ότι συλλέχθηκαν τα δείγματα των ορυκτών χρωστικών από τις ακριβείς θέσεις που ο Θεόφραστος αναφέρει. Είναι η πρώτη φορά που γίνεται συστηματική και σε τέτοια έκταση συγκέντρωση τόσο ετερογενούς υλικού με το συγκεκριμένο σκεπτικό.

Γ) Οι θέσεις από όπου προέρχονται τα δείγματα είναι: αρχίζοντας από ανατολάς προς δυσμάς: *λαζουρίτης* από την Λίμνη Βαϊκάλη (Σιβηρία), *λαζουρίτης* από την Κοιλιάδα Κόκτσα (Αφγανιστάν), *κίτρινη και κόκκινη όχρα* από το Τσαβουσί (Καπαδοκία), *κιννάβαρι* και *όρπιμεντ* από το ορυχείο Ελμπρούζ (Καύκασος), *χρυσόκολλα* από το ορυχείο Εϊλάτ (Ισραήλ), *κίτρινη όχρα* από το ορυχείο Σκουρώτισσας (Κύπρος), δείγματα από διάφορες θέσεις της Σάμου, *καολίνης Μήλου*, *πηλός και αιματίτης* από την περιοχή Αγιόχωμα στη Λήμνο, *αιματίτης από την Κέα*, *αζουρίτης*, *μαλαχίτης*, *κίτρινη όχρα*, *αιματίτης* από τα αρχαία μεταλλεία αργύρου του Λαυρίου, *γύψος* από το Δελβινάκι (Ηπειρος), *κιννάβαρι* από τα μεταλλεία του Αλμάντεν (Ισπανία), αρχαιολογικά δείγματα κονιαμάτων με χρωστική από την *Ιερά Μονή Σινά*, από την ανασκαφή στο *Ακρωτήρι Θήρας*, από την αρχαία ακρόπολη *Ολύθου Χαλκιδικής* και αυτούσιων χρωστικών υλών από το *Μουσείο Κεραμεικού Αθήνας* Γ' ΕΠΚΑ, από την *Αρχαιολογική Συλλογή*, Κηφισιάς Β' ΕΠΚΑ,

Δ) Η ταυτοποίηση των δειγμάτων έγινε με την χρήση Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης σε ζεύξη με Μικροαναλυτή Φθορισμού Ακτίνων-X, με Περίθλαση Ακτίνων-X, με Φασματοσκοπία Raman, με Φασματοσκοπία Υπερύθρου με

μετασηματισμό Φουριέ, με Υπέρυθρη Φωτοακουστική Φασματοσκοπία, με Φασματοσκοπία Μάζας με Ζεύξη Πλάσματος, με Οπτική Μικροσκοπία.

Ε) Στον τομέα της πειραματικής αρχαιολογίας αναπαράχθηκαν το *λευκό του μολύβδου* το αναφερόμενο ως *ψιμίθιο* και το *πράσινο του χαλκού* ή *ιός χαλκού* με βάση την ακριβή αναφορά του κειμένου του «*Περί Λίθων*». Επίσης έγινε αναπαραγωγή του *αιγυπτιακού μπλε* του ονομαζόμενου από τον Θεόφραστο ως *κύανου αιγύπτου* με χρήση παραδοσιακών υλικών.

ΣΤ) Τα αναλυτικά αποτελέσματα των διαφόρων μεθόδων συγκεντρώνονται σε μια *Βάση Δεδομένων* η οποία συνεχώς θα είναι διαθέσιμη σε ανάπτυξη με σκοπό να αποτελέσει στο μέλλον *υλικό αναφοράς* αφού η προέλευση των δειγμάτων είναι σε άμεση συνάφεια με μία γραπτή πηγή του 4<sup>ου</sup> αιώνα π.Χ.

Ζ) Το σύνολο των αναφερομένων θέσεων για εξόρυξη χρωστικών υλών από τον Θεόφραστο επιβεβαιώθηκε ως ακριβές. Επιβεβαιώθηκε η αναφορά του Θεόφραστου για *γύψο* στην περιοχή της αρχαίας *Τυμφαίας* (Ήπειρο). Διαλευκάνθηκε ο ακριβής προσδιορισμός των γεωγραφικών ορίων της ονομαζόμενης από τον Θεόφραστο *Καππαδοκίας* η οποία διαφέρει από την σύγχρονη αφού εκτείνεται στην βόρεια ακτή της Μ. Ασίας στην περιοχή του Πόντου. Αναφορικά με την μηλία γη προτείνεται η πιθανότητα η ιδιαιτερότητα της να οφείλεται στην παρουσία διοξειδίου του τιτανίου στον καολίνη. Αναφορικά με την *μίλτο της Κέας* προτείνεται η πιθανότητα να πρόκειται για μία *μολυβδόχα φάση* σε *αιματιτική ώχρα*, δηλ. υλικού σπάνιου που δικαιολογεί και το κόστος του και την μονοπωλιακή πολιτική που οι Αθηναίοι εφήρμοσαν στις πόλεις της Κέας. Αναφορικά με την περίπτωση της *ώχρας* της οποίας το χρώμα δεν διαφέρει από αυτό της *κίτρινης σανδαράχης*, προτείνεται το ορυκτό *γιαροσίτης* το οποίο εντοπίστηκε και στο Λαύριο και στην Κύπρο ως εμφάνιση, αλλά επίσης ταυτοποιήθηκε και σε αρχαιολογικό εύρημα από το χώρο της Αγοράς της αρχαίας Αθήνας. Στο πεδίο της πειραματικής αρχαιολογίας έχουμε την επιβεβαίωση των μεθόδων παραγωγής *ψιμιθίου* και *ιού του χαλκού* που περιγράφει ο Θεόφραστος με τήρηση του ακριβούς χρονοδιαγράμματος που δίνει. Στον τομέα της αναλυτικής προσέγγισης έργων τέχνης έχουμε την εφαρμογή της μεθόδου *Φωτοακουστικής Φασματοσκοπίας Υπερύθρου* στην ταυτοποίηση χρωστικών, μεθόδου που δίνει νέες δυνατότητες στην εξακρίβωση χρωστικών είτε σε καθαρή μορφή είτε σε μορφή μειγμάτων.

#### **Ph.D Thesis Summary (2009)**

Chromatology of Theophrastus from Eressos: Analyses, Identification, and Contribution to the Works of Cultural Heritage

**Thomas Katsaros**

University of the Aegean, Dept of Mediterranean Studies, Lab of Archaeometry, Rhodes, Greece ([www.rhodes.aegean.gr/tms](http://www.rhodes.aegean.gr/tms)).

#### **Abstract**

The following issues were tackled in the present thesis:

- A) With the term *Chromatologia of Theophrastus* we mean the total of reports that Theophrastus mentions in his work *On Stones* with regard to minerals and earths that were used in his time by the painters for production of pigments. The author uses the categorization of mineral pigments that the painters at his era used. The extensive report, with description of the abilities, of every mineral pigment substance in his text, *On Stones*, is the most ancient written source of its kind. Pliny, Vitruvius, and Dioscorides and later writers were based on this treatise.
- B) The present work on *Theophrastus On Stones* deals firstly with the documentation of reports in text if and how they are still in use. Secondly, it clarifies the identification of terms that *Theophrastus* uses with the equivalents mineralogical kinds, the solution of problems that rise with regard to the *ocher* and the particular color that this concerns the mineral orpiment, justification of the estimate from *Theophrastus* work of the quality of *miltos from Kea* and the case of *Melian Earth*. The importance of all undertaking investigations lies in the fact that they collected the mineral pigments from the precise places that *Theophrastus* indicates. It is the first time that a systematic work is made and in such extent stocking of so much heterogeneous samples for this kind of research.
- C) The places whereof samples derived are (beginning from east to west): *Lazurite* from the Lake Baikal (Siberia), *Lazurite* from the Valley Koktsa (Afghanistan), *Yellow and red ochre* from Tsavusin (Kappadocia), *Cinnabar* and *Orpiment* from the Mine Elmbrus (Caucasus), *Chrysocolla* from the Mine Eilat (Israel), *yellow ochre* from the Mine Skuriotissa (Cyprus), samples from various places of Samos, *kaolin* from Melos, *clay and hematite* from the region Aghiochoma on Lemnos, *hematite* from Kea, *azurite, malachite, yellow ochre, hematite* from the ancient mines of silver of Lavrion, *gypsum* from Delvinaki (Epirus), *Cinnabar* from the mines of Almaden (Spain), *archaeological samples of painted mortars* from the Holy Monastery of St. Catherine [Sina], from the excavations of Akrotiri [Santorini], from the ancient Olynthos Chalkidiki, a sample of *psimythion* from the Archaeological Museum of Kerameikos Athens, and a sample of *blue pigment* from the Archaeological Collection of Kifissia,

- D) The identification of samples was made with the use of Electron Scanning Microscopy EDS, X- ray Diffraction, Raman Spectroscopy, IR- Spectroscopy with transformation Fourier, by Infra Red Photoacoustic Spectroscopy, ICP/Mass Spectroscopy , and Optical Microscopy.
- E) In the section of experimental archeology we reproduce the *Lead White psimythio* and *green of copper* or *virus of copper* (ioz in accordance to *Theophrastus*). Also we made a reproduction of Egyptian Blue using traditional materials.
- F) The analytical results of various methods are assembled in a database which continuously will be enriched.
- G) All reported places for extraction of mineral pigments by *Theophrastus* were found and proved to be these places. The report of *Theophrastus* on *gypsum* was confirmed in the region of ancient *Tymphaea*, Epirus (Greece). The geographic limits of Cappadocia of Theophrastus' Era. Was clarified. On the case of the *Melian Earth* it is proposed the presence of dioxide of titanium in the kaolin of western Melos. On the nature of *miltos from Kea* it is proposed the presence of *lead rich phase* in hematite from Kea. On the case of ocher that the color does not differ from that of orpiment, it is proposed the mineral *jarosite*. In the field of experimental archeology we have confirmed methods for psimythion production and green of copper described by *Theophrastus*. In the area of analytical approach on works of art we made use of the method of Infra Red Photoacoustic Spectroscopy (IRPAS) for identification of colors, a method that gives new possibilities in the characterization of pigments.



## Περιεχόμενα

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

1. Εισαγωγή.....	1
1.1 Χρωστικές και τεχνικές εφαρμογής τους.....	1
1.2 Ο Θεόφραστος και η εποχή του .....	2
1.3 Ο Διογένης ο Λαέρτιος πηγή για το έργο του Θεόφραστου.....	3
1.4 Ο Θεόφραστος και η Περιπατητική σχολή.....	4
1.5 Το χαμένο έργο «Περί μεταλλευομένων» η πιθανή συνέχεια του «Περί λίθων» του Θεόφραστου.....	6
1.6 Το κείμενο «Περί λίθων» του Θεόφραστου.....	7
1.7 Το «Περί λίθων» και ο Πλίνιος ο Πρεσβύτερος.....	11
1.8 Το «Περί λίθων» και ο Διοσκουρίδης.....	12
1.9 Το «Περί λίθων» και ο Βιτρούβιος.....	13.

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

#### ΣΚΟΠΙΜΟΤΗΤΑ ΠΑΡΟΥΣΑΣ ΕΡΕΥΝΑΣ

2.1 Σκοπός.....	14
2.2 Ονοματολογικά ζητήματα - Χρωστικές Πρώτες Ύλες – Προβληματισμοί.....	14

#### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3.

#### ΕΠΙΤΟΠΙΑ ΕΡΕΥΝΑ ΚΑΙ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ

3.1 ΗΠΕΙΡΟΣ -ΤΥΜΦΑΪΚΗ ΓΥΨΟΣ.....	18
3.1.1 Γεωλογικά της Ηπείρου.....	18
3.2 ΛΑΥΡΙΟ – ΩΧΡΑ – ΜΙΛΤΟΣ – ΚΥΑΝΟΣ.....	23
3.3 ΜΗΛΟΣ – Μηλία Γή.....	28
3.4 ΣΑΜΟΣ-ΣΑΜΙΑ ΓΗ – ΑΝΑΖΗΤΗΣΗ ΤΟΥ ΜΕΤΑΛΛΕΙΟΥ ΠΟΥ ΠΕΡΙΓΡΑΦΕΙ Ο ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ .....	35
3.5. ΚΕΑ – Μίλτος η Κεία.....	45
3.6 ΛΗΜΝΟΣ.....	56
3.6.1 Γεωλογία της Λήμνου .....	56
3.6.2 Λημνία γη (Terra Lemnia).....	61
3.6.3 Χημικές αναλύσεις της "Λημνίας γης" κατά το παρελθόν.....	62
3.7. ΚΥΠΡΟΣ.....	77
3.8 2 <sup>η</sup> ΕΠΚΑ αρχαιολογική συλλογή Κηφισσιάς.....	87
3.9. 3 <sup>η</sup> ΕΠΚΑ ΜΟΥΣΕΙΟ ΚΕΡΑΜΕΙΚΟΥ.....	87
3.10 Μόναχο-( Καύκασος, Αφγανιστάν).....	89
3.11 ΈΦΕΣΟΣ- ΚΑΠΠΑΔΟΚΙΑ – ΩΧΡΑ, ΜΙΛΤΟΣ & ΚΙΝΝΑΒΑΡΗ.....	98

3.12 ΙΣΠΑΝΙΑ – ΚΙΝΝΑΒΑΡΗ.....	108
-------------------------------	-----

#### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4.

##### Αναλυτικές Τεχνικές

4.1.1 Οπτική μικροσκοπία- Γενικές Αρχές .....	110
4.1.2 Προσοφθάλμιος φακός, τοποθετημένος στο πάνω μέρος του σωλήνα.....	111
4.1.3 Περιστρεφόμενη κεφαλή με τους αντικειμενικούς φακούς. ....	112
4.1.4 Μοχλός ρύθμισης της ίριδας (διαφράγματος). ....	113
4.2 Διαφορική Θερμική Ανάλυση.....	113
4.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης με μικροανάλυση (SEM: Scanning Electron Microscopy).....	115
4.3.1 Εισαγωγή.....	115
4.3.2 Οργανολογία.....	115
4.3.3 Σύστημα κενού-σύστημα άντλησης.....	116
4.3.4 Σύστημα πληροφοριών.....	117
4.3.5 Αλληλεπιδράσεις Δέσμης – Δείγματος.....	117
4.3.6 Ακτίνες X.....	119
4.3.7 Προετοιμασία του δείγματος.....	121
4.4 Περιθλασιμετρία Ακτίνων Roentgen X (X-Ray Diffraction, XRD).....	122
4.4.1 Γενικά.....	122
4.4.2 Περί ακτίνων.....	122
4.4.3 Περίθλαση ακτίνων-X.....	124
4.4.4 Ανάλυση με Περίθλαση ακτίνων -X.....	124
4.4.5 Οργανολογία.....	127
4.4.6 Εφαρμογές.....	129
4.5. Φασματοσκοπία Ράμαν (Raman Spectroscopy).....	130
4.5.1 Γενικά.....	130
4.5.2 Πηγές ακτινοβολίας.....	132
4.5.3 Οργανολογία.....	132
4.5.4: Εξήγηση του φαινομένου Raman.....	133
4.5.5 Εφαρμογές.....	136
4.6. Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Φουριέ.....	137
4.6.1 Γενικά.....	137
4.6.2 Σχέση έντασης – συγκέντρωσης.....	138
4.6.3 Οργανολογία.....	139
4.6.4.Φασματοσκοπία Υπερύθρου με χρήση μετασχηματισμών Fourier (FT-IR).....	142
4.6.5 Τύπος Δείγματος - Προετοιμασία Δείγματος.....	142

4.6.6 Παράδειγμα.....	143
4.6.7 Εφαρμογές.....	145
4.7. Υπέρυθρη φωτοακουστική φασματοσκοπία (Infrared Photoacoustic Spectroscopy, IR-PAS).....	145
4.7.1 Γενικά.....	145
4.7.2 Αρχή Λειτουργίας – Οργανολογία.....	146
4.7.3. Προβλήματα παρεμβολών μεταξύ διαφορετικών αερίων.....	148
4.7.4. Πλεονεκτήματα της μεθόδου.....	148
4.7.5 Εφαρμογές.....	148
4.8. Φασματομετρία ατομικής εκπομπής με επαγωγική σύζευξη πλάσματος (Inductively coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, ICP-AES) Φασματομετρία μάζας με επαγωγική σύζευξη πλάσματος (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS).....	152
4.8.1 Γενικά.....	152
4.8.2 Φασματομετρία ατομικής εκπομπής με επαγωγική σύζευξη πλάσματος (Inductively coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, ICP-AES) .....	153
4.8.3 Οργανολογία ICP-AES.....	153
4.8.4 Στάδια ανάλυσης.....	154
4.8.5 Αναλυτικές δυνατότητες – προσδιορισμός συγκέντρωσης στοιχείων.....	155
4.8.6	
Εφαρμογές.....	156
4.8.7 Φασματομετρία μαζών με επαγωγική σύζευξη πλάσματος (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS) .....	156
4.8.8 Οργανολογία ICP-MS.....	156
4.8.9 Αναλυτικές δυνατότητες – προσδιορισμός συγκεντρώσεων.....	158
4.8.10 Εφαρμογές.....	159

## Πειραματικό μέρος

Μεθοδολογία .....	161
-------------------	-----

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

### Λευκές Χρωστικές

5.1 Τυμφαϊκή γύψος (κωδικός δειγμάτων TYM-1, KPR-2).....	164
5.1.1 Εισαγωγή.....	164
5.1.2 Αναλύσεις.....	167
5.1.2.1 Αναλύσεις Φωτοακουστικής Φασματοσκοπίας στο ΥΕ.....	167
5.1.2.2 Αναλύσεις SEM/EDS.....	171

5.1.2.3 Αναλύσεις XRD.....	174
5.1.3 Συζήτηση επι των αποτελεσμάτων των αναλύσεων των δειγμάτων TYM-1 και KPR-2 (γύψου).....	175
5.2 Ψιμύθιον (κωδικός δείγματος KER-1, PSI-1, CER-1).....	176
5.2.1 Εισαγωγή.....	176
5.2.2 Πειραματική αναπαραγωγή του ψιμυθίου.....	179
5.2.3 Αναλύσεις.....	183
5.2.3.1 Αναλύσεις Φωτοακουστικής Φασματοσκοπίας στο ΥΕ.....	183
5.2.3.2 Αναλύσεις SEM/EDS.....	189
5.2.3.3 Αναλύσεις Raman.....	192
5.2.3.4 Αναλύσεις XRD.....	196
5.2.4 Συζήτηση επι των αποτελεσμάτων των δειγμάτων KER-1, PSI-1, CER-1 (ψιμύθιο).....	197
5.3 Μηλιάς γη.....	198
5.3.1 Εισαγωγή.....	198
5.3.2 Αναλύσεις.....	202
5.3.2.1 Αναλύσεις Φωτοακουστικής Φασματοσκοπίας στο ΥΕ.....	203
5.3.2.2 Αναλύσεις SEM/EDS.....	209
5.3.2.3 Αναλύσεις Raman.....	214
5.3.2.4 Αναλύσεις XRD.....	219
5.3.3 Συζήτηση επι των αποτελεσμάτων των δειγμάτων MEL-1, MEL-2, MEL-3, KND-1, KND-2, KND-3, KND-4, KND-5 (μηλία γη).....	221
5.4 Σαμία γη (κωδικοί δειγμάτων SMG-1, SMG-2, SMG-3, SMG-4, SMG-5, SMG-6, SMG-7, SMG-8, SMG-9).....	223
5.4.1 Εισαγωγή.....	223
5.4.2 Αναλύσεις δειγμάτων που σχετίζονται με την εξόρυξη της Σαμιας Γης.....	224
5.4.2.1 Αναλύσεις Φωτοακουστικής Φασματοσκοπίας στο ΥΕ.....	224
5.4.2.2 Αναλύσεις SEM/EDS.....	230
5.4.2.3 Αναλύσεις Raman.....	230
5.4.2.4 Αναλύσεις XRD.....	239
5.4.25.Αναλύσεις ICP/MS .....	243
5.4.3 Συζήτηση επι των αποτελεσμάτων των δειγμάτων από την Σάμο με κωδικό SMG-1, SMG-2, SMG-3, SMG-4, SMG-5, SMG-6, SMG-7, SMG-8, SMG-9.....	245

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

### Κίτρινες Χρωστικές

6.1 Ώχρα (κωδικός δείγματος OCH-1, OCH-2, KPR-1, OCH-4).....	247
6.1.1 Εισαγωγή.....	247
6.1.2 Αναλύσεις.....	249
6.1.2.1 Αναλύσεις Φωτοακουστικής Φασματοσκοπίας στο ΥΕ.....	252
6.1.2.2 Αναλύσεις SEM/EDS.....	261
6.1.2.3 Αναλύσεις Raman.....	265
6.1.2.4 Αναλύσεις XRD.....	269
6.1.3 Συζήτηση επι των αποτελεσμάτων των δειγμάτων OCH-1, OCH-2, KPR-1, OCH-4 (ώχρα). ....	270
6.2 Αρρενικόν (κωδικός δείγματος ARE-1, ARE-2).....	273
6.2.1 Εισαγωγή.....	273
6.2.2 Αναλύσεις.....	277
6.2.2.1 Αναλύσεις Φωτοακουστικής Φασματοσκοπίας στο ΥΕ.....	278
6.2.2.2. Αναλύσεις SEM/EDS.....	283
6.2.2.3 Αναλύσεις Raman.....	287
6.2.2.4.Αναλύσεις XRD.....	289
6.2.3 Συζήτηση επι των αποτελεσμάτων των δειγμάτων ARE-1, ARE-2 (αρρενικόν).....	290

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

### Κόκκινες Χρωστικές

7.1 Κιννάβαρι Ιβηρίας (κωδικός δείγματος CIN-1).....	292
Κιννάβαρι Κολχίδος (κωδικός δείγματος CIN-2)	
Κιννάβαρι Εφέσου	
7.1.1. Εισαγωγή.....	292
7.1.2 Αναλύσεις.....	295
7.1.2.1 Αναλύσεις Φωτοακουστικής Φασματοσκοπίας στο ΥΕ.....	296
7.1.2.2 Αναλύσεις SEM/EDS.....	300
7.1.2.3 Αναλύσεις Raman.....	304
7.1.2.4 Αναλύσεις XRD.....	305
7.1.3 Συζήτηση επι των αποτελεσμάτων των δειγμάτων CIN-1, CIN-2 (κιννάβαρι).....	306
7.2 Μίλτος σιδηρείων (κωδικός δείγματος MIL-1, MIL-2).....	307
7.2.1 Εισαγωγή.....	307

7.2.2 Αναλύσεις.....	308
7.2.2.1 Αναλύσεις Φωτοακουστικής Φασματοσκοπίας στο ΥΕ.....	308
7.2.2.2 Αναλύσεις SEM/EDS.....	311
7.2.2.3 Αναλύσεις Raman.....	312
7.2.2.4 Αναλύσεις XRD.....	314
7.2.3 Συζήτηση επι των αποτελεσμάτων των δειγμάτων MIL-1, MIL-2 (μίλτος σιδηρείων).....	315
7.3 Μίλτος Κέας (κωδικοί δειγμάτων KEA-1,KEA-2,KEA-3,KEA-4,KEA-5).....	316
7.3.1 Εισαγωγή.....	316
7.3.2 Αναλύσεις.....	318
7.3.2.1 Αναλύσεις Φωτοακουστικής και Φασματοσκοπίας διέλευσης στο ΥΕ.....	318
7.3.2.2 Αναλύσεις SEM/EDS.....	322
7.3.2.3 Αναλύσεις XRD.....	326
7.3.3 Συζήτηση επι των αποτελεσμάτων των δειγμάτων KEA-1, KEA-2, KEA-3, KEA-3, KEA-4, KEA-5 (μίλτος η Κεία).....	329
7.4 Μίλτος Σινώπης (κωδικός δείγματος SNP-1, SNP-2 R, SNP-2W, SNP-3, SNP-4).....	330
7.4.1 Εισαγωγή.....	330
7.4.2 Αναλύσεις.....	332
7.4.2.1 Αναλύσεις Φωτοακουστικής και διέλευσης Φασματοσκοπίας στο ΥΕ.....	333
7.4.2.2 Αναλύσεις SEM/EDS.....	336
7.4.2.3. Αναλύσεις Raman.....	341
7.4.2.4 Αναλύσεις XRD.....	343
7.4.3 Συζήτηση επι των αποτελεσμάτων των δειγμάτων SNP-1, SNP-2, SNP-3, SNP-4 (ΜΙΛΤΟΣ ΣΙΝΩΠΗΣ).....	345
7.5 Μίλτος Λήμνου (κωδικοί δειγμάτων LMN, LMN-1-LMN-2,LMN-3, LMN-10).....	346
7.5.1 Εισαγωγή.....	346
7.5.2 Αναλύσεις.....	347
7.5.2.1 Αναλύσεις Φωτοακουστικής και διέλευσης Φασματοσκοπίας στο ΥΕ.....	348
7.5.2.2 Αναλύσεις SEM/EDS.....	351
7.5.2.3 Αναλύσεις Raman.....	354
7.5.2.4 Αναλύσεις XRD.....	361
7.5.2.5 Αναλύσεις ICP/MS.....	364
7.5.2.6. Ανάλυση με Geiger.....	369
7.5.3 Συζήτηση επι των αποτελεσμάτων των αναλύσεων των δειγμάτων που προέρχονται απο την Λήμνο και σχετίζονται με την Λημνία γη και την Λημνία Μίλτο.....	374

7.6 Μύλος οπτή (κωδικός δείγματος OOP).....	376
7.6.1 Εισαγωγή .....	376
7.6.2. Αναλύσεις Φωτοακουστικής Φασματοσκοπίας στο ΥΕ .....	376
7.6.3 Περίθλαση ακτίνων-Χ του δείγματος OOP.....	379
7.6.4 Συζήτηση επι των αποτελεσμάτων των αναλύσεων του δείγματος OOP-1 (Ωχρας Οπτης).....	380
7.7 Σανδαράχη (κωδικός δειγμάτων SAN-1, SAN-2).....	381
7.7.1 Εισαγωγή.....	381
7.7.2 Αναλύσεις.....	383
7.7.2.1 Αναλύσεις Φωτοακουστικής Φασματοσκοπίας στο ΥΕ.....	385
7.7.2.2 Αναλύσεις SEM/EDS.....	389
7.7.2.3 Αναλύσεις Raman.....	392
7.7.2.4 Αναλύσεις XRD.....	393
7.7.3 Συζήτηση επι των αποτελεσμάτων των αναλύσεων των δειγμάτων SAN-1, SAN-2 (ΣΑΝΔΑΡΑΧΗ).....	394

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

### Κυανές χρωστικές

8.1 Εισαγωγή στις Κυανές χρωστικές.....	395
8.2 Κύανος ο Αιγύπτιος (κωδικός δείγματος EGY-1, EGY-2, AKR-1, EGY-3).....	395
8.2.1 Εισαγωγή στον Κύανο τον Αιγύπτιο.....	395
8.2.2 Παρασκευή Αιγυπτιακού Μπλε - πειραματική αρχαιολογία ( EGY-3 ).....	397
8.2.2.1 Θεωρητικό Μέρος.....	397
8.2.2.2 Πειραματικό Μέρος.....	401
8.2.3 Αναλύσεις.....	406
8.2.3.1 Αναλύσεις Φωτοακουστικής και διέλευσης Φασματοσκοπίας στο ΥΕ.....	407
8.2.3.2 Αναλύσεις SEM/EDS.....	411
8.2.3.3 Αναλύσεις Raman.....	412
8.2.3.4 Αναλύσεις XRD.....	415
8.2.3.5 Ανάλυση Διαφορικής Θερμικής Ανάλυσης.....	417
8.2.4 Συζήτηση επι των αποτελεσμάτων των αναλύσεων των δειγμάτων EGY-3, EGY-2, κύανος ο Αιγύπτιος.....	419
8.3 Κύανος ο Σκύθης (κωδικός δείγματος SCY-1, SCY-2, BKL-1, SCY-10).....	421
8.3.1 Εισαγωγή .....	421
8.3.2 Αναλύσεις.....	421
8.3.2.1 Αναλύσεις Φωτοακουστικής Φασματοσκοπίας στο ΥΕ.....	424

8.3.2.2 Αναλύσεις SEM/EDS.....	433
8.3.2.3 Αναλύσεις Raman.....	438
8.3.2.4 Αναλύσεις XRD.....	446
8.3.3 Συζήτηση επι των αποτελεσμάτων των αναλύσεων των δειγμάτων SCY-1, SCY-2, SCY-10, BKL-1 (ΚΥΑΝΟΣ Ο ΣΚΥΘΗΣ).....	447
8.4 Κύανος ο Κύπριος (κωδικός δείγματος CUP-1, CUP-2).....	449
8.4.1 Εισαγωγή.....	449
8.4.2 Αναλύσεις .....	449
8.4.2.1 Αναλύσεις Φωτοακουστικής Φασματοσκοπίας στο ΥΕ .....	450
8.4.2.2 Αναλύσεις SEM/EDS.....	459
8.4.2.3 Αναλύσεις Raman.....	463
8.4.2.4 Αναλύσεις XRD.....	467
8.4.3 Συζήτηση επι των αποτελεσμάτων των αναλύσεων των δειγμάτων CUP-1, CUP-2. (ΚΥΑΝΟΣ ο ΚΥΠΡΙΟΣ) .....	467

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9

### Πράσινες χρωστικές

9.1 Χρυσόκολλα (κωδικός δείγματος MAL-1 από Λαύριο, MAL-2 από Ρωσσία, CHR-1 από Ειλάτ στο Ισραήλ, CHR-2 από Ρωσσία).....	469
9.1.1 Εισαγωγή.....	469
9.1.2 Αναλύσεις.....	470
9.1.2.1 Αναλύσεις Φωτοακουστικής Φασματοσκοπίας στο ΥΕ .....	473
9.1.2.2. Αναλύσεις SEM/EDS.....	482
9.1.2.3 Αναλύσεις Raman.....	488
9.1.2.4 Αναλύσεις XRD.....	489
9.1.3 Συζήτηση επι των αποτελεσμάτων των αναλύσεων των δειγμάτων MAL-1, MAL-2, CHR-1, CHR-2 (χρυσόκολλα).....	492
9.2 Ιός του χαλκού (κωδικός δείγματος IOS-1).....	493
9.2.1 Εισαγωγή.....	493
9.2.2 Αναλύσεις.....	495
9.2.2.1 Αναλύσεις Φωτοακουστικής Φασματοσκοπίας στο ΥΕ .....	496
9.2.2.2 Αναλύσεις SEM/EDS.....	498
9.2.2.3 Αναλύσεις Raman.....	499
9.2.2.4 Αναλύσεις XRD.....	500
9.2.3 Συζήτηση επι των αποτελεσμάτων των αναλύσεων του δείγματος IOS-1 (ιός του χαλκού).....	500



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10

### Αρχαιολογικά Υλικά

10.1 Εισαγωγή.....	503
10.2 Το αρχαιολογικό υλικό που αναλύθηκε.....	503
10.3 Αναλύσεις.....	507
10.3.1 Αναλύσεις Φωτοακουστικής Φασματοσκοπίας στο ΥΕ .....	507
10.3.2 Αναλύσεις SEM/EDS.....	519
10.3.3 Αναλύσεις Raman.....	530
10.3.4 Αναλύσεις XRD.....	538
10.4 Συζήτηση επι των αποτελεσμάτων των αρχαιολογικών δειγμάτων: SNI-1, AKR-1, AKR-2, AKR-3, OLT-1, ATH-1, ATH-2, EGY-1, KER-1, ITH-1.....	540
10.4.1 Το δείγμα με κωδικό SNI-1.....	540
10.4.2 Το δείγμα με κωδικό AKR-1 .....	540
10.4.3 Το δείγμα με κωδικό AKR-2.....	540
10.4.4 Το δείγμα με κωδικό AKR-3.....	541
10.4.5 Το δείγμα με κωδικό OLT-1.....	541
10.4.6 Το δείγμα με κωδικόATH-1 .....	542
10.4.7 Το δείγμα με κωδικόATH-2.....	542
10.4.8 Το δείγμα με κωδικό EGY-1.....	542
10.4.9 Το δείγμα με κωδικό KER-1.....	543
10.4.10 Το δείγμα με κωδικό ITH-1 .....	543

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11

### ΣΥΝΟΨΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ - ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

11.1 Αναλυτικές Τεχνικές: Αποτελεσματικότητα και διαφοροποιήσεις.....	544
11.2 Κιννάβαρι.....	545
11.3 Η θέση της Καππαδοκίας την εποχή του Θεόφραστου.....	547
11.4 Η μίλτος της Κέας .....	548
11.5 Η φύση της ώχρας που αναφέρει ο Θεόφραστος σε σχέση με το θειούχο αρσενικό.....	549
11.6 Η μηλία γη.....	550
11.7 Η γύψος της Τυμφαίας .....	551
11.8 Ψιμύθιον.....	552
11.9 Ιός Χαλκού.....	552

11.10 Κύανος ο αιγύπτιος .....	553
11.11 Η δημιουργία Βάσης δεδομένων με τα αναλυτικά αποτελέσματα.....	553
11.12 Η παλέτα του Απελλή.....	554

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12

Η δημιουργία Βάσης δεδομένων με τα αναλυτικά αποτελέσματα.....	555
12.1 Εισαγωγή.....	555
12.2 Η βάση.....	555
12.3 Η βιβλιοθήκη .....	557
12.4 Συγκριτική ανάλυση νέων φασμάτων.....	559
Προοπτικές και μελλοντική έρευνα .....	561
<b>Βιβλιογραφία.....</b>	<b>563</b>

## Θεωρητικό μέρος

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

#### 1. Εισαγωγή

##### 1.1 Χρωστικές και τεχνικές εφαρμογής τους

Οι ακριβείς γνώσεις μας για τις χρωστικές ουσίες που χρησιμοποιούνταν στην Ελληνική αρχαιότητα οφείλονται σε γραπτές πηγές. Κυρίως αντλούμε πληροφορίες από το έργο του Πλίνιου του Πρεσβύτερου «*Φυσική Ιστορία*» που αφιέρωσε το 77 μ.Χ. στον αυτοκράτορα Τίτο. Όμως όπως ο ίδιος ο Πλίνιος πάμπολλες φορές, αναφέρει ότι στηρίζεται στο έργο του Θεόφραστου του Ερέσιου «*Περί λίθων*», το οποίο αποτελεί το πρώτο γραπτό μνημείο που περιγράφει εκτενώς και με τρόπο επιστημονικό τα ορυκτά και τις χρήσεις τους.

Το πιο αγαπητό ερυθρό χρώμα της αρχαιότητας ήταν ο φυσικός θειούχος υδράργυρος, το *κιννάβαρι*. Δεν ήταν όμως το μόνο ερυθρό χρώμα στην παλέτα των αρχαίων ζωγράφων, κυρίως χρωστικές του σιδήρου κάλυπταν τις ανάγκες για το κόκκινο χρώμα, όπου αυτό απαιτείτο. Ο αιματίτης και διάφορες αιματιτικές ώχρες από διάφορες πηγές προέλευσης αποτελούσαν την γκάμα των κόκκινων χρωστικών.

Η κίτρινη ώχρα που είναι ευρύτατα διαδεδομένη στη φύση χρησιμοποιήθηκε από την προϊστορική εποχή ως κίτρινη χρωστική, είναι το υλικό που οι Ρωμαίοι αποκαλούσαν Sil. Ο αζουρίτης εξορυσσόταν στα μεταλλεία χαλκού κυρίως όπου και εμφανίζεται μαζί με τον μαλαχίτη και χρησίμευαν για ως κυανή και πράσινη χρωστική αντίστοιχα. Φωτεινές αποχρώσεις του κίτρινου και του πορτοκαλί λαμβανόταν από τα ιδιαίτερα τοξικά ορυκτά σουλφίδια του αρσενικού την ερυθρή και την κίτρινη σανδαράχη. Η επικινδυνότητα των υλικών αυτών ήταν γνωστή και όπως θα δούμε στα σχετικά κεφάλαια ο Διοσκουρίδης και ο Γαληνός προτείνουν αντίδοτα για την δηλητηρίαση από αυτά. Το πιο σταθερό όμως κυανό χρώμα ήδη από τους προϊστορικούς χρόνους ήταν το αιγυπτιακό μπλέ. Το αιγυπτιακό μπλέ αποτελεί και το πρώτο συνθετικό χρώμα στην αρχαιότητα αφού απαιτείται ιδιαίτερα υψηλού επιπέδου τεχνογνωσία για την παραγωγή του. Όμως με τον όρο «*κύανο*» αναφέρεται και ο φυσικός λαζουρίτης, ο οποίος τουλάχιστον για την περίοδο που μας ενδιαφέρει προερχόταν από το μακρινό Αφγανιστάν. Η προσπάθεια μάλιστα απομίμησης του οδήγησε στην παρασκευή του Αιγυπτιακού μπλε.

Εδώ και 200 χρόνια τα χρώματα των αρχαίων οικοδομημάτων και γλυπτών υποβάλλονται σε δειγματοληψία και χημική ανάλυση. Οι πρώτες αναλύσεις καταλοίπων χρώματος στα μαρμάρινα μνημεία της Αθήνας διενεργήθηκαν στις αρχές του 19<sup>ου</sup> αιώνα από

τον διάσημο Άγγλο φυσικό Michael Faraday. Το 1888 ιδρύθηκε στα βασιλικά Μουσεία του Βερολίνου ένα χημικό εργαστήριο, στο οποίο ο καθηγητής Rathgen προσδιόρισε το 1925 το είδος της χρωστικής που χρησιμοποιήθηκε για τον επιχρωματισμό της περίφημης «θεάς του Βερολίνου», ένα πρώιμο ελληνικό επιτύμβιο από τα περίχωρα της Αθήνας. Τα πλούσια υπολείμματα ερυθρού και κίτρινου αναγνωρίστηκαν ως ερυθρό οξείδιο του σιδήρου και κίτρινη ώχρα, αντίστοιχα. (Brinkmann 2007).

## 1.2 Ο Θεόφραστος και η εποχή του

Στην ιστοριογραφική παράδοση 4ος π.Χ. αιώνας ορίζεται συμβατικά η περίοδος από το τέλος του Πελοποννησιακού πολέμου (404 π.Χ.) μέχρι το θάνατο του Μεγάλου Αλεξάνδρου (323 π.Χ.). Η εποχή αυτή αποτελεί κομβικό σημείο ανάμεσα σε δύο πολύ διαφορετικές περιόδους - τον 5ο αιώνα, της ακμής των ελληνικών πόλεων, και την ελληνιστική περίοδο, των μεγάλων βασιλείων και της παγκόσμιας κυριαρχίας του ελληνισμού. Η μελέτη του 4ου αιώνα αποτελεί απαραίτητη προϋπόθεση για την κατανόηση τόσο της κλασικής όσο και της ελληνιστικής εποχής των οποίων αποτελεί συνδεδετικό κρίκο.

Ο Θεόφραστος (372 π.Χ. – περ. 287/5 π.Χ.) ήταν φιλόσοφος του 4<sup>ου</sup> αιώνα π.Χ.. Θεωρείται συνεχιστής του έργου του Αριστοτέλη τον οποίο και διαδέχτηκε στη διεύθυνση της Περιπατητικής Σχολής, φιλοσοφικής σχολής που ιδρύθηκε το 335 π.Χ. στην Αθήνα από το μεγάλο Σταγειρίτη φιλόσοφο Αριστοτέλη. Ονομάστηκε έτσι, γιατί ο Αριστοτέλης συνήθιζε να διδάσκει τους μαθητές του περπατώντας στις στοές του Λυκείου, που βρισκόταν κοντά στον Ιλισό ποταμό. Ο χώρος της σχολής δόθηκε στον Αριστοτέλη από τους μαθητές του και πιθανόν να υπήρχε μακεδονική βοήθεια στην παροχή του μεγάλου αυτού κτήματος.

Βασική αρχή της Περιπατητικής Σχολής ήταν η συστηματική φιλοσοφική έρευνα. Ο Αριστοτέλης εργάστηκε 12 χρόνια στη σχολή και πέτυχε να την πλουτίσει με άριστη βιβλιοθήκη για την εποχή του και να της δώσει μία σωστή επιστημονική κατεύθυνση. Μετά το θάνατο του Αριστοτέλη η σχολή διευθυνόταν από το Θεόφραστο, τον Εύδημο το Ρόδιο, τον Αριστόξενο τον Ταραντίνο, το Δημήτριο το Φαληρέα κ.ά. Στα χρόνια αυτά απέκτησε νατουραλιστικό χαρακτήρα, ενώ αργότερα εισήγαγε την εμπειριστική και τη σχολαστική τάση. Μετά τον 3ο αι. μ.Χ. συγχωνεύτηκε με τη Νεοπλατωνική Σχολή και παράλληλα έγινε στροφή στη μελέτη των έργων του ιδρυτή της Αριστοτέλη και στο αρχικό πνεύμα της.

Ο Θεόφραστος ήταν σχεδόν συνομήλικος του Αριστοτέλη και γενικά παρέμεινε στην σκιά του, λόγω της αίγλης που περιέβαλε το έργο του. Πρώτον, όμως είναι πλέον αποδεκτή τόσο η πρωτοτυπία του στοχασμού του, όσο και διαφοροποίησή του από την αριστοτελική σκέψη.

### 1.3 Ο Διογένης ο Λαέρτιος πηγή για το έργο του Θεόφραστου

Ο Διογένης Λαέρτιος ήταν ιστοριογράφος της φιλοσοφίας της αρχαιότητας, συγγραφέας του έργου *Βίοι φιλοσόφων*. Ήταν ελληνικής καταγωγής, γεννημένος μάλλον στην πόλη Λαέρτη της Κιλικίας. Πιθανολογείται πως έζησε στις αρχές του 3ου μ.Χ. αιώνα, όμως για τη ζωή του, την καταγωγή του, τη μόρφωση του, το σύνολο του έργου του, την προσωπικότητα του, δεν γνωρίζουμε σχεδόν τίποτε, ενώ δεν υπάρχουν και αντίστοιχα σοβαρά αποδεικτικά στοιχεία, καθώς οι αρχαίοι συγγραφείς δεν δίνουν σχετικές πληροφορίες.

Για τον λόγο αυτό, οι ερευνητές δεν μπορούν παρά να τον αναζητήσουν μέσα από το έργο του, από στοιχεία που σίγουρα είναι αποσπασματικά και δύσκολο να επαληθευτούν.

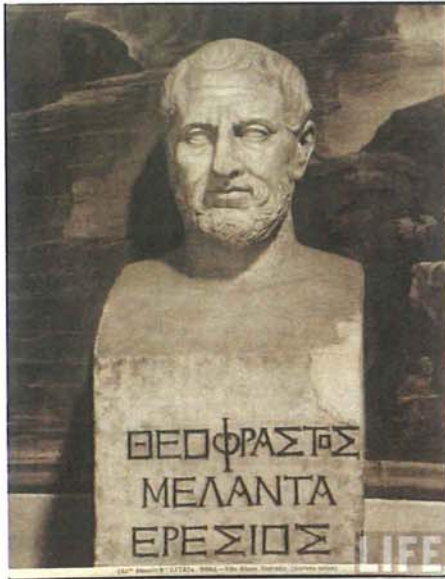
Βεβαιότητα δεν υπάρχει ούτε για το όνομα του αφού τα χειρόγραφα άλλες φορές δίνουν το όνομα Διογένης Λαέρτιος και άλλες Διογένης ο Λαερτιεύς. Μια εικασία περιγράφει πως το Λαέρτιος ίσως προέρχεται από κάποιον πρόγονό του που λεγόταν Διογένης Λαερτιάδης.

Τις περισσότερες πληροφορίες για το βίο του Θεοφράστου αντλούμε από τον Διογένη τον Λαέρτιο συγγραφέα του έργου:

*«Βίοι καὶ γνῶμαι τῶν ἐν φιλοσοφίᾳ εὐδοκιμησάντων» Βιβλίο 5<sup>ο</sup>*

36 “Θεόφραστος Μελάντα Ἐρέσιος κναφέως υἱός, ὡς φησιν Ἀθηνό-  
δωρος ἐν ὀγδῶν Περικάτων. οὗτος πρῶτον μὲν ἤκουσεν Ἀλκίππου  
τοῦ πολίτου ἐν τῇ πατρίδι, εἴτ' ἀκούσας Πλάτωνος μετέστη πρὸς  
Ἀριστοτέλην· κάκεινου εἰς Χαλκίδα ὑποχωρήσαντος αὐτὸς διεδέ-  
ξατο τὴν σχολὴν Ὀλυμπιάδι τετάρτῃ καὶ δεκάτῃ καὶ ἑκατοστῇ.  
φέρειται δ' αὐτοῦ καὶ δοῦλος φιλόσοφος ὄνομα Πομπύλος”

Ο Θεόφραστος γεννήθηκε το 372 π.Χ. στην Ερεσό της Λέσβου. Ο πατέρας του ήταν ο πλούσιος έμπορος Μέλαντας και το πραγματικό του όνομα ήταν Τύρταμος (Εικ. 1.1 & 1.2). Αρχικά έλαβε τα πρώτα του μαθήματα κοντά στον Λεύκιππο ενώ αργότερα εγκατέλειψε την πόλη της Ερεσού και μετέβη στην Αθήνα όπου άρχισε να ασχολείται με τη φιλοσοφία ως μαθητής του Πλάτωνα. Μετά το θάνατο του δασκάλου του, το 347 π.Χ., ακολούθησε τον Αριστοτέλη, ο οποίος διακρίνοντας τη φιλομάθεια και την ευφυΐα του, τον επονόμασε αρχικά Εύφραστο και αργότερα Θεόφραστο. Η εκτίμηση που έτρεφε ο Αριστοτέλης στον Θεόφραστο αποδεικνύεται και από το γεγονός πως όταν το 323 π.Χ. ο Αριστοτέλης κατηγορήθηκε για ασέβεια και αναγκάστηκε να καταφύγει στη Χαλκίδα, όπου είχε περιουσία



**Εικονα 1.1,1.2:** Θεόφραστος μαρμάρινη προτομή & επιγραφή (βίλα Αλμπάνι Ρώμη).

από την πλευρά της μητέρας του, δώρισε στον Θεόφραστο τη βιβλιοθήκη του και του εμπιστεύτηκε τη διεύθυνση της Περιπατητικής σχολής.

#### 1.4 Ο Θεόφραστος και η Περιπατητική σχολή

Ο Θεόφραστος όταν ανέλαβε την σχολή μερίμνησε να την μετατρέψει σε θρησκευτικό Θίασο (σωματείο) για να εξασφαλίσει την βιωσιμότητα της, αφού σύμφωνα με την Αθηναϊκή νομοθεσία ως μη Αθηναίος πολίτης δεν μπορούσε να διευθύνει μία φιλοσοφική σχολή στην Αθήνα. Αυτός ο νόμος είχε ως εισηγητή του τον Σοφοκλή ο οποίος διακήρυττε ότι κανείς φιλόσοφος, μη Αθηναίος, δεν είχε δικαίωμα να ιδρύει σχολή και να προΐσταται αυτής χωρίς την άδεια του Δήμου και της Βουλής με ποινή θανάτου μάλιστα για τους παραβάτες. Όμως ο Θεόφραστος με την επιρροή των Βασιλέων Κάσσανδρου και Πτολεμαίου, οι οποίοι υπήρξαν και μαθητές του κατάφερε να ακυρώσει τον παραπάνω νόμο.

Ο Θεόφραστος παρέμεινε στην διεύθυνση της σχολής επί 34 χρόνια και σε αυτό το διάστημα δίδαξε αλλά και άφησε πολλά γραπτά. Την περίοδο αυτή, λέγεται ακόμα πως οι μαθητές της σχολής ξεπέρασαν τις δύο χιλιάδες ενώ μεταξύ αυτών περιλαμβάνονταν ο Δημήτριος ο Φαληρεύς και ο κωμωδιογράφος εισηγητής της Νέας Αττικής Κωμωδίας Μένανδρος, οι βασιλείς της Μακεδονίας Φίλιππος και Κάσσανδρος καθώς και ο βασιλιάς της Αιγύπτου Πτολεμαίος Α'. Ο φιλόσοφος Στράτων και Αρκεσίλαος αλλά και ο ρήτορας Δείναρχος υπήρξαν επίσης μαθητές του. Ο Θεόφραστος δεν ασχολήθηκε ποτέ ενεργά με την πολιτική, αλλά αφοσιώθηκε ολοκληρωτικά στην Επιστήμη και τη Φιλοσοφία. Πέθανε περίπου το 287 π.Χ. και μέχρι το τέλος της ζωής του δίδασκε και εργαζόταν.

Το έργο του Θεόφραστου ήταν ιδιαίτερα πλούσιο, καθώς εκτιμάται πως έγραψε συνολικά περίπου 240 έργα τα οποία πραγματεύονται ένα πλήθος θεμάτων γύρω από την Ηθική, τη Λογική, τη ρητορική, την ιστορία των επιστημών ή τη μεταφυσική και κυρίως τη Βοτανική και τη Ζωολογία. Σήμερα σώζονται κυρίως αποσπάσματα του έργου του αλλά και ορισμένα πλήρη κείμενα που είναι οι *«Περί Φυτών Ιστορίας»* (9 βιβλία), τα *«Περί Φυτών Αιτιών»* (6 βιβλία) καθώς και το πιο γνωστό του έργο, οι *«Χαρακτήρες»*. Τα δύο πρώτα έργα αποτελούν μάλλον τα πρώτα συγγράμματα στον τομέα της Βοτανικής, την εποχή της αρχαιότητας και μέχρι τον Μεσαίωνα.

Ο Αριστοτέλης στο *«Περί κόσμου»* (κεφ.5<sup>ο</sup>) αναφέρει τα εξής: *«έτσι μπορείς να τα ενώνεις όλα ...άπο όλα το ένα και το ένα από όλα.»* επαναλαμβάνοντας ουσιαστικά το χωρίο του Πλάτωνα από τον διάλογο του *«Τίμαιος»* ( 68d):

*“όσο για τα υπόλοιπα χρώματα, είναι φανερό ότι δημιουργούνται από αυτά (εννοεί τα τέσσερα απλά) , όταν αναμιχθούν μεταξύ τους σε ορισμένες αναλογίες που διατηρούν την πιθανή αιτία. Αν πάντως , κάποιος ήθελε να τα δοκιμάσει στην πράξη, θα έδειχνε ότι δεν γνωρίζει την θεία φύση- ότι δηλ. ο θεός έχει αρκετή γνώση και ικανότητα για να συνδυάζει πολλά πράγματα σε ένα και να διαλύει το ένα σε πολλά. Από τους ανθρώπους όμως δεν θα βρεθεί ποτέ κανείς που να έχει την δύναμη να κάνει τέτοια πράγματα ούτε τώρα ούτε στο μέλλον.”*

Ο Πλάτωνας εδώ φαίνεται αφοριστικός όσον αφορά την δυνατότητα του ανθρώπου στην προσέγγιση της ακρίβειας μεταχειριζόμενος το πείραμα και την μέθοδο της απόδειξης στην πράξη δηλ. με την ανάμιξη των χρωμάτων, όπως χαρακτηριστικά αναφέρει.

Ακριβώς από αυτή την παραβολή των δύο παραπάνω χωρίων διαφαίνεται η διαφοροποίηση μεταξύ Αριστοτέλη και Πλάτωνα, όπου ο Αριστοτέλης συνεχίζει το έργο της *Ακαδημίας*, επαναλαμβάνοντας αποσπάσματα τυπικά Πλατωνικά, επεκτεινόμενος όμως στην εφαρμογή τους στο πεδίο της εμπειρικής έρευνας. Αυτήν ακριβώς την τάση φαίνεται να ασπάζεται και ο Θεόφραστος όταν προχωρεί με την σειρά του στην υιοθέτηση της μεθόδου της μελέτης των φυσικών φαινομένων με τρόπο που κληρονόμησε από τον Αριστοτέλη και απορρίπτωντας την Πλατωνική θέση περί της αναζήτησης της απολύτου Γνώσεως των πραγμάτων. Πιο συγκεκριμένα ο Θεόφραστος, όταν αναφέρεται στο *Περί λίθων* στο κεφ. 50: *«αλλά μάλλον αν τις αυτές τοις χρώμασι διαριθμήσιεν οίσπερ και οι γραφείς χρώνται.»*

Αναφερόμενος στον τρόπο που θα εκθέσει τα ορυκτά που χρησιμοποιούν οι ζωγράφοι για να παρασκευάζουν τα χρώματα τους δηλώνει ότι θα μεταχειριστεί την μέθοδο με την οποία εκείνοι δηλ. οι ζωγράφοι της εποχής του, τα διέκριναν και τα ταξινομούσαν. Εδώ ο Θεόφραστος εμφανίζεται ως εμπειριστής και εισηγητής της ταξονομικής αφού ασπάζεται την αριστοτελική θεώρηση της επιστήμης και απομακρύνεται από την Ιδεαλιστική αντιμετώπιση του Πλάτωνα. Αυτό με την σειρά του πιθανόν αποτέλεσε και έναν από τους

λόγους, εξ αιτίας των οποίων ο Αριστοτέλης τον επέλεξε ως διάδοχο του στην Περιπατητική Σχολή, διακρίνοντας σε αυτόν έναν άξιο συνεχιστή του.

### **1.5 Το χαμένο έργο «Περί μεταλλευομένων» η πιθανή συνέχεια του «Περί Λίθων» του Θεόφραστου**

Στο «Περί Λίθων» ο Θεόφραστος πραγματεύεται τις γαίες και τους λίθους, δεν αναφέρεται όμως στα μέταλλα και τα μεταλλεύματα τους. Τούτο συμβαίνει γιατί αυτό το ανέπτυξε σε ένα άγνωστο, δυστυχώς χαμένο στις μέρες μας έργο το «Περί Μεταλλευομένων.» Εκεί είναι που ο Θεόφραστος περιέγραφε τα μέταλλα και τις ιδιότητες τους. Μέσα στο περί λίθων αναφέρει ακροθιγώς πληροφορίες σχετικά με μεταλλεία και ειδικότερα για αργυρωρυχεία, για χρυσορυχεία και για χαλκωρυχεία ενώ δεν παραλείπει και τα σιδηρωρυχεία. Όμως αυτό το κάνει πάντα σε αναφορά με τα παραγόμενα είδη στους τόπους αυτούς, είδη τα οποία εμπίπτουν στο πλαίσιο περιγραφής του περί λίθων. Πώς όμως διέφυγε από την αντιγραφική παράδοση ένα τόσο σημαντικό έργο. Ας εξετάσουμε τα πράγματα διεξοδικά, τα έργα του Θεόφραστου όπως και αυτά του μεταγενέστερου του Πλίνιου του Πρεσβύτερου δεν είχαν κανέναν λόγο οι μοναχοί αντιγραφείς του μεσαίωνα να τα αποκλείσουν από τις λίστες αντιγραφής τους κι αυτό γιατί σε αντίθεση με έργα άλλων συγγραφέων, αυτά δεν έκαναν μνεία στο μεταφυσικό και άρα δεν έθιγαν τα πιστεύω τους. Πότε μπορεί να χάθηκαν έργα που δεν έθιγαν θεολογικές θέσεις; Έργα τα οποία μάλιστα ήταν τόσο χρήσιμα για τις τεχνολογικές πληροφορίες που περιείχαν.

Εδώ έρχεται στο προσκήνιο η χυμευτική τέχνη και η συνεπακόλουθη πρακτική της δόλωσης και της νοθείας. Και τι σχέση μπορεί να έχει η νοθεία με την απώλεια έργων με τεχνολογικές πληροφορίες. Την εποχή του αυτοκράτορα Διοκλητιανού υπήρχε τεράστιο δημοσιονομικό έλλειμμα στο κράτος και μεγάλο ποσοστό φοροδιαφυγής με κέντρο την Αίγυπτο. Ο αυτοκράτορας στην προσπάθειά του να εξυγιάνει τα δημοσιονομικά του κράτους του καταφεύγει στην διενέργεια διωγμών κατά των αστρολόγων, μάντεων, αλχημιστών (κυρίως της Αιγύπτου απ όπου και το πρόβλημα), και της νεότευκτης Χριστιανικής εκκλησίας η οποία είχε τεράστια έγγειο ιδιοκτησία και δεν απέδιδε φόρους. Ο νόμος προέβλεπε την ποινή του θανάτου για όποιον κατείχε χειρόγραφα με περιεχόμενο τεχνολογικό κι αυτό γιατί η παραγωγή κίβδηλου χρυσού περιγραφόταν σε πάμπολλες συνταγές σε χειρόγραφα που κανείς δεν είχε την δυνατότητα του να διακρίνει την αυθεντική τους πατρότητα. Εξάλλου την εποχή αυτή συνηθιζόταν τα ψευδεπίγραφα έργα για λόγους πρόσληψης κύρους από το όνομα του αναγραφόμενου συγγραφέα ή για λόγους ασφάλειας του πραγματικού συγγραφέα από τυχόν διώξεις.

Εύκολα μπορούμε να αντιληφθούμε την δυσκολία ερμηνείας και διασαφήνισης ενός έργου με τον τίτλο «Περί μεταλλευομένων», δυσκολίας που άλλωστε κανείς από τους



τότε διεξάγοντες τις έρευνες για εντοπισμό και καταστροφή των «επικηρυγμένων έργων» δεν είχε την παραμικρή διάθεση να αντιμετωπίσει. Αυτή είναι και η υπόθεση που προτείνω για την απώλεια του έργου αυτού. Πως όμως σώθηκε το *Περί λίθων*; Είναι απλό, το *Περί λίθων* ήταν ανώδυνο και ακίνδυνο έργο, αφού οι πληροφορίες που παρείχε ήταν γύρω από την φύση και τις ιδιότητες των δομικών λίθων, των πολύτιμων λίθων και των βιομηχανικών ορυκτών όπως θα λέγαμε σήμερα. Το είδος λοιπόν της πληροφορίας που κόμιζε το *Περί λίθων* δεν έθιγε στο παραμικρό την οικονομία αλλά αντίθετα ήταν χρήσιμο και πρακτικό.

### 1.6 Το κείμενο «*Περί λίθων*» του Θεόφραστου

Η πρώτη δημοσίευση του έργου «*Περί λίθων*» περιέχεται στην έκδοση των απάντων του Αριστοτέλη και Θεοφράστου που έγινε στην Βενετία το 1495-1498 (εικόνα 1.3) με ανατύπωση το 1552. το ίδιο έργο μεταφρασμένο στα λατινικά εκδόθηκε στο Παρίσι το 1572 (εικόνα 1.4). για πρώτη φορά το «*Περί λίθων*» δημοσιεύτηκε αυτοτελές το 1746, από τον J. Hill στο Λονδίνο. Η έκδοση αυτή περιλαμβάνει το αρχαίο κείμενο, την μετάφραση του στα αγγλικά και σχόλια τις γνώσεις στην χημεία, την γεωλογία και την ορυκτολογία την εποχή του Θεόφραστου. Από τις επόμενες σπουδές και σχόλια για το έργο του Θεόφραστου, οι σημαντικότερες είναι του D.E. Eichholz “*Theophrastus, De Lapidus*” και η εργασία των E.R. Caley & J.F.C. Richards “*Theophrastus, On Stones*”.



### ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΥ ΠΕΡΙ ΛΙΘΩΝ.

Ὅτι ἐν τῇ γῆ, σιμισα μὲν ὡν τὰ μὲν ἐστὶν ὑδατος. τὰ δὲ  
 γῆς. ὑδατος μὲν, τὰ μεταλλωόμενα κατὰ τὸν ἀέρα  
 γυρος ἢ χυσοῦς, καὶ τὰλλα γῆς δὲ λίθος τε καὶ ὅσα  
 λίθων εἶδη πλεονέστερα. καὶ εἴτιρες δὲ τῆς γῆς αὐτῆς ἰδιώτε  
 ραι φύσεις εἰσὶν, ἢ χρώμασιν, ἢ λεύκωσιν, ἢ πυκρότησιν, ἢ ἢ ἄλλ  
 λη τινὶ δυνάμει. περὶ μὲν δὲ τῶν μεταλλωόμενων ἐν ἄλλοις τε  
 θεωρηταί. περὶ δὲ τούτων μὲν λέγει μὲν ἄπαντα οὗτα ταχὴ

Εικ.1.3: Η προμετωπίδα από την πρώτη έκδοση του έργου *Περί λίθων* του Θεόφραστου από τον Aldus Manutius 1497.

ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΥ τῆς ΕΡΕΣΙΟΥ  
ΠΕΡΙ ΤΩΝ  
ΛΙΘΩΝ  
ΒΙΒΛΙΟΝ.

THEOPHRASTUS'S  
HISTORY OF STONES.  
With an ENGLISH VERSION,  
AND  
CRITICAL and PHILOSOPHICAL NOTES,  
Including the Modern History of the GEMS, &c.  
described by that Author, and of many other of  
the Native FOSSILS.

By JOHN HILL.

To which are added,

TWO LETTERS:

One to Dr. JAMES PARSONS, F.R.S.  
On the Colours of the *Sapphire* and *Turquoise*.

AND THE OTHER,

To MARTIN FOLKES, Esq; Doctor of Laws,  
and PRESIDENT of the ROYAL SOCIETY;

Upon the Effects of different Menstruums on *Copper*.

Both tending to illustrate the Doctrine of the GEMS  
being coloured by *Metallic Particles*.

L O N D O N,

Printed for C. DAVIS, against *Gray's-Inn* in *Hilborn*,  
Printer to the ROYAL SOCIETY.  
MDCCLXVI.

THEOPHRASTI  
DE LAPIDIBVS  
LIBER,

Ab ADRIANO TURNERO  
Latinitate donatus.



LVTETIÆ,

Ex Officina Federici Morelli Typographi Regij,  
in vico Iacobæo, ad insigne Fontis.

M. D. LXXXVIII.

CVM PRIVILEGIO REGIS.

**Εικ.1.4:** Η πρώτη έκδοση του Περί λίθων στα αγγλικά το 1746 (αριστερά) και η δεύτερη έκδοση του ίδιου έργου στα λατινικά το 1578 (δεξιά).

Στην Ελλάδα δημοσιεύτηκε στα τέλη του 19<sup>ου</sup> αιώνα, η εργασία του Μ. Κ. Στεφανίδη «Ορυκτολογία του Θεοφράστου» και το 1975 η ειδική έκδοση της επιστημονικής Εταιρίας Τεχνολόγων Ορυκτού Πλούτου «Θεοφράστου περί λίθων».

Είναι ένα έργο ιδιαίτερα ενδιαφέρον στην ιστορία της ορυκτολογίας, αφού αποτελεί το μεγαλύτερο απόσπασμα που έχει επιβιώσει από την κλασική εποχή, με κύριο αντικείμενο την περιγραφή των ανόργανων ορυκτών ουσιών.

Ο Θεόφραστος ο Ερέσιος θεωρείται ο πατέρας της ορυκτολογίας. Στο έργο του «Περί λίθων» αναπτύσσει τις γνώσεις της εποχής γύρω από τα ορυκτά, τα πετρώματα και τους πολύτιμους λίθους καθώς και την χρησιμότητά τους. Το κείμενο του αποτελεί την αρχαιότερη ελληνική γραπτή μαρτυρία στο θέμα.

Πηγές για την μελέτη του Θεοφράστου έργου είναι οι παρακάτω χειρόγραφοι κώδικες:

- A-Vaticanus graecus 1302, late 13<sup>th</sup> -14<sup>th</sup> cent.
- B-Vaticanus graecus 1305, 1469-1477.

- C- Vaticanus Urbinas graecus 108, 15<sup>th</sup> cent.
- D-Vaticanus Palatinus graecus 162, 1442-1459 A.D.
- E- Vaticanus Ottobonianus graecus 153, 15<sup>th</sup> cent.
- F- Vaticanus Reginensis 123, 1499-1501 A.D.
- G-Ambrosianus P8o sup, 15<sup>th</sup>
- H- Neapolitanus III D1, 1497.
- J-Marcianus graecus 260, 1442-1459 A.D.
- K-Bernensis 402, 15<sup>th</sup> cent.
- L-Vossianus graecus Q 25, 1487 A.D.
- M-Londiniensis, Brit. Mus. Add. 5113, 1480.
- N-Parisinus graecus 2277, 1479 A.D.

Παρέμεινε για 1800 χρόνια, μια από τις πιο έγκυρες πραγματείες για τα ανόργανα άλατα, ορυκτά και πετρωμάτα. Η απουσία από το κείμενο του «Περί λίθων» οποιασδήποτε αναφοράς στο υπερβατικό και μυθολογικό στοιχείο καθώς και η μη μνημόνευση μαγικών ιδιοτήτων των λίθων που περιγράφει καθιστούν το έργο την πρώτη αμιγώς συστηματική ορυκτολογία στον κόσμο. Αυτό με την σειρά του προϋποθέτει την ύπαρξη έργων τεχνικού χαρακτήρα, τα οποία θα έπρεπε να κυκλοφορούσαν μεταξύ των μεταλλωρύχων, που θα είχαν καθαρά πρακτικό χαρακτήρα, τα οποία προφανώς ο Θεόφραστος χρησιμοποίησε ως πηγές στην συγγραφή του «Περί λίθων».

Άλλες πιθανές πηγές του έργου του πρέπει να ήταν οι αναφορές από το εκστρατευτικό σώμα του Μεγάλου Αλεξάνδρου, στις οποίες πρέπει να είχε πρόσβαση από την παραλαβή της βιβλιοθήκης του Αριστοτέλη και μετά.

Το κείμενο είναι γραμμένο σε μια σειρά από 69 παραγράφους, οι οποίες θα μπορούσαν να ταυτίζονται με ισάριθμες διαλέξεις του φιλοσόφου. (Adams, 1934, p.1733).

Σε ορισμένα αποσπάσματα είναι προφανής η μεταγενέστερη προσθήκη πληροφοριών.

Πράγματι δεν αποκλείεται οι σημειώσεις κάποιου μαθητή του Θεόφραστου ίσως του Στράτωνα, να αποτέλεσαν τον ιστό του «Περί λίθων». Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η πιστή αντιγραφή μεταξύ των σωζόμενων κωδίκων, πράγμα που δηλώνει την γραμμική αντιγραφική παράδοση του έργου. Έτσι το κείμενο του περί λίθων διατηρείται στην αρχική του κατάσταση χωρίς αξιόλογο αριθμό μεταγενέστερων επεμβάσεων. Άρα έχουμε την τύχη να έχουμε ένα από τα σπάνια αρχαία κείμενα που υπέστησαν ελάχιστες αλλοιώσεις και είναι πολύ κοντά στο πρωτότυπο κείμενο που ο Θεόφραστος έγραψε.

Το κείμενο καταρχήν δίνει την άποψη της Περιπατητικής Σχολής για την προέλευση των ορυκτών και των πετρωμάτων, βασιζόμενο στον Αριστοτέλη και Πλάτωνα, με κάποιες όμως διαφοροποιήσεις. Ο Αριστοτέλης στο *Περί χρωμάτων* αναφερόμενος στην σχέση των χρωμάτων με τα τέσσερα βασικά στοιχεία σημειώνει:

Aristotle De Coloribus 791a.1 to Col 791a.4

Ἄπλᾶ τῶν χρωμάτων ἔστιν ὅσα τοῖς στοιχείοις συνακολουθεῖ, οἷον πυρὶ καὶ ἀέρι καὶ ὕδατι καὶ γῆ. ἄηρ μὲν γὰρ καὶ ὕδωρ καθ' ἑαυτὰ τῆ φύσει λευκά, τὸ δὲ πῦρ καὶ ὁ ἥλιος ξανθά.

*Αριστοτέλους: "Περί χρωμάτων", 791<sup>a</sup>.1 ἕως 791<sup>a</sup>.4.*

*Μτφ.: απλά είναι τα χρώματα όσα συμφωνούν με τα στοιχεία, όπως η φωτιά και ο αέρας και το νερό και η γη. Αέρας μεν και νερό είναι από την φύση τους λευκά, η φωτιά και ο ήλιος από την άλλη είναι χρυσόχρωμα.*

Τα μέταλλα αποτελούνται από νερό, ενώ τα πετρώματα και τα ορυκτά αποτελούνται από γη. Ένα ορυκτό παρουσιάζεται επειδή η ουσία που το αποτελεί έχει καθαριστεί με διήθηση, μέσα στην γή και ο βαθμός καθαρότητας του μπορεί να προσδιοριστεί με την εξέταση αυτών των ποιοτήτων όπως η λειότητα, η πυκνότητα, η λάμψη και η διαφάνεια. Το πρωτογενές ενδιαφέρον στο έργο είναι οι περιγραφές των συγκεκριμένων ανόργανων συστατικών της γης. Θεόφραστος χωρίζει τα υλικά από την γη σε δύο μεγάλες κατηγορίες, ορυκτά και πετρώματα και τα απαριθμεί με κριτήριο την χρησιμότητα τους.

Το ενδιαφέρον του παρόντος πονήματος στέφεται στην περιγραφή των ορυκτών χρωστικών υλών που μεταχειριζόταν οι σύγχρονοι του Θεόφραστου ζωγράφοι. Μέσα στο «*Περί λίθων*» γίνεται αναφορά της λέξης χρώμα 15 φορές: {1,4} {3,6}- {4,5}- {6,1}- {7,1}- {18,3}- {22,2}- {22,2}- {33,5}- {33,5}- {37,7}- {45,5}- {50,4}- {55,10}- {61,3}.

Τα αναφερόμενα από τον Θεόφραστο χρώματα στο «*Περί λίθων*» είναι τα ακόλουθα: *ώχρα, μίλτος, κύανος, χρυσόκολλα, αρρευνικόν, σανδαράχη, κιννάβαρι, μηλιάς γη, ψιμίθιον, ιός χαλκού*. Και αναλυτικά τα χρώματα αναφέρονται στον πίνακα 1.1.

**Πίνακας 1.1:** Αναφορές χρωστικών στο «Περί Λίθων» του Θεόφραστου.

Περί Λίθων	ΩΧΡΑ	ΜΙΛ- ΤΟΣ	ΚΥΑΝ- ΟΣ	ΧΡΥΣ Ο- ΚΟΛ- ΛΑ	ΑΡ- ΡΕΝ- ΙΚΟΝ	ΣΑΝ- ΔΑ- ΡΑΚΗ	ΚΙΝ- ΝΑΒΑ ΡΙ	ΜΗΛ- ΙΑΣ ΓΗ	ΨΙΜΥ- ΘΙΟΝ	ΙΟΣ ΧΑΛ- ΚΟΥ
Κεφ., στιχ.	40,2	40,3	31,2	26,3	50,1	50,1	58,1	62,2	56,1	57,2
	51,3	51,3	37,4	26,5	50,4	50,4	58,11	62,4	57,1	
	51,5	51,5	39,3	39,4	51,3	51,3	60,5	62,6		
	51,6	52,1	40,3	40,3	51,6					
	52,1	52,4	51,3	51,3						
	53,4	52,6	55,2							
	54,1	55,1	55,3							
			55,7							
			58,8							
			55,10							
Σύνολο ανα- φορών	7	7	10	5	4	3	3	3	2	1

### 1.7 Το «Περί λίθων» και ο Πλίνιος ο Πρεσβύτερος

Ο Πλίνιος στο έργο του *Φυσική Ιστορία* χρησιμοποιεί τον Θεόφραστο ως πηγή για την συγγραφή του. Ειδικότερα στις αναφορές των χρωστικών τα χωρία που παραθέτει ταυτίζονται με αυτά του Θεόφραστου, αν και σε μερικά σημεία μοιάζει να διαφοροποιείται από αυτόν. Ο Πλίνιος μας διασώζει πολλές πληροφορίες για τις χρωστικές οι οποίες ταυτίζονται με τις αναφορές του Θεόφραστου. Ο Πλίνιος διακρίνει τις χρωστικές σε αυστηρές και ανθηρές (austeri aut floridi) πράγμα που δεν το συναντάμε στον Θεόφραστο. Ας μην ξεχνάμε ότι ο Θεόφραστος βασίζεται στην αρχή της τετράχρωμης κλίμακας η οποία αρχίζει με το λευκό διέρχεται το ωχρόν το ερυθρόν και καταλήγει στο μέλαν. Αυτήν ακριβώς την κλίμακα μας περιγράφει και ο Πλίνιος ότι αποτελούσε την παλέτα του ζωγράφου Απελλή στο 35° βιβλ. της *Φυσικής Ιστορίας* (XXXII):

« *Quattuor coloribus solis immortalia illa opera fecede- ex albis Melino, e silaciis attico, ex rubris Sinopide Pontica, ex ex nigris atramento- Apelles, ...* ».

*μτφ- με μόνο τέσσερα χρώματα, από τα λευκά τη μηλία γη, από τα κίτρινα την αττική χώρα, από τα κόκκινα την σινωπίδα μίλτο του Πόντου και από τα μαύρα το ατραμέντουμ ο Απελλής...*

Μέσα από το έργο του Πλίνιου μαθαίνουμε για την τετράχρωμη παλέτα του Απελλή η οποία αποτελείται από χρωστικές που μνημονεύει πρώτος ο Θεόφραστος στο έργο του «*Περί λίθων*».

### **1.8 Το «*Περί λίθων*» και ο Διοσκουρίδης**

Γόνος της ρωμαϊκής οικουμένης του πρώτου μεταχριστιανικού αιώνας ο Πεδάνιος Διοσκουρίδης είναι εξοικειωμένος με την έλλογη φυσιολογία του Ιπποκράτους, την συνθετική φυσιογνωσία του Αριστοτέλους, την κωδικοποιημένη βοτανική του Θεοφράστου, τις νεωτερικές θεωρήσεις του Ερασιστράτου και Ηροφίλου. Ο ίδιος αναγνωρίζει άμεσα το χρέος προς τον περίφημο Κρατεύα, ιατρό Μιθριδάτου του Ευπάτορος και μέγα φαρμακογνώστη, και τον μάλλον ελάσσονα Σίζτο Νίγηρα, ελληνόφωνο φυτολόγο των χρόνων του Καίσαρος.

Ο Διοσκουρίδης ανδρώνεται στα Ανάζαρβα της Κιλικίας και νέος εντάσσεται στο σώμα των στρατιωτικών ιατρών. Η ευρύτατη φαρμακολογική του κατάρτιση υπερβαίνει την βιβλιογραφική ενημέρωση της εποχής του και οφείλεται σε μέγιστο ποσοστό σε προσωπική εμπειρία, καθώς την έλξη προς το αντικείμενο έρχεται - επί αυτοκράτορος Κλαυδίου - να συμπληρώσει η ανάδειξη του σε επιθεωρητή του υγειονομικού. Υποχρεωμένος να ελέγχει την οργάνωση θεραπευτηρίων και νοσοκομείων σε όλη την επικράτεια, ο παρατηρητικός επιστήμων θα έχει την ευκαιρία να πειραματισθεί με την συνταγογραφία Ανατολής και Δύσεως, και να καταθέσει έργο αξεπέραστο επί μακρούς αιώνες. Στο έργο του Πεδάνιου Διοσκουρίδη «περί ύλης ιατρικής» στο 5<sup>ο</sup> βιβλίο έχουμε πληρέστατη περιγραφή των ορυκτών που χρησιμοποιήθηκαν για χρωστικές και συμπίπτουν με αυτά που περιγράφει ο Θεόφραστος.

Η αξία του έργου του Διοσκουρίδη έγκειται στο γεγονός ότι παραθέτει εκτενείς περιγραφές τις οποίες δυστυχώς δεν έχουμε στο «*Περί λίθων*». Όμως η ταύτιση και ο συσχετισμός μεταξύ των ειδών και εδώ μας επιτρέπουν να αποκλείσουμε την απώλεια κειμένου από το έργο του Θεόφραστου. Και ο Διοσκουρίδης αναφέρει τα ίδια ορυκτά χρώματα: το κιννάβαρι, την μίλτο, το αρσενικό, την σανδάραχη, την χώρα, το ψιμύθιο, τον ίο του χαλκού, την Λημνία μίλτο, την Σινωπική μίλτο, τον κύανο της Κύπρου και την χρυσόκολλα. Συνδυάζοντας τις αναφορές και του Διοσκουρίδη με αυτές του Θεοφράστου καταλαβαίνουμε ότι δεν υπάρχουν ελλείμματα στην αντιγραφική παράδοση του «*Περί λίθων*» και αυτό γιατί εάν υπήρχαν θα είχαμε κομμάτια τα οποία δεν θα αντιστοιχούσαν στα

κατονομαζόμενα είδη. Αξίζει να σημειωθεί βέβαια ότι η απουσία αναφοράς στη μίλτο της Κέας αποτελεί εξαίρεση η οποία όμως μπορεί πιθανώς να ερμηνευθεί με την εξάντληση των αποθεμάτων της την εποχή του Διοσκουρίδη.

### 1.9 Το «Περί λίθων» και ο Βιτρούβιος

Ο Βιτρούβιος ήταν Ρωμαίος αρχιτέκτων, μηχανικός και συγγραφέας που έζησε τον 1ο αιώνα π.Χ. Για τη ζωή του υπάρχουν ελάχιστες πληροφορίες, ούτε ακριβή στοιχεία γέννησης και θανάτου, ούτε και το ακριβές όνομά του είναι γνωστά. Οι ερευνητές φαίνεται να συμφωνούν στο όνομα Vitruv ή Vitruvius Maximus, ενώ τα ονόματα Marcus και Pollio είναι αμφιλεγόμενα. Τα περισσότερα στοιχεία για τη ζωή του Βιτρούβιου προκύπτουν από τα ίδια τα γραπτά του και γι' αυτό πρέπει να θεωρούνται γενικά ως αξιόπιστα.

Το σύγγραμμα του Βιτρούβιου για την Αρχιτεκτονική είναι το μοναδικό αρχαίο έργο που διασώθηκε γι' αυτό τον επιστημονικό τομέα και, σύμφωνα με τη μαρτυρία του ίδιου συγγραφέα του, το πρώτο στη λατινική γλώσσα. Ως πηγές αναφέρει ελληνικά αρχιτεκτονικά συγγράμματα, τα οποία δεν έχουν διασωθεί. Πρόκειται για ένα διδακτικό βιβλίο με λογοτεχνικές αρετές, το οποίο επηρέασε όλο το Μεσαίωνα και χρησιμοποιείται ακόμα κατά την Αναγέννηση. Στη νεότερη εποχή έφτασε αυτό το σύγγραμμα από το παλαιότερο γνωστό αντίγραφό του τού 9ου αιώνα μ.Χ. Μέχρι το 15ο αιώνα δημιουργήθηκαν άλλα 50 περίπου χειρόγραφα αντίγραφα που έχουν διασωθεί ως μεταφράσεις του λατινικού συγγράμματος στα γαλλικά, γερμανικά, αγγλικά και ιταλικά.

Από το έργο του Βιτρούβιου «Περί αρχιτεκτονικής» και συγκεκριμένα από το 7<sup>ο</sup> βιβλίο στο κεφάλαιο 7 μέχρι το 14 γνωρίζουμε ότι το κείμενο του «Περί λίθων» του Θεόφραστου είναι πλήρες. Κι αυτό γιατί δεν γίνεται λόγος για κάποια άλλη χρωστική που να μην αναφέρεται στον Βιτρούβιο, ούτε έχουμε σχόλια που να παραπέμπουν σε κομμάτια που πιθανόν να έχουν χαθεί από το αρχικό Θεοφράστειο κείμενο. Δεν αναφέρει την μίλτο της Κέας κι αυτό γιατί πιθανόν στην εποχή του είχε εξαντληθεί το υλικό. Αναφέρει την ώχρα της Αττικής που δεν τη μνημονεύει ο Θεόφραστος ονομαστικά, αλλά έμμεσα αναφερόμενος στα ορυχεία αργύρου όπου απαντάται. Στον Βιτρούβιο συναντάμε τις παρακάτω χρωστικές: *αττική ώχρα, μίλτο της Σινώπης, μίλτο της Αιγύπτου, μίλτο της Ισπανίας, μίλτο της Λήμνου, παραιτώνιο, μηλία γη, πράσινη κρητίδα ή θεοδότειον, αρσενικό, σανδαράκη, κιννάβαρι, αρμένιο, ινδικό, μέλαν, κυανό της Αλεξάνδριας ή του Βεστόριου, καυστή ώχρα, ψιμύθιο, ιό χαλκού.*

Από τα παραπάνω αντιλαμβανόμαστε ότι δεν υπάρχουν κενά σε σχέση με τα χρώματα που μας αναφέρει ο Θεόφραστος (βλ.πιν.1.1).

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2.

### ΣΚΟΠΙΜΟΤΗΤΑ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣ ΕΡΕΥΝΑΣ

#### 2.1 Σκοπός

Ο σκοπός της παρούσης διατριβής συνοψίζεται στα εξής:

- α) Αναζήτηση των τόπων εξόρυξης των ορυκτών που περιγράφονται από τον Θεόφραστο.  
β) Συγκέντρωση του υλικού αυτού σε μία βάση δεδομένων για την μετέπειτα αξιοποίηση της με τον συνεχή εμπλουτισμό της από νέα δείγματα από νέες θέσεις που θα ανακαλυφθούν στο μέλλον και θα έρθουν να συμπληρώσουν τα αναφερόμενα από τον Θεόφραστο.  
γ) Πειραματική επιβεβαίωση των μεθοδολογιών που παρατίθενται στο *Περί λίθων* για την παρασκευή τεχνητών χρωστικών, όπως η περίπτωση του ψιμυθίου, του ιού του χαλκού και του αιγυπτιακού μπλέ. δ) Η επίλυση των προβλημάτων της ονοματολογίας που ο Θεόφραστος χρησιμοποιεί για τις ορυκτές και τεχνητές χρωστοκές, ε) η εφαρμογή φυσικοχημικών μεθόδων ταύτισης του υλικού θα δώσει την δυνατότητα στην συγκρότηση μιας σειράς δεδομένων ικανών να στοιχειοθετήσουν την απαρχή μιας τράπεζας δειγμάτων αναφοράς. στ) η δημιουργία μίας ιστοσελίδας όπου θα παρατίθενται τα αποτελέσματα των ερευνών του έργου.

#### 2.2 Ονοματολογικά ζητήματα - Χρωστικές Πρώτες Υλές – Προβληματισμοί

Με τον όρο *χρώμα* δηλώνουμε τόσο τις *χρωστικές* όσο και τις *βαφές*. Όμως οι δύο αυτοί όροι σημαίνουν δύο διαφορετικά μεταξύ τους πράγματα. Χαρακτηρίζοντας μία ουσία ως *χρωστική* εννοούμε κυρίως ότι πρόκειται για ανόργανη ένωση *μη διαλυτή στο νερό*.

Με τον όρο *βαφή* αναφερόμαστε σε μία *οργανική ένωση η οποία είναι διαλυτή στο νερό*. Η απόδοση στην αγγλική για την *χρωστική\** είναι *pigment* ενώ για την *βαφή* είναι *dye*, όπου και εκεί έχουμε την περίπτωση του όρου *colour* να δηλώνει τόσο το *χρώμα* όσο και το *χρωστικό μέσο*. Όμως το ξεκίνημα όλων αυτών των προβλημάτων στην ορολογία μπορεί να προσεγγισθεί από την αναζήτηση της ετυμολογίας, την αιτία. Ο Γαληνός αναφέρει ότι οι Πυθαγόρειοι όριζαν ως χρώμα την επιφάνεια (την επιδερμίδα) ενός αντικειμένου, Γαληνός (Galen 19.257-TLG).

Η λέξη *χρώμα* προέρχεται από το *χρώζω* που σημαίνει αγγίζω την επιφάνεια (*ψάνω την επιδερμίδα*). Η ετυμολογία της λέξης *βαφή* προέρχεται από το *βάπτω* που σημαίνει βυθίζω κάτι μέσα σε υγρό, εμβαπτίζω, εκ του οποίου και η *βάπτιση*.

\* στην σύγχρονη τεχνολογία των οργανικών επικαλύψεων έχει καθιερωθεί ως *πιγμέντο* (Υφαντής 2008).



Στην μεταλλουργία ο όρος *βαφή* σημαίνει την βύθιση του διάπυρου μετάλλου σε λάδι ή κρύο νερό. Ακολουθώντας το «*ονομάτων επίσκεψις αρχή σοφίας εστίν*» (Αντισθένης ο Κυνικός), οδηγηθήκαμε στην ασφαλή εκτίμηση ότι η πρωταρχική σημασία της λέξης *χρωστική* σχετίζεται με μια ουσία που παραμένει στην επιφάνεια του αντικειμένου, ενώ η σημασία της λέξης *βαφή* αναφέρεται στην χρήση νερού άρα και στην διαδικασία αυτού που και σήμερα γνωρίζουμε ως μέθοδο βαφής ενός υφάσματος με την τεχνική της εμβάπτισής του σε ένα χρωμοφόρο λουτρό (Στεφανίδης, 1896), (Κορδέλλας, 1886).

Οι ονομασίες των χρωστικών στο κείμενο του Θεόφραστου «*Περί λίθων*» μας αποκαλύπτουν πληροφορίες για το χρώμα ή την ιδιαίτερη απόχρωση, την τοποθεσία εξόρυξης ή γενικά προέλευσης του υλικού, την ορυκτολογική του ταυτότητα, τον ιδιαίτερο χημισμό του ή την τεχνολογία παραγωγής του.

Η ταύτιση των θέσεων που αναφέρονται μέσα στο κείμενο, όπως η Καπαδοκία, η θέση της εξόρυξης της Σαμίας γης, η θέση της εξόρυξης της Λημνίας μίλτου, η ερμηνευτική επίλυση του ασαφούς σχολίου του Θεόφραστου για την ομοιότητα στην απόχρωση μεταξύ της ώχρας και του αρρениκού αποτελούν μερικά από τα προβλήματα που καλούμαστε να επιλύσουμε. Όπως λόγου χάρι σε ποια *ώχρα* ο Θεόφραστος αναφέρεται, που μπορεί να έχει απόχρωση τόσο φωτεινή όσο το ορυκτό του κίτρινου θειούχου αρρениκού (κίτρινης σανδαράχης).

Αρχή στην διατύπωση αυτής της σκέψης είναι η περίπτωση της μίλτου της Σινώπης, η οποία προέρχεται από την Καπαδοκία αλλά δεν ονομάζεται καπαδοκική. Γιατί η εμπορία του προϊόντος γινόταν από το λιμάνι της Σινώπης του Εύξεινου Πόντου και το επίθετο δήλωνε πρωτίστως τον τόπο απ' όπου γινόταν η διακίνηση του στον υπόλοιπο κόσμο.

Οι γαίες ακολουθούν στο σύνολο τους αυτόν τον κανόνα, όπως η *Σαμία*, η *Μηλία*, η *Κιμωλία*, με εξαίρεση την περίπτωση της *Τυμφαϊκής*, η οποία προσδιορίζεται ως *γύψος*. Γιατί δεν έχουμε όμως και εδώ την συνήθη προσαγόρευση, δηλαδή *Τυμφαϊκή* «γη» αντί για τον σαφή ορυκτολογικό προσδιορισμό «*γύψος*»; Μια πιθανότητα θα μπορούσε να είναι, ότι όταν είναι γνωστή η ορυκτολογική σύσταση του εξεταζομένου υλικού προτιμάται αυτή, έναντι της γενικής δήλωσης του τόπου προέλευσης.

Άλλη περίπτωση είναι αυτή του *κύνου του Κύπριου*, επιθέτου σαφώς δηλωτικού της προέλευσης του, καθώς και ο επιθετικός προσδιορισμός ενός *άλλου κύνου ως Σκύθη*. Εδώ όμως αν και πρόκειται για σαφώς διαφορετικά ορυκτά διατηρείται ο όρος *κύνος* (δηλωτικό προφανώς του χρώματος τους) και η διάκριση στηρίζεται στον τόπο προέλευσης τους.

Με ένταξη στην παραπάνω ομάδα του *κύνου του Αιγύπτου*, ο οποίος αν και τεχνητός προστίθεται στην παραπάνω ομάδα λόγω χρώματος, αλλά και ως υλικού αναφοράς όπως θα εξηγήσουμε παρακάτω, οι «*κύνος*» γίνονται τρεις.

Αυτό με την σειρά του γεννά το εύλογο ερώτημα, γιατί έχουμε δύο τρόπους προσέγγισης του υλικού του αναφερομένου στο κείμενο του Θεόφραστου. Η δήλωση του επιθετικού προσδιορισμού δηλωτικού τύπου προέλευσης, η εξόρυξης του και κατά συνέπεια παραγωγής του, είναι πρόδηλη. Πρέπει όμως να διακριθεί ο λόγος για τον οποίο χρησιμοποιείται κατά περίπτωση.

Ας διαχωρίσουμε το υλικό μας σε ομάδες με βάση αυτήν την σκέψη:

- Σαμία γη, Μηλία γη, Κιμωλία γη, ανήκουν σε μια κατηγορία.
- Τυμφαϊκή γύψος, γύψος των Θουρείων, γύψος της Φοινίκης και της Κύπρου, είναι άλλη υποομάδα.
- Λημνία μίλτος, Κεία μίλτος, Σινωπική (Καππαδοκική) μίλτος ανήκουν σε μία άλλη κατηγορία.
- Ώχρα καππαδοκική, Ώχρα της Κύπρου, Ώχρα των σιδηρείων άλλη κατηγορία.
- Κιννάβαρι της Ιβηρίας, κιννάβαρι της Κολχίδος, κιννάβαρι της Εφέσου αποτελούν ειδική κατηγορία.
- Κύανος ο σκύθης, Κύανος ο κύπριος, Κύανος ο Αιγύπτιος είναι άλλη κατηγορία.
- Και έχουμε μια γενική κατηγορία στην οποία συνωθούνται τα ακόλουθα:  
Χρυσόκολλα, Σανδαράχη, Ώχρα (παντοδαπή), Μίλτος των σιδηρείων, Αρρενικόν, Κύανος χρυσόπαστος με χρυσόκολλα και τα αναφερόμενα ως τεχνητά ψιμύθιον και ιός χαλκού, καθώς και το δυσερμήνευτο τεχνητό κιννάβαρι.

Αντιμετωπίζουμε επιπλέον και ένα άλλο ζήτημα που αφορά τα εργαλεία εξόρυξης. Κατά την εποχή που μας ενδιαφέρει γνωρίζουμε ότι η εξόρυξη γινόταν με ένα είδος καλεμιού την γλυφίδα και ένα είδος σφυριού την τυπίδα. Έχουν βρεθεί κατά χώρα σε αρχαίες μεταλλευτικές στοές στο Λαύριο τέτοια αντικείμενα τα οποία εκτίθενται στο Ορυκτολογικό Μουσείο Λαυρίου. Σύμφωνα με αναλύσεις που έχουν γίνει σε αυτά διαπιστώθηκε ότι ήταν κατασκευασμένα από χάλυβα (Κονοφάγος 1980).

Στην περίπτωση της εξόρυξης του κιννάβαρεως στην Κολχίδα που αναφέρεται από τον Θεόφραστο γεννάται ένα εύλογο ερώτημα ως προς την μεθοδολογία που ακολουθείται. Εάν λάβουμε υπόψιν μας κατά γράμμα τα λεγόμενα οδηγούμαστε στην παραδοχή μίας

τερατολογικής περιγραφής η οποία όμως δεν συνάδει με το Θεοφράστειο πνεύμα. Αξίζει να σημειωθεί ή παντελής απόρριψη οποιασδήποτε μεταφυσικής προσέγγισης των θεμάτων που πραγματεύεται ο συγγραφέας καθώς είναι γνωστό ότι ως διάδοχος του Αριστοτέλη στην Περιπατητική Σχολή υιθέτησε έναν αμιγή θετικιστικό τρόπο προσέγγισης των εκάστοτε αναφευομένων θεμάτων.

Αυτό το παρατηρούμε επίσης και στα έργα του που αναφέρονται και σε άλλα αντικείμενα μελέτης του. Στην περίπτωση του πολύτομου έργου του «Περί Φυτών» δεν κάνει πουθενά λόγο για μαγικές ιδιότητες των βοτάνων που περιγράφει ως φαρμακευτικά φυτά. Γιαυτό άλλοστε τον λόγο του αποδόθηκε και η προσωνομία του πατέρα της Βοτανικής. Στο κείμενο του *Περί λίθων* συναντούμε ένα δυσερμήνευτο χωρίο:

*«όπως και της Κολχίδος (εννοεί το κιννάβαρι) αυτό λένε βρίσκεται σε γκρεμούς και το ρίχνουν χτυπώντας το με βέλη»*

Εδώ έχουμε μια ασάφεια στην περιγραφή της εξόρυξης της κιννάβαρης στην περιοχή της Κολχίδας. Η πιθανότητα του να κυριολεκτεί μας ωθεί στην αμφισβήτηση της αυθεντικότητας του χωρίου και της μεταγενέστερης του προσθήκης. Κάτι τέτοιο δηλαδή η περιγραφή παραδόξων ιστοριών απαντάται στο έργο του Ψευδο-Καλλισθένη η *Φυλλάδα του Μεγαλέξανδρου*, έργο το οποίο φέρεται ως αλεξανδρινή μυθιστορία, ενώ στην πραγματικότητα είναι κατά πολύ μεταγενέστερο.

Όμως υπάρχει και μία άλλη δυνατότητα ερμηνείας του συγκεκριμένου χωρίου, αυτήν που προτείνει ο Μ. Στεφανίδης ότι η χρήση του όρου *τοξέειν* δεν αναφέρεται σε τόξα και βέλη αλλά στην χρήση ενός εξειδικευμένου εργαλείου το οποίο λεγόταν ακόμα στην εποχή του Saggete (εικ.2.1) δηλαδή σάιτα= βέλος. Με αυτό το σκεπτικό μπορούμε εύκολα να κατανοήσουμε την χρήση ενός τέτοιου εργαλείου για την απόσπαση σκληρών πετρωμάτων αφού η μορφολογία του παραπέμπει στο σχήμα ενός βέλους. Αυτό έχει λογική εξήγηση ακριβώς γιατί αυτή η πλάτυνση στην αιχμή εξυπηρετεί καλλίτερα την εξόρυξη του υλικού.



**Εικ.2.1:** Εργαλείο εξόρυξης τύπου Saggete 19<sup>ου</sup> αιώνα (συλλογή Θ. Κατσαρού).

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3.

### ΕΠΙΤΟΠΙΑ ΕΡΕΥΝΑ ΚΑΙ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ

#### 3.1 ΗΠΕΙΡΟΣ - ΤΥΜΦΑΪΚΗ ΓΥΨΟΣ

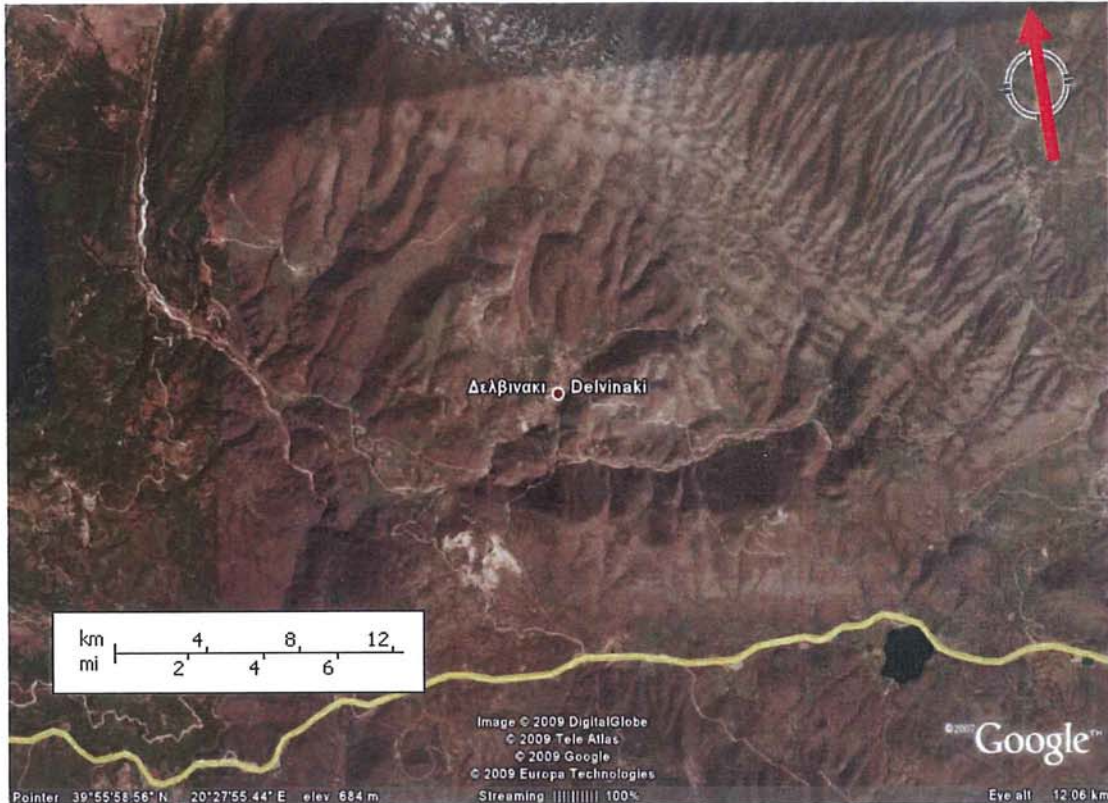
Η «τυμφαϊκή γύψος» που περιγράφει ο Θεόφραστος αναφέρεται στην ορυκτή γύψο.

Η Τυμφαία ή Τύμφη είναι προέκταση των Κεραυνίων Ορέων , συνέχεια του Λάκμωνα και Ν. του ποταμού Αωού, πλούσια σε δάση και ρυάκια. Από το όνομα του όρους ονομάστηκε Τυμφαία χώρα της Ηπείρου, πιθανόν και πόλη και μάλιστα πρωτεύουσα. (Σακελλαρίου 1972). Οι κάτοικοι της ονομαζόμενοι Τυμφαίοι ήταν γείτονες των Μακεδόνων και των Θεσσαλών. Ο Στράβων θεωρεί τους κατοίκους της Καλαμπάκας Τυμφάιους παρά το ότι είναι νοτιότερα, αφού αμφισβητούσαν τις πηγές του Πηνιεύ από τους Θεσσαλούς. (Σακελλαρίου 1972)

Με τον όρο «*τυμφαϊκή γύψο*» ο Θεόφραστος αναφέρεται σε ένα ορυκτό το οποίο σαφώς γνωρίζει ότι πρόκειται για την γνωστή και σήμερα γύψο (ένυδρο θειικό ασβέστιο). Την συγκαταλέγει μεταξύ των λευκών γαιών αν και από ότι φαίνεται από την παράθεση που κάνει δεν είναι σίγουρος ότι αποτελεί χρωστική με την ακριβή έννοια του όρου (Caley 1956). Σύμφωνα με την μελέτη του Ινστιτούτου Γεωλογίας και Ερευνών Υπεδάφους του 1948, εκτίθενται σε χάρτη θέσεις εμφάνισης ορυκτής κρυσταλλικής γύψου. Όλα σχεδόν τα θαλάσσια και λιμνοθαλάσσια νεότερα στρώματα της Ηπείρου, από του φλύσχου μέχρι και του ανώτερου νεογενούς περιέχουν γύψο, άλλοτε σε μικρές συγκεντρώσεις και άλλοτε σε μεγάλα συγκροτημένα κοιτάσματα. Επίσης οι θειούχες ιαματικές πηγές της εσωτερικής Ηπείρου (Κόνιτσας, Κεράσοβου κ.λ.π.) οφείλουν την περιεκτικότητά τους σε θείο στην αποσύνθεση του θείου της γύψου του υπεδάφους (Aubouin 1959). Το δείγμα με κωδικό ΤΥΜ-1 προέρχεται από την θέση Δελβινάκι (εικ.3.1) (εικ.3.3) (Πωγώνιον) του νομού Ιωαννίνων και είναι σύμφωνα με το φάσμα που λήφθηκε με περίθλαση ακτίνων -X γύψος. Άρα επιβεβαιώνεται η αναφορά του Θεόφραστου για ύπαρξη γύψου στην ευρύτερη περιοχή της Τυμφαιάς (εικ.3.4) (εικ.3.5) και Περραιβιάας, δηλαδή του σύγχρονου νομού Ιωαννίνων έως και της νότιας Αλβανίας.

##### 3.1.1 Γεωλογικά της Ηπείρου

Η ζώνη Ωλονού - Πίνδου ξεκινάει από τα σύνορα με την Αλβανία, κατευθύνεται στην οροσειρά της Πίνδου, στα όρη Άγραφα, Αιτωλικό, Βαρδούσια και στη συνέχεια στην Πελοπόννησο στα όρη Παναχαϊκό και Ωλονό. Εμφανίσεις της ζώνης υπάρχουν επίσης στην Κρήτη και στην Ρόδο (Aubouin, 1959).



**Εικ.3.1:** Δορυφορική λήψη όπου σημειώνεται η θέση Δελβινάκι της Ηπείρου. Περιοχή όπου λήφθηκε το δείγμα γύψου.

Παλαιογεωγραφικά κατά το Μεσοζωικό Αιώνα η ζώνη Ωλονού - Πίνδου ήταν μια βαθιά αύλακα μεταξύ του υβώματος της Πελαγονικής (ανατολή) και του υβώματος της ζώνης Γαβρόβου - Τρίπολης (δυτικά). Ο Aubouin (1959) τη χώρισε σε τρεις υποζώνες: την ανατολική υποζώνη ή υπερπινδική η οποία συνίσταται από ιζήματα μεταβατικού χαρακτήρα μεταξύ της Πίνδου και της Υποπελαγονικής. (Aubouin, 1959).

Η ανατολική υποζώνη συγκροτείται από τις ενότητες Κόζιακα και Θυμανών. Δεύτερον, η αξονική υποζώνη που με ιζήματα βαθιάς θάλασσας και τρίτον η δυτική υποζώνη ή εξωτερική Πίνδος που είναι μεταβατική προς τη ζώνη Γαβρόβου Τρίπολης στα δυτικά. Ως προς τη λιθολογία γενικά απαντούν από κάτω προς τα πάνω, δολομίτες - ασβεστόλιθοι Μ. Τριαδικού, πελαγικοί πλακώδεις ασβεστόλιθοι Α.Τριαδικού (σε ορισμένα σημεία συναντάμε ammonitico rosso) με παρεμβολές κερατόλιθων, ηφαιστειοιζηματογενών και αργιλοψαμμιτικών υλικών.

Ακολουθούν ιζήματα βαθιάς θάλασσας (άργιλλοι, κερατόλιθοι, ραδιολαρίτες κ.α.) καθόλη τη διάρκεια του Ιουρασικού γνωστά και ως σχιστοκερατολιθική διάπλαση με πάχος περί τα 200 μέτρα.

Η ιζηματογένεση συνεχίστηκε στο Α. Κρητιδικό, δίχως ασυμφωνίες, με απόθεση πελαγικών ασβεστολίθων. Στο τέλος του Κρητιδικού η ιζηματογένεση έγινε ασβεστομαργαϊκή και έτσι συνεχίστηκε έως το Α. Ηώκαινο - Κ. Ολιγόκαινο (Τριτογενές) με αποτέλεσμα την δημιουργία του λεγόμενου δεύτερου φλύσχη Πίνδου. Πάνω από τον φλύσχη βρίσκονται σε ασυμφωνία μολασσικά ιζήματα της Μεσοελληνικής αύλακας (Ολιγόκαινο) (Aubouin, 1959).

Όλα σχεδόν τα νεότερα θαλάσσια ή λιμνοθαλάσσια νεότερα στρώματα της Ηπείρου, από τον φλύσχη μέχρι και του νεότερου Νεογενούς, περιέχουν γύψο, άλλοτε σε μικρές ασήμαντες συγκεντρώσεις, και άλλοτε σε μεγαλύτερες. Επίσης οι θειούχες ιαματικές της εσωτερικής Ηπείρου (Κονίτσης, Κερασόβου) οφείλουν την ύπαρξη τους στην αποσύνθεση του θείου από την γύψο του υπεδάφους (Θέση Δελβινάκι-Παυγώνιον, Νομού Ιωαννίνων).

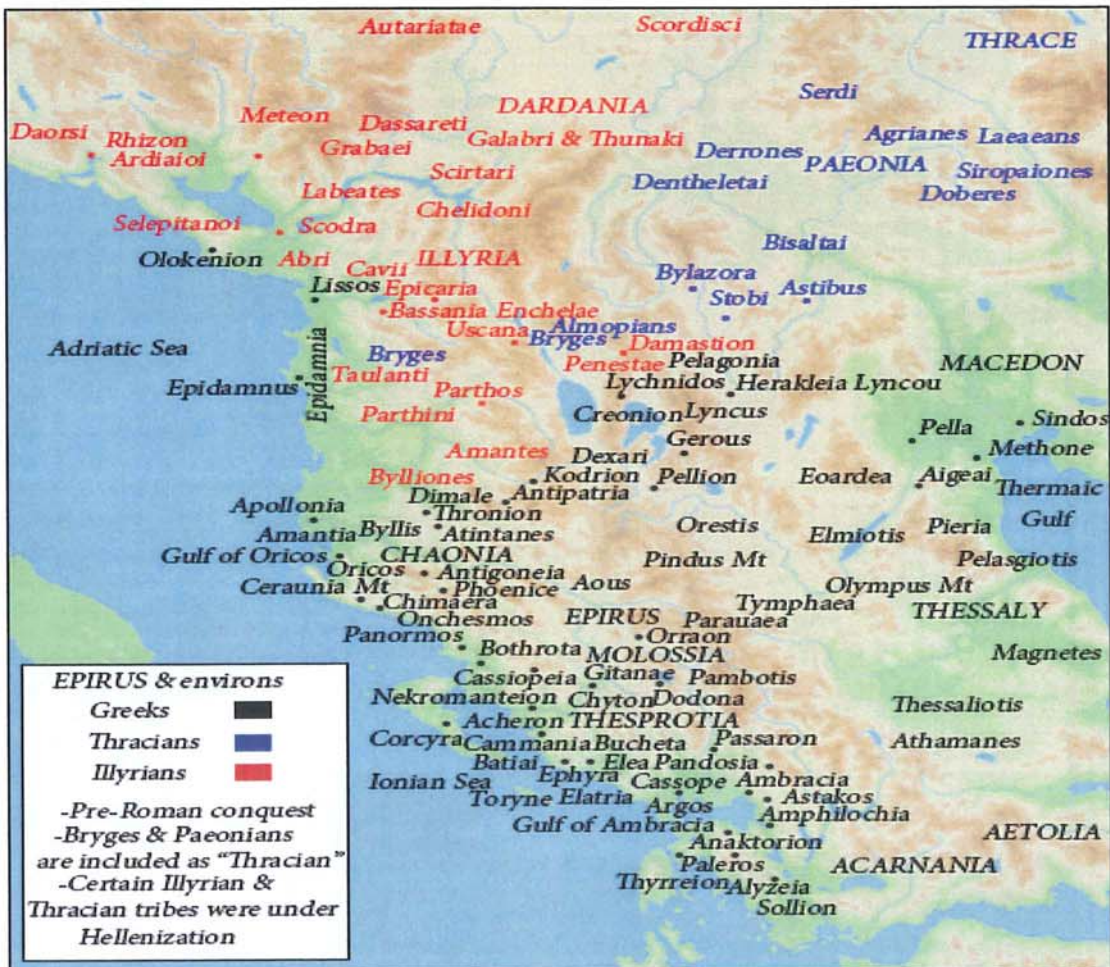
Στην θέση Βρυσάρα, γύρω στα 5 χλμ. ΝΔ από το Δελβινάκι στον ποταμό Δρίνα ελήφθη δείγμα (Εικ.3.2) (Εικ.3.3). Η γύψος είναι μέσα σε νεογενή στρώματα. Παρατηρήθηκαν όγκοι γύψου στην δεξιά όχθη του ρεύματος, αλλά η πυκνότητα βλάστηση και τα φερτά υλικά καλύπτουν την πλευρά του λόφου και δυσκολεύουν την παρατήρηση.



**Εικ.3.2:** Ποταμός Δρίνας, 5 χλμ. Νοτιοδυτικά από το Δελβινάκι. Στην θέση αυτή εντοπίστηκε η γύψος που λήφθηκε ως δείγμα.



Εικ.3.3: Το δείγμα με κωδικό TYM-1 από την Θέση Βρυσάρα στο Δελβινάκι Ηπείρου.



Εικ.3.4: Χάρτης της αρχαίας Ηπείρου πριν από την ρωμαϊκή κατάκτηση, όπου σημειώνεται η θέση της Τυμφαίας νότια της Πίνδου (κατά *EpirusEduMap.jpg* 2007).



Εικ. 3.5 : Χάρτης της Ηπείρου όπου σημειώνεται η θέση της Τόμφης και η θέση Δελβινάκι απ' όπου προέρχεται το δείγμα TYM-1 (κατά [EpirusInLayers.svg](#) 2007).



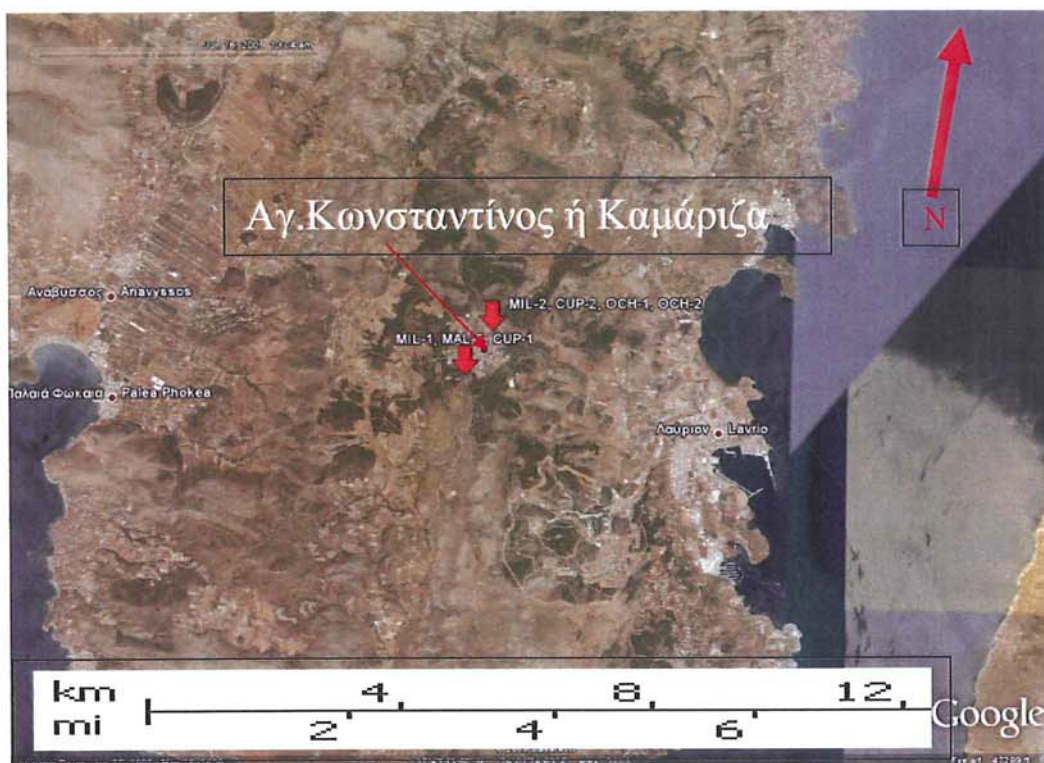
### 3.2 ΛΑΥΡΙΟ – ΩΧΡΑ – ΜΙΑΤΟΣ - ΚΥΑΝΟΣ

Λαύριο ή Λαυρεωτική ονομαζόταν στην αρχαιότητα η χερσόνησος στο ΝΑ άκρο της Αττικής. Το εξαιρετικά πλούσιο σε μεταλλεύματα υπέδαφος της έπαιξε πολύ σημαντικό ρόλο στην ιστορία της Αρχαίας Αθήνας: στο ασήμι των ορυχείων του Λαυρίου χρωστάει η Αθήνα τις 200 τριήρεις που της έδωσαν τη νίκη στη ναυμαχία της Σαλαμίνας και, σε μεγάλο βαθμό, το χρυσό αιώνα της. Σήμερα, διάσπαρτες σε μια εκτεταμένη περιοχή βρίσκονται μαρτυρίες των αρχαίων μεταλλευτικών δραστηριοτήτων αλλά και των πιο σύγχρονων, του 19<sup>ου</sup> και του 20<sup>ου</sup> αιώνα (Δερμάτης 1994).

Οι Αρχαίοι Έλληνες ξέρουν ότι η εκμετάλλευση των μεταλλείων του Λαυρίου είχε ξεκινήσει από πολύ παλιά, αλλά, όπως γράφει ο Ξενοφώντας, *"κανείς δεν επιχειρεί να πει από ποια εποχή άρχισε"* (Κατερινόπουλος 1994). Ευρήματα λιθαργύρου (PbO), σε χρονολογημένη στρωματογραφία στη Μακρόνησο, τοποθετούν την παραγωγή αργύρου τουλάχιστον στο 3000 π.Χ. (Κακαβογιάννης 1989). Τον 7<sup>ο</sup> αιώνα εμφανίζονται τα νομίσματα. Πιθανά το 546 π.Χ. ο Πεισίστρατος κόβει τα πρώτα αθηναϊκά νομίσματα με τη γλαύκα και την κεφαλή της θεάς Αθηνάς. Το 483 γίνεται γνωστό στην Αθήνα [Κονοφάγος (1980), σελ. 85] ότι ένα καινούριο κοίτασμα είναι πολύ πλούσιο. Πρόκειται για την ανακάλυψη της τρίτης, και βαθύτερης, επαφής σχιστόλιθου-μάρμαρου κοντά στην επιφάνεια, στην περιοχή Μαρώνεια (σημερινή Καμάριζα-Αγιος Κωνσταντίνος) (Εικ. 3.6). Η παραγωγή του αργύρου αυξάνεται στα 20.000 Kg το χρόνο. Εννιά χρόνια πριν τη λήξη του Πελοποννησιακού πολέμου, 20.000 δούλοι εξεγείρονται και περνάνε στο πλευρό των Σπαρτιατών, αφού έχουν λάβει υπόσχεση πως θα ελευθερωθούν. Πιθανώς, οι μισοί ή και περισσότεροι εξ αυτών να είναι εργάτες στο Λαύριο. Η παραγωγή αργύρου καταρρέει. Το Λαύριο συνεχίζει με μειωμένη δραστηριότητα μέχρι και τους ρωμαϊκούς χρόνους και εγκαταλείπεται τον 1<sup>ο</sup> αιώνα π.Χ. ( Δερμάτης 1994).

Σε πολλές περιπτώσεις, οι μεταλλοφόροι ορίζοντες σχηματίζονται όταν χημικές ενώσεις μετάλλων οι οποίες μεταφέρονται διαλυμένες σε θερμό νερό υπό πίεση, εναποτίθενται στις επαφές διαφορετικών πετρωμάτων. Στο φαινόμενο αυτό, το οποίο ονομάζεται υδροθερμική μεταλλογένεση [Κονοφάγος (1980), σελ. 158], οφείλεται και η μεταλλοφορία της Λαυρεωτικής.

Στο υπέδαφος της Λαυρεωτικής εναλλάσσονται διαδοχικά σχιστόλιθος και μάρμαρο. Σημαντική μεταλλοφορία εμφανίζεται σε τρεις διαδοχικές επαφές μεταξύ των δύο αυτών πετρωμάτων. Το πάχος του επιφανειακού στρώματος σχιστόλιθου ποικίλλει, σε μερικά μάλιστα σημεία, όπως στο Θορικό (όπου διανοίχθηκε και η πρώτη μεταλλευτική στοά), η πρώτη επαφή σχιστόλιθου-μαρμάρου φτάνει στην επιφάνεια του εδάφους (Κακαβογιάννης 2005)



**Εικ.3.6:** Δορυφορική λήψη της περιοχής του Λαυρίου όπου σημειώνεται το χωριό Αγ.Κωνσταντίνος ή Καμάριζα θέση από όπου προέχονται τα δείγματα του αζουρίτη και μαλαχίτη από το Λαύριο.

Τα κύρια χρήσιμα ορυκτά για τους αρχαίους ήταν ο κερουσίτης (ανθρακικός μόλυβδος -  $PbCO_3$ ) και ο γαληνίτης (θειούχος μόλυβδος -  $PbS$ ). Ο άργυρος ( $Ag$ ), που ενδιέφερε κυρίως τους αρχαίους περιέχεται στο πλέγμα των μολυβδούχων ορυκτών. Η αναλογία εκμετάλλευσης των δύο αυτών ορυκτών από τους αρχαίους εκτιμάται σε 9:1 [Κονοφάγος (1980), σελ. 302]. Στους νεότερους χρόνους εξορύσσονται επιπλέον σφαλερίτης (θειούχος ψευδάργυρος -  $ZnS$ ), σιδηροπυρίτης (θειούχος σίδηρος -  $FeS_2$ ) και σμισθονίτης ή καλαμίνα (ανθρακικός ψευδάργυρος -  $ZnCO_3$ ). Όπως είπαμε, οι αρχαίοι ενδιαφέρονταν κυρίως για  $Ag$  (Ardailon 1897). Επί πλέον, ήξεραν ότι ο  $ZnCO_3$  είναι επιβλαβής για την επεξεργασία της τήξης, επειδή κάνει δύστηκτη τη σκουριά η οποία δυσκολεύεται να ρεύσει έξω από το καμίνι. Για αυτόν το λόγο, διαχώριζαν το σμισθονίτη ήδη στις σήραγγες, κι έτσι βρέθηκαν σημαντικές εσωτερικές εκβολάδες  $ZnCO_3$  μέσα στις στοές (εικόνα 3.9) (Κακαβογιάννης Χ. Ευ.2005)

Γενικότερα, στο Λαύριο απαντάται πολύ μεγάλη ποικιλία ορυκτών, όχι μόνο πρωτογενών, αλλά και δευτερογενών. Ειδικώς τα δευτερογενή ορυκτά των μεταλλουργικών καταλοίπων σχηματίστηκαν από τη μακροχρόνια παραμονή των παραπροϊόντων τήξης (σκουριές) που οι αρχαίοι πετούσαν και μέσα στη θάλασσα (Δερμάτης 1994).

Τα δείγματα που συλλέξαμε στο Λαύριο είναι τα ακόλουθα : MAL-1 μαλαχίτης από τον Αγ. Κωνσταντίνο Καμάριζα Λαυρίου, OCH-1 κίτρινη χρωστική γαία από την Πλάκα Λαυρίου, OCH-2 κίτρινη χρωστική γαία από την Καμάριζα Λαυρίου, MIL-1 κόκκινη χρωστική γαία από την Καμάριζα Λαυρίου, MIL-2 κόκκινη χρωστική γαία από την Πλάκα, Λαυρίου, MIL-3 κόκκινη χρωστική γαία από την Καμάριζα Λαυρίου, CUP-1 αζουρίτης από την Καμάριζα Λαυρίου, CUP-2 αζουρίτης από την Καμάριζα Λαυρίου (Εικ 3.7-3.14).



**Εικ.3.7:** Θέση λήψης δείγματος κίτρινης ώχρας και κόκκινης μίλτου του Λαυρίου (φωτ. Θ. Κατσαρός).



**Εικ.3.8:** Είσοδος μεταλλευτικής στοάς στο Λαύριο στην Θέση Πλάκα. (φωτ. Θ. Κατσαρός).



**Εικ.3.9:** Εκτεταμένη εμφάνιση κίτρινης και κόκκινης ώχρας από το Λαύριο Αττικής. (φωτ. Θ. Κατσαρός).



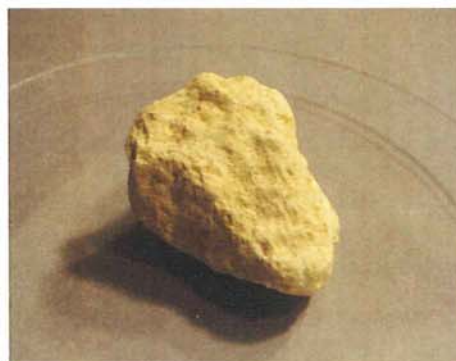
**Εικ.3.10:** Λεπτομέρεια θέσης δειγματοληψίας κόκκινης ώχρας από το Λαύριο. (φωτ. Θ. Κατσαρός).



**Εικ.3.11:** Λεπτομέρεια θέσης δειγματοληψίας κίτρινης ώχρας από το Λαύριο. (φωτ. Θ. Κατσαρός).



**Εικ.3.12:** Δείγμα ορυκτής ώχρας από το Λαύριο Αττικής με κωδικό OCH-1.



**Εικ.3.14:** Δείγμα ορυκτής ώχρας από το Λαύριο Αττικής με κωδικό OCH-2.

### 3.3 ΜΗΛΟΣ – Μηλία Γή

Η Μήλος, ένα από τα πολλά νησιά της Ελλάδας, βρίσκεται στο Ν.Δ. χώρο των Κυκλάδων, του μεγάλου αυτού νησιωτικού συμπλέγματος του Αιγαίου πελάγους. Απέχει από τον Πειραιά 86 ναυτικά μίλια και είναι περίπου στα μισά της διαδρομής Πειραιά-Κρήτης.

Η έκτασή της είναι 151 τετραγωνικά χιλιόμετρα (το πέμπτο σε μέγεθος νησί των Κυκλάδων) και το μήκος των ακτών της 125 χιλιόμετρα περίπου με πλούσιο διαμελισμό. Η ψηλότερη κορυφή, αυτή του Προφήτη Ηλία, έχει ύψος 751 μέτρα και βρίσκεται στο Ν.Δ. τμήμα του νησιού. Επίσης το Χονδρό Βουνό, μια άλλη κορυφή στην ίδια περιοχή, έχει ύψος 636 μέτρα. Όλες οι άλλες κορυφές είναι κάτω από 400 μέτρα. (Kilias et al 2001)

Η γεωλογική σύσταση της Μήλου είναι κυρίως ηφαιστειακή και διαφέρει από τα περισσότερα Κυκλαδονησία. Μετά από την τελευταία σημαντική ηφαιστειακή έκρηξη που έλαβε χώρα πριν από 90000 χρόνια, η Μήλος θεωρείται ακόμα ένα δυνητικά ενεργό ηφαίστειο. Από γεωτεκτονική άποψη, η Μήλος ανήκει στην αττικοκυκλαδική ενότητα. Ο Sonder (1925) διακρίνει στην Μήλο 5 αλεπάλληλες φάσεις ηφαιστειακής δραστηριότητας. Οι 3 από αυτές ανάγονται στο ανώτατο Πλειόκαινο, από τις υπόλοιπες 2 η μία στο Διλούβιο και η άλλη στο Αλλούβιο. Είναι άξιο παρατήρησης ότι τα κοιτάσματα καολίνη της περιοχής Κοντάρου- Τριών Πηγαδιών Μήλου είναι τα μόνα στην Μήλο τα οποία εμφανίζονται μέσα σε λάβα της δεύτερης φάσης ηφαιστειακής δραστηριότητας του νησιού. (Βορεάδης 1953).

Σύμφωνα με τη θεωρία των λιθοσφαιρικών πλακών, η Μήλος βρίσκεται πάνω στην ευρασιατική πλάκα και απέχει περίπου 220 χιλιόμετρα από το σημερινό όριο της σύγκρουσης και καταβύθισης της αφρικανικής πλάκας κάτω από αυτήν. Η πλούσια εκρηκτική δραστηριότητα στη στεριά και στη θάλασσα από διάφορα ηφαιστειακά κέντρα έχει δημιουργήσει στην Μήλο μεγάλο αριθμό από μοναδικές ηφαιστειακές δομές και σχηματισμούς, μερικοί από τους οποίους είναι σπάνιοι ( Κατσικάτσος 1990).

Το νησί έχει επίσης δύο μεγάλα και σβησμένα ηφαίστεια. Το ηφαίστειο της Φυρίπλακας, το οποίο έχει έναν εντυπωσιακό κρατήρα με διάμετρο 1700 μέτρα και ύψος 220 μέτρα. Το ηφαίστειο αυτό βρίσκεται στο κεντρικό και νότιο τμήμα του νησιού και είναι πολύ καλά διατηρημένο. Το άλλο ηφαίστειο είναι εκείνο του Τραχηλά στο βόρειο- βορειοδυτικό τμήμα του νησιού, από το οποίο όμως διατηρείται μόνο ένα μικρό τμήμα ( Sonder 1925).

Αξίζει ακόμα να αναφερθούμε και σε άλλους γεωμορφολογικούς σχηματισμούς. Κάποιοι τέτοιοι σχηματισμοί είναι εκείνοι των ηφαιστειακών δόμων. Για παράδειγμα έχουν δημιουργηθεί στη Μήλο ψηλοί λόφοι με απότομες πλαγιές από ένα σκληρό ηφαιστειακό υλικό, τον ανδεσίτη (Λιάτσικας 1955). Οι δόμοι αυτοί δημιουργήθηκαν από το μάγμα που ανέβηκε προς τα πάνω από το εσωτερικό της γης και στερεοποιήθηκε πριν προλάβει να

χυθεί, λόγω έλλειψης αερίων. Τέτοιος δόμος είναι το Κάστρο στην Πλάκα, το βουνό του Προφήτη Ηλία κ.ά. Χαρακτηριστικός γεωλογικός σχηματισμός είναι και τα Γλαρονήσια στο βόρειο τμήμα του νησιού. Ηφαιστειακός σχηματισμός είναι και η περιοχή του Σαρακίνικου στο βόρειο τμήμα του νησιού. Εκεί θα συναντήσουμε συνεχείς εναλλαγές ηφαιστειακών υλικών που εναποτέθηκαν σε θαλάσσιο και χερσαίο περιβάλλον. Είναι άξιο ιδιαίτερης σημείωσης ότι μόνο στην Μήλο παρουσιάστηκαν ευνοϊκές συνθήκες για τον σχηματισμό πυριτικού οξέως και καολίνη, ενώ δεν συμβαίνει το ίδιο με τα υπόλοιπα ηφαίστεια του τόξου των Κυκλάδων (Λιάτσικας 1955). Ο Fiedler (1840) πρώτος κάνει μνεία για εμφάνιση κοιτασμάτων καολίνη στην Μήλο, αργότερα δε και ο Κορδέλλας (1886). Κατά τον Fiedler οι εμφανίσεις καολίνη στην Μήλο παρατηρούνται στην περιοχή του Χάλακα. Ο Κορδέλλας τα κοιτάσματα καολίνη της Μήλου τα τοποθετεί στα Πολλώνια. Ο καολίνης της Μήλου που έγινε αντικείμενο εκμετάλλευσης εμφανίζεται στο νοτιοανατολικό τμήμα του νησιού στην περιοχή Παληοχώρι και στην τοποθεσία Κάλαμος. Η αποκάλυψη αυτών των κοιτασμάτων οφείλεται σε ανώνυμους ερευνητές. Η παρατήρηση αυτή σε συνδυασμό με το ότι όλες οι εμφανίσεις καολίνη στην Μήλο δεν είναι επιδεκτικές εκμετάλλευσης μαρτυρεί ότι κοιτάσματα καολίνη εμφανίζονται σε πολλά σημεία του νησιού αλλά ούτε η ποιότητα ούτε η ποσότητα είναι σταθερές. Εξαρτώνται από το αρχικό πέτρωμα από το οποίο προέκυψαν και από την επίδραση των παραγόντων που προκάλεσαν την γέννηση τους (Βορεάδης 1953).

Για την «μηλία γή» (Photos-Jones et al 1999) έχουν προταθεί κατά το παρελθόν διάφορα υλικά, τα οποία όμως δεν πληρούν όλες τις προϋποθέσεις που τίθενται από τον Θεόφραστο τον Ερέσιο στο έργο του «Περί λίθων».

Ο Πλίνιος πάλι στο έργο του Φυσική Ιστορία αναφέρεται σε πλήθος ορυκτών όπως: αλουνίτη, θειάφι, γύψο κ. α. Στη Μήλο ειδικά αναφέρει την «μηλία γη» με τον όρο *melinum*, κάτι που δυσχεραίνει την ερμηνεία και ταύτιση του υλικού. Σαφής ένδειξη της σύστασης του υλικού που απαρτίζει την «μηλία γη» είναι δύο επισημάνσεις του Θεόφραστου : 1<sup>ο</sup> δεν έχει λιπαρότητα και 2<sup>ο</sup> υποχωρεί σε μικρή σχετικά πίεση παράγοντας ένα χαρακτηριστικό ήχο. Αυτό που κατά την γνώμη μας παραλείπει είναι ότι είναι ιδιαίτερα λαμπερό λευκό.

Νεότερες αναλύσεις ανασκαφικών ευρημάτων από την Μικρά Ασία, Νότια Αγγλία, Κίνα, Ιταλία κ.α. αναφέρουν την παρουσία ενός ασυνήθιστου υλικού το οποίο εμπεριέχεται σε καολίνη, (Kaolin), είτε εφαρμοσμένο σε κεραμική, ή αυτούσιο ως χρωστική. Το υλικό αυτό είναι το ορυκτό ανατάσης (Anatase) (TiO<sub>2</sub>), το οποίο περιέχεται σε ποσοστό 1% κατά βάρος σε καολίνη (Kaolin). Ως γνωστόν όμως ο ανατάσης (Anatase) χρησιμοποιήθηκε ως χρωστική από το 1919 και μετά, τότε που κατέστη δυνατή η βιομηχανική του παραγωγή και αντικατέστησε το τοξικό «λευκό του μολύβδου» (Lead White). Η ταύτιση του ανατάσης (Anatase) σε χρωστική από το Vinland Map έγινε η αιτία να

αμφισβητηθεί η γνησιότητα του εγγράφου αυτού, θέμα το οποίο παραμένει ανοιχτό μέχρι τις μέρες μας. Όμως η παρουσία του ανατάση, (Anatase) σε λευκό επίχρισμα κεραμικού από την ανασκαφή του Αίνου της Μικράς Ασίας του 7<sup>ου</sup> αιώνα π.Χ. δημιουργεί νέα ερωτήματα ως προς την χρονολόγηση της χρήσης του εν λόγω υλικού.

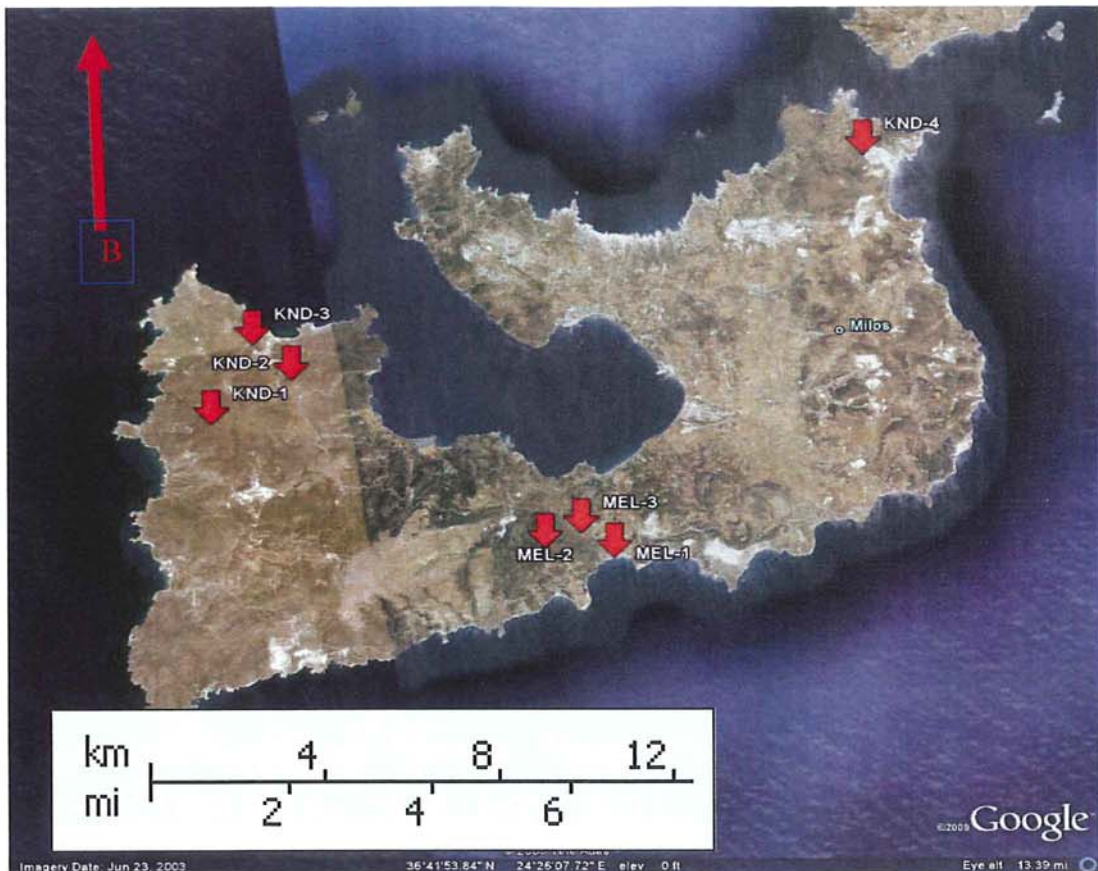
Η έρευνα μας στράφηκε κυρίως στην δυτική Μήλο και ειδικότερα στις θέσεις Τριάδες, Σαντορινιό, Κοντάρο και Άσπρο Κάβο.

Στη συνέχεια διενεργήθηκαν δειγματοληψίες στις θέσεις Μύτακα στο δρόμο προς τα Πολλώνια, Παλαιοχώρι και Προβατά. Από τα παραπάνω σελεχθέντα δείγματα προέκυψαν σημαντικά αποτελέσματα άξια περαιτέρω ερμηνείας. Η περιοχή του Κοντάρου-Σαντορινιού εμφανίζεται να παρουσιάζει περιεκτικότητα  $TiO_2$ :1,5- 1,7 % κατά βάρος στον καολίνη. Η παρουσία αυτής της τιτανιούχου φάσης σε συνάρτηση με την ιδιαίτερα χαμηλή περιεκτικότητα σε Fe (<0,5 %) (Βορεάδης 1953) καθιστά τον συγκεκριμένο καολίνη αξιοπρόσεκτα λευκό και καλυπτικό, κατάλληλο για χρωστική και μάλιστα άριστης ποιότητας.

Εάν μάλιστα σκεφθούμε ότι ο Πλίνιος αναφέρει ότι το μαύρο χρώμα του Απελλή ήταν από «*ψημένο ελεφαντόδοντο*» (μαύρο βελούδινο, πολύ σκοτεινό) τότε και το λευκό, έπρεπε με την σειρά του, να είναι ανάλογης ποιότητας, σε λευκότητα και λαμπρότητα. Ο συσχετισμός του καολίνη, Kaolin του Κοντάρου της Μήλου με τα νέα ανασκαφικά δεδομένα (Akouz et al 2007), δίνει την δυνατότητα της υπόθεσης του χαρακτηρισμού της «*μηλίας γης*» ως τιτανιούχου καολίνη.

Τα δείγματα που συλλέξαμε από την Μήλο είναι τα ακόλουθα: MEL-1, MEL-2, MEL-3, KND-1, KND-2, KND-3, KND-4, KND-4, KND-5 (Εικ. 3.17 - 3.22).





3.15: Δορυφορική λήψη της νήσου Μήλου.



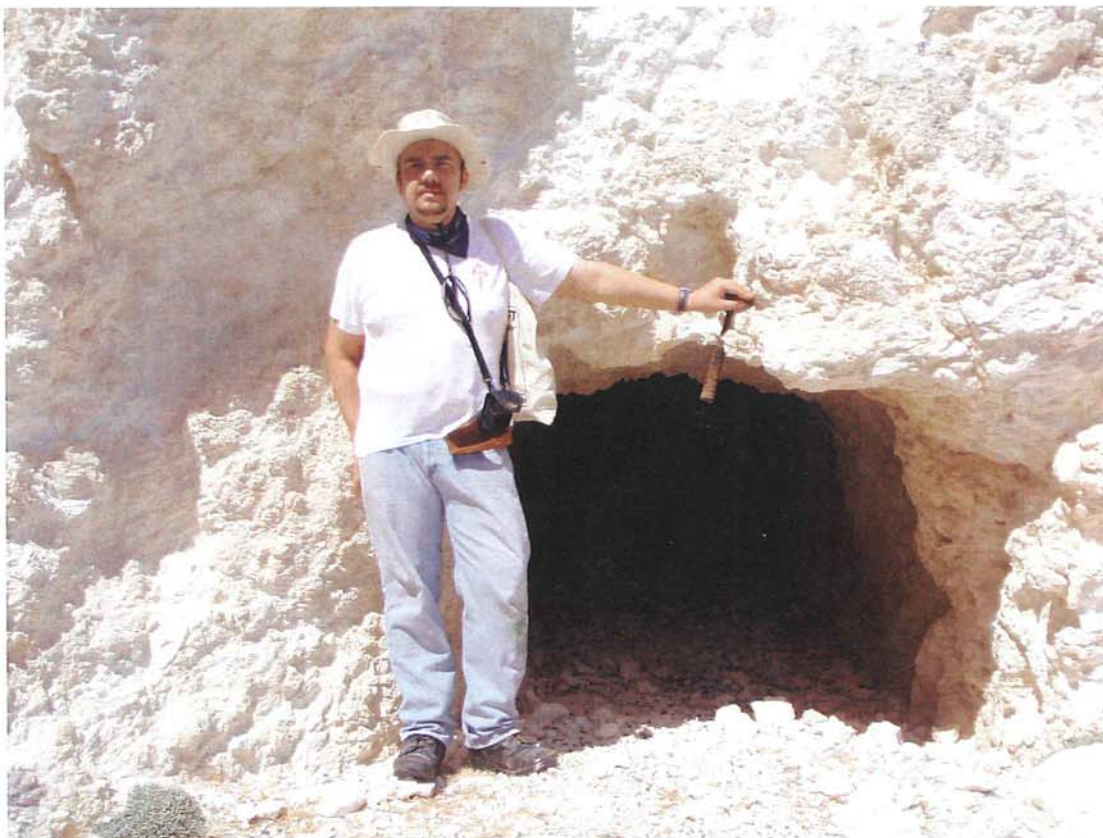
3.16: Ο κόλπος του Κοντάρου στην Μήλο. (φωτ. Θ. Κατσαρός).



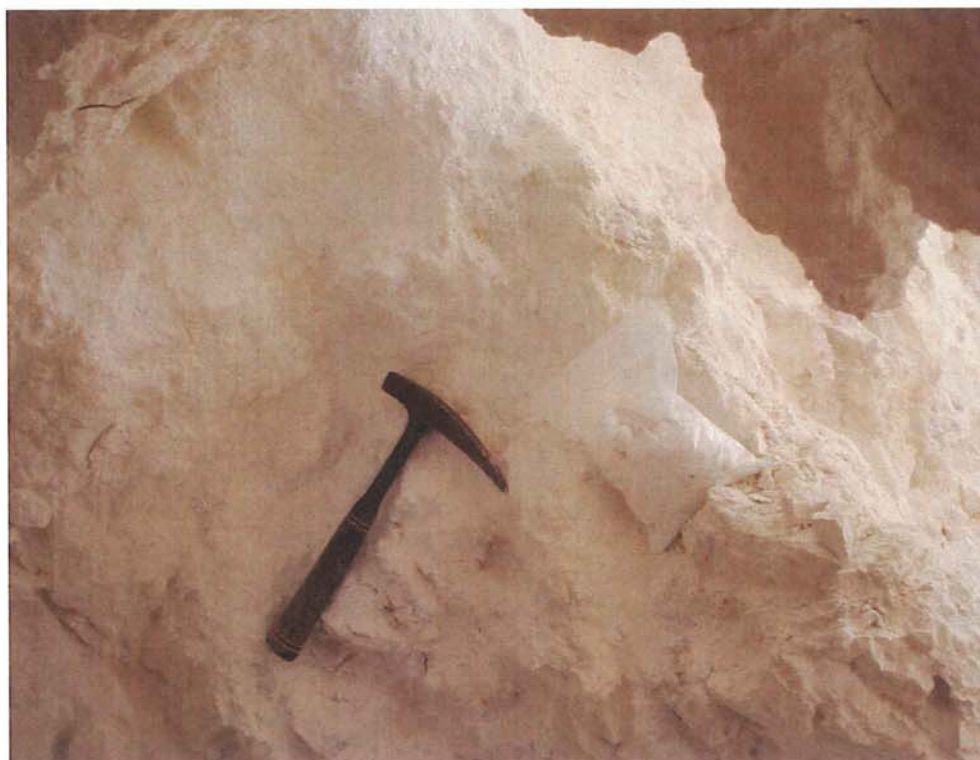
**Εικ.3.17:** Είσοδος μεταλλείου καολίνη στον Κοντάρο Μήλου. (φωτ. Θ. Κατσαρός).



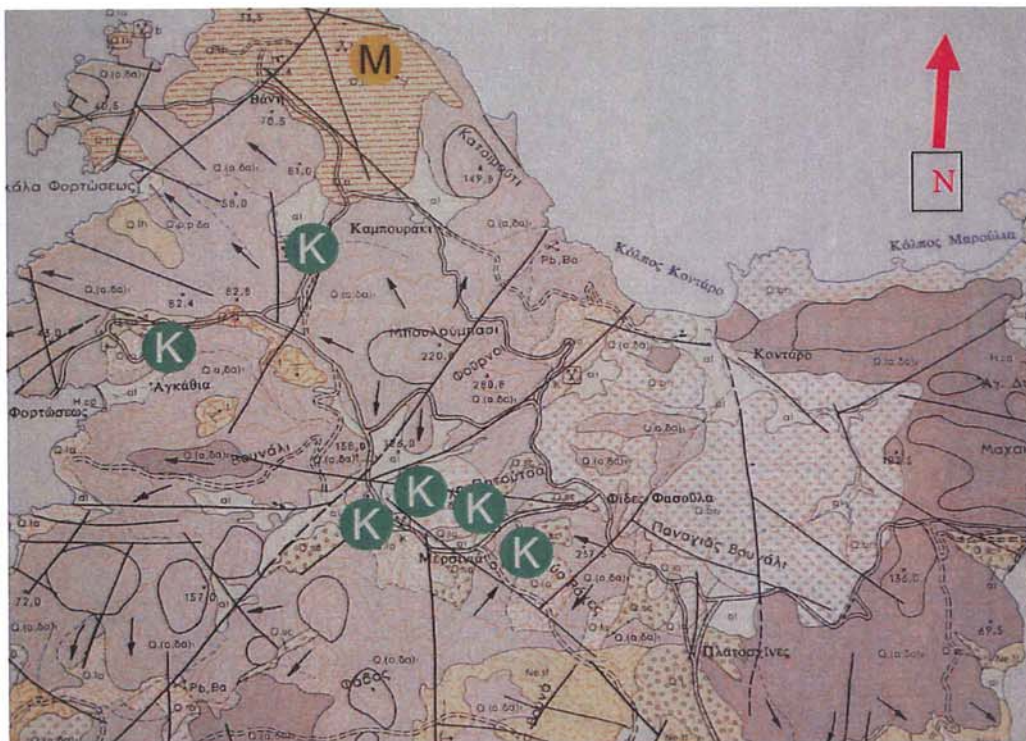
**Εικ.3.18:** Είσοδος μεταλλείου καολίνη στην περιοχή Κοντάρου –Σαντορινιού Μήλου. (φωτ. Θ. Κατσαρός).



**Εικ.3.19:** Θέση δειγματοληψίας στον Κοντάρο Μήλου.



**Εικ.3.20:** Λήψη δείγματος από τον Κοντάρο Μήλου με κωδικό KND-3 (φωτ. Θ. Κατσαρός).



**Εικ.3.21:** Γεωλογικός χάρτης της περιοχής Κοντάρου Μήλου όπου Κ εμφάνιση καολίνη. (εποπτικός πίνακας στο Μεταλλευτικό Μουσείο Μήλου).



**Εικ.3.22:** Μεταλλευτικό Μουσείο Μήλου, δείγμα καολίνη με εφαρμογή στη βιομηχανία χρωμάτων. (φωτ. Θ. Κατσαρός).

### 3.4 ΣΑΜΟΣ-ΣΑΜΙΑ ΓΗ – ΑΝΑΖΗΤΗΣΗ ΤΟΥ ΜΕΤΑΛΛΕΙΟΥ ΠΟΥ ΠΕΡΙΓΡΑΦΕΙ Ο ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ

Το όνομα Σάμος ετυμολογείται από την Σάμη της Κεφαλληνίας από την οποία λέγεται ότι προέρχονταν ο πρώτος οικιστής του νησιού ο Αγκαίος ο οποίος είχε πάρει μέρος στην Αργοναυτική Εκστρατεία ή από την Σάμον την κόρη του Αγκαίου (Ιάμβλυχος 245-324 ή 326μ.Χ. Περί Πυθαγορικού Βίου). Σύμφωνα με άλλη εκδοχή το όνομα προέρχεται από το αρχαίο έθνος Σαίους το οποίο κατοικούσε στο νησί. (Σταματιάδης Ε. 1925).

Η Σάμος βρίσκεται στο ανατολικό τμήμα του Αιγαίου πελάγους και απέχουν οι ανατολικές παρυφές της περί τα 1200 μέτρα από τα παράλια της Μικράς Ασίας. Η έκταση της είναι 477 τετραγωνικά χιλιόμετρα, έχει μήκος 44 χιλιόμετρα, πλάτος 19 χιλιόμετρα και οι ακτές της έχουν μήκος 140 χιλιόμετρα. Βρίσκεται σε γεωγραφικό ανατολικό μήκος 27ο από Greenwich σε βόρειο πλάτος 37ο και ανήκει στο σύμπλεγμα των ανατολικών Σποράδων. Η Σάμος είναι ορεινή και έχει δυο βουνά, τον δυσπρόσιτο και βραχώδη Κέρκη στο δυτικό τμήμα του νησιού, ύψους 1443 μέτρα και την κατάφυτη Άμπελο ή Καρβούνη στο ανατολικό τμήμα του νησιού ύψους 1160 μέτρα.

Σκοπός των ερευνών στη Σάμο ήταν η ανεύρεση της Σαμίας γης, υλικού το οποίο μνημονεύεται από τον Θεόφραστο ως ακατάλληλο για την ζωγραφική. Ο Θεόφραστος αναφέρει ότι την χρησιμοποιούν οι *κναφείς* (1). Η αντιπαραβολή του με την Μηλία γη είναι το καθοριστικό στοιχείο στην προσέγγιση του και στην περαιτέρω ταύτιση του. Η σημασία της ταύτισης της αναφοράς του Θεοφράστου για την Σάμο θα είχε την έννοια του αποκλεισμού της πιθανότητας ταύτισης της με την μηλία γη. Αυτός ήταν και ο σκοπός του εντοπισμού της θέσης της εξόρυξης της Σαμίας γης ώστε στην συνέχεια να οδηγηθούμε ευκολότερα στον εντοπισμό και την ταύτιση της μηλίας γης με ασφάλεια, λόγω ακριβώς της επισήμανσης του Θεόφραστου για σαφή διαφορά των δύο γαιών.

<sup>1</sup> Από το ρήμα *κναφεύω* = *ζαίνω ή καθαρίζω*. (Σταματάκος 1949 Λεξικόν της αρχαίας Ελληνικής Γλώσσης εκδ. Δημητράκου Αθήνα)

Το κείμενο του Θεοφράστου κάνει λόγο για υπόγεια εκμετάλλευση στην Σάμο.

Τα σημαντικά στοιχεία που παρατίθενται είναι τα εξής:

- κατονομάζει δύο ποιότητες το κολλύριο και τον αστέρα,
- η θέση των εργατών που το εξόρυσαν ήταν ύπτια,
- το εύρος της εμφάνισης ήταν δύο πόδια (δίπους),
- περιγράφεται σαν υλικό πλήρωσης ρωγμών.
- το χρώμα του είναι λευκό αλλά ακατάλληλο για την ζωγραφική,
- χρησιμοποιείται από τους κναφείς<sup>1</sup> δηλ. στον καθαρισμό ή στην λεύκανση των υφασμάτων.

Οι περιοχές που ερευνήθηκαν ήταν οι ακόλουθες:

- Πλάτανος,
- Λευκός Κάβος, Βάρδες ,
- Παραλία Πυθαγορείου,
- Παναγία Σπηλιανή (εικόνες 3.24 - 3.30 & Πίνακας 3.2).

Σημαντικές παρατηρήσεις που έγιναν στο χώρο του σπηλαίου της Παναγίας της Σπηλιανής οδηγούν την έρευνα στην πιθανότητα ταύτισής του με το αναφερόμενο μεταλλείο του Θεοφράστου.

Κατά την επιτόπια έρευνα στο Πυθαγόρειο της Σάμου το οποίο ταυτίζεται με την αρχαία πόλη της Σάμου αμέσως αντιληφθήκαμε την σημασία της θέσης Παναγία Σπηλιανή. Είναι ένας μικρός ναός αφιερωμένος στην Θεοτόκο στο βάθος ενός τεχνητού σπηλαίου. Το σπήλαιο κατά τον αρχαιολόγο Κ. Τσάκο (2003) είναι ανθρώπινο όρυγμα και χρονολογείται από τον 6 π.Χ. αιώνα (εποχή Πολυκράτη).

Σύμφωνα με παρατήρηση και μέτρηση που έγινε επι τόπου (από τον γράφοντα) διαπιστώθηκε η ύπαρξη "μεσοκρηνών κιώνων" στην βόρεια πλευρά της κύριας στοάς που οδηγεί στον ναό. Αυτό σε συνδυασμό με την κλίση του άξονα της στοάς και το ύψος των υποστηρικτικών κιονίσκων που σώζονται στο βόρειο τμήμα, μας οδήγησε στην υπόθεση της ταύτισης του χώρου με το περιγραφόμενο από τον Θεόφραστο ορυχείο της *σαμίας γης*.



**Εικ.3.24:** Χάρτης της Σάμου όπου εμφανίζεται το Πυθαγόρειο ή Χώρα θέση που βρίσκεται η Παναγία η Σπηλιανή.



**Εικ.3.25:** Θέση δειγματοληψίας στην Σάμο στις Βάρδες του Ηραίου.

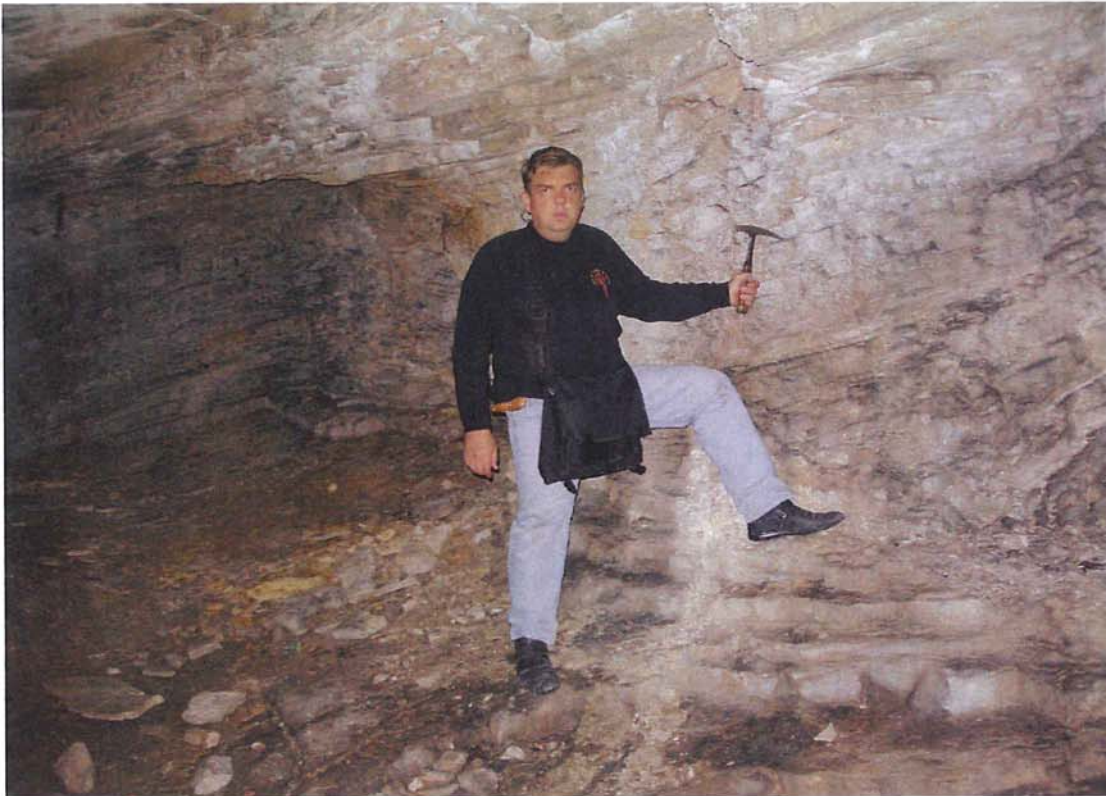


**Εικ.3.26:** Θέση δειγματοληψίας στον Άσπρο Κάβο στη Σάμο.  
(φωτ. Θ. Κατσαρός).



**Εικ.3.27:** Θέση δειγματοληψίας στην Παναγία Σπηλιανή. (φωτ. Θ. Κατσαρός)

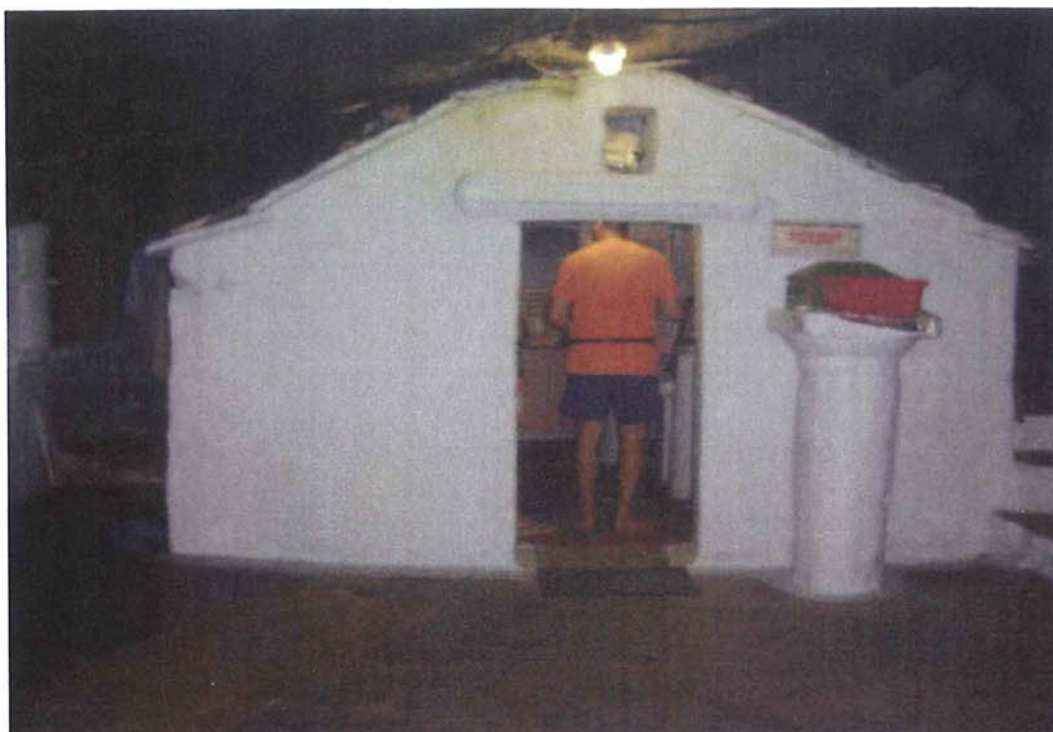




**Εικ. 3.28:** Λήψη δείγματος από το βαθύτερο σημείο στην Παναγία Σπηλιανή της Σάμου.



**Εικ. 3.29:** Άποψη ΒΑ από τα λιμάνι του Πυθαγορείου της Σάμου όπου διακρίνεται η Παναγία η Σπηλιανή στην πλαγιά του υψώματος στη θέση Αγιάδες (φωτ. Θ. Κατσαρός).



**Εικ. 3.30:** Ο Ναΐσκος της Παναγίας της Σπηλιανής στο εσωτερικό της στοάς, Πυθαγόρειο Σάμος (φωτ. Θ. Κατσαρός).

**Πίνακας 3.2:** Θέσεις δειγματοληψίας στην νήσο Σάμο.

Κωδικός δείγματος	Θέση λήψης
SMG-1	Σάμος Πυθαγόρειο θέση Φάρος
SMG-2	Σάμος θέση Πλάτανος
SMG-3	Σάμος αρχαίο Ηραίο θέση Βάρδες
SMG-4	Σάμος αρχαίο Ηραίο θέση Βάρδες
SMG-5	Σάμος Πυθαγόρειο θέση Φάρος
SMG-6	Σάμος Πυθαγόρειο θέση Σπηλιανή
SMG-7	Σάμος Πυθαγόρειο θέση Σπηλιανή
SMG-8	Σάμος Πυθαγόρειο θέση Σπηλιανή
SMG-9	Σάμος Πυθαγόρειο θέση Βάρδες

Η γεωλογία της Σάμου αποτέλεσε αντικείμενο μελέτης από τις αρχές του περασμένου αιώνα (Schlosser M. 1904, Butz J. 1912), ενώ πιο πρόσφατα αναφέρονται οι γεωλογικές μελέτες των Μελέντη (1968), Philippson (1959), Παπανικολάου (1979) και τέλος ο γεωλογικός χάρτης 1:50.000 του καθηγητή Θεοδωρόπουλου που εκδόθηκε από το ΓΓΜΕ το 1979. Η Σάμος, γεωλογικά ανήκει στην Αττικοκυκλαδική – Λυδοκαρική Μάζα και οι γεωλογικοί σχηματισμοί που τη δομούν αποτελούνται από πετρώματα που κατατάσσονται σε τρεις ομάδες:

- ο τα μεταμορφωμένα,
- ο τα εκρηξιγενή,
- ο μεσοζωϊκά και νεογενή ιζήματα

Τα μεταμορφωμένα πετρώματα καλύπτουν το 65% περίπου της επιφάνειας της νήσου και διαχωρίζονται, από στρωματογραφική άποψη, σε τρεις σειρές:

- Την Κατώτερη Σειρά, πάχους ~3.000μέτρων, που αποτελείται από τα λευκά, δολομιτικά, μεσοπλακώδη έως παχυπλακώδη μάρμαρα του Κερκετέα και τους σχιστολίθους Μαραθόκαμπου-Κοσμαδαίων (μοσχοβιτικοί, χαλαζιακοί χλωριτικοί και ασβεστιτικοί)
- Την Ενδιάμεση Σειρά πάχους πάνω από 3.000 μέτρα, που αποτελείται από τους σχιστολίθους Αμπέλου (μαρμαρυγιακοί, μοσχοβιτικοί, χαλαζιακοί, χλωριτικοί, επιδοιτικοί-μοσχοβιτικοί-γλαυκοφανιτικοί), και τα μάρμαρα Βουρλιωτών-Συρράχου,
- Την Ανώτερη Σειρά πάχους πάνω από 1.000 μέτρα., που αποτελείται από τους σχιστολίθους Κοτσικιάς-Ψιλής Άμμου (κυρίως χλωριτικοί, μοσχοβιτικοί, σερικιτικοί, χαλαζιακοί και ασβεστιτικοί) και τα μάρμαρα Ζωοδόχου Πηγής.

Τα εκρηξιγενή πετρώματα καταλαμβάνουν περίπου το 5% του νησιού και αποτελούνται από:

- Ηφαιστειακά πετρώματα (ρυόλιθοι, τραχείτες, τραχειανδεσίτες, δακίτες), που κυριαρχούν στην ομάδα των εκρηξιγενών και κατά Θεοδωρόπουλο (1979) είναι μειοκαινικής ηλικίας και πρόξενoi γένεσης μιας ασθενούς αλλά πολύ εξαπλωμένης μεταλλοφορίας μικτών θειούχων μεταλλευμάτων (κυρίως γαληνίτη).
- Βασικά, εκρηξιγενή πετρώματα επωθημένης ζώνης (υποθαλάσσιες εκχύσεις βασικής σύστασης (σπιλίτες-διαβάσεις) με ενστρώσεις ασβεστολίθων του Μέσου-Ανώτερου Τριαδικού
- Υπερβασικά πετρώματα (σώματα μικρών διαστάσεων περιδοιτών)

- Φλεβικά εκρηξιγενή πετρώματα (φλέβες γρανιτικής, γρανοδιοριτικής, διοριτικής έως και απλιτικής σύστασης, στην περιοχή του χωριού Καλλιθέα).

Τα μεσοζωϊκά και νεογενή ιζήματα καλύπτουν το 30% περίπου της επιφάνειας του νησιού και με βάση την ηλικία τους διακρίνονται ως:

- Μεσοζωϊκοί ασβεστόλιθοι της επωθημένης σειράς.
- Νεογενείς σχηματισμοί που χωρίζονται στη Κατώτερη σειρά (ασβεστόλιθοι τραβερτινοειδείς λιμναίας φάσης και μάργες λεπτοστρωματώδεις, μειοκαινικής ηλικίας), την Ενδιάμεση Σειρά (ποτάμιες και λιμναίες αποθέσεις λατυποπαγών, κροκαλοπαγών, πηλών, αργίλων, τόφων σε εναλλαγές, καθώς ψαμμιτικές μάργες και μαργαϊκοί ασβεστόλιθοι), την Ανώτερη Σειρά (τραβερτινοειδείς και μαργαϊκοί ασβεστόλιθοι λιμναίας φάσης).
- Τεταρτογενείς σχηματισμοί (πλευρικά κορήματα, αλλουβιακές προσχώσεις, αποθέσεις των κοιτών, παράκτιες άμμοι).

Σύμφωνα με τον Παπανικολάου (1979), διακρίνονται τέσσερις τεκτονικές ενότητες, οι οποίες, από τα υπερκείμενα προς τα υποκείμενα, είναι οι ενότητες Κερκετέα, Αμπέλου, Βουρλιωτών και Καλλιθέας, οι οποίες έχουν επωθηθεί η μία πάνω στην άλλη. Πάνω στο μεταμορφωμένο υπόβαθρο επικάθονται ασύμφωνα αμεταμόρφωτα ιζήματα του Μειοκαίνου που αποτελούν τις κατώτερες σειρές των ιζημάτων των Νεογενών λεκανών. Μέσα στα κατώτερα στρώματα των ιζημάτων αλλά και μέσα και πάνω στο μεταμορφωμένο υπόβαθρο έχουν εκχυθεί και διεισδύσει λάβες, πυροκλαστικά και φλεβικά πετρώματα.

Η *σαμία γη* περιγράφεται σαν μία λευκή, μαλακή, ελαφριά ουσία τυπικό παράδειγμα βιομηχανικού ορυκτού. Σύμφωνα με γεωλογικές μελέτες της νήσου Σάμου (Καραγεωργίου 1947) και με τις πληροφορίες από το χάρτη του ΙΓΜΕ στην περιοχή του χωριού Πλάτανος εμφανίζονται βορικά άλατα. Επίσης έχουμε την ύπαρξη μπεντονίτη ο οποίος είναι ένα μαλακό και απορροφητικό ορυκτό της αργίλου γνωστό ως «*πλυντηρίς γη*» κατά την αρχαιότητα. Η φαρμακευτική αξία αυτού του υλικού ως απορροφητικού των τοξικών ουσιών δεν αρκεί για να δικαιολογήσει τις ιδιότητες που του αποδίδονταν, χρειάζεται και ένα δευτερεύον δραστικό υλικό το οποίο να παρουσιάζει και αντισηπτική δράση. Η ύπαρξη βορικών ορυκτών (Stamatakis 1987) όπως ο κολεμανίτης που ταυτίστηκε στην περιοχή του χωριού Πλάτανος οδηγεί στην υπόθεση του ότι αυτή η δευτερεύουσα ουσία θα μπορούσε να είναι μια ένωση του βορίου, που και σήμερα χρησιμοποιείται ως συστατικό φαρμακευτικών προϊόντων. Κατ' αυτόν τον τρόπο θα μπορούσαμε να θεωρήσουμε ότι το κολλύριο που αναφέρει ο Πλίνιος περιέχει βορικά ως δραστική ουσία ενώ ο αστήρ ήταν μία προσροφητική άργιλος που χρησιμοποιήθηκε σαν πλυντηρίς γη (Photos-Jones 2000).

Γνωρίζουμε ότι στην αρχαιότητα η εξορυκτική τεχνολογία προέβλεπε μικρές σχετικά διαστάσεις διατομής μιάς στοάς και την κατασκευή κιονίσκων υποστήριξης εάν το πέτρωμα ήταν κατά τόπους μη ανθεκτικό. (Εικ. 3.31) Αυτό επέβαλε την κατασκευή ειδικών μεθόδων στήριξης της οροφής των μεταλλείων. Μία τέτοια περίπτωση είναι και αυτή την οποία αναφέρει ο Πλούταρχος στο έργο του «Βίοι Δέκα Ρητόρων».

#### *Plutarchus*

*Vitae decem oratorum 843.D.4 to Vitae decem oratorum 843.E.1 (κατά TLG)*

*ἔκρινε δὲ καὶ Δίφιλον, ἐκ τῶν ἀργυρείων μετάλλων τοὺς μεσοκρινεῖς, οἱ ἐβάσταζον τὰ ὑπερκείμενα βάρη, ὑφελόντα καὶ ἐξ αὐτῶν πεπλουτηκότα παρὰ τοὺς νόμους· καὶ θανάτου ὄντος ἐπιτιμίου ἀλῶναι ἐποίησε, καὶ πεντήκοντα δραχμᾶς ἐκ τῆς οὐσίας αὐτοῦ ἐκάστω τῶν πολιτῶν διένειμε, τῶν πάντων συναχθέντων ταλάντων ἑκατὸν ἐξήκοντα·*

Μ.τ.φ.: ἔκρινε τον Δίφιλο, επειδή αφαίρεσε από τους μεσοκρινεῖς από τα μεταλλεία αργύρου, οι οποίοι υποστήριζαν τα υπερκείμενα βάρη και επειδή είχε πλουτίσει παράνομα, και του επέβαλε την ποινή του θανάτου, και μοίρασε σε κάθε πολίτη από πενήντα δραχμές από την περιουσία του, η οποία σε σύνολο ήταν εκατόν εξήντα τάλαντα.



**Εικ. 3.31:** Διακρίνονται οι κιονίσκοι στο τοίχωμα της στοάς οι οποίοι έχουν ύψος 65 με 70 cm. Παναγία Σπηλιανή Πυθαγόρειο Σάμου. (φωτ. Θ. Κατσαρός).

Η αναφορά του Θεόφραστου για το ύψος της στοάς απ' όπου εξορυσσόταν η σαμία γη, ότι ήταν Δίπους (δηλαδή δύο ποδών ύψους) ανταποκρίνεται στα ύψη των μεσοκρινών κίωνων που σώζονται στην Παναγία την Σπηλιανή. Η παράσταση από το Κούριον της Κύπρου μας δίνει σαφή εικόνα του πόδα ως μονάδα μέτρησης (Εικ. 3.32). Οι σωζόμενοι κιονίσκοι έχουν ακριβώς αυτό το υψος 60 με 70 cm δηλαδή ακριβώς δύο αρχαίους πόδες. Οι κιονίσκοι που σώζονται στα τοιχώματα της στοάς της Σπηλιανής ανταποκρίνονται σε μεσοκρινείς κίονες υποστήριξης αρχαίας στοάς. Η διεύθυνση που έχουν ταιριάζει με την αναφορά του Θεόφραστου για την κλίση της στοάς και το μικρό της ύψος. Άρα μάλλον σε μεταγενέστερη εποχή ο χώρος διευρύνθηκε για εξασφάλιση πιθανόν οικοδομικού υλικού (Stamatakis 1988).

Η συνεχής δραστηριότητα στο χώρο οδήγησε στην πτώση της οροφής της αρχικής στοάς λόγω αδυναμίας στήριξης της οροφής της (εικ. 3.33).



**Εικ.3.32:** Ψηφιδωτό δάπεδο στο αρχαίο Κούριον της Κύπρου (φωτ. Θ. Κατσαρός). Παριστάνει την κτίση με μορφή γυναίκας η οποία κρατά τον πόδα (μονάδα μήκους). Ο πόδος ήταν μονάδα μέτρησης μήκους και ισούται με 30 με 35 εκατοστά.



**Εικ.3.33:** Εσωτερικό της στοάς της Παναγίας της Σπηλιανής όπου διακρίνεται η πτώση της οροφής του αρχικού ορύγματος. (φωτ. Θ. Κατσαρός).

### 3.5. ΚΕΑ – Μίλτος η Κεία

Σε απόσταση μόλις 14 μίλια από την ανατολική ακτή της Αττικής βρίσκεται η Κέα, το βορειοδυτικότερο νησί του συμπλέγματος των Κυκλάδων, πάνω στον άξονα ναυσιπλοΐας βορείου και νοτίου Αιγαίου και πάνω στον δρόμο των καραβιών που συνδέει την δύση με τα μικρασιατικά παράλια και τον Εύξεινο Πόντο. Η γεωγραφική θέση του νησιού και η ασφάλεια που παρείχε το λιμάνι του Αγ. Νικολάου όχι μόνο κίνησε από πολύ νωρίς το ανθρώπινο ενδιαφέρον αλλά σε μεγάλο βαθμό καθόρισε την τύχη του νησιού στις διάφορες ιστορικές περιόδους (Μενδώνη 2007).

Οι πόλεις κράτη του ηπειρωτικού κόσμου αλλά και της Εύβοιας, και κυρίως η Αθήνα ανέπτυξαν στην διάρκεια της αρχαιότητας ιδιαίτερες σχέσεις με την Κέα και τις τέσσερις πόλεις που ήκμασαν στα 130 τ. χλμ. του εδάφους της (Μενδώνη 2007).

Κατά τη Νεολιθική περίοδο, το ακρωτήριο Κεφάλαια φιλοξενούσε μία από τις πρώτες οικιστικές θέσεις των Κυκλάδων, ενώ κατά την εποχή του Χαλκού, ο οργανωμένος και οχυρωμένος οικισμός της Αγίας Ειρήνης αποτελούσε ναυτικό και πολιτιστικό σταθμό ανάμεσα στην Ηπειρωτική Ελλάδα και το Αιγαίο, με επιρροές από τον Κυκλαδικό πολιτισμό (3η χιλιετία π.Χ.) και τον κρητομυκηναϊκό κόσμο (2η χιλιετία π.Χ.) (Μενδώνη 2007).

Στα αρχαϊκά χρόνια (7ος-6ος αι. π.Χ.) ιδρύονται οι τέσσερις πόλεις- κράτη της Κέας, η Ιουλίδα, η Κορησσία, Πουήεσσα και η Καρθαία, οι οποίες αναδεικνύουν το νησί σε ισχυρό οικονομικό αλλά και πολιτιστικό κέντρο. Κατά τους Περσικούς πολέμους η Κέα συμμετείχε με δικά της πλοία στη ναυμαχία του Αρτεμισίου και της Σαλαμίνας, ενώ η γειτνίασή της με την Αθήνα τη μετέτρεψε σε κέντρο εμπορίου και συνέβαλε στην οικονομική άνθησή της με την εκμετάλλευση των μεταλλείων σιδήρου και μίλτου και την ένταξή της στην Αθηναϊκή Συμμαχία (Μενδώνη 2007).

Οι πόλεις της Κέας έλαβαν μέρος και στον Πελοποννησιακό πόλεμο, όπου πολέμησαν στο πλευρό των Αθηναίων, καθώς και στη Σικελική εκστρατεία. Μετά από βραχύχρονη μακεδονική κυριαρχία, ακολούθησε περίοδος μεγάλης ρευστότητας και καταστρεπτικές πειρατικές επιδρομές. Με τη Ρώμη κυρίαρχη στην περιοχή, ο Μάρκος Αντώνιος παραχωρεί την Κέα στην Αθήνα, μέχρι το 212 μ.Χ., οπότε με το διάταγμα του Καρακάλλα υπάγεται ολοκληρωτικά στη ρωμαϊκή κυριαρχία. Οι άλλοτε κραταιές πόλεις-κράτη είναι πλέον παρελθόν και μοναδικό πολιτικό κέντρο του νησιού παραμένει η Ιουλίδα (Μενδώνη 2007).

Μετά την ίδρυση του ελληνικού κράτους μετατράπηκε σε μια ακμάζουσα αγροτική και κτηνοτροφική κοινότητα με εξαγόμενα προϊόντα, εκτός των αγροτο-κτηνοτροφικών, το βελανίδι ως πρώτη ύλη της βυρσοδεψίας. Παράλληλα, υπήρξαν κάποιες μικρές εξορυκτικές δραστηριότητες μεταλλευμάτων σιδήρου και μίλτου στον Οτζιά. Σε πολλά σημεία του νησιού αναφέρονται θέσεις αρχαίων μεταλλείων.

Ενδεικτικά αναφέρουμε το ορυχείο μολυβδαργύρου στη θέση Κελιά: «επί της θέσεως ονομαζομένης Κελιά έν τω μέσω της οδού, υπάρχουσι υαλόλιθοι και εν τω μέσω αυτών οπή Αρχαίου ορυχείου, δια μέταλλον μολυβδαργύρου» (Μάνθος 1877). «επί της θέσεως ονομαζομένης Τρυποσπληλιές του Καλάμου, επι των κτημάτων του Ν. Πητηχούτη, υπάρχουσιν οπαι τριών μεγάλων ορυχείων μετάλλου εκ των οποίων εξόρυτταν οι αρχαίοι Ιουλήται μεταλλεία αργυρομολύβδου και μίλτου, την δε μίλτον μετέφερον εις την παραλίαν του λιμένος Οζιά και επώλουν προς τους Αθηναίους» (Μάνθος 1877). «επί της θέσεως ονομαζομένης Βορινή Σπαθιού, επι του κτήματος Γ. Ροδιάδου υπάρχει αρχαίον ορυχείον εκ του οποίου εξόρυτον οι αρχαίοι μίλτον και μολυβδάργυρον.» (Μάνθος 1877).

Η σημαντικότερη αναφορά στην μίλτο της Κέας βρίσκεται σε μία επιγραφή σε μαρμάρινη πλάκα, η οποία βρέθηκε στην ακρόπολη των Αθηνών και χρονολογείται πριν το 350 π. Χ., σήμερα φυλάσσεται στο επιγραφικό μουσείο της Αθήνας. Έχει δημοσιευθεί από τον Tod το 1946 και αναφέρεται στην μονοπωλιακή πολιτική της Αθήνας έναντι της Κέας την οποία υποχρεώνει να παραμένει χωρισμένη σε τέσσερις ανεξάρτητες πόλεις οι οποίες



δεν θα μπορούν να συνάψουν μεταξύ τους συμμαχία. Η εξαγωγή ειδικά της μίλτου θα γίνεται αποκλειστικά στην Αθήνα και κάθε παράβαση θα τιμωρείται με θάνατο (Ματθαίου 2007). Στην επανέκδοση του έργου του Tod το 1985 περιλαμβάνεται με τον αριθμό 162 η εν λόγω επιγραφή. Η σημασία της επιγραφής που αναφέρεται στην μίλτο της Κέας βρίσκεται στο ότι χρονολογείται στην περίοδο που ο Θεόφραστος γράφει το *Περί λίθων*. Άρα απηχεί ακριβώς την εποχή όπου αυτό το προϊόν ήταν ακόμα σε χρήση.

*Η επιγραφή με κωδικό αριθμό (EM 7570) (εικόνα 3.34). Ψηφίσματα για την εξαγωγή της μίλτου: σύμφωνα με μετάφραση Α. Π. Ματθαίου (2007).*

*«Εισήγηση του Θεογένους να αποφασίσουν η βουλή και ο δήμος των Κορησίων σχετικά με όσα λένουν οι πρέσβεις των Αθηναίων, να γίνεται η εξαγωγή της μίλτου στην Αθήνα ...όπως ακριβώς και στο παρελθόν, για να ισχύουν τα προηγούμενα ψηφίσματα των Αθηναίων και των Κορησίων περί της μίλτου, η εξαγωγή να γίνεται με πλοίο, το οποίο θα υποδείξουν οι Αθηναίοι και με κανένα άλλο και οι εργαζόμενοι στην μίλτο να καταβάλλουν στους πλοιοκτήτες έναν οβολό για κάθε τάλαντο. Εάν κάποιος εξάγει την μίλτο με άλλο πλοίο... το ψήφισμα να το αναγράψει (ο αρμόδιος άρχων) σε λίθινη στήλη και να το στήσει... του Απόλλωνος και ο νόμος να ισχύει, όπως ακριβώς είχε η μήνυση (για τυχόν παράβαση) να γίνεται προς τους αστυνόμους και οι αστυνόμοι να θέτουν το ζήτημα σε ψηφοφορία στο δικαστήριο μέσα σε 30 ημέρες και εκείνος που έκανε την καταγγελία ή την μήνυση (να έχει δικαίωμα) στα μισά. Εάν ο μηνυτής είναι δούλος, εφόσον είναι δούλος των εξαγωγέων, να αποκτήσει την ελευθερία του και να πάρει το ένα τρίτο (όσων θα κατασχεθούν). Εάν είναι δούλος άλλου να αποκτήσει την ελευθερία του... όποιος κάνει την καταγγελία ή την μήνυση να έχει το δικαίωμα εφέσεως στην Αθήνα. Εάν οι Αθηναίοι ψηφίσουν κάτι άλλο για την προστασία της μίλτου, να ισχύει από την στιγμή που θα...οι εργαζόμενοι στην μίλτο να καταβάλλουν τον φόρο της πεντηκοστής στους εισπράκτορες της πεντηκοστής. Να καλέσουν (οι αρχές) αύριο και τους Αθηναίους στο Πρυτανείο σε δείπνο φιλοξενίας. Απόφαση της βουλής και του Δήμου των Ιουλιητών σχετικά με όσα λένουν οι Αθηναίοι, να αποφασίσει η βουλή και ο Δήμος των Ιουλιητών από αυτή την ημέρα η εξαγωγή της μίλτου να γίνεται στην Αθήνα και πουθενά αλλού. Εάν κάποιος εξάγει κάπου αλλού να δημεύεται το πλοίο και όποια περιουσία υπάρχει στο πλοίο και όποιος κάνει την καταγγελία ή την μήνυση να λαμβάνει τα μισά, εάν είναι δούλος ο μηνυτής να αποκτήσει την ελευθερία του... και να έχει δικαίωμα στα... χρήματα. Όποιος εξάγει μίλτο από την Κέα να την εξάγει με πλοίο που θα υποδείξουν οι Αθηναίοι, εάν κάποιος εξάγει με άλλο πλοίο να είναι ένοχος...εάν ψηφίσουν κάτι άλλο οι Αθηναίοι για την προστασία της μίλτου να ισχύει όποια απόφαση πάρουν. Να υπάρχει ατέλεια... από τον μήνα Εραιώνα. (οι αρχές) να καλέσουν και τους Αθηναίους στο Πρυτανείο σε γεύμα φιλοξενίας. Η μήνυση να γίνεται στην Αθήνα προς*

*τους ένδεκα στην Ιουλίδα... να είναι οι προστάτες. Όσοι κριθούν ότι εξάγουν παρά τον νόμο, η μισή περιουσία τους να περιέρχεται στο Δήμο των Ιουλιητών και η άλλη μισή σε εκείνον που έκανε την καταγγελία. Η βουλή να αναγράψει το ψήφισμα αυτό και να το στήσει στο λιμάνι. Αυτοί οι Αθηναίοι εκλέχτηκαν: ο Άνδρων εκ κεραμέων, ο Λυσία ... Φλυεύς, ο Ευφρόσυνος Παιανιεύς.*

Σχετικά με το παραπάνω ψήφισμα ο αρχαιολόγος Ματθαίου αναφέρει ότι στην στήλη (εικ. 3.34) σώζονται ελλιπώς το τέλος ψηφίσματος της Καρθαίας και τα ψηφίσματα της Καρθαίας και της Ιουλίδος. Στο ανώτερο μέρος της θα είχε χαραχθεί το σχετικό ψήφισμα του δήμου των Αθηναίων, όπως προκύπτει από την αναγραφή Αθηναίων πρέσβων, πιθανός πέντε τον αριθμό, είναι άγνωστο εάν ακολουθούσε και ψήφισμα της τέταρτης πόλεως, της Ποιησσας. Από τα δύο πληρέστερα κείμενα, της Κορησίας και της Ιουλίδος, προκύπτει ότι η πόλεις της Κέας επαναβεβαιώνουν προγενέστερες αποφάσεις των Αθηναίων και των ιδίων για την εξαγωγή της μίλτου απ το νησί και λαμβάνουν νέα μέτρα για την ενίσχυση τους (Ματθαίου 2007).



Σύμφωνα με τα σωζόμενα οι Κειοί όφειλαν να εξάγουν την μίλτο μόνον με πλοίο που θα καθόριζαν οι Αθηναίοι και με κανένα άλλο. Οι εργαζόμενοι σε αυτήν όφειλαν αν πληρώνουν ως ναύλο στους πλοιοκτήτες έναν οβολό κατά τάλαντο. Ορίζεται επίσης η διαδικασία καταγγελίας για την χρησιμοποίηση άλλου πλοίου μεταφοράς της μίλτου και η αμοιβή του μηνυτού αναλόγως εάν είναι ελεύθερος ή δούλος (Ματθαίου 2007).

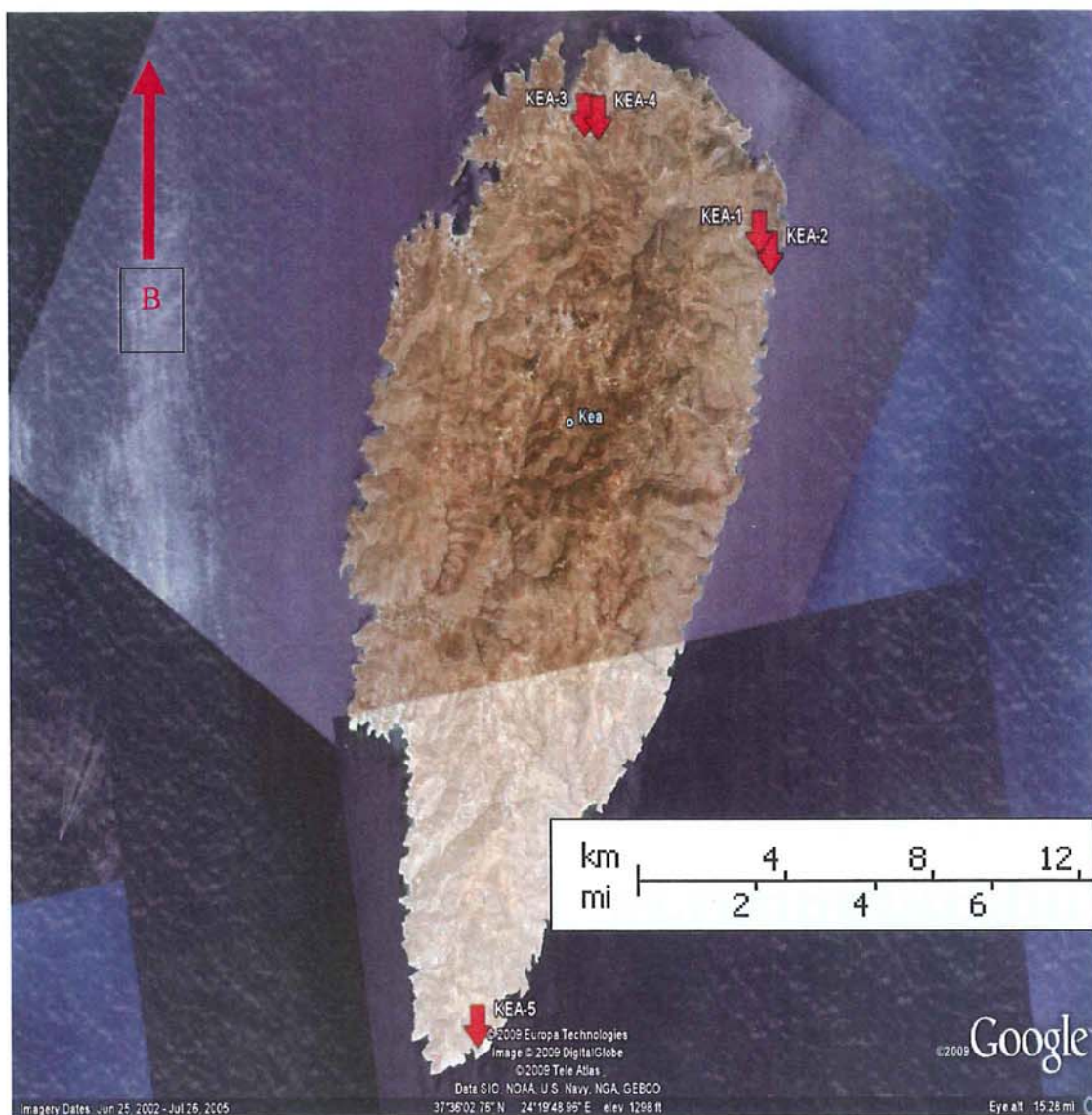
Μεταξύ των δύο ψηφισμάτων των δύο πόλεων εμφανίζονται και μερικές διαφορές. Στης Κορησίας ορίζεται η δυνατότητα εφέσεως στην πόλη των Αθηνών και η υποχρέωση των εργαζομένων στην μίλτο να καταβάλουν τον φόρο της πεντηκοστής (2%) ενώ σε εκείνο της Ιουλίδας επιβάλλεται η αποκλειστική εξαγωγή της μίλτου στην Αθήνα και καθορίζεται η ποινή για την παράνομη εξαγωγή της. (Ματθαίου 2007).

Οι αποφάσεις των πόλεων της Κέας, εγείρουν το ερώτημα για πιο λόγο οι Αθηναίοι επέβαλαν στους Κειους την εξαγωγή της μίλτου μόνον στην πόλη τους. Ήταν άραγε τόσης ζωτικής σημασίας για αυτούς;

Δεν είναι βέβαιο κατά πόσο η χρήση της στην αγγειοπλαστική, στην οικοδομία, στην βαφή των σχοινιών, με τα οποία περισχοίνιζαν την αγορά, στην βαφή των τριήρων και στην φαρμακευτική συνιστούσε ισχυρό λόγο επιβολής των μέτρων. Έτσι είναι και δυσεξήγητη η επιλογή της μίλτου για την επίδειξη της πολιτικής κυριαρχίας των Αθηναίων στους συμμάχους τους με την παρέμβαση των πρώτων στις δραστηριότητες των δεύτερων. (Ματθαίου 2007).

Η πρώτη αρχαιομετρική προσέγγιση του θέματος της μίλτου της Κέας έγινε από τον Ξαβιέ Λάντερερ στα μέσα του 19<sup>ου</sup> αιώνα. Σε επίσκεψη του στο νησί της Κέας παρατήρησε έναν μεγάλο ογκόλιθο στο Βουρκάρι τον οποίο περιέγραψε σαν λιθάργυρο (Λάντερερ 1854).

Κατά την έρευνα μας στην Κέα επισκεφθήκαμε τις θέσεις : Βουρκάρι όπου αποβιβαστήκαμε από το πλοίο ερχόμενοι από το Λαύριο, μετά στον κόλπο του Οτζιά στην θέση Κάλαμος όπου εντοπίσαμε το μεταλλείο Τρυποσπηλιές, στον όρμο Σπαθί όπου εντοπίσαμε το ομώνυμο μεταλλείο το οποίο περιγράφεται από τον Davies (1935) και μετά κατευθυνθήκαμε νότια περνώντας από την θέση Ελληνικά προς Χαβουνά για να πάμε στην Πετρούσα στο νότιο ανατολικό μέρος του νησιού. Τα δείγματα που συλλέχθηκαν είναι τα ακόλουθα: KEA-1, KEA-2, KEA-3, KEA-4, KEA-5. (Εικ. 3.35)



**Εικ.3.35:** Δορυφορική λήψη της νήσου Κέας.

Αναλυτικά κατά θέση έχουμε από το μεταλλείο στο Σπαθί τα δείγματα ΚΕΑ-1, και ΚΕΑ-2. Από την Θέση Τρυποσπηλιές Καλάμου στον Οτζιά έχουμε τα δείγματα ΚΕΑ-3 και ΚΕΑ-4. Από την Πετρούσα έχουμε το δείγμα ΚΕΑ-5 (Εικ. 3.36 - 3.43)



**Εικ. 3.36:** Θέση Σπάσματα Κέας (φωτ. Θ. Κατσαρός).



**Εικ.3.37:** Όρμος Σπαθί Κέας (φωτ. Θ. Κατσαρός).



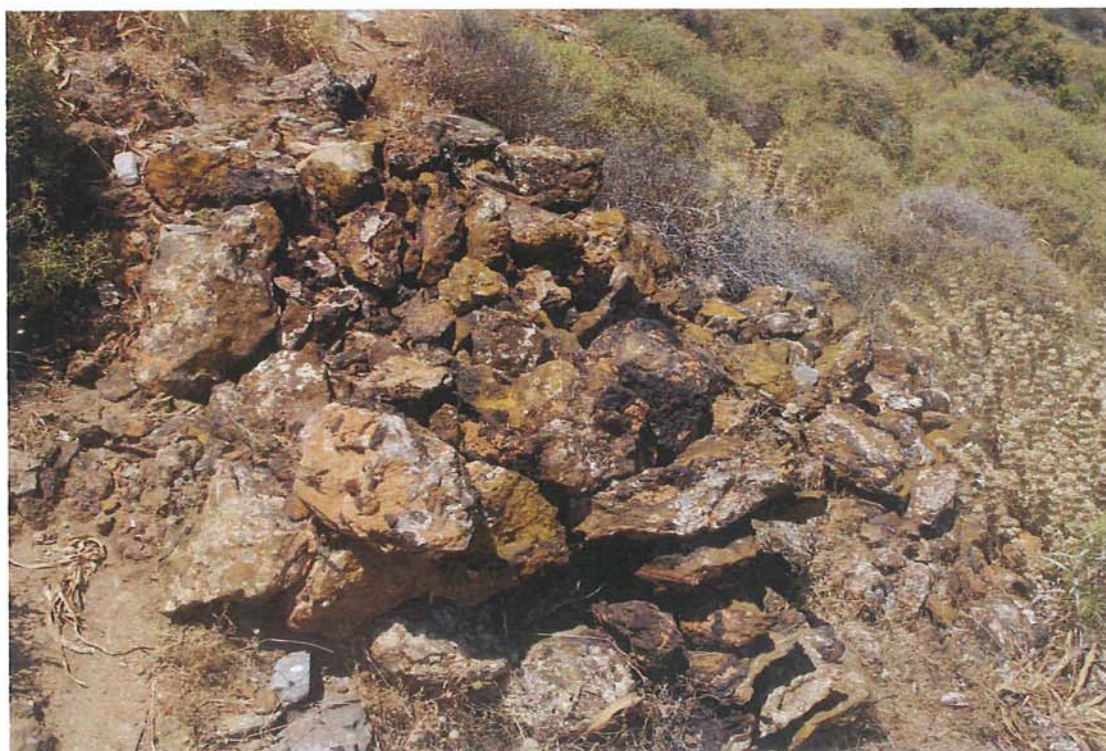
**Εικ.3.38:** Δρόμος με αναλημματικό τείχος για την μεταφορά του μεταλλεύματος από το ορυχείο στη θέση Σπαθί Κέας. (φωτ. Θ. Κατσαρός).



**Εικ. 3.39:** Θέση Πετρούσα Κέας είσοδος στοάς μεταλλείου με εκβολάδες. (φωτ. Θ. Κατσαρός).



**Εικ.3.40:** Θέση Τρυποσπηλιές περιοχή Κάλαμος στον Οτζιά Κέας. (φωτ. Θ. Κατσαρός).



**Εικ. 3.41:** Λιθοσωρός στη θέση Τρυποσπηλιές Καλάμου στην περιοχή Οτζιά Κέας (φωτ. Θ. Κατσαρός).





**Εικ. 3.42:** Η είσοδος μεταλλείου στη θέση Σπαθί Κέας. (φωτ. Θ. Κατσαρός).



**Εικ. 3.43:** Γενική άποψη του όρμου Οτζιά Κέας. (φωτ. Θ. Κατσαρός).

### 3.6 ΛΗΜΝΟΣ

Η Λήμνος (Εικ. 3.44) ανήκει στις Βόρειες Σποράδες και έχει έκταση 477 τ.χλμ. εξίσου απέχοντας από το Άγιο Όρος και τον Ελλήσποντο. Είναι ηφαιστειογενής και σεισμογενής. Άλλα ονόματα της είναι Δίπολις, Αιθάλεια, και Υψιπύλεια κατά την αρχαιότητα. Η Πολιόχνη, νεολιθικός οικισμός, θεωρείται η αρχαιότερη πόλη της Ευρώπης. Πρώτοι κάτοικοι της Λήμνου ήταν οι Θράκες Σίντιες. Η μυθολογία και τα κείμενα του Ομήρου συνδέουν την Λήμνο με την θεραπευτική Λημνία γη. Στην παρούσα μελέτη με τον όρο Λημνία μίλτο αναφερόμαστε στην ερυθρή χρωστική και όχι στην Λημνία γη η οποία είχε μεν επίσης κόκκινο χρώμα αλλά όχι χρωστικές ιδιότητες.

#### 3.6.1 Γεωλογία της Λήμνου

Η Λήμνος αποτελεί τμήμα τριτογενούς λεκάνης εντός της περιοχής της κρυσταλλοσχιστώδους μάζας της Ροδόπης. Η διάπλαση του φλύσχη εμφανίζεται κατεξοχήν διαδεδομένη στο νησί και αποτελείται από αργιλικούς σχιστόλιθους και ψαμμίτες. Τα στρώματα αυτά είναι πτυχωμένα και με παράταξη ΒΑ-ΝΔ έως ΑΒΑ-ΔΝΔ. Αυτά κοντά στις εκρηξιγενείς μάζες παρουσιάζονται διαταραγμένα. (Δάβη 1960).

Οι εκρήξεις απαντούν κατά μήκος ορισμένων κατευθύνσεων, οι οποίες συμπίπτουν με τις τεκτονικές γραμμές. Συγγενή Τριτογενή πετρώματα απαντούν στις γειτονικές περιοχές και νήσους, όπως στην δυτική Θράκη και τις νήσους Ίμβρο, Σαμοθράκη και Αγ. Ευστράτιο. Αυτό δηλώνει την παρουσία εκτεταμένης λεκάνης η οποία προφανώς περιλάμβανε και τις αναφερθείσες περιοχές.

Οι γεωλογικές διαπλάσεις που απαντώνται στη Λήμνο ανήκουν στο Ηώκαινο, Ολιγόκαινο, Μειόκαινο, Πλειόκαινο και Τεταρτογενές (Δάβη.1960).

Η περιοχή ενδιαφέροντος εστιάζεται μεταξύ των δύο κόλπων του Πουρνιά προς Βορρά και του Μούδρου προς Νότο. Ειδικότερα ο χώρος έρευνας ορίζεται (εικ.3.44) δυτικά το χωριού Ρεπανίδι και Νότια του λιμανιού του Κότσινα και ανατολικά από τη θέση Βάρος.



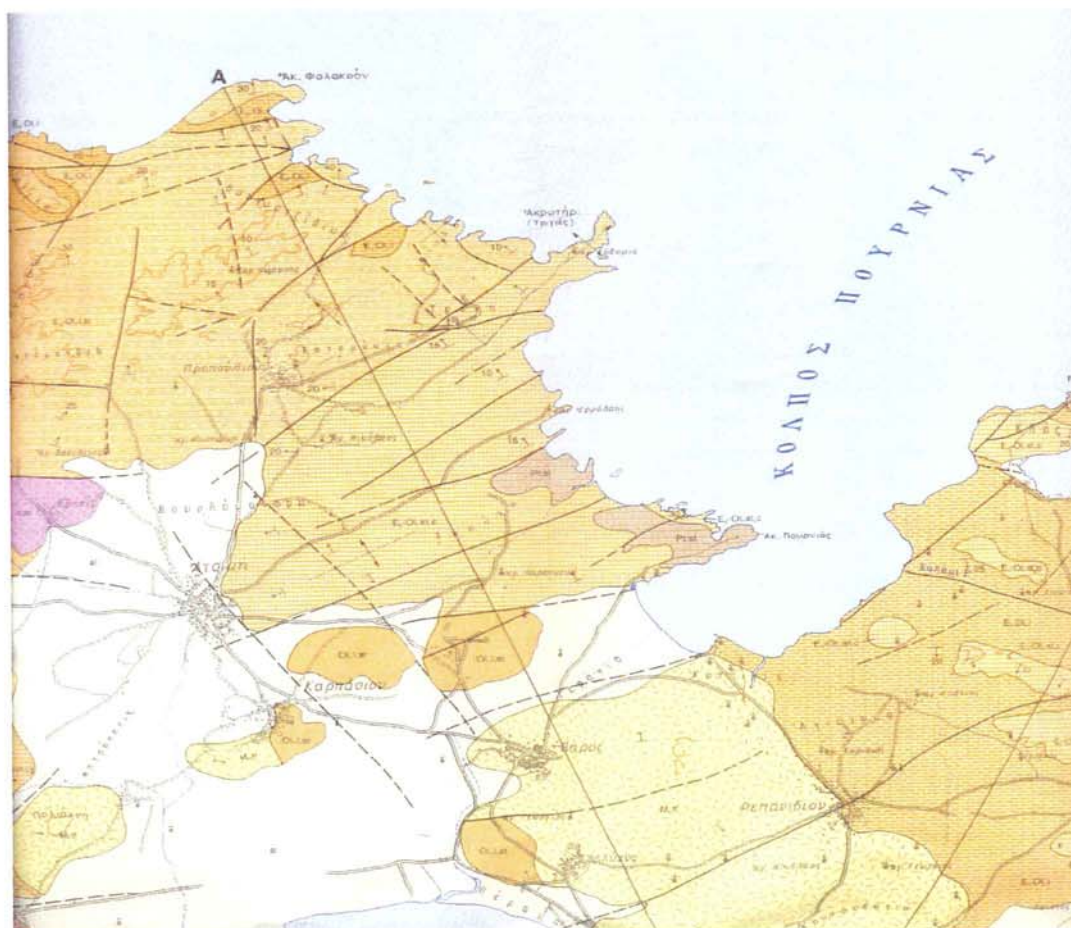
**Εικ.3.44:** Χάρτης της Λήμνου όπου νότια του κόλπου του Κότσινα και δυτικά από το Ρεπανίδι βρίσκεται η περιοχή της έρευνας μας.

Τόφοι ηλικίας του Κατώτερου Μειόκαινου (κίτρινο) (Εικ.3.45) υπάρχουν σε μεγάλη έκταση μεταξύ των χωριών Βάρος –Ρωμανού και Μούδρος –Καμίνια πάνω στα ιζήματα του ανώτερου Ηωκαίνου – Ολιγοκαίνου σε παλιά ταφροειδή βυθίσματα .

Στο δυτικό μέρος μικρές εμφανίσεις μαζί με τις λάβες, είναι χρώματος λευκού έως ανοικτόφαιου, στρωμένοι με διεύθυνση κλίσης συνήθως αντίθετη από αυτή των περιβαλλόντων ιζημάτων. Περιλαμβάνουν ακανόνιστα τεμάχια ηφαιστειακών πετρωμάτων ποικίλου σχήματος και μεγέθους από 1 cm έως 1 m. (Βολίδες ή Βόμβες), (εικ.3.46) με σύσταση ίδια με αυτή των λαβών. Το λεπτόκκοκο υλικό των τόφων είναι υαλώδες-μικρολιθικό και περιέχει γωνιώδη θραύσματα αστρίων, αυγιτίτη, βιοτίτη και αμφιβόλους. Μέσα στους τόφους ( περ. Ρωμανού) βρίσκονται πυριτωμένα ξύλα (απολιθωμένοι κορμοί δένδρων). Πιθανή ηλικία : Μειόκαινο (17-21 εκτομ. Χρόνια) σύμφωνα με ραδιοχρονολογήσεις λάβας (Φύτικας 1980).

Από βιβλιογραφικά στοιχεία προκύπτουν δύο περίοδοι ηφαιστειακής δραστηριότητας. Η παλαιότερη αντιπροσωπεύεται κυρίως από τις λάβες της ΒΔ πλευράς του νησιού και τα πυροκλαστικά της περιοχής Βάρου-Ρωμανού και οι νεότεροι κυρίως από τους θόλους της περιοχής μεταξύ Μύρινας και Κοντιά (ΝΔ πλευρά). Οι δύο κύριες φάσεις ηφαιστειότητας φαίνονται και σε ορισμένες μικρές εμφανίσεις στην κοιλάδα της Αττικής (Καρπάσι).

Οι λάβες της νήσου Λήμνου παρουσιάζουν μεγάλο διαφορισμό. Οπότε σε μερικές περιπτώσεις στην ίδια περιοχή και σε μικρή απόσταση μεταπίπτουν διαδοχικά από τον ένα τύπο ηφαιστειογενούς πετρώματος σε άλλο, ώστε πολλές φορές να είναι δύσκολος ο καθορισμός σαφών ορίων μεταξύ δύο τύπων ηφαιστειογενών πετρωμάτων (Δάβη 1960).



**Εικ.3.45:** Γεωλογικός χάρτης Λήμνου 1:50.000 ΙΓΜΕ (περιοχή κεντρικής Λήμνου).

Για την διενέργεια έρευνας στο υπέδαφος απαιτήθηκε άδεια από την Κ' Εφορεία Προϊστορικών και Κλασικών Αρχαιοτήτων. Η ζώνη αρχαιολογικού ενδιαφέροντος εμφανίζεται με κίτρινο χρώμα στον χάρτη (εικ.3.47).

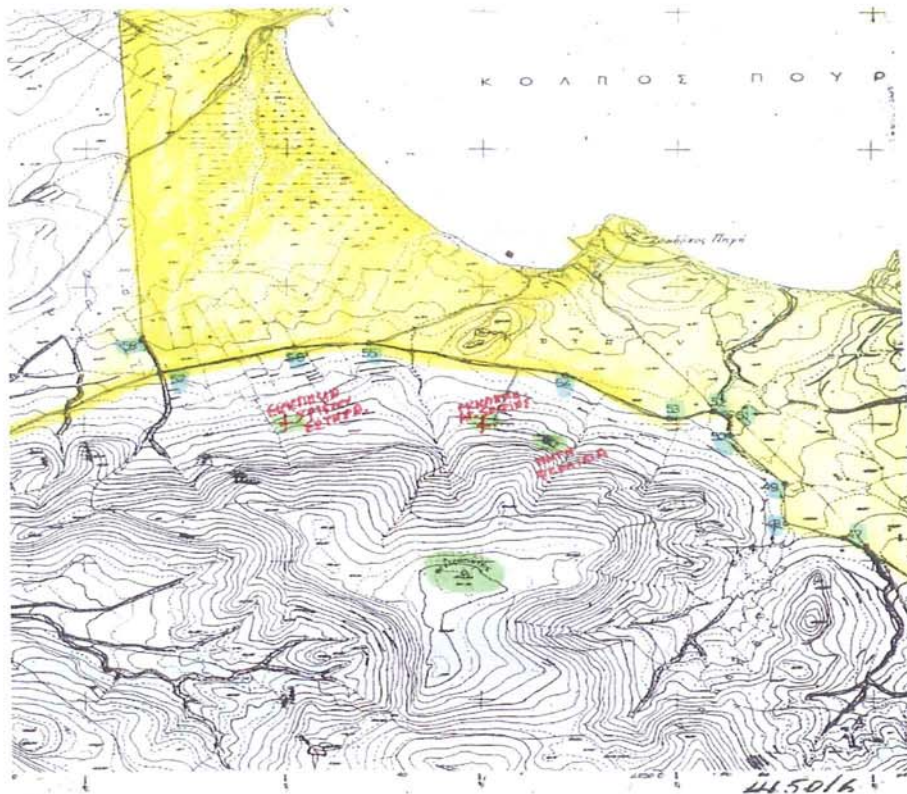
Κατά την πρώτη επίσκεψη μας στο νησί 4 με 8 Αυγούστου 2006 διαπιστώσαμε την ανάγκη διενέργειας τομών σε βάθος οι οποίες όμως απαιτούσαν την προαναφερόμενη άδεια. Κατά την δεύτερη μας επίσκεψη στο νησί είχε προηγηθεί συνεννόηση με τον Νομαρχιακό σύμβουλο κ. Νικολάκαρο ο οποίος μας έφερε σε επαφή με τον Δήμαρχο Μούδρου ώστε να μας εξασφαλιστεί κάθε δυνατή βοήθεια από μέρους του. Ο Δήμος φιλοξένησε την ομάδα μας στον δημοτικό ξενώνα στο χωριό Ρωμανός, επίσης μας διέθεσε το σκαπτικό μηχάνημα του Δήμου καθώς και τον χειριστή υπάλληλο.

Το όλο έργο ανέλαβε η τεχνική εταιρεία του κ. Κ. Ζερβαντωνάκη η οποία περιλάμβανε τεχνικό χειριστή του φορητού γεωτρύπανου τύπου AUGER.

Επίσης ο τεχνικός εξοπλισμός περιλάμβανε ένα όχημα τύπου Βαν με το οποίο έγινε και η μεταφορά των δειγμάτων στην Αθήνα (εικ.3.48).



**Εικ. 3.46:** Ύψωμα Δεσπότης κατά την διάρκεια της έρευνας, διακρίνεται ένας ηφαιστειακός μύδρος, ο οποίος σχετίζει το συγκεκριμένο ύψωμα με τον αναφερόμενο από τον Διοσκουρίδη ηφαιστειακό λόφο. Αξίζει να σημειωθεί ότι η ταύτιση του λόφου που περιγράφει ο Διοσκουρίδης ήταν κάτι το οποίο δημιούργησε πολλά προβλήματα στους ερευνητές κατά το παρελθόν, και αυτό γιατί δεν έλαβαν υπόψη τους το ακριβές νόημα της αναφοράς του στο ηφαιστειακό περιβάλλον. Εκτιμώντας το εύρημα που φαίνεται στην εικόνα ο ηφαιστειακός αυτός μύδρος ταυτίζει τον χώρο με τον αναφερόμενο από τον Διοσκουρίδη.



**Εικ.3.47:** Χάρτης τοπογραφικός Λήμνου της Γεωγραφικής Υπηρεσίας Στρατού όπου σημειώνονται ο αρχαιολογικός χώρος της περιοχής του κόλπου Πουρνιά με κίτρινο. Διακρίνεται το ύψωμα Δεσπότης στις παρυφές του οποίου διεξήχθη η έρευνα μας.



**Εικ. 3.48:** Κατά την γεώτρηση στην Γ2 όπου διακρίνεται η ομάδα εργασίας. Έχοντας υπ' όψιν τα κείμενα του Πεδάνιου Διοσκουρίδη, του Γαληνού, του Νικάνδρου, με τις αναφορές στην Λημνία γη, καθώς επίσης και το κείμενο του P. Bellon (1554) καθώς επίσης και του Γάλλου μεταλλειολόγου της Ecole de mine De Lanay, σχεδιάσαμε την αποστολή στη Λήμνο.

### 3.6.2 Λημνία γη (Terra Lemnia)

Όρος της αρχαίας ελληνικής γραμματείας με τον οποίο γίνεται αναφορά σε ένα είδος κόκκινου αργιλώδους χρώματος με ιαματικές ιδιότητες, το οποίο εξορυσσόταν αποκλειστικά στη Λήμνο. Σύμφωνα με το Θεόφραστο (4ος αι. π.Χ.), τον Πλίνιο (1ος αι. μ.Χ.), το Γαληνό (2ος-3ος αι.μ.Χ.) και άλλους Έλληνες και Λατίνους συγγραφείς, η «Λημνία γη» ήταν κατάλληλη ως φάρμακο για τη θεραπεία πολλών ασθενειών, κυρίως όμως οιδημάτων, αιμορραγιών και φλεγμονών, αλλά και δαγκωμάτων ζώων και ερπετών (Παξιμαδάς 1982).

Η θέση εξόρυξης της «Λημνίας γης» ταυτίζεται με τη σημερινή τοποθεσία Αγιόχωμα, 1 χλμ. νοτιοδυτικά περίπου του χωριού Κότσινας στον κόλπο του Πουρνιά. Στην Αρχαιότητα, ο χώρος τελούσε υπό την εποπτεία της Ηφαιστίας, της σημαντικότερης πόλης του νησιού, στην ανατολική έξοδο του Κόλπου. Το Αγιόχωμα βρίσκεται στους πρόποδες του Μόσυχλου (σημ. «Δεσπότης»), του βουνού όπου σύμφωνα με την ελληνική μυθολογία έπεσε ο Ήφαιστος μετά το διωγμό του από τον Όλυμπο. Οι μυθολογικοί συσχετισμοί, σε συνδυασμό με τον ηφαιστειογενή βράχο που χαρακτηρίζει την περιοχή, συνέβαλαν στο να αποδοθούν στη «Λημνία γη» θαυματουργές ιδιότητες, ενώ ο Λήμνιος Φιλόστρατος (3ος αι. μ.Χ.) υποστηρίζει ότι σε αυτήν οφειλόταν η ίαση ακόμη και του μυθικού Φιλοκτήτη. Η εξόρυξη της «Λημνίας γης» γινόταν υπό την επίβλεψη του τοπικού ιερατείου, το οποίο σφράγιζε το συσκευασμένο χρώμα, ώστε να ελέγχεται η διακίνησή του και να πιστοποιείται η αυθεντικότητά του. Ως εκ τούτου, τα ιαματικά ενσφράγιστα δισκία ήταν γνωστά και ως «Λημνία σφραγίς» ή «Terra Sigillata». (Παξιμαδάς 1982).

Ύστερα από μια μακρά περίοδο, κατά την οποία η πρακτική εξόρυξης και διακίνησης της «Λημνίας γης» είχε ατονήσει, το ενδιαφέρον για το ιαματικό σκεύασμα αναζωπυρώθηκε αμέσως μετά το 1479, όταν η Λήμνος πέρασε στα χέρια των Οθωμανών. Τότε ανασυστάθηκε και η αρχαία τελετή εξόρυξης, η οποία γινόταν πλέον την 6η Αυγούστου (κατά τη χριστιανική εορτή της Μεταμορφώσεως του Σωτήρος) παρουσία των τοπικών αρχών, Ελλήνων και Οθωμανών. Σύμφωνα με τις λεπτομερείς περιγραφές των Δυτικοευρωπαίων περιηγητών, όπως ο Pierre Belon (1554), ο André Thévet (1549) και άλλοι μεταγενέστεροι, το χρώμα συλλεγόταν πάντα με ιδιαίτερη επιμέλεια και σφραγιζόταν κατά το πρότυπο των αρχαίων διηγήσεων, τώρα όμως με την οθωμανική επιγραφή «tin-i mahlum» («ενσφράγιστος πηλός»). Η χρήση και διακίνηση της ιαματικής ουσίας παρέμενε αποκλειστικό προνόμιο της οθωμανικής άρχουσας τάξης και του ίδιου του σουλτάνου. Κατά την Οθωμανική περίοδο, η «Λημνία γη» θεωρήθηκε φάρμακο κατάλληλο για τη θεραπεία του τυφώδους πυρετού και της πανώλης. Η σύσταση του Έλληνα φαρμακολόγου Διοσκορίδη (1ος αι. μ.Χ.), σύμφωνα με τον οποίο η «Λημνία γη» ήταν αποτελεσματικό αντίδοτο για

θανατηφόρα δηλητήρια, ενέπνευσε την κατασκευή πήλινων αγγείων από το πολύτιμο χρώμα, τα οποία πιστευόταν ότι θα προστάτευαν τον ιδιοκτήτη τους από την πόση ύποπτων υγρών.

### 3.6.3 Χημικές αναλύσεις της "Λημνίας γης" κατά το παρελθόν

Η σπουδαιότητα της "Λημνίας γης" γίνεται αντιληπτή από τις σχετικές νομικές διατάξεις που ίσχυαν σε σχέση με αυτήν την εποχή της Τουρκοκρατίας. Σύμφωνα με αυτές προβλεπόταν η ποινή του θανάτου με αποκεφαλισμό στην περίπτωση παράνομης εξαγωγής της από το νησί, ενώ η πώλησή της χωρίς την σφραγίδα του Τούρκου διοικητή ετιμωρείτο με μεγάλο χρηματικό πρόστιμο.

Η "Λημνία γη" ήταν γνωστή στην αρχαιότητα όχι μόνο στον Ελλαδικό χώρο αλλά και στον ευρύτερο από ότι αποδεικνύεται από το ενδιαφέρον του Πλίνιου. Στην περίοδο της τουρκικής κατοχής η μεγαλύτερη ποσότητα κατέληγε στην Κωνσταντινούπολη στο προσωπικό φαρμακείο του Σουλτάνου. Αυτός την προσέφερε ως σπουδαίο δώρο στους σημαντικούς επισκέπτες του (Φιλιππίδης, Κωνσταντάς, 1791). Η αγορά της ήταν εφικτή μόνο από δύο πηγές, τον γιατρό του φαρμακείου του Σουλτάνου και τον διοικητή της Λήμνου. Απαραίτητη προϋπόθεση ήταν να έχει την τουρκική σφραγίδα. Η "Λημνία γη" είχε υψηλή τιμή και πωλείτο στα μεγάλα εμπορικά κέντρα της Ευρώπης.

Ο Belon ήταν ο πρώτος που παρατήρησε ότι υπήρχαν διαφορετικά είδη Λημνίας γης που τα ξεχώρισε από τις διαφορετικές σφραγίδες και το χρώμα τους. Επίσης αναφέρθηκε και σε ορισμένα αλλοιωμένα είδη "γης" καθώς διαπίστωσε ότι πολλοί την νόθευαν με "γη της Αρμενίας" που ήταν φθηνότερη και είχε λιγότερες θεραπευτικές ιδιότητες.

Από τις χημικές αναλύσεις που έγιναν η μία πριν το 1890 και η άλλη το 1895 από τους Dr. Daubeny και De Launay αντίστοιχα, διαπιστώθηκε ότι τα συστατικά της Λημνίας γης δεν είχαν καμία ιδιότητα. Μια τρίτη ανάλυση έγινε από τον Thompson το 1913 σε δείγματα εκατό κομματιών του 16ου αιώνα. Η σύσταση και σε αυτή την ανάλυση παρέμενε η ίδια και διέφεραν μόνο οι περιεκτικότητες (Στεφανίδου, 1896). Το ενδιαφέρον που εντοπίστηκε πρόσφατα είναι ότι ο πηλός αυτός περιείχε συστατικά που ακόμη και σήμερα αποτελούν τη βάση μερικών σύγχρονων φαρμάκων (Παξιμαδάς, 1982).

Αναμφίβολα αποδίδοντο στην Λημνία γη υπερβολικές ιδιότητες, σίγουρα όμως είχε κάποιες θεραπευτικές ιδιότητες για να παίξει τόσο σημαντικό ρόλο στην ιατρική και φαρμακοποιία για περισσότερα από 2.000 χρόνια. Κατά άλλους ερευνητές (Photos-Jones et al 2008) η λημνία γη πρέπει να περιείχε ως δραστική φαρμακευτική ουσία, κάποια ένωση όπως ο αλουνίτης ο οποίος πιθανόν να συνυπήρχε στο χώρο εξόρυξης της. Από τα παραπάνω εντοπίζονται ορισμένα χαρακτηριστικά τα οποία έχουν γενικότερο ενδιαφέρον στα πλαίσια διαχειριστικής περιβαλλοντικά οικονομικής ανάπτυξης των νησιών.



Συγκεκριμένα:

1. Η διαχειριστική οπτική απέναντι σε ένα φυσικό πόρο, υπολογίζεται ότι από την Βυζαντινή εποχή η εξόρυξη της Λημνίας γης πραγματοποιείτο μία και μόνο ημέρα του χρόνου. Ασφαλώς αυτό αποσκοπούσε στην μη εξάντληση του πόρου αυτού. Η τήρηση αυτής της πρακτικής συνδέθηκε κυρίως με την θρησκευτική λατρεία του χριστιανισμού. Οι Τούρκοι κατακτητές αντελήφθησαν την ανάγκη διατήρησης αυτής της πρακτικής και διασφάλισαν με τον τρόπο αυτό την μη εξάντληση αλλά και τη σπανιότητα η οποία προσέδιδε υψηλή τιμή στο προϊόν. Προς την κατεύθυνση αυτή εκινούντο και οι σχετικές νομικές διατάξεις που όπως αναφέρθηκε προέβλεπαν αυστηρότατες ποινές.

2. Η σήμανση στο προϊόν, το σφράγισμα στην αρχαιότητα με την παράσταση της κατσίκας και στη συνέχεια με την εικόνα της θεάς Άρτεμις προφανώς σχετιζόταν καθαρά με την λατρευτική τελετουργία. Στην περίπτωση όμως των τελευταίων αιώνων ίσως η πρακτική της σήμανσης αποσκοπούσε σε μία διαφορετική λογική. Ο έλεγχος της μικρής προσφερόμενης ποσότητας, η αναγνώριση από τον καταναλωτή και η διασφάλισή του από παρόμοια αλλά υποδεέστερα προϊόντα σήμαιναν για το Οθωμανικό μονοπώλιο, μεγαλύτερα κέρδη. Χωρίς να θεωρηθεί υπερβολικό θα μπορούσε η σφραγίδα να θεωρηθεί σήμα "ονομασίας προέλευσης", γνησιότητας και ποιότητας. Τη σήμανση αυτή διασφάλιζαν οι νομικές διατάξεις καθώς θεωρείτο παράνομη η πώληση ασφράγιστης "γης".

3. Προβληματίζει η πορεία και μετεξέλιξη ορισμένων προϊόντων. Η "Λημνία γη" υπήρξε για χιλιάδες έτη, ένα προϊόν που παρέμενε χρήσιμο, εμπορεύσιμο και ευρύτερα γνωστό εξαιτίας των θεραπευτικών του ιδιοτήτων. Η υποβάθμιση της "γης" ήταν δεδομένη με την ανακάλυψη ασφαλέστερων και αποτελεσματικότερων υποκατάστατων. Η επανεμφάνισή της σήμερα δεν θα μπορούσε να σχετίζεται με την προηγούμενη χρήση της, αλλά να είναι απόρροια της δυναμικής του τουριστικού κλάδου που απαιτεί "πόρους" (φυσικούς, πολιτιστικούς) για την ανάπτυξή του και της δυνατότητας της τοπικής κοινωνίας να εντοπίζει και να αξιοποιεί τέτοιους πόρους.

Τα φάρμακα είναι μία πανάρχαια ανακάλυψη, δεδομένου ότι η γη, το χώμα όπου γεννιέται, ζει και πεθαίνει ο άνθρωπος, χρησιμοποιήθηκε από τους αρχαίους γι' αυτό το σκοπό. Είναι επίσης γνωστό ότι όλες οι αξίες κατά την αρχαιότητα είχαν άμεση ή έμμεση θεϊκή προέλευση ή προστασία. Τον συνδυασμό αυτών των δύο διαπιστώσεων φαίνεται ότι "εκμεταλλεύτηκε" η Λημνία γη, αφού στηρίζει της προέλευσή της, την γένεσής της στον σχετικό μύθο της πτώσης του Ηφαίστου στην Λήμνο. Το νησί έκτοτε θεωρήθηκε ιερό και η θέση της πτώσης με ιδιαίτερες ιδιότητες.

Από τότε έγινε γνωστή η θεραπευτική αξία της Λημνίας γης και η επίσημη χρησιμοποίησή της ως φάρμακο, ασφαλώς είναι πολύ δύσκολο να προσδιορισθεί με

ακρίβεια. Πιθανώς το δάγκωμα από φίδι του Φιλοκτήτη, από το οποίο θεραπεύτηκε στη Λήμνο με *Λημνία γη*, όπως γράφει ο Φιλόστρατος «*Ιαθῆναι αὐτόν (τον Φιλοκτήτη) αὐτίκα ὑπό της βώλου της Λημνίας*», μπορεί να θεωρηθεί η αρχή της καθιέρωσής της. Εξ άλλου σημασία δεν έχει τόσο η ακριβής ημερομηνία της ανακάλυψης, όσο η αναγνώριση και καθιέρωση του φαρμάκου πολύ πρόωμα κατά τους αρχαίους χρόνους. Από τότε και μετά πολλοί γνωστοί επιφανείς γιατροί, ιατροφιλόσοφοι και φιλόσοφοι στα κείμενά τους συχνά υποδείχνουν την Λημνία γη ως επίσημο φάρμακο και αναφέρουν επαινετικά σχόλια, όπως οι Θεόφραστος, Νίκανδρος, Ηρόφιλος, Αρεταίος, Ασκληπιάδης, Ανδρόμαχος, Δαμοκράτης, Αρχιγένης, Οριβάσιος, Άντυλλος, Φιλούμενος, Άγυρτος, Διοσκορίδης, Γαληνός, Πολύαινος, Φιλόστρατος, και από τους Ρωμαίους οι Βιτρούβιος Μάρκος Πολλίων, Πλίνιος ο πρεσβύτερος και ο Κορνήλιος Κέλσος, που την αναφέρουν ως Terra Lemnia (γη Λημνία) και Terra Sigillata (γη σφραγισμένη) (Παξιμαδάς 1982).

Ο Διοσκορίδης (1ος μ.Χ. αι.) θεμελιωτής της φαρμακολογικής βοτανικής, αναφέρει όλες τις μέχρι τότε πληροφορίες για το φάρμακο, όπως θέση εξόρυξης, ιδιότητες, αλλά και απομιμήσεις του. Γι' αυτό ήδη κατά την εποχή του συγγραφέα, αλλά και πριν από αυτόν, είχε καθιερωθεί να σφραγίζεται η Λημνία γη για την προστασία της από κάθε νοθεία των διαφόρων αγυρτών. Αυτός ήταν και ο λόγος που είχε ονομασθεί εκτός από Λημνία γη και Λημνία σφραγίς.

Ο ιατροφιλόσοφος Γαληνός (2ος μ.Χ. αι.) είναι από τους λίγους της αρχαιότητας που ασχολήθηκε ιδιαίτερα με το φάρμακο. Επισκέφθηκε ο ίδιος την Λήμνο «*έπλευσα δε και ες Λήμνον, δι' ουδέν άλλο η δια την Λημνίας, είτε γην εθέλει τις ονομάζει, είτε σφραγίδα*» και προμηθεύτηκε 20.000 κομμάτια για τα πειράματά του σε ζώα προς επιβεβαίωση των ιδιοτήτων και της χρησιμότητά της. Οι υποδείξεις του για τη σκοπιμότητα και αξία του φαρμάκου, αναμφίβολα βοήθησαν στην διάδοσή του σε όλο τον κόσμο, αφού το έργο και τα δόγματα του Γαληνού θα εξακολουθήσουν να ισχύουν επί σειρά αιώνων.

Δεν αποτελεί υπερβολή, να λεχθεί ότι η χρήση του εμπορικού σήματος στη φαρμακευτική συσκευασία προς αναγνώριση ενός προϊόντος ορισμένης πηγής, κατ' αρχήν επινοήθηκε και εφαρμόστηκε στη Λημνία γη. Φαίνεται ότι από τότε κατανοήθηκε το ελκυστικό πλεονέκτημα μιας τέτοιας εγγύησης ως μέσον απόκτησης της εμπιστοσύνης των πελατών, αλλά και του εμπορικού συμφέροντος. Ήταν στην πραγματικότητα μια συνήθεια, η οποία στην εποχή μας έχει αναγνωρισθεί ως τρόπος προστασίας δικαιωμάτων και συμφερόντων και του αγοραστή και του πωλητού.

Κατά τους Βυζαντινούς χρόνους οι Αέτιος, Οριβάσιος, Αλέξανδρος Τραλλιανός, Παύλος Αιγηνίτης, Θεοφάνης Νόνος, Ιωάννης Ακτουάριος, Κασσιανός Βάσσος και άλλοι υποδείχνουν την Λημνία γη ως άριστο φάρμακο (Παξιμαδάς 1982).

Κατά τον Μεσαίωνα και μετά απ' αυτόν διατηρεί την φήμη της αμείωτη. Αυτό επιβεβαιώνεται και από τις περιγραφές και άλλων περιηγητών, οι οποίοι πυκνώνουν τις επισκέψεις τους στο νησί τυχαία ή σκόπιμα από το 1500 και μετά. Μάλιστα ο Bellon το 1550. που διαπίστωσε να κυκλοφορούν 18 διαφορετικά είδη Λημνία γης, στο βιβλίο του παραθέτει τις γνήσιες σφραγίδες, με τις οποίες είχε κατά καιρούς και μέχρι την εποχή του σφραγισθεί η Λημνία γη, ως προσφορά στον ιατρικό κόσμο για να αποτελούν οδηγό προς σύγκριση και αναγνώριση της γνήσιας. Από τότε την Λημνία γη την ονομάζουν και Αγιόχωμα, η οποία φαίνεται ότι έφθασε το μέγιστο της φήμης της γύρω στο τέλος του 16 αι., τότε που η ζήτησή της ήταν πολύ μεγάλη σαν αντίδοτο στην πανώλη και την δυσεντερία.

Από τις περιγραφές του Διοσκουρίδη, του Γαληνού και αργότερα πολλών περιηγητών, πληροφορούμεθα τις λεπτομέρειες της θέσης εξόρυξης, του τελετουργικού μέρους και της παρασκευής του φαρμάκου κατά την αρχαιότητα και τους χριστιανικούς χρόνους. Περί το τέλος του περασμένου αιώνα έγιναν οι πρώτες χημικές αναλύσεις από άγγλους και γάλλους ερευνητές και βρέθηκαν τα συστατικά που περιείχε: Πυριτική άργιλος, αλουμίνιο, οξείδιο του σιδήρου, ίχνη από άσβεστο, ίχνη από μαγνήσιο, λίγο θειικό οξύ και λίγο νερό. Η σύνθεση αυτή δικαιολογεί την χρήση της για θεραπευτικούς σκοπούς επί σειρά αιώνων και δεν ήταν μία αδρανής σκόνη που η δύναμή της ήταν εικονική. Η χρησιμότητά της ήταν ολοφάνερη στις δηλητηριάσεις από τροφές, φάρμακα ή φάρμακα, στην αντισηψία από μολύνσεις, στις δυσεντερίες μόνη ή σε συνδυασμούς με άλλες ουσίες, στις αναιμίες και στην κύηση (Παξιμαδάς 1982).

Όπως φαίνεται, η Λημνία γη είχε τα θεραπευτικά προσόντα για να καθιερωθεί και να επιζήσει επί τόσο μακρύ διάστημα. Ασφαλώς δεν αδικεί κανένα από τα σύγχρονα φάρμακα της κατηγορίας της, αν θα υποστηριχθεί ότι οι ουσίες που περιείχε και σήμερα θα είχαν τις ενδείξεις τους. Φυσικά είναι υπερβολή και εκτός πραγματικότητας να θεωρηθεί ή να υποστηριχθεί ότι σημερινή της εκμετάλλευση υπό οποιαδήποτε μορφή επιστημονικά θα ήταν επιτρεπτή. Όμως μπορεί να λεχθεί χωρίς αμφισβήτηση ότι αποτέλεσε η Λημνία γη το αρχικό, πρόδρομο, πρωτότυπο φάρμακο, στο οποίο βασίστηκαν τα νεότερα της κατηγορίας του ισοδύναμα του αυτού γένους. Θεωρήθηκε, επί πολλούς αιώνες, ως το πρώτο φάρμακο σε μερικές ασθένειες και μάλιστα χωρίς διαφήμιση. Όσοι έλληνες και ξένοι μελετητές ασχολήθηκαν κατά καιρούς από επιστημονικό ενδιαφέρον με το θεραπευτικό αυτό σκεύασμα, την Λημνία γη και όσοι ωφελήθηκαν από την χρησιμοποίησή του, αποτέλεσαν τους καλύτερους διαφημιστές - πρεσβευτές και ιατρικούς επισκέπτες. Μέρη μας ας είναι η διαφύλαξη και υπενθύμιση τέτοιων παγκοσμίων αξιών, όπως υπήρξε η Λημνία γη, οι οποίες συν το χρόνο τείνουν από πολλούς να λησμονηθούν (Παξιμαδάς 1982).

Ο Θεόφραστος αναφέρεται στην *Λημνία μίλτο*, στην γενικότερη αναφορά του στις κόκκινες γαιώδεις χρωστικές στο έργο του «*Περί λίθων*». Η Λημνία Σφραγίς αναφέρεται ως

φαρμακευτικό προϊόν, ενώ η Λημνία Μίλτος ως χρωστική ύλη η οποία μάλιστα χαίρει και της ιδιαίτερης εκτίμησης του Πλίνιου του Πρεσβύτερου. Κατά συνέπεια πρόκειται περί δύο διαφορετικών υλικών, τα οποία το μόνο κοινό που έχουν, είναι η ονομασία του τόπου προέλευσης. Ακριβέστερο γίνεται αυτό, από την επισήμανση του Γαληνού (ο οποίος επισκέφθηκε δύο φορές την Λήμνο επί τούτου) ότι η Λημνία γη ή Σφραγίς δεν έχει χρωστικές ιδιότητες, ενώ η Λημνία Μίλτος δεν έχει θεραπευτικές ιδιότητες.

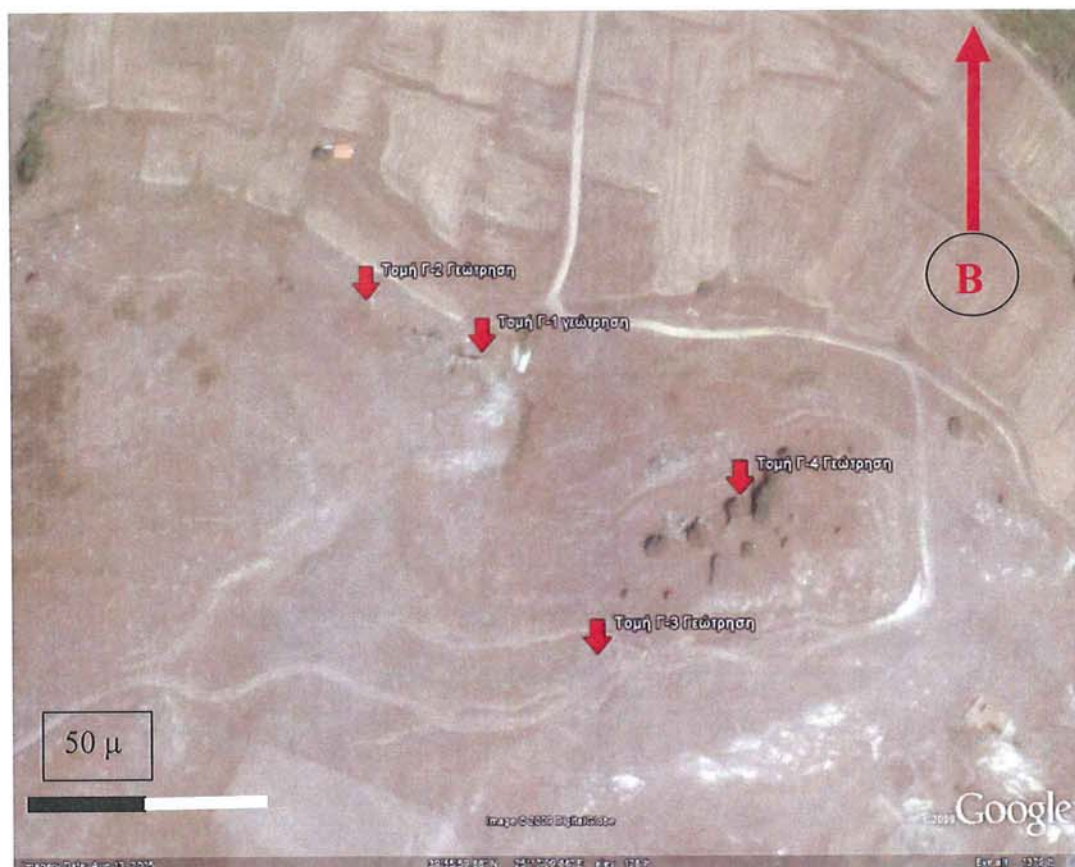
Η χρήση της Λημνίας Σφραγίδος αναφέρεται ήδη από την εποχή του Τρωικού Πολέμου από τον Φιλοκτήτη, ο οποίος παρέμεινε στο νησί της Λήμνου και μετά την ίαση του.

Στην καθαρά μυθολογική περίοδο αποδίδεται στην Λημνία Γη η ίαση του ίδιου του Θεού Ήφαιστου, από τους Σίντιες, μετά την πτώση του από τον Όλυμπο στην Λήμνο. Σημαντική είναι η αναφορά του Διοσκουρίδη (1<sup>ος</sup> αιώνας μ.Χ.) στην περιγραφή του χώρου της εξόρυξης της Λημνίας Γης ή Λημνίας Σφραγίδος, ως τόπου ελώδους. Επιπροσθέτως αναφέρει ότι αυτή γίνεται από τον πυθμένα ενός «ανδρώδους υπονόμου» δηλ. από βάθος τουλάχιστον δύο μέτρων (ανάστημα ενός ανθρώπου) από την στάθμη της επιφάνειας της γης.

Κατόπιν αδείας χορηγηθείσας από την Κ' Εφορεία Προϊστορικών & Κλασικών Αρχαιοτήτων και σε συνεννόηση και συνεργασία με τον Δήμο Μούδρου Λήμνου διενεργήθηκαν τέσσερις γεωτρήσεις, στις υπώρειες του λοφίσκου Μόσυγλος, καθώς και επιφανειακή δειγματοληψία στη θέση «Αίμα του Ηφαίστου» στην κορυφή Δεσπότης, νότια του όρμου του Κότσινα ( εικόνες 3.49, 3.50 & 3.57- 3.66).



Εικ. 3.49: Χάρτης της Λήμνου 1:50.000 της Road ed. Σημειώνονται οι θέσεις δειγματοληψίας με διασταυρούμενα σφυριά.



**Εικ. 3.50:** Εικόνα με τις θέσεις των γεωτρήσεων στην Λήμνο

Τα συλλεχθέντα δείγματα αναλύθηκαν με SEM/EDS, XRD, RAMAN, ICP, IR-PAS. Η αναφορά του Γαλιηνού στο έργο του «περί αντεμβαλλομένων» αναφορικά με την σύσταση του υποκατάστατου της Λημνίας Σφραγίδος είναι ιδιαίτερα σημαντική αλλά διέλαθε της προσοχής. Τέλος ο μεταλλειολόγος της Ecole de Mine De Launay (1895) λέει ότι η σύσταση της Λημνίας Σφραγίδος θα δικαιολογείτο, εάν αυτή περιείχε ως δραστική ουσία αρσενικό ή υδράργυρο, ο ίδιος όμως συμπληρώνει ότι δεν έχει την ευχέρεια του χρόνου μίας ενδελεχούς έρευνας, ούτε τους απαιτούμενους πόρους.

Η παρουσία σχετικά υψηλών συγκεντρώσεων αρσενικού (Εικ. 3.51), βιογενούς ή ηφαιστειακής προέλευσης ή και των δύο, είναι ο άξονας της νέας οπτικής έρευνας που προτείνεται. Τα αναλυτικά αποτελέσματα των δειγμάτων από τις προαναφερθείσες γεωτρήσεις και ο συσχετισμός τους με τις βιβλιογραφικές πηγές αναμένεται να δημιουργήσει νέα ενδεχόμενα ερμηνείας της σύστασης και χρήσης της Λημνίας Σφραγίδος και της Λημνίας Μίλτου, οι οποίες υπήρξαν ομοιόχρωμες αλλά διάφορες. Στην παρούσα όμως μελέτη μας ενδιαφέρει αποκλειστικά η Λημνία Μίλτος ως χρωστική.



Εικ. 3.51: Πινακίδα με ανάλυση πόσιμου νερού στην πηγή των Θέρμων Λήμνου στην οποία φαίνεται μικρή συγκέντρωση αρσενικού (φωτ. Θ. Κατσαρός).



Εικ.3.52: Άποψη από το εξωκλήσι του Σωτήρα που αναφέρουν όλοι οι περιηγητές όπου φαίνεται στο βάθος το λιμάνι του Κότσινα. (φωτ. Θ. Κατσαρός).



**Εικ.3.53:** Η διαδρομή που ακολουθήσαμε από τον Κότσινα προς την εκκλησία του Σωτήρα όπως αναφέρει ο Bellon τον 16<sup>ο</sup> αιώνα. (φωτ. Θ. Κατσαρός).



**Εικ. 3.54:** Η εκκλησία του Σωτήρα σημαντικό σημείο αναφοράς για τον εντοπισμό της περιοχής έρευνας. (φωτ. Θ. Κατσαρός).





**Εικ.3.55:** Η πηγή Φτελίδια η οποία κατά τον Σπ. Παξιμαδά ταυτίζεται με την Φθελιδία πηγή της αρχαιότητας. (φωτ. Θ. Κατσαρός).



**Εικ.3.56:** Ο λοφίσκος Δεσπότης, ο οποίος κατά τον Δρα Σπ. Παξιμαδά ταυτίζεται με τον αρχαίο Μόσυγλο (φωτ. Θ. Κατσαρός).



**Εικ.3.57:** Το σημείο γεώτρησης στην θέση Γ1. διακρίνεται ο σωλήνας μήκους 4 μ. ο οποίος παρέμεινε στο χώρο της δειγματοληψίας και μετά την αφαίρεση των δειγμάτων.



**Εικ.3.58:** Η τομή Γ2 στην θέση που αναφέρει ο Σπ. Παξιμαδάς βόρεια από την εκκλησία του Σωτήρα.



**Εικ.3.59:** Η τομή Γ3 στην κορυφή του υψώματος σε θέση που μας υπέδειξε ο Χρ. Κακαρνιάς. (φωτ. Θ. Κατσαρός).



**Εικ.3.60:** Η τομή Γ4 στο ύψωμα ανατολικά και βόρεια της εκκλησίας του Σωτήρος, όπως κατά την άποψη μας ερμηνεύεται η περιγραφή του Bellon. (φωτ. Θ. Κατσαρός).



**Εικ.3.61:** Θέση δειγματοληψίας στην τομή Γ1 (φωτ. Θ. Κατσαρός).



**Εικ.3.62:** Θέση δειγματοληψίας στην τομή Γ2 (φωτ. Θ. Κατσαρός).



**Εικ.3.63:** Θέση δειγματοληψίας, στην τομή Γ2 μέτρηση θερμοκρασίας (φωτ. Θ. Κατσαρός).



**Εικ.3.64:** Θέση δείγματος από την τομή Γ4 όπου διακρίνεται ένα κόκκινο στρώμα (φωτ. Θ. Κατσαρός).



**Εικ.3.65:** Θέση δειγματοληψίας στην περιοχή Δεσπότης Λημνίας μίλτου.

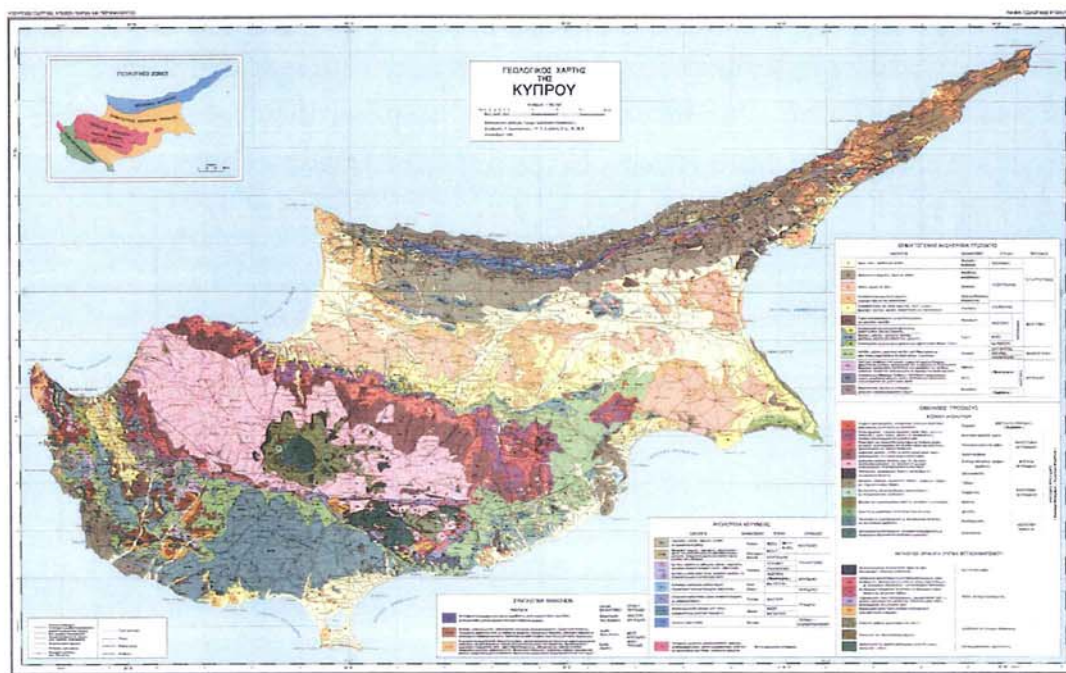


**Εικ.3.66:** Δείγμα Λημνίας μίλτου απο την θέση Δεσπότης (φωτ. Θ. Κατσαρός)

### 3.7. ΚΥΠΡΟΣ

Η κυπριακή ιστορία αρχίζει από την 6η χιλιετηρίδα π.Χ. Όμως ίχνη ανθρώπινης παρουσίας στο νησί υπάρχουν και παλιότερα. Αυτό που έκανε σημαντική την Κύπρο στην αρχαιότητα πέρα από τη γεωγραφική της θέση είναι η ανακάλυψη πλούσιων κοιτασμάτων χαλκού στο νησί την 3η χιλιετηρίδα π.Χ.. Ο χαλκός που πιθανότατα έδωσε και το όνομα της στη Κύπρο, σημαντικότερο μέταλλο για την εποχή, δημιούργησε εμπορικές σχέσεις της Κύπρου με όλο τον αρχαίο κόσμο. Έτσι η Κύπρος πλούτιζε για αιώνες σαν το κύριο εξαγωγικό κέντρο του χαλκού (Καραγιώργης 1969).

Ο φυσικός πλούτος της Κύπρου και η στρατηγική της θέση την κατέστησαν το μήλο της έριδας ανάμεσα σε όλες στις δυνάμεις της Μέσης Ανατολής στην αρχαιότητα. Η Κύπρος κατακτήθηκε διαδοχικά από τις Ασσυρίους, τους Αιγυπτίους και τους Πέρσες. Από τον 5ο αιώνα π.Χ. η Αθήνα διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στα πράγματα της Κύπρου. Ο Μέγας Αλέξανδρος επελευθέρωσε τη Κύπρο από τους Πέρσες που την είχαν καταλάβει. Τα χρόνια των διαδόχων του Μεγάλου Αλεξάνδρου η Κύπρος έγινε ένα από τα σημαντικότερα κέντρα της Αυτοκρατορίας των Πτολεμαίων της Αιγύπτου. (Καραγιώργης 1982). Η εποχή συγγραφής του Περί λίθων εντάσσεται στην ονομαζόμενη Αλεξανδρινή περίοδο.



**Εικ.3.67:** Γεωλογικός χάρτης της Κύπρου ( Τμήμα Γεωλογικής Επισκοπίσεως σε επανέκδοση του 1995).

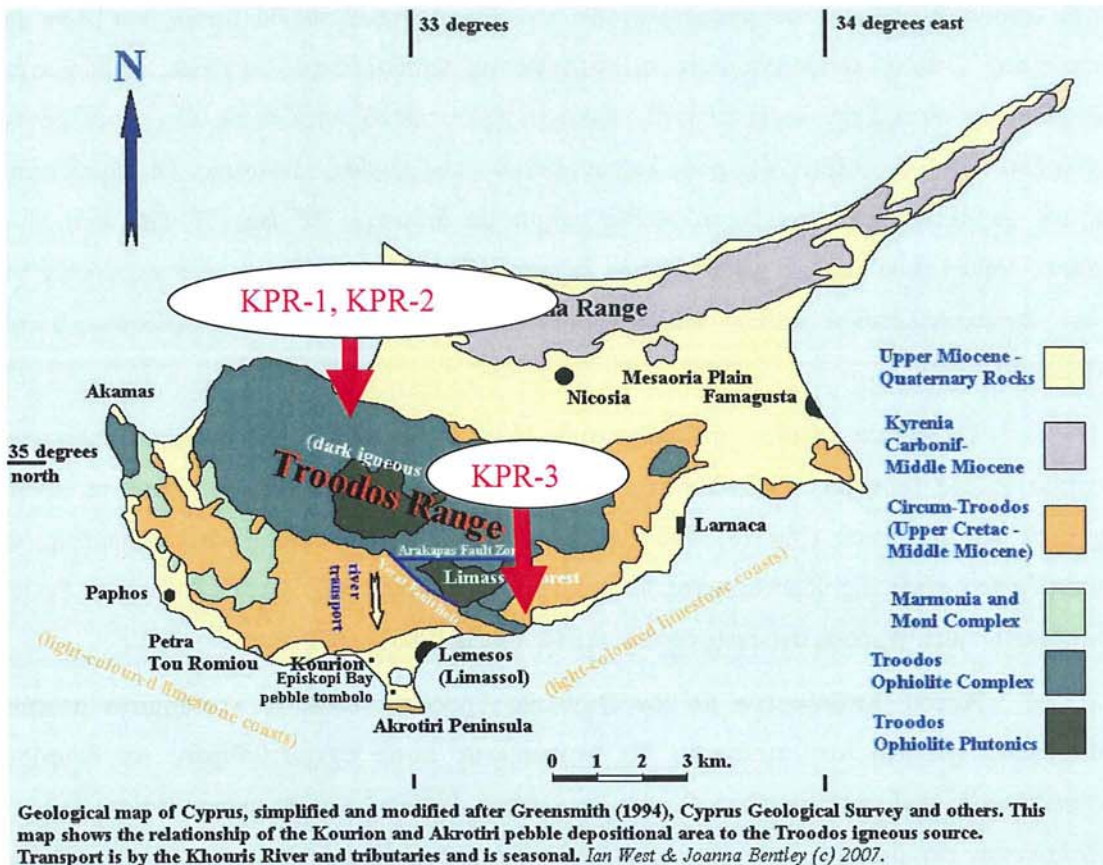
Η Κύπρος είναι ένα από τα μεγαλύτερα νησιά της Μεσογείου με συνολική έκταση 9250 Km<sup>2</sup>. Βρίσκεται στην ανατολική Μεσόγειο με γεωγραφικό πλάτος από 34°, 33' έως 35°,

34' βόρεια του ισημερινού και γεωγραφικό μήκος από 32°, 15' μέχρι 32°, 37', ανατολικά του μεσημβρινού του Γκρήνουιτς. Κωνσταντίνου κ. α. (1997).

Ο Οφιόλιθος Τροόδους ή η Ζώνη Τροόδους, δεσπόζει του κεντρικού τμήματος του νησιού και αποτελεί το γεωλογικό πυρήνα της Κύπρου (Εικ. 3.67). Εμφανίζεται βασικά σε δύο περιοχές, στην κύρια μάζα της οροσειράς Τροόδους και στην περιοχή του Δάσους Λεμεσού και Ακαπνούς στα νότια της οροσειράς με χαρακτηριστικό επίμηκες και θολωτό σχήμα (δόμος). Μικρότερες εμφανίσεις του υπάρχουν επίσης στην χερσόνησο του Ακάμα και στην περιοχή του χωριού Τρούλλοι. Δημιουργήθηκε κατά το Ανώτερο Κρητιδικό (90 εκ. χρόνια) στο βυθό της Τηθύος θάλασσας, που τότε εκτεινόταν από τα σημερινά Πυρηναία (μέσω των Άλπεων) μέχρι τα Ιμαλάια. Θεωρείται ως ο πιο πλήρης και καλά μελετημένος οφιόλιθος στον κόσμο. (Wilson & Ingham 1959). Πρόκειται για κομμάτι του ωκεάνιου φλοιού, πλήρως αναπτυγμένου με σειρά από πλουτώνια, φλεβικά, ηφαιστειακά πετρώματα και χημικά ιζήματα, γεγονός που συνιστά και τη μοναδικότητά του. Δημιουργήθηκε κατά την πολύπλοκη διαδικασία της διεύρυνσης των ωκεανών και της δημιουργίας του ωκεάνιου φλοιού και στη συνέχεια αναδύθηκε και τοποθετήθηκε στη σημερινή του θέση μέσα από πολυσύνθετες τεκτονικές διεργασίες, που καθορίζονταν από τις δύο συγκλίνουσες λιθοσφαιρικές πλάκες: της Ευρασιατικής στο βορρά και της Αφρικανικής στο νότο. Η στρωματογραφία του παρουσιάζει τοπογραφική αναστροφή, δηλ. τα στρωματογραφικά κατώτερα πετρώματα εμφανίζονται στην κορυφή του, ενώ τα στρωματογραφικά ανώτερα στις παρυφές του. Αυτή η φαινόμενη αναστροφή οφείλεται στον τρόπο ανύψωσης του (δημιουργία δόμου) αλλά και στη διαφορική του διάβρωση. Η ανοδική διαπειρική πορεία του πυρήνα του Τροόδους έγινε διαχρονικά κυρίως όμως με επεισόδια απότομης ανύψωσης μέχρι το Πλειστόκαινο (2 εκ. χρόνια) (Wilson & Ingham 1959).

Η στρωματογραφική σειρά του Οφιόλιθου Τροόδους αποτελείται από τα στρωματογραφικά κατώτερα προς τα ανώτερα, από τα εξής πετρώματα: Πλουτώνια (ακολουθία Μανδύα, Σωρειτικά), Φλεβικά, Ηφαιστειακά και Χημικά ιζήματα. (Bishopp 1952) (Εικ. 3.68).





Εικ.3.68: Γεωλογικός χάρτης της περιοχής του Τροόδους (κατά Ian West & Joanna Bentley 2007).

Η ακολουθία του Μανδύα ονομάζεται έτσι γιατί τα πετρώματα που την αποτελούν θεωρούνται το δύστηκτο υλικό, που παρέμεινε μετά τη μερική τήξη του ανώτερου Μανδύα και το σχηματισμό μάγματος βασαλτικής σύστασης, από το οποίο προήλθαν τα υπόλοιπα πετρώματα του Οφιόλιθου. Αποτελούνται κυρίως από χαρτζβουργίτη και δουνίτη (με ποσοστό 50 - 80% των αρχικών ορυκτών να έχουν εξαλλοιωθεί σε σερπεντίνη), και τον σερπεντινίτη (με ή χωρίς συγκεντρώσεις αμιάντου), όπου η αλλοίωση είναι σχεδόν πλήρης.

Τα σωρευτικά πετρώματα είναι τα προϊόντα της κρυστάλλωσης και της συγκέντρωσης των κρυστάλλων των ορυκτών στον πυθμένα των μαγματικών θαλάμων, κάτω από τις ζώνες διεύρυνσης των λιθοσφαιρικών πλακών. Τα κύρια σωρευτικά πετρώματα είναι ο δουνίτης (με ή χωρίς συγκεντρώσεις χρωμίτη), ο βερλίτης, ο πυροξενίτης, ο γάββρος και ο πλαγιογρανίτης, που απαντάται σε μικρές και ασυνεχείς εμφανίσεις, Κωνσταντίνου κ.α. (1997).

Τα φλεβικά διαβασικά πετρώματα (Σύστημα Πολλαπλών Φλεβών) είναι βασαλτικής έως δολεριτικής σύστασης και προήλθαν από τη στερεοποίηση του μάγματος

στις διόδους διείσδυσης και μεταφοράς του από τους μαγματικούς θαλάμους στη βάση του ωκεάνιου φλοιού, τροφοδοτώντας ταυτόχρονα τις υποθαλάσσιες εκχύσεις λαβών στον ωκεάνιο πυθμένα. Στην συνέχεια ακολουθούν τα ηφαιστειακά πετρώματα, που αποτελούνται από δύο οριζόντες λαβών και ροές λαβών, βασαλτικής κυρίως σύστασης. Οι λάβες αυτές έχουν χαρακτηριστικό προσκεφαλοειδές σχήμα με διάμετρο 30 έως 70 cm, που είναι αποτέλεσμα υποθαλάσσιας ηφαιστειακής έκχυσης. Μεταξύ των φλεβικών πετρωμάτων και των προσκεφαλοειδών λαβών υπάρχει μεταβατική ζώνη γνωστή ως-Ορίζοντας-Βάσης (Bishopp 1952).

Τα χημικά ιζήματα (ή Σχηματισμός Πέρα Πέδι) αποτελούνται από φαιόχρωμους σχηματισμούς (σούμπρα), ραδιολαρίτες και ραδιολαριτικούς πηλίτες, και είναι τα πρώτα χημικά και πελαγικά ιζήματα, που αποτέθηκαν πάνω στα οφιολιθικά πετρώματα, ως αποτέλεσμα σύνθετης υδροθερμικής δραστηριότητας (θερμά διαλύματα πλούσια σε Fe και Mn) και ιζηματογένεσης στο θαλάσσιο πυθμένα. (Bear.1963).

Άμεσα συνδεδεμένα με τον Οφιόλιθο Τροόδους είναι τα κοιτάσματα μεικτών θειούχων, χρωμίτη και αμιάντου. Τα κοιτάσματα αυτά σχηματίστηκαν σε διάφορες στρωματογραφικές ενότητες του Οφιόλιθου (λάβες, δουνίτη, σερπεντινίτη, αντίστοιχα) και ήλθαν στην επιφάνεια ως αποτέλεσμα της ανύψωσής του. Η επιφανειακή αποκάλυψή τους, κυρίως του χαλκού είχε ως αποτέλεσμα την ανακάλυψη και εκμετάλλευση του από τους αρχαίους κατοίκους του νησιού.

Η αποστολή στην Κύπρο έγινε στα πλαίσια της αναζήτησης των αναφερομένων από τον Θεόφραστο στο «Περί λίθων» χρωστικών. Πραγματοποιήθηκε τον Αύγουστο του 2007. Ως τόπο προέλευσης την Κύπρο ο Θεόφραστος κατονομάζει στην περίπτωση του «κύανου του κύπριου». Επίσης γίνεται λόγος για εκμετάλλευση ώχρας και γύψου στο νησί. Η εκμετάλλευση των χαλκούχων κοιτασμάτων της Κύπρου ανάγεται στην 6<sup>η</sup> χιλιετία π.Χ. Ο «κύανος ο κύπριος» ταυτίζεται με τον αζουρίτη (Caley 1956). Επιλέχθηκε η περιοχή της Σκουριώτισσας γιατί σε αυτήν απαντάται εμφάνιση ανθρακικών πετρωμάτων και είναι δυνατή η αναζήτηση ορυκτών του χαλκού όπως μαλαχίτη και αζουρίτη. Με βάση τις παραπάνω αναφορές σχεδιάστηκε η επί τόπου έρευνα στην περιοχή των μεταλλείων της Hellenic Mining Company στη θέση Παναγία Σκουριώτισσα, Πάνω Αγγλεσίδες και Μοναγρούλι.

Το ανενεργό σήμερα μεταλλείο στο χωριό Πάνω Αγγλεσίδες βρίσκεται 750 περίπου μέτρα βόρεια από τον ομώνυμο οικισμό. Υπάρχουν στοές οι οποίες κατά το παρελθόν διανοίχθηκαν για αναζήτηση χρυσού. Εμφάνιση γύψου, λιμονίτη, αζουρίτη, σιδηροπυρίτη και χαλκοπυρίτη αναφέρεται σε έκθεση του Υπουργείου Εμπορίου & Βιομηχανίας της Κύπρου (Bear 1963).

Το μεταλλείο στο Μοναγρούλι βρίσκεται 750 περίπου μέτρα δυτικά από το χωριό στην θέση Παπαγιάννενα. Η μεταλλοφορία στο Μοναγρούλι πρωτίστως συνίσταται από μαλαχίτη και αζουρίτη σε ένα περιβάλλον από μικροδιορίτη και μικρογάβρο (Bear 1963).

Μερικές ούμπρες, όπως αυτές στην ευρύτερη περιοχή της Σκουριώτισσας, είχαν τύχει εκμετάλλευσης για χρυσό, μαζί με τα χαλαρά και εύθρυπτα κοιτάσματα γνωστά ως «λάσπη του Διαβόλου» τα οποία συχνά περιέχουν ποσότητες χρυσού σημαντικές από οικονομική άποψη (Prichard and Maliotis 1998).

Ωχρες συχνά εξορύχθηκαν κατά διάφορες ιστορικές περιόδους για παραγωγή χρωστικών καθώς και για εκμετάλλευση χρυσού, παρόλο που οι ποσότητες ήταν μικρές σχετικά (Robertson and Degnan 1998).

Κατόπιν αδείας από την Hellenic Mining Company διενεργήθηκε δειγματοληψία μέσα στον χώρο του εν ενεργεία μεταλλείου χαλκού της Σκουριώτισσας (εικόνα 3.69– 3.73).

Τα δείγματα που συλλέχθηκαν από την Κύπρο τα ακόλουθα KPR-1, KPR-2, KPR-3 και KPR-4 (Εικ.3.68).

Το KPR-1 ταυτίστηκε με νατρογιαροσίτη (Natrojarosite), το KPR-2 ταυτίστηκε με γύψο (Gypsum), και το KPR-3 ταυτίστηκε με χαλκανθίτη (Chalcanthite) (Εικ. 3.74). Και το δείγμα με κωδικό KPR-4 από την θέση Μοναγρούλι από το μεταλλείο Παπαγιάννενα (Εικ.3.75, 3.76) με προσδιορισμούς ορυκτών όπως αναφέρονται στο φάσμα περίθλασης αμίνων-Χ της Εικ.3.77 α και σε λεπτομέρεια στην Εικ. 3.77 β..



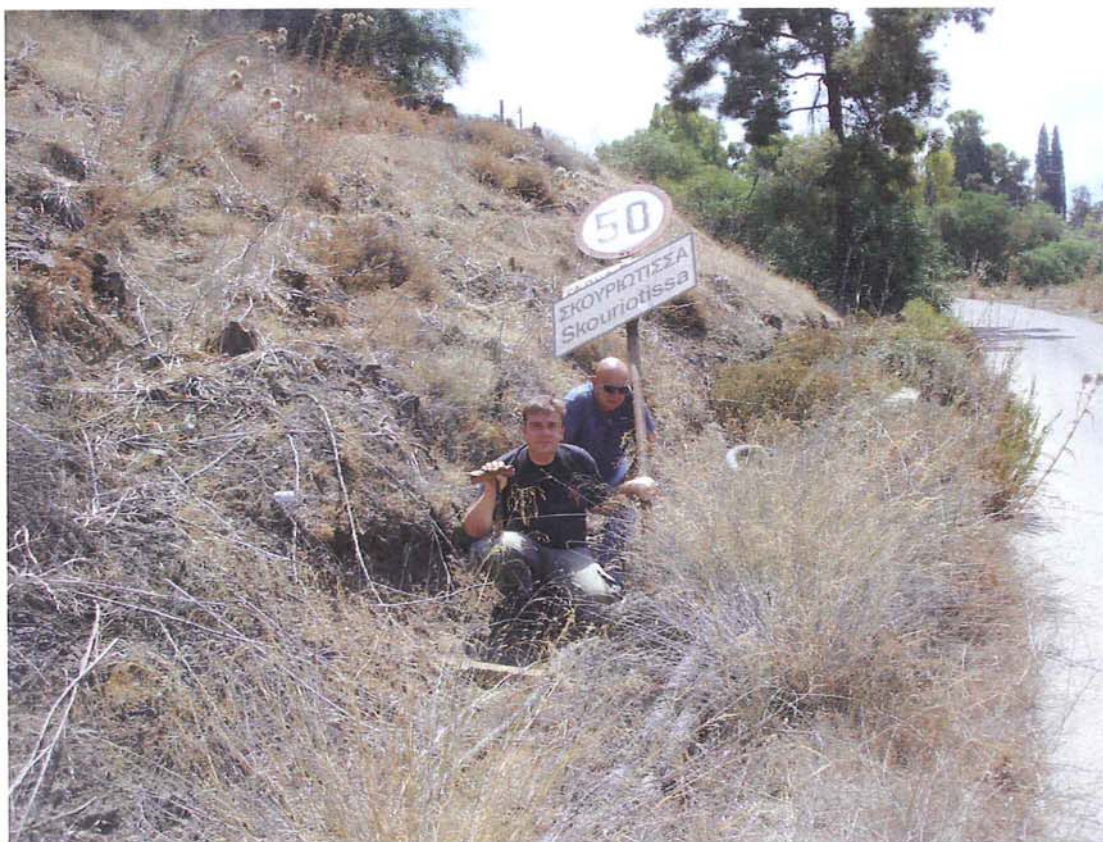
**Εικ.3.69:** Γενική άποψη του μεταλλείου Σκουριώτισσας κατά την δειγματοληψία



**Εικ.3.70:** Μεταλλείο Σκουριώτισσας: χαρακτηριστική εμφάνιση χαλκανθίτη δείγμα KPR-3.  
(φωτ. Θ. Κατσαρός)



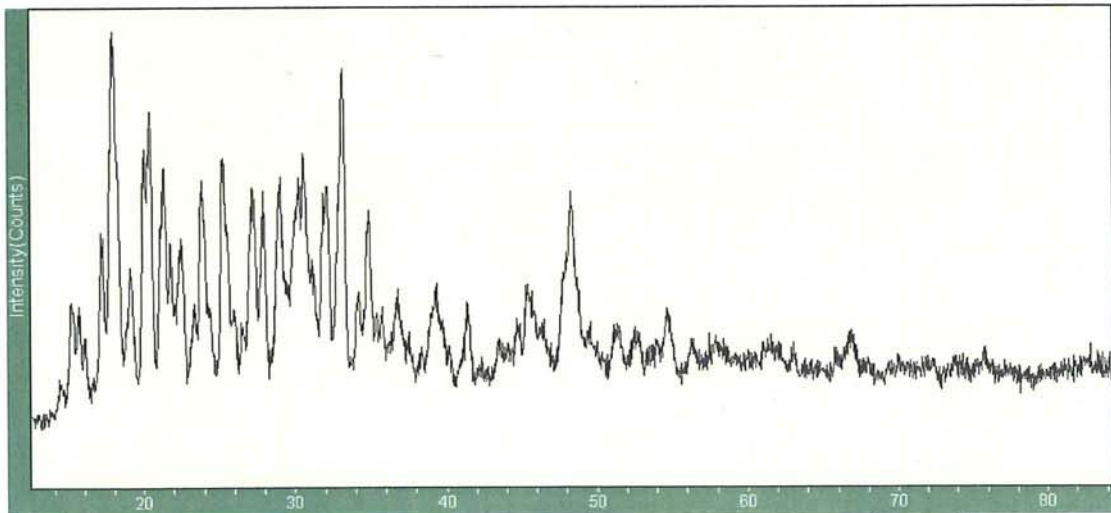
**Εικ.3.71:** Φυλάκιο των Ηνωμένων Εθνών στην είσοδο του Μεταλλείου Σκουριώτισσας το οποίο βρίσκεται μέσα στην επιτηρούμενη ζώνη (φωτ. Θ. Κατσαρός).



**Εικ.3.72:** Κατά την έρευνα έξω από το Μεταλλείο της Σκουριώτισσας



**Εικ. 3.73:** Μεταλλείο Σκουριώτισσας; διακρίνεται η κίτρινη μάζα απ' όπου ελήφθη το δείγμα. KPR-1 (φωτ. Θ. Κατσαρός).



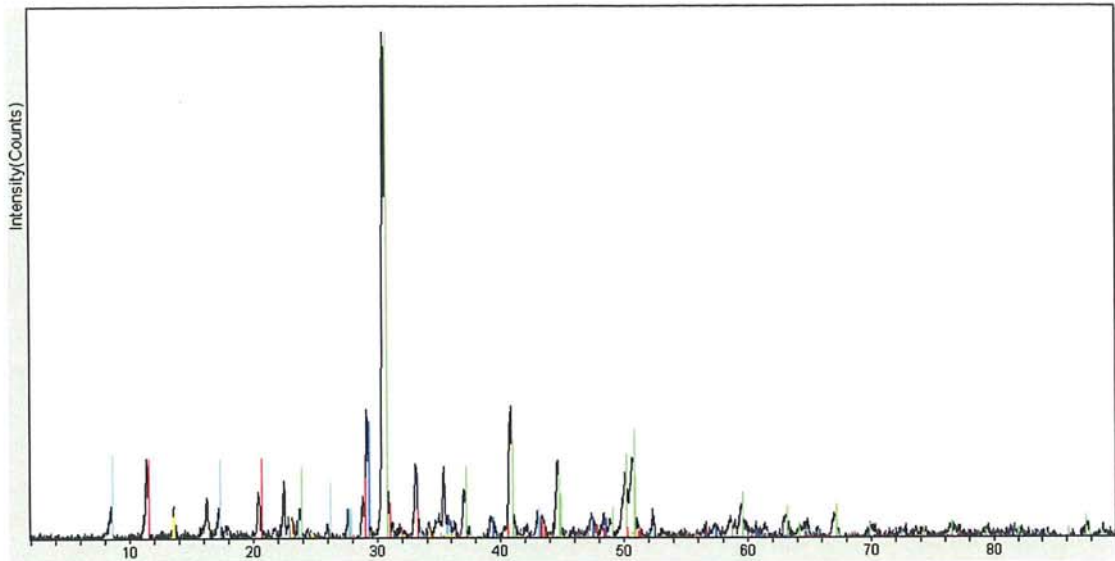
**Εικ.3.74:** Φάσμα περίθλασης ακτίνων-X του δείγματος KPR-3 το οποίο ταυτίζεται με το ορυκτό χαλακανθίτη (CHALCANTHITE) το οποίο δεν μελετήθηκε παραπέρα επειδή δεν εμπίπτει στην κατηγορία των χρωστικών υλών που μας ενδιαφέρουν στην παρούσα μελέτη.



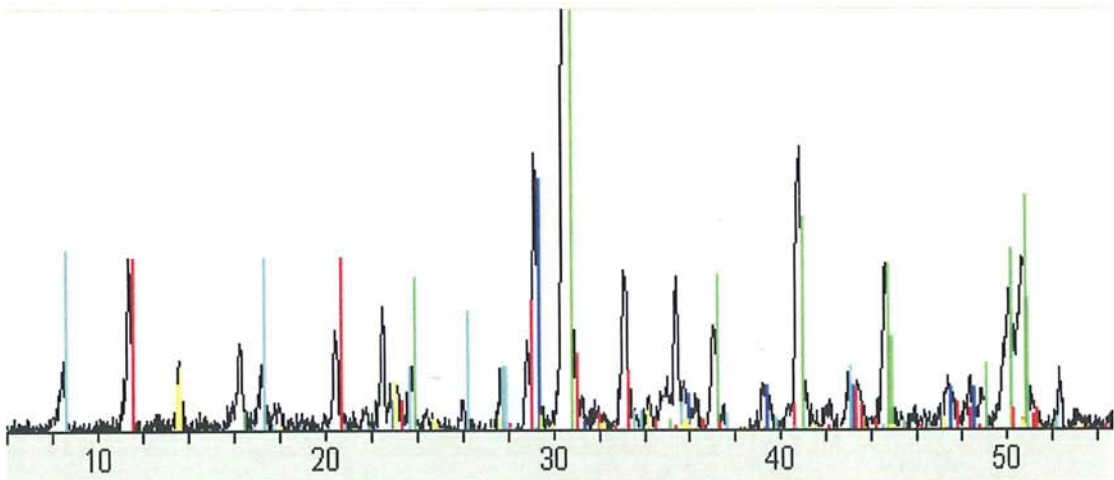
**Εικ. 3.75:** Μεταλλείο Παπαγιάννενα στη θέση Μοναγρούλι (φωτ. Θ. Κατσαρός).



**Εικ.3.76:** Μεταλλείο Παπαγιάννενα θέση Μοναγρούλι κατά την έρευνα όπου λάβαμε το δείγμα με κωδικό KPR-4 (φωτ. Θ. Κατσαρός)



Εικ.3.77α: Φάσμα περίθλασης ακτίνων-Χ του δείγματος KPR-4 ( Μοναγρούλι Κύπρου) το οποίο ταυτίζεται με τα ακόλουθα: Ankerite 84-2066, Cypsum 33-0311, Calcite 5-0586, Devilline  $\text{CaCu}_4(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 (\text{H}_2\text{O})_3$  35-0561, Nesquehonite  $\text{MgCO}_3(\text{H}_2\text{O})_3$  70-1433



Εικ.3.77β: Λεπτομέρεια του φάσματος του δείγματος KPR-4. ( Μοναγρούλι Κύπρου).

Ankerite 84-2066,

Cypsum 33-0311,

Calcite 5-0586,

Devilleine  $\text{CaCu}_4(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 (\text{H}_2\text{O})_3$  35-0561,

Nesquehonite  $\text{MgCO}_3(\text{H}_2\text{O})_3$  70-1433



### 3.8 2<sup>η</sup> ΕΠΚΑ αρχαιολογική συλλογή Κηφισιάς

Ανάμεσα στα πλούσια πήλινα και χάλκινα ευρήματα της Κηφισιάς συγκαταλέγονται ταφικά σύνολα που βρέθηκαν στην ανασκαφή του δημόσιου νεκροταφείου του αρχαίου δήμου Κηφισιάς, που ήταν σε χρήση τουλάχιστον από τον 8<sup>ο</sup> αιώνα π.Χ. έως και τον 4<sup>ο</sup> αιώνα μ.Χ. Τα αρχαιότερα ευρήματα της αίθουσας προέρχονται από το νεκροταφείο αυτό και είναι κτερίσματα της γεωμετρικής περιόδου (αμφορείς, δίοτοι σκύφοι, δίοτα πινάκια, οινόχρες), διακοσμημένα με γεωμετρικά μοτίβα, καθώς και μεταλλικά αντικείμενα, όπως σιδερένιο ξίφος, χάλκινος λέβητας κ.α. Επιπλέον σημαντικά ευρήματα αρχαϊκών, κλασικών, ελληνιστικών και ρωμαϊκών χρόνων μαζί με το πλούσιο φωτογραφικό και εποπτικό υλικό, ολοκληρώνουν την εικόνα για την κοινωνική και πολιτιστική ζωή της περιοχής ( Προσωπική Επικοινωνία με τον αρχαιολόγο Δρα. Δ. Σκιλάρντι).

Κατόπιν αδείας από την 2<sup>η</sup> Εφορεία Προϊστορικών & Κλασικών Αρχαιοτήτων λάβαμε δείγμα μπλε σκόνης η οποία προέρχεται από ταφή του 4<sup>ου</sup> αιώνα π.Χ. Η ανασκαφή του τάφου που περιείχε μεταξύ των κτερισμάτων της το εν λόγω υλικό, είχε σωστικό χαρακτήρα και έγινε στο οικόπεδο της οδού Πλειάδων στην Κηφισιά. Από την συγκεκριμένη ταφή της οδού Πλειάδων προέρχεται το δείγμα με κωδικό EGY-1 με χρώμα κυανό ανοιχτό. Το δείγμα παραλήφθηκε σε μορφή σκόνης.

### 3.9. 3<sup>η</sup> ΕΠΚΑ ΜΟΥΣΕΙΟ ΚΕΡΑΜΕΙΚΟΥ

Το Αρχαιολογικό Μουσείο του Κεραμεικού στεγάζει εκθέματα, σχεδόν αποκλειστικά ταφικού χαρακτήρα, που προέρχονται από τις ανασκαφές του Γερμανικού Αρχαιολογικού Ινστιτούτου στον αρχαιολογικό χώρο του Κεραμεικού.

Από το αρχαιολογικό Μουσείο του Κεραμεικού που ανήκει στην 3<sup>η</sup> Εφορεία Προϊστορικών & Κλασικών Αρχαιοτήτων κατόπιν αδείας διενεργήθηκε λήψη δείγματος λευκής ουσίας από την λεκανίδα με αρ. 15. από την εκθεσιακό χώρο του μουσείου. Το ληφθέν δείγμα προέρχεται από το λευκό δισκίο το οποίο οι αρχαιολόγοι περιγράφουν ως «τροχίσκο».

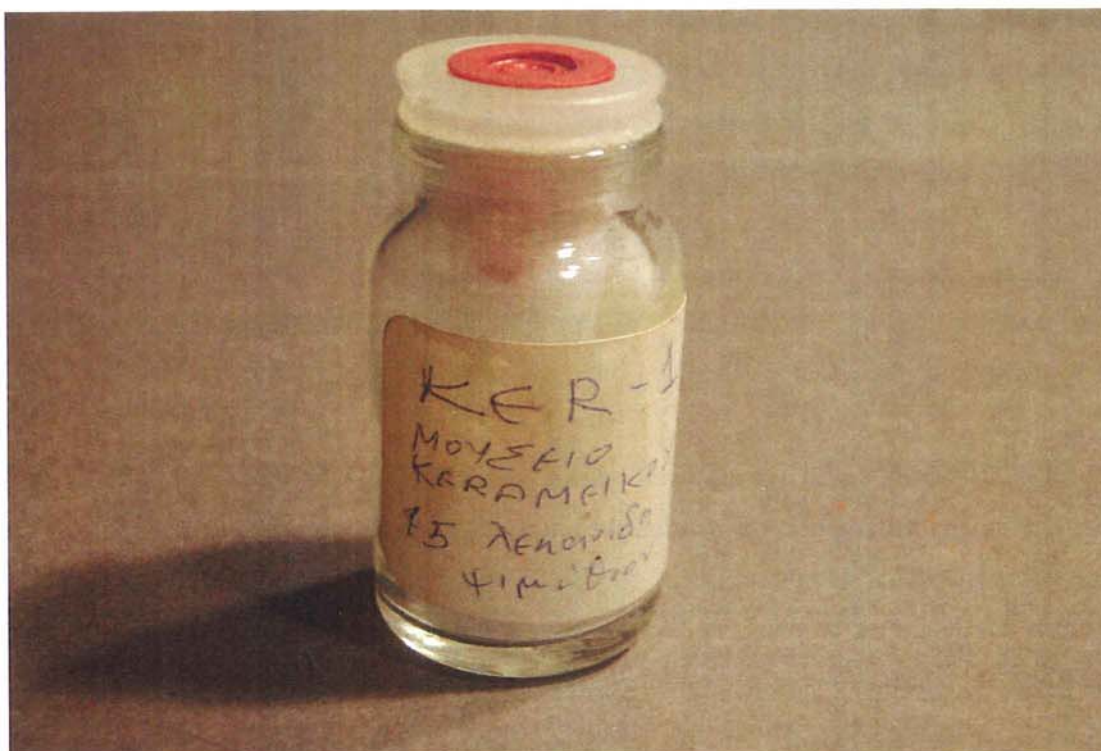
Η συγκεκριμένη λεκανίδα (εικ.3.78) αποτελεί ανασκαφικό εύρημα από ταφή στην νότια πλευρά της Ακρόπολης των Αθηνών και χρονολογείται, σύμφωνα με την εκτίμηση των αρχαιολόγων, στον 4<sup>ο</sup> αιώνα π.Χ. θεωρήθηκε ότι αποτελεί χρωστική ύλη και σκοπός της δειγματοληψίας και της ανάλυσης του ήταν να διαπιστωθεί η ακριβής χημική του σύσταση και ο χαρακτηρισμός του (Εικ. 3.79, 3.80).



**Εικ.3.78:** Λεκανίς με ψιμύθιο από όπου ελήφθη το δείγμα



**Εικ.3.79:** Προθήκη του Μουσείου του Κεραμεικού όπου εκτίθενται τα ψιμύθια, το δείγμα KER-1 προέρχεται από την λεκανίδα 15 στο βάθος.



**Εικ3.80:** Το δείγμα KER-1 από το Μουσείο του Κεραμεικού

### 3.10 Μόναχο-( ΚΑΥΚΑΣΟΣ, ΑΦΓΑΝΙΣΤΑΝ)

Ο λόγος που επισκεφθήκαμε την έκθεση Mineralientage του Μονάχου τον Νοέμβριο του 2006 (εικ. 3.81) ήταν η αδυναμία επίσκεψης λόγω πολέμου και πολιτικής αστάθειας των περιοχών (εικ. 3.82) που ανέφερε ο Θεόφραστος. Ειδικότερα την Σκυθία και την Κολχίδα, περιοχές που συμπίπτουν με τις ευρύτερες περιοχές της Γεωργίας και Ρωσσίας και του Αφγανιστάν αντίστοιχα.

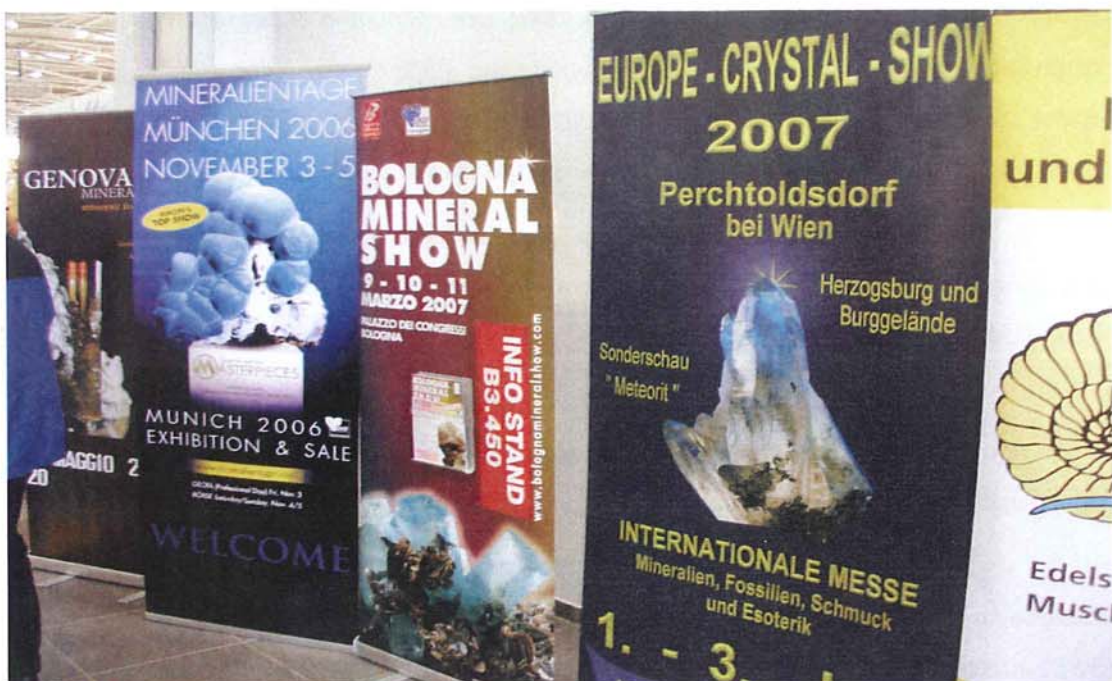
Στην έκθεση Mineralientage 2006 συναντήσαμε τους ίδιους τους ορύκτες παραγωγούς των ορυκτών που μας ενδιέφεραν και πήραμε δείγματα που προέχονταν από το Αφγανιστάν και από την Ρωσσία αντίστοιχα.(εικ. 3.83). Τα δείγματα που ελήφθησαν είναι τα ακόλουθα: CIN-2 δείγμα κινβαρίτη από την περιοχή του Καυκάσου από το μεταλλείο Elbruzisky, ARE-1 δείγμα κίτρινης Σανδαράχης από τα Ουράλια της Ρωσσίας, ARE-2 δείγμα κίτρινης σανδαράχης από το μεταλλείο Elbruzisky στον Καύκασο, SAN-1 δείγμα κόκκινης σανδαράχης από τα Ουράλια της Ρωσσίας, SAN-2 δείγμα κόκκινης σανδαράχης από το μεταλλείο Elbruzisky στον Καύκασο, CHR-1 δείγμα χρυσόκολλας από τα Ουράλια της Ρωσσίας, MAL-2 δείγμα μαλαχίτη από τα Ουράλια της Ρωσσίας, BKL-1 δείγμα λάπις λάζουλι από την περιοχή της Λίμνης Βαϊκάλης (Lake Baikal area Slyudyanka) στην

Σιβηρία, τα δείγματα λάπισ-λάζουλι με κωδικούς : SCY-1, SCY-2, SCY-10 από την περιοχή Sar-a- Sang, Badaksan Province του Αφγανιστάν. Καθώς και το δείγμα CHR-1 το οποίο είναι χρυσόκολλα από το Eilat mines στο Ισραήλ.

Ο Καύκασος είναι γνωστός στην αρχαία ελληνική μυθολογία από το έργο του Αισχύλου Προμηθέας δεσμώτης όπου ο ήρωας φέρεται να βασανίζεται αλυσοδεμένος πάνω στο βουνό. Η αργοναυτική εκστρατεία επίσης συνδέει την περιοχή του παρευξείνιου Καυκάσου με την αναζήτηση του χρυσόμαλλου δέρατος στην θρυλική Κολχίδα. Ο Θεόφραστος αναφέρει την Κόλχους δηλαδή την φυλή που κατοικούσε την ευρύτερη περιοχή της σύγχρονης δυτικής Γεωργίας και της Νότιας Ρωσσίας στην περιοχή του Καυκάσου (εικ.3.87).

Πριν 28 με 23 εκατομμύρια χρόνια σχηματίστηκε η οροσειρά του Καυκάσου. Ο σχηματισμός αυτός προέκυψε σαν αποτέλεσμα της σύγκρουσης της ευρασιατικής με την πλάκα της Αραβίας. Ο ορεινός όγκος του Καυκάσου σχηματίστηκε κατά τρόπο ανάλογο με αυτόν των Ιμαλαίων τα οποία προέκυψαν από την κίνηση της ευρασιατικής με την ινδική πλάκα. Αποτέλεσμα αυτών των μετακινήσεων είναι η ισχυρή σεισμικότητα στην περιοχή. Έντονη ηφαιστειακή δραστηριότητα παρατηρείται στην περιοχή του όρους Ελμπρούζ όπου και το ομώνυμο ηφαίστειο, και στο όρος Καζμπέκ. Η περιοχή του Καυκάσου έχει αποθέματα γρανίτη, γενύσιου πετρελαίου και φυσικού αερίου.

Ειδικότερα στην περιοχή του Ελμπρούζ (το υψηλότερο όρος του όλου συγκροτήματος) και 35 χιλ. βορειοανατολικά της πόλης του Ελμπρούζ βρίσκεται το μεταλλείο Ελμπρουσίσκου όπου εξορύσσεται σανδαράχη κίτρινη και κόκκινη και κιννάβαρι. (Kekelia et al 2008) (Εικ. 3.84 Εικ. 3.85)



**Εικ.3.81:** Γενική άποψη της εισόδου της έκθεσης Mineralientage 2006 στο Μόναχο. (φωτ. Θ. Κατσαρός).

Το λάπις Λάζουλι γνωστό κατά την αρχαιότητα ως σάπφειρος εμφανίζεται σε λίγες ανά τον κόσμο περιοχές, στην Λίμνη Βαϊκάλη (Lake Baikal area Slyudyanka) (Sludyanka) στην Σιβηρία, στην κοιλάδα Κόκσα του Αφγανιστάν και στην Οκάλλε στην Χιλή. Σε αρχαίους Σουμεριακούς βασιλικούς τάφους στην Ούρ, που βρίσκονται κοντά στον ποταμό Ευράτη στο κατώτερο Ιράκ βρέθηκαν πάνω από 6000 ωραιότατα επεξεργασμένα αγαλαματίδια με μορφές πουλιών, ελαφιών κ.α. καθώς και χάντρες και κυλινδρικές σφραγίδες.

Το υλικό αυτών των τέχνηργων προέρχονταν σίγουρα από το Αφγανιστάν (εικ. 3.86). (Bancroft 1984).

Ταφικά αιγυπτιακά μνημεία τοποθετημένα περίπου λίγο πριν το 3000 π.Χ. περιέχουν χιλιάδες κοσμήματα από Λάπις Λάζουλι. Οι αιγύπτιες χρησιμοποιούσαν την σκόνη του Λάπις Λάζουλι για σκιά των ματιών. Αργότερα χρησιμοποιήθηκε σαν χρωστική στην ζωγραφική. Το ακριβώτερο Λάπις Λάζουλι είναι ένα βαθύχρωμο, μελανίζον μπλε πολύ σκουρότερο από το Τουρκουάζ και πιο έντονο από τον σοδαλίτη και αζουρίτη.

Ο Λαζουρίτης εμφανίζεται συχνότερα σε ανοιχτότερες αποχρώσεις λόγω της ανάμειξης του με ασβεσίτη. Παρόλο που είναι ελκυστικό αυτό το υλικό είναι λιγότερο επιθυμητό και έχει χαμηλότερη τιμή (εικ. 3.87 - 3.88). Ο σιδηροπυρίτης ένα σύνηθες σύνδρομο ορυκτό του Λάπις Λάζουλι εμφανίζεται σαν χρυσά στίγματα και δημιουργεί μια έντονη αντίθεση μεταξύ του σκούρου μπλε και του χρυσίζοντος ορείχαλκου (Μαίιορον et al 1965).

Ο δρόμος προς τα ορυχεία του λάπις στην Κοιλιάδα Κόκτσα είναι μακρύς και επικίνδυνος. Από το Feysbad πρωτεύουσα της βόρειας επαρχίας του Αφγανιστάν Badakhshan ένας φτωχικός δρόμος περνάει μέσα από πολύ μικρά χωριουδάκια μέσα από μία λασπώδη περιοχή που καταστράφηκε με τον σεισμό του 1832 (Bancroft 1984).

Μετά τον αμαξιτό δρόμο ως το Hazarat-Said, ο ταξιδιώτης πρέπει να θυσιάσει μια ολόκληρη μέρα καβάλα σε άλογο μέχρι να φθάσει στην Κοιλιάδα Κόκτσα (εικ.3.89). Peter Bancroft (1984)

Ο μικρός ποταμός Κόκτσα είναι ο ανατολικότερος παραπόταμος του ποταμού Όξου που συνάντησε και περιέγραψε ο Μάρκο Πόλο : «σε αυτήν την περιοχή υπάρχει ένα βουνό όπου βρίσκεται το καλλίτερο *azure* {λάπις λάζουλι} του κόσμου».

Το Darreh-Zu ένα από τα παλαιότερα ορυχεία στην Κοιλιάδα Κόκτσα, είναι τώρα κλειστό και κατεστραμμένο. Το παρακείμενο και συγγενές νέο ορυχείο του Sar-e-Sang (εικ. 3.90) παράγει ποσότητα από καλής ποιότητας λάπις και έχει βγάλει σπάνιους κρυστάλλους λαζουρίτη των 5 εκ.

Το μεγαλύτερο δείγμα κρυσταλλικού λαζουρίτη που έχει βρεθεί είναι ένα καλοδιαμορφωμένο δωδεκάεδρο λαζουρίτη πάνω σε ασβεστίτη. Το συνέλλεξε το 1964 ο Pierre Bariand επιμελητής της ορυκτολογικής έκθεσης της Σορβόνης.

Το Λάπις εξορύσσεται στα πλάγια ενός απόκρημνου και στενού μονοπατιού σε μία εμφάνιση μόνον διακοσίων μέτρων σε υψόμετρο περίπου 6000. Αραιοκατοικημένη και καλυμμένη από χιόνι το μεγαλύτερο μέρος του χρόνου η περιοχή αυτή έχει μόνο άγριους λύκους και αγριόχοιρους..Το καλοκαίρι ο ήλιος καίει αλλά την νύχτα η θερμοκρασία πέφτει κάτω από το μηδέν.

Ο Βρετανός υπολοχαγός John Wood ο οποίος αναζητώντας τα μεταλλεία του λάπις για λογαριασμό της Εταιρείας Ανατολικών Ινδιών το 1837 στις ταξιδιωτικές του εντυπώσεις για την διαδρομή προς τις πηγές του ποταμού Όξου αναφέρει : «εάν δεν εύχαστε να πεθάνετε αποφύγετε την κοιλιάδα Κόκτσα» (Wood 1872).

Η πολύτιμη ποικιλία του λάπις εκτείνεται για 10 μέτρα πάνω σε χιονόλευκο ασβεστίτη. Τα σύνδρομα ορυκτά που περιέχονται μέσα στο πέτρωμα Λάπις λάζουλι είναι: pyrite, diopside, sodalite, forsterite, phlogopite, garnet, dolomite, apatite, και afghanite, μια νέα σπάνια ποικιλία της ομάδος του cancrinite. Η ευγενής ποικιλία του Λαζουρίτη περιγράφεται στα περσικά με τρεις διαφορετικούς όρους: nili (σκούρο μπλε), assemani (ανοιχτό μπλε) και sabz (πρασινωπό) (Majumdar et al 1965).

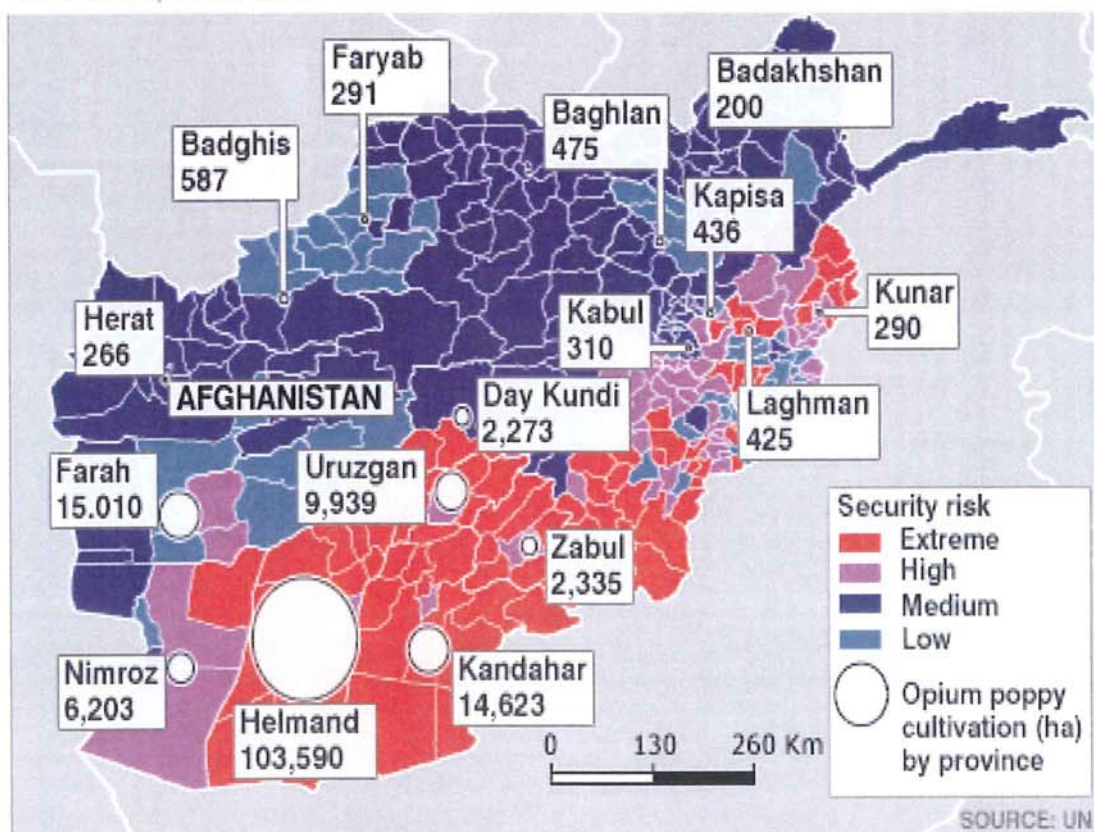
Μεταξύ του 1880 και του 1900 ο λαζουρίτης εξορύσσεται με την τεχνική “fire-set”, κατά την οποία έμπαινε φωτιά στην έκταση του μεταλλευτικού μετώπου μέσα στην στοιά και στην συνέχεια σβηνόταν με την χρήση νερού. Η απότομη πτώση της θερμοκρασίας στα

τοιχώματα του μεταλλείου κατακερμάτιζε το υλικό, το οποίο στην συνέχεια όπως ήταν αποδομημένο από το περιβάλλον του πέτρωμα συλλεγόταν.

Η σπανιότητα της ξυλείας και η χρήση των εκρηκτικών καθιστούσε την μέθοδο αυτή άχρηστη. Πολλά έργα τέχνης φτιαγμένα από Λάπις που κοσμούν τα περισσότερα μουσεία προέρχονται από την Κοιλιάδα Κόκτσα. (Bancroft 1984).

Πουθενά δεν υπάρχει περισσότερο κατεργασμένο Λάπις από το μουσείο Ερμιτάζ της Πετρούπολης όπου εκτίθενται αγαλματίδια και βάζα ύψους 2 μέτρων με βαθύ μπλε χρώμα (εικ. 3.91).

#### SECURITY MAP AND OPIUM POPPY CULTIVATION IN AFGHANISTAN BY PROVINCE, 2007-2008



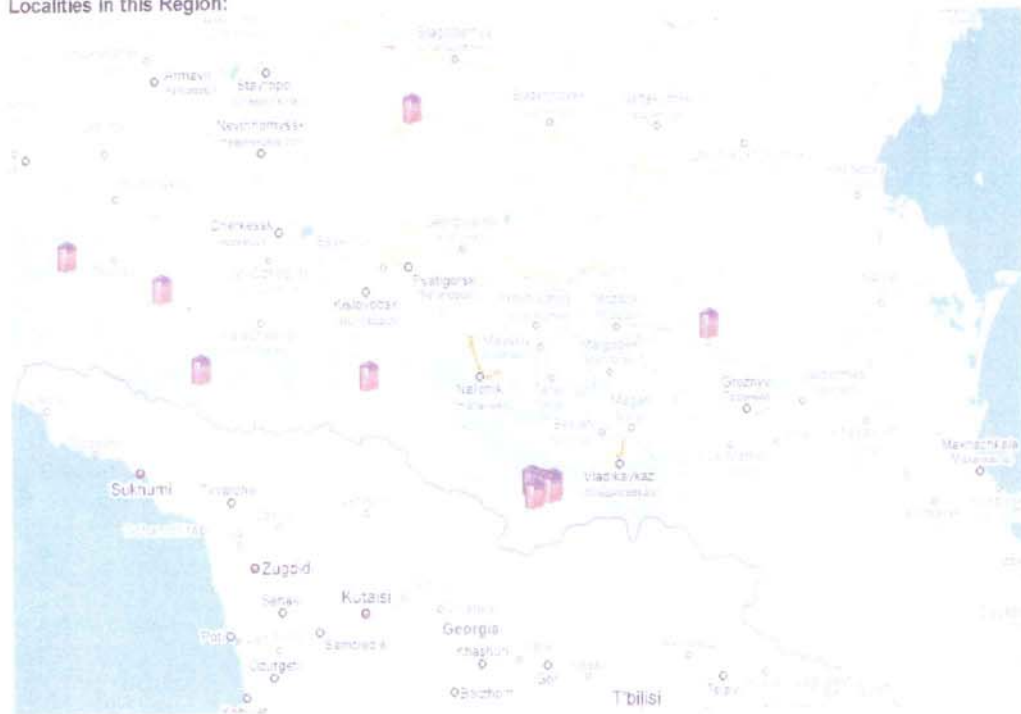
**Εικ.3.82:** Χάρτης με τις ζώνες κινδύνου στο Αφγανιστάν σύμφωνα με στοιχεία των Ηνωμένων Εθνών για το 2007-2008. Διακρίνεται η περιοχή του Μπαντακσάν με την σήμανση μέσης επικινδυνότητας ( σκούρο μπλε χρώμα στον χάρτη), όμως η πρόσβαση στην συγκεκριμένη περιοχή γίνεται μέσα από περιοχές υψηλού κινδύνου (με κόκκινο χρώμα).



**Εικ.3.83:** Άποψη της έκθεσης στο Μόναχο με το περίπτερο από το Αφγανιστάν (φωτ. Θ. Κατσαρός).

165 entries listed. 130 valid minerals. 6 type localities (valid minerals).

Localities In this Region:



**Εικ.3.84:** Χάρτης της περιοχής του Καυκάσου με τις θέσεις εμφάνισης μεταλλευμάτων Hg , As (κατά mindat.org).





**Εικ.3.85:** Δορυφορική λήψη της περιοχής του Καυκάσου όπου σημειώνεται η θέση του Ελμπρούς, με το ομώνυμο μεταλλείο.



**Εικ.3.86:** Δορυφορική άποψη του Αφγανιστάν όπου διακρίνεται η θέση εξόρυξης του Λάπις Λάζουλι.



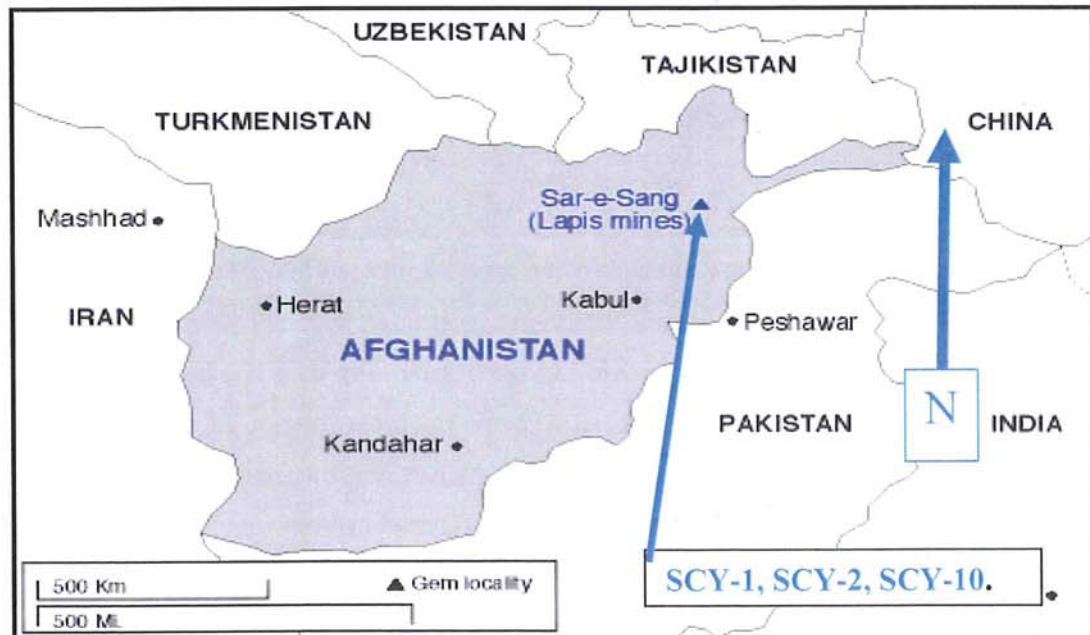
Εικ.3.87: Δείγματα Λάπης Λάζουλι από την έκθεση του Μονάχου Mineralientage 2006 (φωτ. Κατσαρός Θωμάς).



Εικ.3.88: Έκθεση Mineralientage 2006 δείγματα λαζουρίτη από το Αφγανιστάν (φωτ. Θ. Κατσαρός).



Εικ.3.89: Άποψη της Κοιλάδας Κόκτσα (Photo: Pierre Bariand).



Εικ.3.90: Χάρτης του Αφγανιστάν με την θέση του μεταλλείου του Λάπης Λαζουλι.απ' όπου προέρχονται τα δείγματα με κωδικούς SCY-1, SCY-2, SCY-10. (Illustration ©Richard Hughes).



**Εικ. 3.91:** Μουσείο Ερμιτάζ Πετρούπολη Βάζο από λαζουρίτη ύψους 2 μέτρων.

### **3.11 ΈΦΕΣΟΣ- ΚΑΠΠΑΔΟΚΙΑ – ΩΧΡΑ, ΜΙΛΤΟΣ & ΚΙΝΝΑΒΑΡΙ**

Η αποστολή στην Έφεσο και στην Καππαδοκία είχε σκοπό να εντοπιστούν τα σημεία απ όπου ο Θεόφραστος στο κείμενο του περιγράφει στο Περί λίθων την εξόρυξη της κιννάβαρης και της σινωπικής μίλτου. Η αποστολή εκτελέστηκε τον Οκτώβριο του 2007. Αναλυτικά μεταβήκαμε με πλοίο στη Χίο απ' όπου περάσαμε στον Τσεσμέ που βρίσκεται στην χερσόνησο της Ερυθραίας. Από εκεί στην συνέχεια οδεύσαμε κατά μήκος της χερσονήσου προς Βορρά και φθάσαμε στο χωριό Αχιρλί. Στη συνέχεια επισκευθήκαμε την πόλη της Αρχαίας Εφέσου και τα βόρεια αυτής μέρη (Οντεμύς).

Κατόπιν κινηθήκαμε προς την ενδοχώρα της Μ. Ασίας στο Ακσαράι, στο Νέισεχυρ στο Τσαβουσίν την Άβαννο και την Καισάρεια (Καππαδοκία) (Εικ. 3.92).

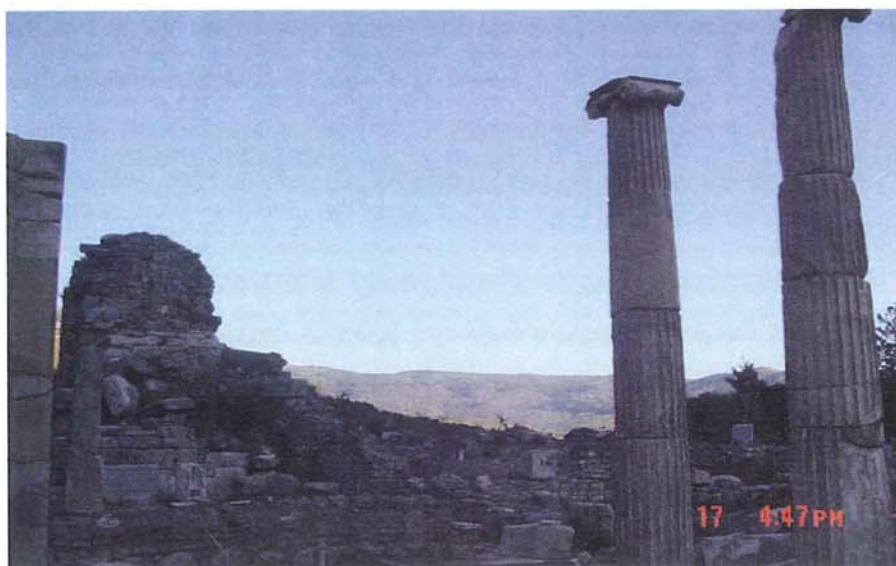
Στο κείμενο του Θεόφραστου για την εκμετάλλευση της κιννάβαρης κοντά στην αρχαία Έφεσο υπάρχει ένα ερμηνευτικό κενό. Το κενό αυτό έχει συμπληρωθεί μεταγενέστερα από το κείμενο το Βιτρούβιου, ο οποίος αναφέρει την θέση Κιλβιανούς ως κείμενης βόρεια της Αρχαίας Εφέσου. Ο Θεόφραστος προσδιορίζει την θέση εξόρυξης με την πρόθεση «υπέρ» σε σχέση με την Έφεσο (Caley 1956).



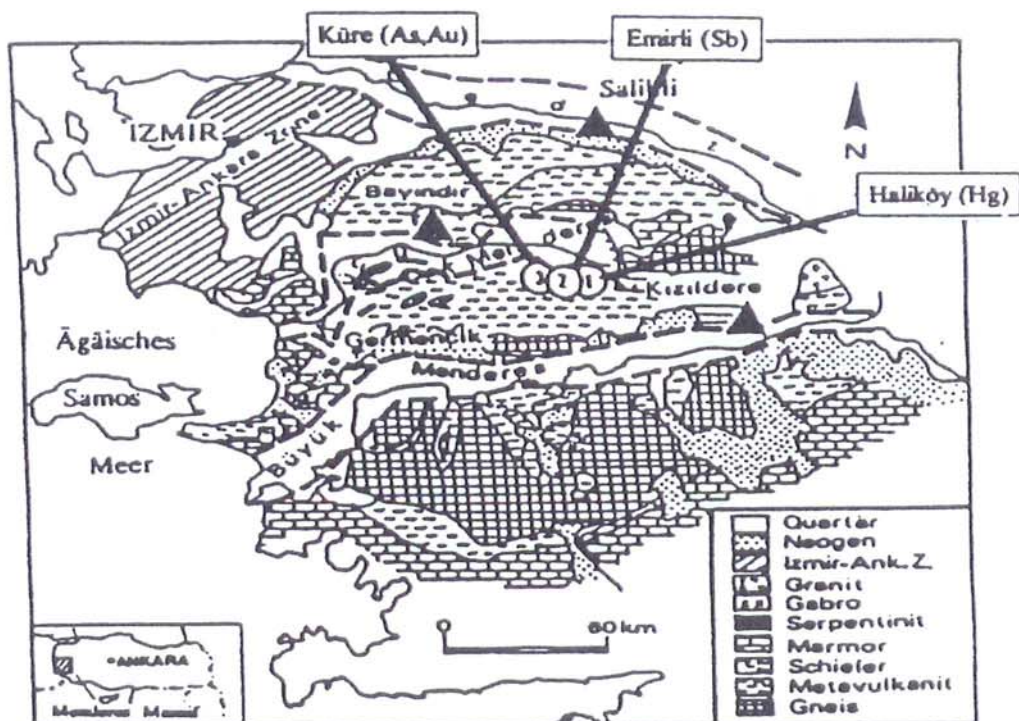
**Εικ.3.92:** Γενικός χάρτης που περιλαμβάνει την Μ. Ασία με τα ονόματα διακεκριμένων περιοχών.

Όμως το «*υπέρ*» είναι δυνατόν να σημαίνει δύο διαφορετικές έννοιες. Η μία περίπτωση είναι να σημαίνει «*πάνω από*» άρα προς Βοράν και η άλλη είναι απλά *από την άλλη μεριά* δηλ. *απέναντι*. (Σταματάκος 1949). Όσον αφορά την εκδοχή της βόρειας κατεύθυνσης σε σχέση με την πόλη οδηγούμαστε στην πιθανότητα να υπάρχει κάποιο μεταλλείο υδραργύρου (κιννάβαρης) στη ζώνη αυτή (εικ. 3.93).

Πράγματι βόρεια της πόλης της Αρχαίας Εφέσου υπάρχουν τα μεταλλεία υδραργύρου στο Σελτζούκ, στο Οντεμύς, και στο Χαλικού όπως φαίνεται στο χάρτη της εικόνας 3.94.



**Εικ.3.93:** Άποψη από την αρχαία Έφεσο προς Βορά όπου βρίσκεται το Σελτζούκ. (φωτ. Θ. Κατσαρός).



**Εικ.3.94:** Γεωλογικός χάρτης της Ζώνης Μεντερές όπου επισημαίνεται το μεταλλείο Χαλλικού (Ozgur & Pekdeger 1994).

Κατά την επίσκεψη μας τον Οκτώβριο του 2007 διαπιστώσαμε ότι είναι αδύνατη η προσέγγιση των συγκεκριμένων περιοχών. Το μεταλλείο στη θέση Σελτζούκ και Οντεμύς (εικ. 3.95) έχει καλυφθεί με την ανέγερση ξενοδοχειακών εγκαταστάσεων. Το μεταλλείο Χαλλικού λειτούργησε κατά την εποχή προ του 1<sup>ου</sup> παγκοσμίου πολέμου και μετά επαναλειτούργησε από το 1958-1962 και το 1990 έκλεισε οριστικά.

Εάν τώρα δεχθούμε ότι η έννοια του «υπέρ» σημαίνει απέναντι σύμφωνα με Λεξικό Αρχαίας Ελληνικής του Ι. Σταματάκου (1949) τότε πρέπει να υπάρχουν μεταλλεία και στην περιοχή της χερσονήσου της αρχαίας Ερυθραίας της οποίας και η ονομασία στηρίζει μια τέτοια άποψη.

Κατά την επίσκεψη μας τον Οκτώβριο του 2007 (εικ. 3.96) στην χερσόνησο της αρχαίας Ερυθραίας ακολουθώντας μία διαδρομή 200 χλμ. διαπιστώσαμε στο χωριό Αχιρλί στο βόρειο ακρωτήριο την ύπαρξη μεταλλείων υδραργύρου. Όμως ήταν αδύνατη η πρόσβαση σε αυτά γιατί βρίσκονται μέσα σε στρατιωτική ζώνη (εικ. 3.97).

Στην συνέχεια προχωρήσαμε στην ενδοχώρα της Μ. Ασίας αναζητώντας την Καππαδοκία του Θεοφράστου (εικ. 3.98). Το όνομα Καππαδοκία προέρχεται από το περσικό «Καπατούκ» που σημαίνει «η χώρα με τα ωραία άλογα». Το φυσικό σύνορο της περιοχής που φέρει το όνομα Καππαδοκία είναι ο Άλυς ποταμός (εικ.3.99).

Ο γεωγραφικός όρος Καππαδοκία προσδιόριζε κατά καιρούς διαφορετική έκταση και θέση. Κατά τον 6<sup>ο</sup> αιώνα π.Χ (εικ. 3.100) η Καππαδοκία έφθανε μέχρι και τις ακτές του Ευξείνου Πόντου ενώ δεν περιελάμβανε την κυρίως έκταση που μεταγενέστερα είχε το όνομα αυτό. Κατά τα τέλη του 5<sup>ου</sup> αιώνα π.Χ. εμφανίζεται να περιέχει και εκτάσεις της Αρμενίας κατά τον Διονύσιο τον περιηγητή (εικ. 3.101). Κατά τα Αλεξανδρινούς χρόνους (εικ.3.102) η Καππαδοκία φέρεται να εμφανίζει ένα πολύ ιδιότυπο σχήμα. Περιλαμβάνει την περιοχή του δυτικού Πόντου και μέρος της άνω Καππαδοκίας ενώ συνορεύει με την Παφλαγονία. Κατά την ρωμαϊκή περίοδο η Καππαδοκία πάλι μετατοπίζεται γεωγραφικά προς βορά (Εικ.3.103).

Αυτό εξηγεί κατά την γνώμη μας το γιατί ο Θεόφραστος αναφερόμενος στην Καππαδοκία την συνδέει με την πόλη της Σινώπης του Ευξείνου Πόντου. Η πόλη της Σινώπης ήταν σπουδαίο εξαγωγικό λιμάνι της Παφλαγονίας και ο Θεόφραστος τονίζει ότι η μίλτος η Σινωπική παράγεται στην Καππαδοκία μεν αλλά «κατάγεται» στην Σινώπη, γεγονός το οποίο κατά την άποψη μας δηλώνει την γεινίαση αυτών των περιοχών. Αξίζει δε να σημειωθεί ότι η απόσταση μεταξύ της σήμερα ονομαζόμενης Καππαδοκίας και της θέσης της αρχαίας Σινώπης υπερβαίνει τα 400 χλμ. πράγμα που καθιστά αδύνατη την μεταφορά προϊόντων εάν μάλιστα λάβουμε υπ' όψιν μας και το δύσβατο των ορεινών όγκων που μεσολαμβάνουν.

Άρα η περιοχή στην οποία αναφέρεται το Περί λίθων πρέπει να είναι η μεταλλοφόρος ζώνη του δυτικού Πόντου. Σημαντικά μεταλλεία βρίσκονται στην πόλη Τοκάτ, περιοχή της αρχαίας Αμάσειας και Αμισσού όπου παράγεται σίδηρος.

Κατά την επίσκεψη μας στην Καππαδοκία διατρέχοντας την περιοχή από το Ακσαράι μέχρι και την Καισάρεια και την Άβαννο φθάσαμε έως το χωριό Τσαβουσίν (εικ. 3.104). Εκεί εντοπίσαμε μάζες κίτρινου υλικού μεταξύ των ιγνιμβριτών (εικ. 3.105) που χαρακτηρίζουν την όλη περιοχή και λάβαμε δείγματα με την πιθανότητα του να είναι ώχρα, το δείγμα OCH-4 (εικ. 3.105). Επίσης λάβαμε και άλλα δείγματα από την ευρύτερη περιοχή σε δύο τόνους του ερυθρού χρώματος. Τα δείγματα που ελήφθησαν έχουν τους παρακάτω κωδικούς SNP-1, SNP-2, SNP-3.

Ο Θεόφραστος αναφέρει δύο και τρεις διαφορετικούς τόνους (αποχρώσεις) της Σινωπικής μίλτου την οποία χρησιμοποιούσαν οι ζωγράφοι στην μέση της τονικότητα και γι' αυτό τον λόγο δεν χρειαζόταν ανάμειξη με άλλη χρωστική. Την κατονομάζει δε αυτήν «αυτάρκη» ακριβώς γιατί δεν χρειαζόταν προσθήκη άλλης ουσίας χρωστικής για την μεταβολή του χρώματος της. Η ιδιαιτερότητα αυτή εξηγεί και το γιατί είχε τόση φήμη και εμπορική αξία.



Εικ.3.95: Πινακίδα στην κεντρική πλατεία της πόλης Οντεμύς (φωτ. Θ. Κατσαρός).

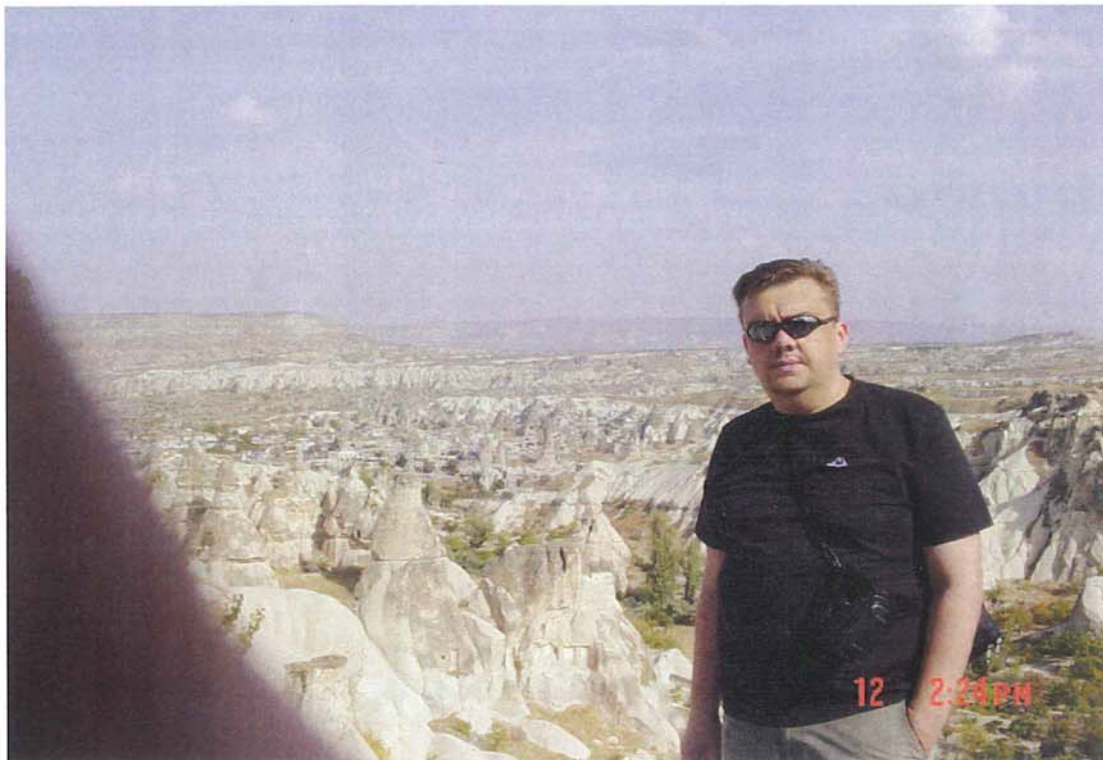


Εικ.3.96: Πληροφοριακός χάρτης στο κέντρο του χωριού Αχιρλί στην χερσόνησο του Καραμπουρούν (Αρχαίας Ερυθραίας). (φωτ. Θ. Κατσαρός).





**Εικ.3.97:** Θέση Αχιρλί όπου διακρίνεται στο πρηνές είσοδος μεταλλείου (αριστερά). (φωτ. Θ. Κατσαρός).



**Εικ.3.98:** Άποψη της περιοχής «Κουιάδα των Σπαθιών» κατά την έρευνα στην κεντρική Καρπαδοκία. (κατά την διάρκεια της των ερευνών του γράφοντος στην Καρπαδοκία).



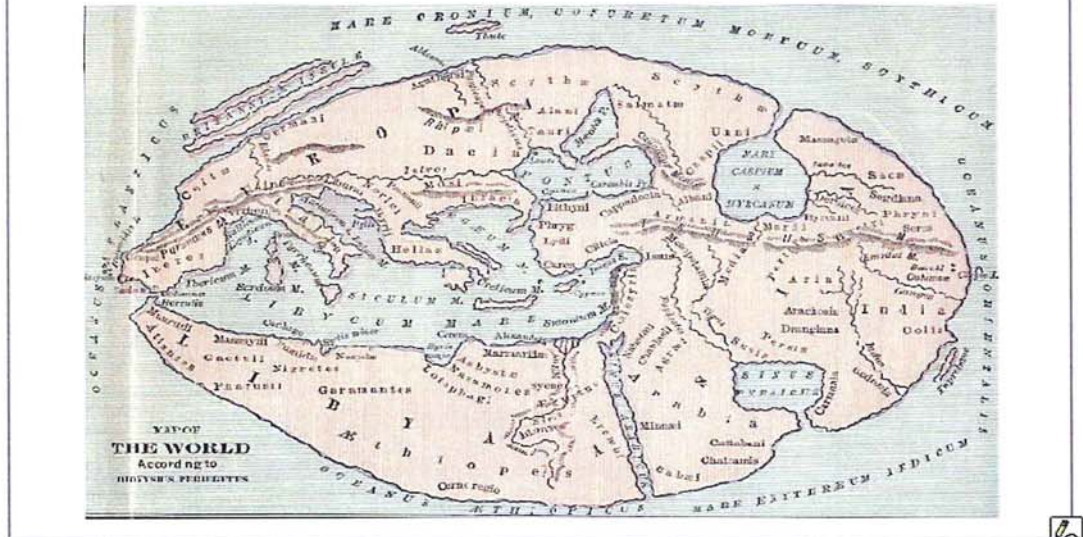
Εικ.3.99: Ο Άλυς ποταμός (Kizilirmak) το φυσικό σύνορο της Καππαδοκίας με την αρχαία Κιλικία (φωτ. Θ. Κατσαρός).



Εικ.3.100:Επισημαίνεται η Καππαδοκία να εκτείνεται εως τον Εύξεινο Πόντο περίπου τον 6<sup>ο</sup> αιώνα π.Χ. (Historical Atlas, Shepherd 1911).

# Dionysius Periegetes

ca. 405 BCE



**Εικ.3.101:** Επισημαίνεται η Καππαδοκία να εκτείνεται εως τον Εύξεινο Πόντο στα τέλη του 5<sup>ου</sup> αιώνα π.Χ. (*De situ habitabilis orbis*, Διονυσίου του Αλεξανδρέως 405 π.Χ.).



**Εικ.3.102:** Διακρίνεται η θέση της Καππαδοκίας κατά το τελευταίο τέταρτο του 4<sup>ου</sup> αιώνα π.Χ. (*Atlas of Ancient History*, Penguin, Woodroffe 2002).





**Εικ. 3.105:** Θέση Τσαβουσίν όπου διακρίνεται το σημείο λήψης δείγματος (κίτρινος όγκος), (φωτ. Θ. Κατσαρός).

Η Καππαδοκία βρίσκεται στο κέντρο της Ανατολίας. Στα ανατολικά ορίζεται από τα υψίπεδα της Αρμενίας, του Κουρδιστάν και της Μεσοποταμίας, ενώ στα δυτικά εκτείνεται μέχρι την μεγάλη λίμνη Τάττα και την περιοχή της Λυκαονίας. Στον βορρά γεινιάζει με τον Πόντο και διαρρέεται από τον ποταμό Άλυ.

Νότια πλαισιώνεται από τα μεγάλα βουνά του Ταύρου και του Αντίταυρου, με τα βαθιά φαράγγια και τα στενά στρατηγικά περάσματα «Κιλικίες Πύλες». Μία εκ των επτά περιοχών που έχουν συμπεριληφθεί στην λίστα παγκόσμιας κληρονομιάς είναι η περιοχή της Καππαδοκίας. Η έκταση της είναι μεγαλύτερη από 5.000 τ. χλμ. εντός του νοητού τριγώνου Καισάρειας- Ακσαράν-Νίγδης στο κεντρικό τμήμα της Μ. Ασίας. (Παντζαρτζής 2004).

Η συγκεκριμένη περιοχή αποτελεί οροπέδιο καλυμμένο από σχεδόν οριζόντια στρώματα ηφαιστειακών τόφφων και λάβας, πάχους αρκετών εκατοντάδων μέτρων, προερχομένων από τα 19 ηφαίστεια της περιοχής και κυρίως Erciyes, Melendiz Hasandag. (Παντζαρτζής 2004).

Στις αρχές του Καινοζωικού Αιώνα άρχισε μια νέα ορογενετική περίοδος, μία νέα διάπλαση της γης, στην ευρύτερη περιοχή της Καππαδοκίας, οφειλόμενη στην υποβύθιση της αφρικανικής πλάκας κάτω από την ευρασιατική και στην ανάδυση της οροσειράς του Ταύρου. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα την αποκοπή της κεντρικής Ανατολίας από την Μεσόγειο και την δημιουργία μιας κλειστής αβαθούς θάλασσας στην οποία ξεχύνονταν και τα νερά του Άλυ ποταμού. Κατά την Νεογενή γεωλογική περίοδο η εσωτερική αβαθής θάλασσα άρχισε να γεμίζει με όλων των ειδών ηφαιστειακά υλικά από τους κρατήρες των ηφαιστείων της

περιοχής, κυρίως του Αργαίου όρους. Οι εκρήξεις διήρκεσαν εκατοντάδες χιλιάδες χρόνια ώστε εξαφάνισαν την αβαθή θάλασσα διότι την γέμισαν τέφρα, λάβα, και ανδεδίτη (Παντζαρτζής 2004).

### 3.12 ΙΣΠΑΝΙΑ – KINNABAPH

Τα μεταλλεία του Almaden βρίσκονται περίπου 225 χλμ. νοτιοδυτικά της Μαδρίτης και είναι από τα πιο φημισμένα και καλά μελετημένα του είδους τους (Crawford, 1988, Saure, 1990) η ακριβής ηλικία και η προέλευση των κοιτασμάτων αποτελούν ένα ανοιχτό θέμα συζήτησης μέχρι σήμερα. Τα ιστορικά κοιτάσματα του Almaden βρίσκονται σε επάλληλες στρώσεις πετρωμάτων του Παλαιοζωικού Αιώνα και χαλαζίτη του Κατώτερου Σιλούριου. SAUPE,F (1990). Ο μαύρος σχιστόλιθος της Ορδοβίσιου Περιόδου μπορεί να θεωρηθεί η πηγή του άφθονου υδραργύρου και θείου. Η περιοχή δείχνει να έχει δύο φάσεις ορυκτογένεσης ορυκτών του υδραργύρου, μία παλαιότερη επιθερμική φάση η οποία σχετίζεται με τον μαγματισμό της Σιλούριου Περιόδου και μία μεταγενέστερη επιγενετική φάση ανακίνησης που σχετίζεται με την ορογένεση της έλευσης του Ερκύνιου στο τέλος της Δεβόνιας Περιόδου. (Hall et al 1997)

Η μεταλλευτική περιοχή του Almadén βρίσκεται στην Ciudad Real της Ισπανίας (εικ. 3.106), καλύπτει μόνο 30 τετραγωνικά χλμ. και περιλαμβάνεται σε ένα χώρο αραιοκατοικημένο με περίπου 25 κατοίκους ανά τετραγωνικό χλμ. όπου ο συνήθης πληθυσμός των χωριών της περιοχής είναι 2000 κάτοικοι ο πληθυσμός του Almaden είναι 7000 και αποτελεί εξαίρεση. Η παραγωγή υδραργύρου στα μεταλλεία του Almaden καλύπτει το 30% των παγκόσμιων αποθεμάτων. Η γεωλογική δομή της περιοχής του Almaden χαρακτηρίζεται από ιζήματα ηφαιστειακής προέλευσης που φιλοξενούν μεταλλεύματα υδραργύρου μέσα σε περιβάλλον χαλαζίτη και ηφαιστειακών πετρωμάτων. (Hernandez a. et. all 1999, Hall C. M., et. all 1997).

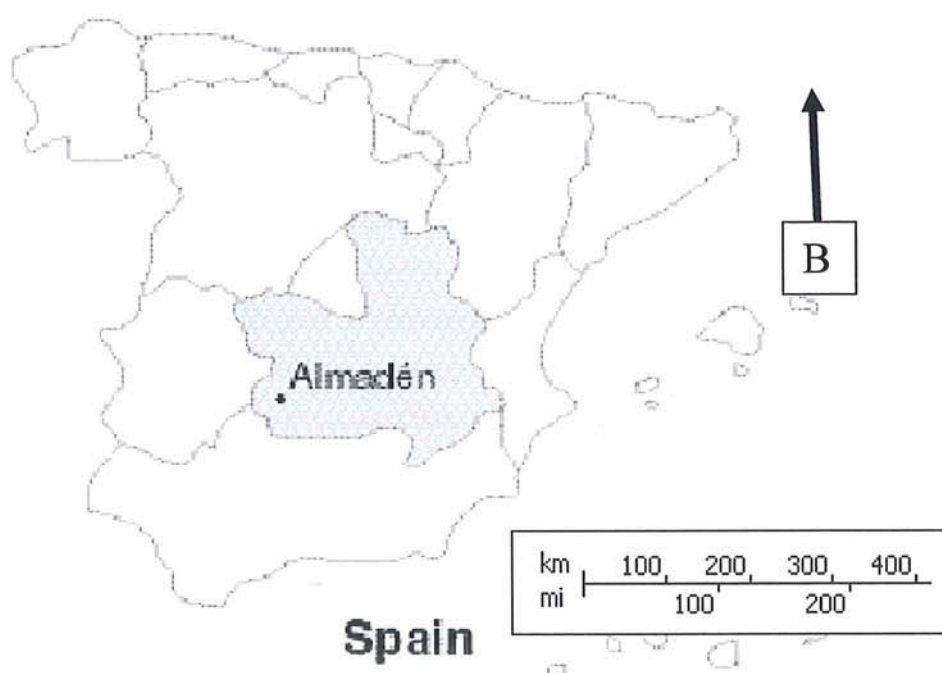
Το δείγμα κινναβαρίτη το οποίο μελετήσαμε προέρχεται από τα μεταλλεία του Almaden (Εικ. 3.106) και έχει τον κωδικό CIN-1.

Η μεταλλευτική ιστορία του Almadén αρχίζει 6 000 χρόνια από σήμερα, παρόλο που η πρώτη αναφορά με βέβαιη χρονολόγηση είναι το 490 π.Χ. Κατά την διάρκεια της ρωμαϊκής κατάκτησης το Almaden εκμεταλλεύτηκε συστηματικά, γιατί τα ορυχεία αποτελούσαν προτεραιότητες για την αυτοκρατορία. Μετά την νπτώση της αυτοκρατορίας δεν υπάρχει βέβαιη αναφορά για τα ορυχεία του Almaden μέχρι το 711 μ.Χ., όταν η Ισπανία

έπεσε στα χέρια των Αράβων και η περιοχή έγινε προταρχικής σημασίας για τους χαλίφες. Matilla Tascón, Antonio. ( 1958).

Κατά την διάρκεια του 12<sup>ου</sup> αιώνα το βασίλειο της Καστίλλης ανακατέλαβε από τους Άραβες την περιοχή η οποία περιήλθε στο ισπανικό στέμμα. Matilla Tascón, Antonio. ( 1958).

Η οικονομική σημασία της περιοχής μειώθηκε μετά την ανακάλυψη των κοιτασμάτων χρυσού και αργύρου κατά τον 16<sup>ο</sup> αιώνα μ.Χ. της Αμερικής. Matilla Tascón, Antonio. (1987).



**Εικ.3.106: Χάρτης με την θέση των ορυχείων του Almadén (Minas de Almadén y Arrayanes S.A. (Mayasa). 1982–1997. Annual Reports, Official files and archives).**

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4.

### Αναλυτικές Τεχνικές

#### 4.1.1 Οπτική μικροσκοπία- Γενικές Αρχές

Ως Οπτικά ή Φωτονικά αναφέρονται τα μικροσκόπια εκείνα που χρησιμοποιούν το τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος που είναι ορατό, δηλαδή από 380 - 760 nm. Ανάλογα με τη διάταξη των φακών και τον τρόπο παρατήρησης τα οπτικά μικροσκόπια διακρίνονται σε μικροσκόπια φωτεινού πεδίου, σκοτεινού πεδίου, αντίθεσης φάσεως, κλπ.

Η μεγέθυνση ενός οπτικού μικροσκοπίου δίνεται από το τύπο  $M=m_1*m_2$  όπου  $m_1$  και  $m_2$  είναι οι εγκάρσιες μεγεθύνσεις των δυο φακών, δηλαδή του προσοφθάλμιου και του αντικειμενικού. Επομένως θα μπορούσαμε να πούμε ότι βάζοντας δυνατότερους φακούς θα ήταν δυνατό να πετύχουμε μεγαλύτερες μεγεθύνσεις.

Πράγματι μ' αυτό το σκεπτικό θα βλέπαμε το παρασκευάσμα μας μεγαλύτερο χωρίς όμως να έχουμε πιο μεγάλη ευκρίνεια της εικόνας ("άδεια μεγέθυνση"), όπως ακριβώς συμβαίνει όταν μεγεθύνουμε πολύ μια φωτογραφία έτσι που να φαίνονται οι κόκκοι του film. Υπάρχει μ' άλλα λόγια μια μέγιστη χρήσιμη μεγέθυνση που είναι συνάρτηση της διακριτικής ικανότητας του οργάνου που ορίζεται ως η ικανότητά του να διακρίνει δυο σημειακές φωτεινές πηγές που βρίσκονται πολύ κοντά η μια με την άλλη.

Η διακριτική ικανότητα (d) ενός οπτικού συστήματος δίνεται από το τύπο:

$$d = 0.61 \frac{\lambda}{n \sin \alpha} \quad (1)$$

όπου d είναι η διακριτική ικανότητα, 0.61 ένας σταθερός αριθμός, λ το μήκος κύματος του φωτός (ή της ακτινοβολίας) που χρησιμοποιούμε, n ο δείκτης διάθλασης του μέσου μεταξύ παρασκευάσματος και φακού και α το μισό της γωνίας του φωτεινού κώνου που δέχεται ο φακός.

Η συνάρτηση [2] λέγεται και αριθμητικό άνοιγμα (A) του φακού και εξαρτάται αποκλειστικά από την κατασκευή του φακού.



$$A = n \sin \alpha \quad (2)$$

Εφ' όσον λοιπόν το φως που χρησιμοποιούν τα οπτικά μικροσκόπια συνήθως έχει ένα μέσο μήκος κύματος  $\lambda=500 \text{ nm}$  και το αριθμητικό άνοιγμα (A) ενός πολύ καλού φακού είναι 1.6, τότε η διακριτική ικανότητα του οπτικού μικροσκοπίου δε μπορεί να ξεπεράσει τα  $d=200 \text{ nm}=0.2 \text{ }\mu\text{m}$  και η "χρήσιμη μεγέθυνση" περίπου τη τιμή 1600X. Ένας πρόχειρος, πρακτικός τρόπος υπολογισμού της "χρήσιμης μεγέθυνσης" που μπορεί να μας δώσει ένας αντικειμενικός φακός, δίνεται από το τύπο  $\chi.\mu.=1000 \cdot A$ . Ο τύπος [1] μας λέει πως για να βελτιώσουμε τη διακριτική ικανότητα θα πρέπει να μικρύνουμε το  $\lambda$  και να αυξήσουμε το A. Επειδή όμως οι οπτικοί (γυάλινοι) φακοί, από πλευράς ποιότητας κατασκευής, είναι σχεδόν τέλειοι, το A δε μπορεί να αυξηθεί άλλο. Έτσι μας μένει μόνο το μήκος κύματος του φωτός (ή της ακτινοβολίας) το οποίο όμως όταν μικρύνει πολύ γίνεται αόρατο! Κατά καιρούς γίνανε διάφορες προσπάθειες βελτίωσης της διακριτικής ικανότητας του μικροσκοπίου χρησιμοποιώντας ακτινοβολίες με μήκος κύματος μικρότερο εκείνου του ορατού φωτός με αποτέλεσμα τη κατασκευή διαφόρων τύπων μικροσκοπίων όπως το υπεριώδες μικροσκόπιο, το μικροσκόπιο ακτινών X και άλλων μεταξύ των οποίων και το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο στις διάφορες παραλλαγές του. Στην πράξη τα μικροσκόπια που συναντάμε συνήθως σ' ένα εργαστήριο έχουν φακούς που στη καλύτερη περίπτωση έχουν αριθμητικό άνοιγμα  $A = 1.4$ . Οι φακοί με μεγαλύτερο αριθμητικό άνοιγμα ( $A = 1.6$ ) έχουν δυο μεγάλα μειονεκτήματα, την πολύ υψηλή τιμή αγοράς αλλά και το πολύ μικρό βάθος εστίασης, κάτι που τους κάνει ιδιαίτερα δύσχρηστους.

#### 4.1.2 Προσοφθάλμιος φακός, τοποθετημένος στο πάνω μέρος του σωλήνα.

Υπάρχουν τέσσερις τύποι προσοφθάλμιων φακών: Huygens, Ramsden, Kellner και αντισταθμιστικοί (compensating). Οι τελευταίοι είναι και οι πιο σύγχρονοι και επιτρέπουν την παρατήρηση χωρίς το μάτι να είναι σε επαφή με φακό. Ο χαραγμένος αριθμός π.χ. 10X δείχνει τη μεγέθυνση του φακού που αν τον πολλαπλασιάσουμε με τη μεγέθυνση του αντικειμενικού φακού μας δίνει την τελική μεγέθυνση του μικροσκοπίου. Σε όλους σχεδόν τους προσοφθάλμιους φακούς υπάρχει δυνατότητα τοποθέτησης κλίμακας μέτρησης μέσα στο φακό αφού τον ξεβιδώσουμε. Ο σωλήνας στην κορυφή του οποίου βρίσκεται ο προσοφθάλμιος φακός (κατακόρυφος στα παλιότερα μικροσκόπια και υπό γωνία στα πιο σύγχρονα), μπορεί να είναι μονός, στα μονοφθάλμια μικροσκόπια και διπλός στα διοφθάλμια για πιο άνετη (όχι στερεοσκοπική) παρατήρηση. Ο σωλήνας συνήθως μπορεί να αφαιρεθεί

για να τοποθετηθεί σωλήνας άλλου τύπου π.χ. σωλήνας με υποδοχή για φωτογραφική μηχανή video camera κλπ, ή να περιστραφεί για χρήση του μικροσκοπίου από εμπρός ή από πίσω.

#### 4.1.3 Περιστρεφόμενη κεφαλή με τους αντικειμενικούς φακούς.

Συνήθως έχει θέσεις για 3 - 6 φακούς. Σε ορισμένα ερευνητικά μικροσκόπια η περιστρεφόμενη κεφαλή μπορεί να αφαιρεθεί εύκολα και να αντικατασταθεί με άλλη που έχει διαφορετικό set φακών. Έτσι σχετικά εύκολα μπορεί το μικροσκόπιο να μετατραπεί σε αντίθεσης φάσης, φθορισμού κλπ. Οι αντικειμενικοί φακοί είναι τα πιο σημαντικά εξαρτήματα του συστήματος σχηματισμού εικόνας του μικροσκοπίου γιατί από αυτούς εξαρτάται η τελική διακριτική ικανότητα και η αρχική μεγέθυνση. Οι φακοί αυτοί έχουν κατασκευαστεί έτσι που οι εικόνες να μην έχουν σφαιρικά ή χρωματικά σφάλματα, και να μην έχουν αστιγματισμό. Ο φακοί αυτοί έχουν χαραγμένες στο σώμα τους διάφορες ενδείξεις π.χ. Plan 40/0.65 160/0.17, που σημαίνει φακός επίπεδος μεγέθυνσης 40X, αριθμητικό άνοιγμα 0.65, για χρήση σε μικροσκόπιο με σωλήνα μήκους 160 mm, και με καλυπτρίδα πάχους 0.17+0.01 mm. Η ένδειξη  $d=0$  σημαίνει ότι ο φακός είναι σχεδιασμένος για να χρησιμοποιείται χωρίς καλυπτρίδα. Επειδή οι διάφοροι κατασκευαστές μικροσκοπίων μπορεί να χρησιμοποιούν διαφορετικούς συμβολισμούς θα πρέπει πάντα να διαβάζουμε τις οδηγίες χρήσης του συγκεκριμένου οργάνου. Το χρώμα των γραμμάτων και συμβόλων που είναι χαραγμένα πάνω στον αντικειμενικό φακό επίσης είναι ενδεικτικά του οπτικού τύπου του φακού π.χ. κόκκινα γράμματα συμβολίζουν φακό για πολωμένο φως ενώ πράσινα γράμματα συμβολίζουν φακό αντίθεσης φάσης. Πολλές φορές ο τύπος του φακού και η μεγέθυνσή του συμβολίζονται και με χρωματιστά δαχτυλίδια χαραγμένα πάνω τους όπως αναφέρεται στον πιο κάτω Πίνακα 4.1

Η τράπεζα του μικροσκοπίου που μπορεί να είναι τετράγωνη σταθερή ή στρογγυλή περιστρεφόμενη (για πολωτικά μικροσκόπια) και με σύστημα μικρομετρικών κοχλιών για τη μετακίνηση του παρασκευάσματος. Το υλικό κατασκευής της τράπεζας είναι συνήθως κάποιο μέταλλο ενώ σε κάποια σύγχρονα καλά μικροσκόπια μπορεί να είναι από κεραμικό που είναι ανθεκτικό σε διάφορες διαβρωτικές ουσίες. Σε ορισμένα μικροσκόπια υπάρχει μηχανισμός αυτόματης μετακίνησης της αντικειμενοφόρου πλάκας με δυνατότητα συστηματικής σάρωσής της ή και ακόμα με τη δυνατότητα εναλλαγής αντικειμενοφόρων πλακών.

#### 4.1.4 Μογλός ρύθμισης της ίριδας (διαφράγματος).

Η ίριδα περιορίζει τον φωτεινό κώνο που φωτίζει το παρασκεύασμα έτσι που αυτό να δέχεται τις ακτίνες που δεν προέρχονται από περίθλαση ή διάθλαση. Η ίριδα δεν πρέπει ποτέ να χρησιμοποιείται για την αύξηση ή ελάττωση της φωτεινής έντασης. Η ρύθμισή της είναι πολύ σημαντική κυρίως όταν πρόκειται να φωτογραφίσουμε το παρασκεύασμα. Ο τρόπος ρύθμισης διαφέρει από κατασκευαστή σε κατασκευαστή και θα πρέπει πάντα να συμβουλευόμαστε τις οδηγίες χρήσης του οργάνου.

Η παρατήρηση και φωτογράφιση των δειγμάτων ψιμυθίου με κωδικό PSI-1 και ιού του χαλκού με κωδικό IOS-1 έγινε στο Εργαστήριο Αρχαιομετρίας του Ινστιτούτου Επιστήμης Υλικών στο ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» σε μικροσκόπιο τύπου Leica 2000, με την βοήθεια του Δρ. Γ. Μπασιάκου.

## 4.2 Διαφορική Θερμική Ανάλυση

Η διαφορική θερμική ανάλυση είναι μία από τις βασικές τεχνικές ανάλυσης με ευρύτατο πεδίο εφαρμογών σε θέματα που μελετώνται από τις επιστήμες της Χημείας, της Επιστήμης των Υλικών και των Περιβαλλοντικών Εφαρμογών (Άρθρο ανασκόπησης: Sergey Vyazovkin, Thermal Analysis, Analytical Chemistry, 2006, 78, 3875-3886, καθώς και διεθνή επιστημονικά περιοδικά αφιερωμένα αποκλειστικά σε αυτήν την τεχνική, με τις σχετικές ενώσεις επιστημόνων: <http://www.temperatures.com/ta.html>).

Με την διαφορική θερμική ανάλυση μελετώνται ομογενείς και ετερογενείς διεργασίες όπως: διάσπαση, αφυδάτωση, τήξη, κρυσταλλοποίηση, αποσύνθεση υλικών, οξειδωση, πολυμερισμός, μετατροπή φάσεων σε στερεή κατάσταση, θερμότητα αντιδράσεων, κινητική μελέτη των θερμικών μετατροπών και υγρασία. Τα υλικά που μέχρι στιγμής έχουν μελετηθεί καλύπτουν ένα ευρύτατο φάσμα όπως: ορυκτά, κεραμικά, πολυμερή, κ.α.

Η διαφορική θερμική ανάλυση είναι τεχνική προσδιορισμού της θερμοκρασίας στην οποία ψήθηκε ένα κεραμικό ( Pires & Cruz. 2007- Wendlandt, 1986). Βασίζεται στις ενδόθερμες (δηλαδή απορρόφηση θερμότητας, αρνητικές τιμές) και εξώθερμες (δηλαδή έκλυση θερμότητας θετικές τιμές) χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα όταν ψήνεται το κεραμικό (Tite, 1972). Αυτές οι αντιδράσεις δηλώνουν την παρουσία συγκεκριμένων ορυκτών, όπως ορυκτά πηλού, ασβέστιο, τα οποία μπορεί να προσφέρουν κατ'εκτίμηση την αρχική θερμοκρασία ψησίματος του αγγείου.

Η τεχνική αναφέρεται στην ταυτόχρονη θέρμανση δείγματος κεραμικού σε σκόνη, περί τα 100 mg, μαζί με αδρανές υλικό, σε ηλεκτρικό κλίβανο μέχρι 1000 C, με ελεγχόμενο ρυθμό 400 C ανά ώρα. Η διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ των δύο δειγμάτων μετριέται με διαφορικό θερμοζεύγος του οποίου οι δύο άκρες ενώνονται με τα δύο δείγματα. Το

θερμοζεύγος είναι δύο ηλεκτρόδια σε επαφή με το σημείο όπου μετριέται η θερμοκρασία. Το διάγραμμα διαφοράς θερμοκρασίας σε συνάρτηση της πραγματικής θερμοκρασίας του κεραμικού λαμβάνεται αυτόματα σε ειδικό καταγραφικό. Η υψηλότερη θερμοκρασία στο κεραμικό υποδηλώνει εξώθερμη αντίδραση, ενώ η χαμηλότερη θερμοκρασία υποδηλώνει ενδόθερμη αντίδραση.

Στην πραγματικότητα η εμφάνιση ποικίλων ενδοθερμικών και εξωθερμικών κορυφών κατά την διάρκεια διαφορικής θερμικής ανάλυσης προσφέρει ενδεικτική τιμή της μέγιστης θερμοκρασίας στην οποία αρχικά στην αρχαιότητα ψήθηκε το δείγμα. Η παρουσία ενδοθερμικών κορυφών σχετιζομένων με την διάσπαση του ασβεστίτη υποδηλώνει θερμοκρασία ψήσιματος κάτω από 750 με 850 C. Η ακριβής θερμοκρασία διάσπασης εξαρτάται από τον ρυθμό θέρμανσης και τις ατμοσφαιρικές συνθήκες στον κλίβανο (Λυριτζής, 2007).

Η μέτρηση του αρχαιολογικού δείγματος EGY-1 με την μέθοδο της διαφορικής θερμικής ανάλυσης έγινε στο εργαστήριο Χημείας του Πανεπιστημίου Αθηνών σε συνεργασία με τον καθηγητή κ. Βύρα. Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε είναι τύπου Perkin-Elmer-DSC-4. Η βαθμονόμηση του έγινε με ίνδιο, και ο ρυθμός ανόδου της θερμοκρασίας ήταν 10 C/ min. Το δείγμα παρασκευάστηκε σε συνθήκες κενού αέρος, μέσα σε αεροστεγή κάψουλα από αλουμίνιο. Τα διαγράμματα που προέκυψαν καθώς και η ερμηνεία τους παρατίθενται στα αναφερόμενα για το *αιγυπτιακό μπλε* στο οικείο κεφάλαιο.

## 4.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης με μικροανάλυση (SEM: Scanning Electron Microscopy)

### 4.3.1 Εισαγωγή

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) είναι μία σύγχρονη μέθοδος για τη μελέτη της επιφανειακής μικροδομής πολλών υλικών και σε συνδυασμό με κατάλληλα συστήματα μικροανάλυσης για τη στοιχειακή ανάλυσή τους .

Η ικανότητα των οπτικών μικροσκοπίων περιορίζεται λόγω της φύσης του φωτός σε επίπεδα μεγεθύνσεων έως 1000x και σε διακριτική ικανότητα έως 0.2 μm. Στις αρχές της δεκαετίας του 30 υπήρχε ήδη η ανάγκη για εξέταση του εσωτερικού του κυττάρου (πυρήνας, μιτοχόνδρια κλπ.) που απαιτούσε μεγεθύνσεις μεγαλύτερες του 10,000 x. Η ανάγκη αυτή οδήγησε στην ανάπτυξη των ηλεκτρονικών μικροσκοπίων διερχόμενης δέσμης (Transmission Electron Microscope, TEM) και σάρωσης (Scanning Electron Microscope, SEM) κατά Παπαδημητρίου 1999.

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι ένα όργανο που λειτουργεί όπως περίπου και ένα οπτικό μικροσκόπιο μόνο που χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας αντί για φως, για να εξετάσει αντικείμενα σε λεπτομερή κλίμακα.

Επομένως, το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης παρέχει πληροφορίες για τη μορφολογία και τη σύσταση της επιφανείας του δείγματος.

### 4.3.2 Οργανολογία

Τα κύρια μέρη ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης είναι:

- Η κολόνα ή στήλη του μικροσκοπίου, μέσα στην οποία βρίσκονται το σύστημα παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων και το σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης.
- Ο θάλαμος εξέτασης του δείγματος
- Το σύστημα δημιουργίας κενού
- Το ηλεκτρονικό σύστημα ελέγχου
- Το σύστημα πληροφοριών

Η βασική αρχή λειτουργίας περιλαμβάνει την ακτινοβολία του δείγματος με μια καλά εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων. Η δέσμη ηλεκτρονίων παράγεται και διαμορφώνεται από ένα ηλεκτρονιοβόλο (electron gun). Τα ηλεκτρόνια παράγονται από ένα νήμα (filament)

διαμέτρου 0.25 mm, το οποίο κατασκευάζεται, συνήθως, από βολφράμιο και είναι τοποθετημένο εντός μεταλλικής θήκης με δυνατότητα κέντρωσης μέσω συστήματος μικρών βιδών. Το νήμα βρίσκεται στο άνω μέρος της κολόνας του μικροσκοπίου, σε συνθήκες υψηλού κενού και λειτουργεί ως κάθοδος, δηλαδή είναι αρνητικά φορτισμένο στο σύνολό του. Από το νήμα διέρχεται ρεύμα (filament current) και θερμαίνεται με φαινόμενο Joule. Τα ηλεκτρόνια εξατμίζονται βάσει του φαινομένου της θερμοϊονικής εκπομπής, με αποτέλεσμα γύρω από το νήμα να σχηματίζεται ένα ηλεκτρονικό νέφος. Για τη συμπύκνωση του ηλεκτρονικού νέφους σε δέσμη ηλεκτρονίων, το νήμα περιβάλλεται από αρνητικά φορτισμένο κύλινδρο, ο οποίος δρα ως πλέγμα και εστιάζει τα ηλεκτρόνια σε μια κηλίδα συγκεκριμένης διαμέτρου, ακριβώς επάνω από την άνοδο, η οποία είναι μία τέλεια στιλβωμένη μεταλλική πλάκα, στο κέντρο της οποίας υπάρχει μία οπή. Τα ηλεκτρόνια κατευθύνονται προς την άνοδο, στην οποία εφαρμόζεται ένα δυναμικό 5-30 KV (accelerating voltage). Η άνοδος (θετικά φορτισμένη σε σχέση με το νήμα), βρίσκεται σε χαμηλότερη στάθμη της κολόνας του μικροσκοπίου και δημιουργεί ισχυρές ελκτικές δυνάμεις στα ηλεκτρόνια, με αποτέλεσμα να τα επιταχύνει και κατευθύνει προς την επιφάνεια του δείγματος που βρίσκεται στο κάτω μέρος της κολόνας (Εικ. 4.1).

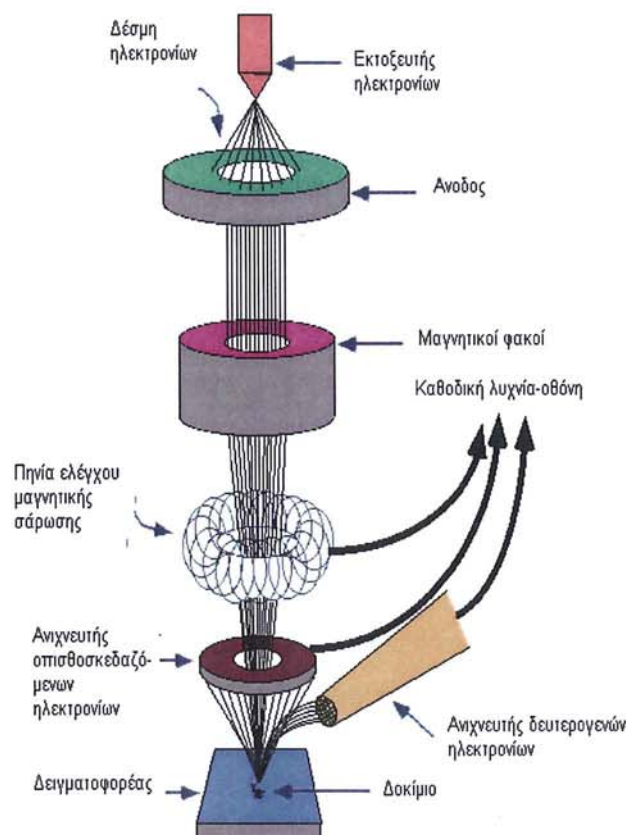
Καθώς αυξάνεται το ρεύμα του νήματος, φθάνει σε ένα σημείο που δεν εκπέμπονται άλλα ηλεκτρόνια. Αυτή η κατάσταση ονομάζεται κορεσμός του νήματος (filament saturation). Αν το ρεύμα του νήματος αυξηθεί επιπλέον, το νήμα καίγεται λόγω υπερθέρμανσης και εξάχνωσης του βολφραμίου. Στο σημείο κορεσμού, μέρος του βολφραμίου εξαχνώνεται και γι' αυτό με την πάροδο του χρόνου το νήμα λεπταίνει και σταδιακά καίγεται.

Ο αριθμός ηλεκτρονίων στην δέσμη ορίζεται ως ρεύμα εκπομπής (emission current) και καθορίζεται από την απόσταση ανάμεσα στην άκρη του νήματος (filament tip) και του ανοίγματος που υπάρχει στο καπάκι (Wehnelt cap aperture). Όσο μικρότερη είναι η απόσταση τόσο μεγαλύτερος αριθμός ηλεκτρονίων έλκονται με αποτέλεσμα να είναι μεγαλύτερο το ρεύμα εκπομπής (Παπαδημητρίου 1999).

#### **4.3.3 Σύστημα κενού-σύστημα άντλησης**

Κατά την χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, η κολόνα και ο θάλαμος εξέτασης του δείγματος πρέπει να βρίσκονται σε συνθήκες υψηλού κενού ώστε να διατηρείται σταθερή η δέσμη των ηλεκτρονίων. Διαφορετικά σε αέριο περιβάλλον, οι συγκρούσεις μεταξύ των ηλεκτρονίων με τα άτομα του αερίου θα είχαν επέφεραν ενεργειακές ανταλλαγές με αποτέλεσμα ιονισμό του αερίου, διάχυση των ηλεκτρονίων. Επιπλέον, το νήμα θα καιγόταν. Το κενό επιτυγχάνεται με την χρήση μιας κλασικής αντλίας ελαίου διαχύσεως, ενώ τελευταία χρησιμοποιούνται στροβιλομοριακές αντλίες ώστε να μειωθεί η τάση ατμών του ελαίου, που στις αντλίες διαχύσεως συμπυκνώνεται σε

μονομοριακό στρώμα στην επιφάνεια του δοκιμίου μειώνοντας τη διαχωριστική ικανότητα, και είναι της τάξης των  $2 \cdot e^{-3}$  Pa.



**Εικ. 4.1:** Σχηματική διάταξη ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (Παπαδημητρίου 1999).

#### 4.3.4 Σύστημα πληροφοριών

Περιλαμβάνει τους διαφόρους ανιχνευτές που δέχονται τα σήματα που παράγονται από την αλληλεπίδραση της δέσμης ηλεκτρονίων με το δείγμα και το σύστημα παρουσίασης (μεγέθυνση-παρουσίαση-καταγραφή). Οι ανιχνευτές που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι ο ανιχνευτής δευτερογενών ηλεκτρονίων, ο ανιχνευτής οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BSE), καθώς και ο ανιχνευτής ενεργειακής διασποράς ακτίνων - X (Energy Dispersive Spectrometer, EDS).

#### 4.3.5 Αλληλεπιδράσεις Δέσμης – Δείγματος

Η περιοχή όπου ενεργητικά ηλεκτρόνια (active electrons) αλληλεπιδρούν με το δείγμα, εναποθέτοντας ενέργεια και παράγοντας εκείνες τις μορφές ακτινοβολίας που μελετάμε ονομάζεται όγκος αλληλεπίδρασης.

Η διείσδυση της δέσμης στο δείγμα καθορίζεται από τις παρακάτω 4 μεταβλητές παραμέτρους:

- Τον αριθμό των ηλεκτρονίων στη δέσμη (emission current)
- Τη διάμετρο της δέσμης (spot size)
- Την ταχύτητα / ενέργεια των ηλεκτρονίων (accelerating voltage)
- Το είδος του δείγματος (Μέσος ατομικός αριθμός του δείγματος)

#### Οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (Backscattered Electrons)

Όταν τα ηλεκτρόνια της δέσμης με ενέργεια π.χ. 30 KeV φθάσουν στην επιφάνεια του δείγματος διεισδύουν σε βάθος που εξαρτάται από τον ατομικό αριθμό. Τα ηλεκτρόνια ταξιδεύουν προς τυχαίες κατευθύνσεις μέσα στο δείγμα και συγκρούονται με τα άτομα του δείγματος. Τα ηλεκτρόνια συγκρούονται ελαστικά με τον πυρήνα του ατόμου και σκεδάζονται προς οποιαδήποτε κατεύθυνση χωρίς σημαντική απώλεια της ενέργειάς τους (διατηρούν το 50 με 80% της αρχικής ενέργειας). Εκείνα τα ηλεκτρόνια που σκεδάζονται προς τα πίσω με γωνία  $180^\circ$  λέγονται οπισθοσκεδαζόμενα ή οπισθοδιαχεόμενα (Backscattered electrons, BSE). Έχουν μεγαλύτερη ενέργεια και εκπέμπονται από μεγαλύτερο βάθος από το δείγμα.

Το ποσοστό των ηλεκτρονίων που εκπέμπονται οπισθοσκεδαζόμενα, εξαρτάται από τον ατομικό αριθμό του ατόμου του δείγματος. Για τα ελαφρά στοιχεία είναι ~6% ενώ για τα βαρύτερα ~50%. Επομένως, η αλλαγή του ποσοστού των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων δίνει διαφοροποίηση στην εικόνα ανάλογα με τον ατομικό αριθμό. Οι βαρύτερες φάσεις φαίνονται λαμπρότερες από τις ελαφρύτερες. Έτσι έχουμε πληροφορίες για την σύσταση του δείγματος. (Reimer .et all 1998).

#### Ανίχνευση οπισθοσκεδαζόμενων

Η ανίχνευση γίνεται χρησιμοποιώντας ως ανιχνευτή τον ημιαγωγό στερεάς κατάστασης (solid state semiconductor) σχήματος donut, ο οποίος είναι προσαρμοσμένος στην έξοδο της κολώνας. Μετρώνται οι κτύποι των ηλεκτρονίων στον ανιχνευτή οι οποίοι μετατρέπονται σε ένταση των ψηφίδων και εμφανίζονται στον σωλήνα σχηματίζοντας την εικόνα.

#### Δευτερογενή ηλεκτρόνια (Secondary electrons, SE)

Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια είναι ηλεκτρόνια τα οποία παράγονται από τις ανελαστικές συγκρούσεις των ηλεκτρονίων της δέσμης με το δείγμα και χαρακτηρίζονται από ενέργεια μικρότερη των 50 eV. Είναι τα χαλαρά συγκρατούμενα ηλεκτρόνια του δείγματος τα οποία



φεύγουν μετά τη σύγκρουσή τους με τα ηλεκτρόνια της δέσμης. Κάθε προσπίπτον ηλεκτρόνιο από τη δέσμη μπορεί να παράγει αρκετά δευτερογενή ηλεκτρόνια από το δείγμα. Κάθε ηλεκτρόνιο που εγκαταλείπει το άτομο μετά από σύγκρουση με άλλο υψηλής ενέργειας είναι θεωρητικά ένα δευτερογενές ηλεκτρόνιο.

Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια είναι χαμηλής ενέργειας (50eV) και εκπέμπονται κοντά στην επιφάνεια του δείγματος αφού αυτά που εκπέμπονται από μεγαλύτερο βάθος, απορροφούνται εύκολα από την μάζα του δείγματος. Γι'αυτό τα δευτερογενή ηλεκτρόνια είναι χρήσιμα για την απεικόνιση της επιφάνειας του δείγματος.

Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια παράγονται με δύο κυρίως μηχανισμούς

- Καθώς η δέσμη εισέρχεται στην επιφάνεια
- Καθώς η οπισθοσκεδαζόμενη δέσμη εξέρχεται από την επιφάνεια

Ο δεύτερος μηχανισμός είναι δέκα φορές πιο πιθανός από τον πρώτο. Επομένως είναι αναμενόμενο να υπάρχει μεγαλύτερη εκπομπή δευτερογενών ηλεκτρονίων εκεί που είναι μεγάλη και η εκπομπή οπισθοσκεδαζόμενων. Γι'αυτό οι εικόνες των δευτερογενών και των οπισθοσκεδαζόμενων δεν διαφέρουν πολύ.

Ανίχνευση δευτερογενών ηλεκτρονίων

Η συλλογή των δευτερογενών ηλεκτρονίων γίνεται με την βοήθεια ενός «συλλέκτη» που δεν είναι άλλο από ένα πλέγμα με θετικό δυναμικό (+100V) που βρίσκεται μπροστά από τον ανιχνευτή και έλκει τα αρνητικά ηλεκτρόνια τα οποία μετρώνται από τους κτύπους που παράγουν στον ανιχνευτή. Η ένταση των εκπεμπομένων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της μορφολογίας της επιφανείας. Η διακύμανση στην ένταση των ηλεκτρονίων επηρεάζει την φωτεινότητα ενός καθοδικού σωλήνα (CRT), ο οποίος σαρώνεται συγχρονισμένα με την δέσμη ηλεκτρονίων. Με αυτόν τον τρόπο παράγεται η εικόνα της επιφανείας στην οθόνη του καθοδικού σωλήνα. (Egerton R. et all 2005).

#### 4.3.6 Ακτίνες X

- Ακτίνες X (X-Rays): Συνεχείς (Bremsstrahlung) και Χαρακτηριστικές (Characteristic)
- Auger ηλεκτρόνια

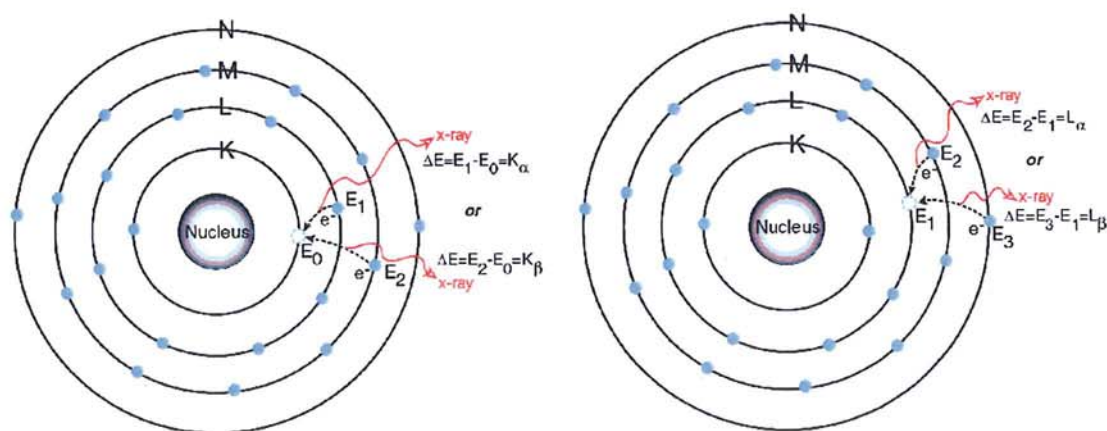
Συνεχές φάσμα

Όταν ένα ηλεκτρόνιο σκεδαζείται μη ελαστικά σε αλληλεπίδραση με τον πυρήνα ενός ατόμου, επιβραδύνεται και μέρος (έως και το σύνολο) της ενέργειάς του αποδίδεται ως ακτίνες X που ονομάζονται Bremsstrahlung. Αποτέλεσμα αυτού είναι ένα ευρύ φάσμα

ακτίνων X με μέγιστη ενέργεια εκείνη του προσπίπτοντος ηλεκτρονίου. Το φάσμα αυτό δεν είναι χαρακτηριστικό του στοιχείου. (Goldstein J. 2003).

#### Χαρακτηριστικό φάσμα

Οι χαρακτηριστικές ακτίνες X δημιουργούνται με διαφορετικό μηχανισμό, κατά τον οποίο όταν φεύγει ένα ηλεκτρόνιο από εσωτερική στοιβάδα, τότε ένα ηλεκτρόνιο από υψηλότερη ενεργειακή στοιβάδα καλύπτει το κενό πέφτοντας στην χαμηλότερη στοιβάδα και εκπέμποντας τη διαφορά ενέργειας ως X. Η ενέργεια αυτών των ακτίνων είναι χαρακτηριστική της μετάπτωσης και κατά συνέπεια του ατόμου. (Michael et all 2003) (Εικ. 4.2).



**Εικ. 4.2:** K και L γραμμές χαρακτηριστικών ακτίνων X. (Κούη & Λυμπεροπούλου, [www.chemeng.ntua.gr/files/SEM.doc](http://www.chemeng.ntua.gr/files/SEM.doc), και Παπαδημητρίου 1999).

#### Ανίχνευση ακτίνων X

Ο ανιχνευτής ακτίνων X είναι ένα κρύσταλλος πυριτίου (με λίθιο) ο οποίος αλλάζει την αντίστασή του ανάλογα με την απορρόφηση της ενέργειας των ακτίνων X. Αυτό καταγράφεται ως μέτρηση της ακτίνας, χαρακτηριστικής της προέλευσης της, το μέγεθος της οποίας μετράται σε eV από έναν πολυκάναλο αναλυτή (Multi Channel Analyzer). Ο ανιχνευτής χρησιμοποιεί έναν πίνακα για να προσδιορίσει την προέλευση.

Όλοι οι ανιχνευτές παρουσιάζουν θερμική απώλεια ρεύματος και για τον λόγο αυτό πρέπει να ψύχονται με υγρό άζωτο.

#### Auger ηλεκτρόνια

Τα ηλεκτρόνια Auger παράγονται όταν οι εκπεμπόμενες από το δείγμα ακτίνες X εκδιώξουν ηλεκτρόνια από άλλη στιβάδα κατά την έξοδό τους από το δείγμα.

#### 4.3.7 Προετοιμασία του δείγματος

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο έχει το πλεονέκτημα ότι χρειάζεται ελάχιστη προετοιμασία δείγματος. Εάν κατά τη διάρκεια της μέτρησης έχουμε φόρτιση της επιφάνειας του δείγματος, υπάρχει συσσώρευση ηλεκτρονίων, παρατηρείται ανάκλαση της εκπεμπόμενης ακτίνας, φαίνεται στην εικόνα και έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή της εκπομπής δευτερευόντων ηλεκτρονίων. Για να αποφεύγεται η φόρτιση σε μη αγώγιμα υλικά πρέπει η επιφάνειά τους να καλυφθεί από στρώμα αγώγιμου υλικού. Το στρώμα πρέπει να είναι αρκετά παχύ ούτως ώστε να δημιουργεί ένα αγώγιμο μονοπάτι, αλλά και όσο γίνεται πιο λεπτό, για να αποφευχθεί η κάλυψη των λεπτομερειών. (Reimer 1998).

Συνήθως χρησιμοποιείται επικάλυψη γραφίτη (επιγραφίτωση) ή επικάλυψη λευκόχρυσου, χρυσού ή άλλου μετάλλου (επιμετάλλωση). Χρησιμοποιήθηκε λειοτρίβιση των δειγμάτων μας σε ιγδίο από αχάτη και στην συνέχεια παρασκευάστηκαν παστίλλιες σε πρέσσα λαδιού του εργαστηρίου προηγμένων κεραμικών στο Δημόκριτο σε πίεση 80 Bar. μέσα σε χαλιδίνη μήτρα υποδοχέα του κονιοποιημένου δείγματος. Το παρασκεύασμα τέλος κολλήθηκε σε σταμπ από καθαρό αλουμίνιο για να είναι αγώγιμο κατά την εισαγωγή του στο θάλαμο του οργάνου. Δεν επελέγη καμία μορφή επικάλυψης γιατί δεν αποτελούσε σκοπό η φωτογράφιση των δειγμάτων παρά μόνο η γενική τους ανάλυση.

Οι γεωεπιστήμονες χρησιμοποιούν το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης για τη μελέτη της υφής των πετρωμάτων και τη μελέτη της χημικής σύστασης των ορυκτών, με σκοπό τη συλλογή πληροφοριών για τον τρόπο σχηματισμού τους. Η μεγάλη δυνατότητα εστίασης και αλλαγής μεγέθυνσης σε ένα ευρύ πεδίο, η ελάχιστη προετοιμασία του δείγματος και τα τρισδιάστατα διαγράμματα που μας προσφέρει το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης το έχουν κάνει ένα απαραίτητο όργανο έρευνας και μελέτης.

Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε είναι Συσκευή Ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης της Philips (FEI) e- spectroscopy Αναλυτή με το πρόγραμμα EDAX Genesis System PV7760 , SEM/EDSpectroscopy με σύστημα μικροανάλυσης Energy Dispersive Spectroscopy της EDAX με πρόγραμμα διόρθωσης αποτελεσμάτων ZAF (correction % Quantity qualification).

Οι μετρήσεις SEM/EDS των δειγμάτων έγιναν στον ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» σε συνεργασία με τον Δρα Γιάννη Μπασιάκο καθώς και στα ΤΕΙ Αθηνών στο Εργαστήριο Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας της Σχολής Συντήρησης Αρχαιοτήτων και έργων Τέχνης σε συνεργασία με τον υπεύθυνο κ Αθανάσιο Καραμπότσο.

## 4.4 Περιθλασιμετρία Ακτίνων Roentgen X (X-Ray Diffraction, XRD)

### 4.4.1 Γενικά

Η χρήση των ακτίνων-X για τον προσδιορισμό της δομής κρυσταλλικής ουσίας, ξεκίνησε στις αρχές του 1900 όταν ο Max von Laue παρατήρησε ότι δέσμη ακτίνων-X, η οποία προσέπιπτε σε κόνη κρυσταλλικού δείγματος, αποτυπώνονταν σε μια σειρά κύκλων πάνω σε μια φωτογραφική πλάκα.

### 4.4.2 Περί ακτίνων

Τα ηλεκτρόνια, ως γνωστό, κινούνται στην τροχιά με τη μικρότερη δυνατή ενέργεια (θεμελιώδης τροχιά). Αν, όμως, ένα ή περισσότερα, ενός ατόμου προσλάβουν ενέργεια, τότε μεταπηδούν σε τροχιά μεγαλύτερης ενέργειας (διέγερση του ατόμου) αφήνοντας στη θέση τους μια «οπή».

Η διέγερση αυτή, μπορεί να προκύψει, αν προσπέσει επί ενός ατόμου, δέσμη φωτονίων, των οποίων η ενέργεια είναι:

$$E=h\nu \quad (3)$$

όπου  $h$  = η σταθερά του Planck

και  $\nu$  = η συχνότητα του φωτονίου.

Αν η ενέργεια αυτή είναι πολύ μεγάλη, το ηλεκτρόνιο θα εξέλθει από το μέταλλο με ταχύτητα που δίνεται από τον τύπο:

$$\frac{mU^2}{2} = h\nu - b \quad (4)$$

όπου  $b$  = το έργο εξαγωγής, δηλαδή το έργο που απαιτείται για την υπερνίκηση των δυνάμεων που συγκρατούν το ηλεκτρόνιο, εντός του ατόμου.

Για να εξέλθει, επομένως, ένα ηλεκτρόνιο από το μέταλλο θα πρέπει η ενέργεια του προσπίπτοντος φωτονίου  $h\nu \geq b$ , Άρα  $h\nu_{op} = b$  (όπου  $\nu_{op}$  η οριακή συχνότητα). Κατά συνέπεια, το ορικό μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, για την οποία παρατηρείται το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο, σε δεδομένο μέταλλο, είναι

$$\lambda_{op} = \frac{c}{\nu_{op}} \quad (5)$$

Αν το ηλεκτρόνιο δε λάβει τόσο υψηλή ενέργεια, ώστε να εξέλθει από το μέταλλο, τότε μπορεί, απλώς, να μεταπηδήσει από μια τροχιά μικρότερης σε μια τροχιά μεγαλύτερης ενέργειας, στην οποία θα παραμείνει ελάχιστο χρόνο, δεδομένου ότι η κατάσταση αυτή είναι

ασταθής, μετά από τον οποίο θα επανέλθει στην προηγούμενη τροχιά, εκπέμποντας την ενέργεια που έλαβε κατά τη διέγερση, υπό μορφή ακτινοβολίας (φωτόνια).

Αν  $E_{αρχ}$  και  $E_{τελ}$  είναι η αρχική και η τελική ενέργεια του ηλεκτρονίου στις δύο τροχιές, τότε  $E_{αρχ} - E_{τελ} = h \nu$  (όπου  $h \nu$  η ενέργεια του εκπεμπόμενου φωτονίου).

Αν η τροχιά που καταλήγουν τα ηλεκτρόνια, επανερχόμενα στη θεμελιώδη τους κατάσταση, είναι εσωτερική τροχιά, τότε η εκπεμπόμενη ακτινοβολία είναι ακτινοβολία με πολύ μικρό  $\lambda$  (ακτινοβολία Roentgen).

Η εκπεμπόμενη ενέργεια κατά τη μεταπήδηση ενός ηλεκτρονίου από την  $L$  τροχιά στην  $K$  τροχιά, δίνει μια φασματική γραμμή (γραμμή  $K$ ) με συχνότητα που δίνεται από τη σχέση:

$$h \nu = E_L - E_K \quad (6)$$

Αν η παραχθείσα κατά τη διέγερση, «οπή», καλυφθεί από ηλεκτρόνιο προερχόμενο από τη  $M$  τροχιά, τότε, η παραγόμενη φασματική γραμμή ονομάζεται  $K\beta$  και έχει συχνότητα που ορίζεται από τη σχέση  $h \nu = E_M - E_K$ .

Έτσι, αν ένα ηλεκτρόνιο ατόμου  $Cu$  μεταπηδήσει από την τροχιά  $K$  σε κάποια υποστοιβάδα της  $L, M$  κ.λ.π. επανερχόμενη στην  $K$  θα δώσει ακτινοβολία, την  $Cu-K\alpha_1, Cu-K\alpha_2, Cu-K\beta_1$  κ.λ.π. Κάθε τέτοια ακτινοβολία έχει ένα συγκεκριμένο μήκος κύματος. Έτσι, η ακτινοβολία  $CuK\alpha_1$  έχει  $\lambda = 1.540562$ , η  $FeK\alpha_1$  έχει  $\lambda = 1.936042$  κ.λ.π.

Οι ακτίνες Roentgen αποτελούν μέρος του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος, με μήκος κύματος από  $1 \text{ \AA} - 100 \text{ \AA}$ . Εξ αιτίας αυτού το μικρού μήκος κύματος, έχουν μεγάλη διεισδυτική ικανότητα, γεγονός που έχει ιδιαίτερη σημασία για τη μελέτη της δομής των κρυστάλλων, δεδομένου ότι οι  $R-X$  διεισδύουν στο εσωτερικό των κρυστάλλων χωρίς ουσιαστική διάθλαση.

Ακτίνες  $R-X$  είναι δυνατόν να παραχθούν σε κατάλληλους θαλάμους (σωλήνες Coolidge). Τα ηλεκτρόνια παρέχει θερμαινόμενη κάθοδος από βολφράμιο. Η άνοδος (αντικάθοδος) είναι από  $Cu, Fe, Mo, Co$  κ.λ.π. και λαμβάνεται μέριμνα για την ψύξη της. Μεταξύ ανόδου και καθόδου εφαρμόζεται τάση  $\sim 40 \text{ KV}$ , η οποία έχει ως αποτέλεσμα τη ροή ηλεκτρονίων μεγάλης κινητικής ενέργειας, από την πυρακτωμένη κάθοδο προς την άνοδο, ικανά να προκαλέσουν διέγερση (Δεν παράγονται ακτίνες Roentgen  $X$  έως ότου η τάση φτάσει σε ένα minimum, το οποίο εξαρτάται από το είδος του μετάλλου της αντικαθόδου). Το κενό αέρα που επικρατεί στο σωλήνα διευκολύνει την κίνηση των ηλεκτρονίων από την κάθοδο προς την άνοδο, δεδομένου ότι μειώνεται στο ελάχιστο η απώλεια ενέργειας των ηλεκτρονίων, που θα οφειλόταν στην πρόσκρουση τους σε ιονισμένα άτομα του σωλήνα. Οι ακτίνες  $RX$  εξέρχονται από το σωλήνα Coolidge μόνο από ένα «πανάθυρο» που συνήθως αποτελείται από  $Be$  ή  $Al$ , μέταλλο δηλαδή με μικρή απορρόφηση.

Το φάσμα που εκπέμπεται από το σωλήνα Coolidge είναι σύνθετο, αποτελούμενο από ένα συνεχές φάσμα και ένα γραμμικό, τα οποία εξαρτώνται από το είδος του μετάλλου της ανόδου και από την εξασκούμενη τάση. Το γραμμικό φάσμα οφείλεται στην ακτινοβολία που προκύπτει από την επάνοδο των ηλεκτρονίων στη θεμελιώδη τροχιά τους (μετά τη διέγερσή τους) και αποτελείται από μερικές έντονες γραμμές, χαρακτηριστικές για το μέταλλο που αποτελείται η άνοδος. Το συνεχές φάσμα, οφείλεται στην απότομη ελάττωση της ταχύτητας που υφίστανται τα ηλεκτρόνια που προσπίπτουν στην άνοδο. Επειδή, όμως, ένα κινούμενο ηλεκτρόνιο ισοδυναμεί με ηλεκτρικό ρεύμα, η απότομη μεταβολή της ταχύτητας του ηλεκτρονίου αντιστοιχεί σε απότομη μεταβολή της έντασης του ηλεκτρικού ρεύματος, η οποία μεταφράζεται σε συνεχές φάσμα.

Όσο αυξάνεται η τάση στο σωλήνα Coolidge τόσο αυξάνεται και η ταχύτητα των ηλεκτρονίων που προσπίπτουν επί των ατόμων της ανόδου. Η αύξηση αυτή επιφέρει διαφορετικό αποτέλεσμα στο γραμμικό και στο συνεχές φάσμα. Έτσι, στο γραμμικό φάσμα μεταβάλλεται μόνο η ένταση της κάθε φασματικής γραμμής, χωρίς να συνοδεύεται από μετατόπιση. Αντίθετα, στο συνεχές φάσμα αύξηση της ταχύτητας προκαλεί αφενός μεν αύξηση της έντασης αφετέρου δε μετατόπιση του ολικού μήκους κύματος προς μικρότερα μήκη κύματος.

Επομένως, κάθε μέταλλο που χρησιμοποιείται για αντικάθοδος δίνει διαφορετικό φάσμα χαρακτηριστικό για το συγκεκριμένο μέταλλο.

Προκειμένου να απορροφηθεί το μεγαλύτερο μέρος του παραγόμενου φάσματος, έτσι ώστε να παραμείνουν μόνο οι χαρακτηριστικές ανακλάσεις του στοιχείου της ανόδου χρησιμοποιούνται φίλτρα.

Για κάθε στοιχείο ανόδου, ως φίλτρο χρησιμοποιείται το προηγούμενο στοιχείο του στον περιοδικό πίνακα. Π.χ. για λάμπα Cu χρησιμοποιείται φίλτρο Ni, για λάμπα Fe χρησιμοποιείται φίλτρο Mn κ.λ.π.

Το είδος της λυχνίας που χρησιμοποιείται κάθε φορά, εξαρτάται από τη χημική σύσταση του υπό μελέτη δοκιμίου. Συνήθως, χρησιμοποιείται λυχνία Cu. (Περράκη & Ορφανουδάκη, 1997).

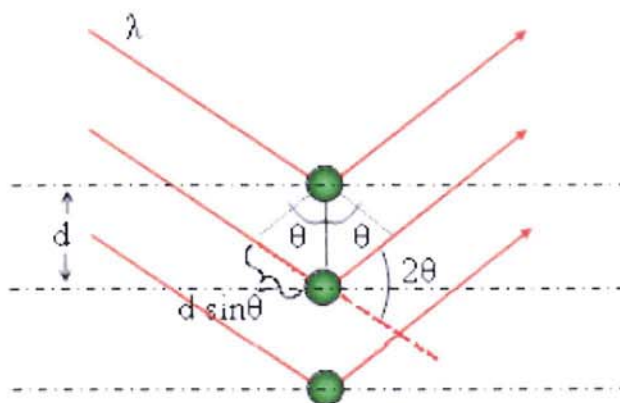
#### **4.4.3 Περίθλαση ακτίνων-X**

Ο Max von Laue, το 1900, παρατήρησε ότι δέσμη ακτίνων-X η οποία προσέπιπτε σε κόνη κρυσταλλικού δείγματος, αποτυπώνονταν σαν μια σειρά κύκλων πάνω σε μια φωτογραφική πλάκα.

#### **4.4.4 Ανάλυση με Περίθλαση ακτίνων -X.**

Χρησιμοποιούμε την περίθλαση των ακτίνων X για να πάρουμε πληροφορίες δομής ενός κρυστάλλου ορυκτού ή για ανάλυση ορυκτών φάσεων ενός πετρώματος. Την δομή των

ορυκτών μπορούμε να πάρουμε κατά την περίθλαση των ακτίνων X πάνω σε μονοκρυστάλλους ορυκτών ή σε σκόνη. Περίθλαση συμβαίνει όταν έχουμε μια σχεδόν μονοχρωματική δέσμη που κατευθύνεται και διέρχεται από ένα περιοδικά διατεταγμένο σύστημα (Εικ. 4.3).



**Εικόνα 4.3:** Περίθλαση Ακτίνων-X από κρύσταλλο

Η περίθλαση ακτίνων-X βασίζεται στην εφαρμογή του τύπου του Bragg. Η ακτίνες X παράγονται όταν ισχυρή δέσμη ηλεκτρονίων (μεγάλης ενέργειας) προσπίπτει σε υλικά. Τα ηλεκτρόνια εσωτερικών στιβάδων των ατόμων του υλικού απορροφούν την ενέργεια αυτή και μεταφέρονται σε υψηλότερες στιβάδες. Μετά από πολύ μικρό χρόνο μεταπηδούν και πάλι στην αρχική τους στιβάδα και εκπέμπουν έτσι την ενέργεια που είχαν δεσμεύσει. Αυτή η ενέργεια φαίνεται σαν ένα φάσμα συχνοτήτων αλλά κάποιες συχνότητες είναι αρκετά υψηλές, αυτές που ταυτίζονται με τις διάφορες μεταπτώσεις των ηλεκτρονίων των ατόμων του συγκεκριμένου υλικού που χρησιμοποιούμε για την παραγωγή των ακτίνων. Τις ακτίνες X τις κατευθύνουμε με μορφή δέσμης πάχους μερικών χιλιοστών, ή πλέον στα πιο μοντέρνα αναλυτικά μηχανήματα μερικών μικρών (μέχρι και 10  $\mu\text{m}$ ), πάνω σε σκόνη του δείγματος ή και σε μονοκρυστάλλους. Οι ακτίνες υπόκεινται περίθλαση, δηλαδή πολλαπλές ανακλάσεις μεταξύ των ατόμων του δείγματος που είναι περιοδικά τοποθετημένα μέσα στον κρύσταλλο όπως ήδη γνωρίζετε. Κατά την περιστροφή του κρυστάλλου ως προς την δέσμη των ακτίνων X, μόνο σε ορισμένες γωνίες συμβαίνει η ακτίνες X να ανακλώνται από την επιφάνεια του δείγματος, αυτές για τις οποίες ισχύει ο τύπος του Bragg που ακολουθεί:

$$n \lambda = 2 d \eta\mu(\theta)$$

$$\text{Τύπος Bragg} \quad (7)$$

όπου:

$n = 1, 2, 3, \dots$  ακέραιος αριθμός

$\lambda$  = το μήκος κύματος της δέσμης των ακτίνων X που είναι γνωστό και εξαρτάται από το στοιχείο της καθόδου (π.χ. το χρώμιο, Cr, δίνει την  $K_\alpha$  στα 2.29092nm ενώ ο χαλκός, Cu, δίνει την  $K_\alpha$  στα 1.54178nm -nm σημαίνει νανόμετρα).

$\theta$  = είναι η γωνία πρόσπτωσης ή ανάκλασης της ακτίνας X σε σχέση με τα κρυσταλλικά επίπεδα, και την ορίζουμε εμείς μια εμείς ελέγχουμε τον ρυθμό περιστροφής του δείγματος

$d$  = είναι οι αποστάσεις των διαφορετικών ατόμων στο πλέγμα του κρυστάλλου και αυτό είναι το ζητούμενο. Ένας κρύσταλλος χαρακτηρίζεται από περισσότερες της μιας πλεγματικές αποστάσεις που περιγράφουν την εσωτερική δομή του.

Η παραπάνω σχέση, η οποία αναφέρεται και ως νόμος του Bragg, προκύπτει μέσω απλών τριγωνομετρικών υπολογισμών.

Αφού οι αποστάσεις μεταξύ των ατόμων στα κρυσταλλικά υλικά είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με τα μήκη κύματος των ακτίνων-X, οι κρύσταλλοι δρουν σαν φράγματα περίθλασης για τις ακτίνες-X. Έτσι ακτίνες-X οι οποίες προσπίπτουν πάνω στους κρυστάλλους, υφίστανται συμβολή και ενισχύονται μόνο αν η διαφορά πορείας τους στο εσωτερικό του κρυστάλλου είναι ακέραιο πολλαπλάσιο,  $n$ , του μήκους κύματος των ακτίνων. Σε κάθε άλλη περίπτωση υφίστανται απόσβεση και μηδενίζονται. Κατά την αύξηση της τιμής του  $n$ , αυξάνεται και η γωνία περίθλασης μια και η απόσταση των κρυσταλλικών επιπέδων παραμένει σταθερή για δεδομένη κρυσταλλογραφική διεύθυνση. Έτσι κάθε κηλίδα αποδίδεται στις περιθλωμένες ακτίνες-X από τα διάφορα κρυσταλλογραφικά επίπεδα. Από την εξίσωση Bragg είναι φανερό ότι η γωνία περίθλασης εξαρτάται από την απόσταση των δικτυωτών επιπέδων για την αντίστοιχη κρυσταλλογραφική διεύθυνση. Διαφορετικές ομάδες επιπέδων σε ένα πλέγμα, έχουν διαφορετικές τιμές της μεταξύ τους απόστασης. Η απόσταση  $d_{hkl}$  μεταξύ δύο επιπέδων, μετρημένη σε ορθή γωνία με τα επίπεδα, εξαρτάται από τους δείκτες Miller ( $hkl$ ) του επιπέδου και τις σταθερές πλέγματος ( $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ ). Η ακριβής σχέση εξαρτάται από το κρυσταλλογραφικό σύστημα. Για το κυβικό σύστημα η σχέση έχει τη μορφή:

$$d_{hkl} = \frac{a}{h^2 + k^2 + l^2} \quad (8)$$



Ανάλογες, αλλά πιο περίπλοκες σχέσεις ισχύουν για τα άλλα κρυσταλλικά συστήματα. Συνδυάζοντας τις δύο παραπάνω εξισώσεις, μπορούμε να υπολογίσουμε τη γωνία περίθλασης για τα διάφορα κρυσταλλικά επίπεδα του στερεού. Έτσι για ένα στερεό που κρυσταλλώνεται στο κυβικό σύστημα :

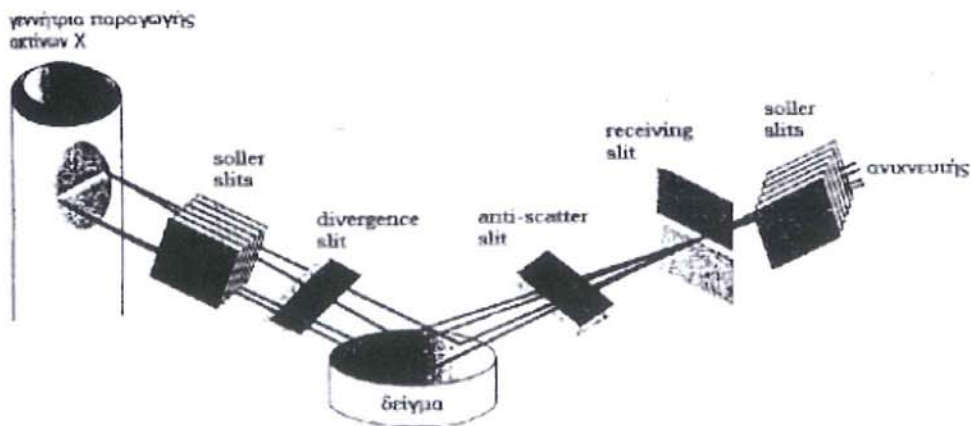
$$\sin\theta_b = \frac{\lambda}{4a} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (9)$$

#### 4.4.5 Οργανολογία

Τα τρία βασικά τμήματα ενός περιθλασιμέτρου είναι:

- Η πηγή των ακτίνων-X
- Ο δειματοφορέας
- Ο ανιχνευτής της περιθλώμενης δέσμης

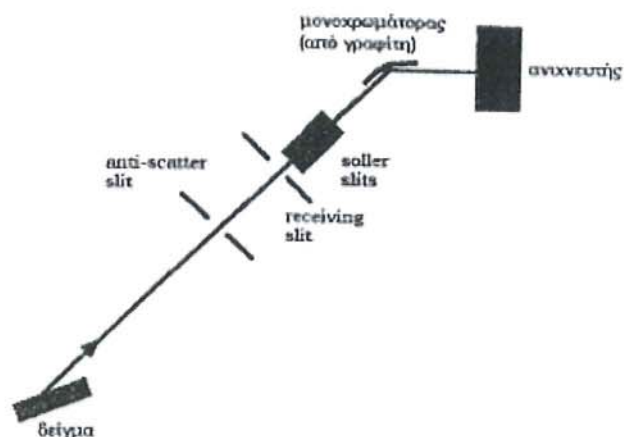
Και τα τρία αυτά τμήματα βρίσκονται στην περιφέρεια του κύκλου, ο οποίος ονομάζεται κύκλος εστίασης. Η δέσμη των ακτίνων-X έπειτα από την έξοδο της από την γεννήτρια παραγωγής ακτίνων-X περνάει από μια σειρά οπτικών διαφραγμάτων (slits) (Εικ. 4.4).



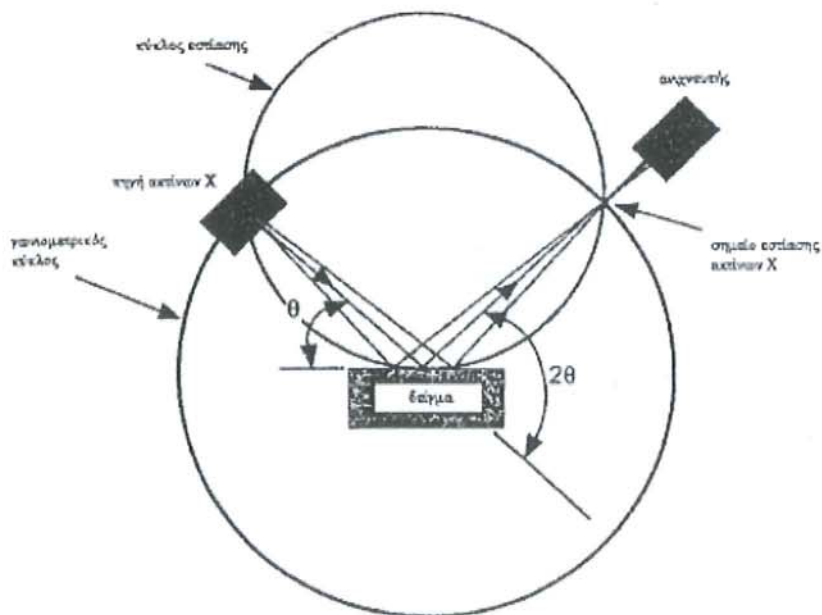
Εικ. 4.4: Σχηματική παράσταση περιθλασιμέτρου

Αρχικά, η δέσμη περνάει από τα soller slits, τα οποία είναι μια σειρά μεταλλικών διαφραγμάτων που την ευθυγραμμίζουν. Τα διαφράγματα αυτά κατασκευάζονται από μέταλλα με μεγάλο ατομικό αριθμό, όπως το ταντάλιο, λόγω της μεγάλης απορροφητικής ικανότητάς τους. Στη συνέχεια της διάταξης υπάρχει το divergence slit που καθορίζει την απόκλιση της προσπίπτουσας δέσμης. Η περιθλώμενη δέσμη διέρχεται από μια άλλη σειρά διαφραγμάτων. Το anti-scatter slit μειώνει την ακτινοβολία του υποβάθρου έτσι ώστε ο

ανιχνευτής να δεχθεί ακτίνες X μόνο από την περιοχή του δείγματος. Στη συνέχεια, η δέσμη συγκλίνει περνώντας από το receiving slit, το οποίο καθορίζει το εύρος της δέσμης που εισέρχεται στον ανιχνευτή. Μια ακόμα σειρά από soller slit είναι τοποθετημένη μετά το receiving slit και πριν από το μονοχρωμάτορα. Ο μονοχρωμάτορας, ο οποίος είναι κατασκευασμένος από κρύσταλλο γραφίτη, χρησιμεύει για την επίτευξη της μονοχρωματικής ακτινοβολίας και τοποθετείται μετά το δείγμα γιατί εξαφανίζει την ακτινοβολία υποβάθρου που προέρχεται από αυτό (Εικ. 4.5, 4.6).



Εικ. 4.5: Μονοχρωμάτορας και οπτικά διαφράγματα slits



Εικ. 4.6: Σχηματική απεικόνιση του τρόπου λειτουργίας του περιθλασιμέτρου

#### 4.4.6 Εφαρμογές

Η περίθλαση ακτίνων-X (XRD, X-Ray Diffraction) παρέχει πληροφορίες για την κρυσταλλική κατάσταση στερεών δειγμάτων, τις φάσεις που το απαρτίζουν, το κρυσταλλογραφικό τους σύστημα καθώς και τις διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας. Το δείγμα μπορεί να είναι είτε συμπαγές στερεό ή στερεό σε μορφή κόνεως.

Για την συσκευή του Περιθλασίμετρου ακτίνων-X:

Ο τύπος του οργάνου που χρησιμοποιήθηκε είναι μια Συσκευή Περιθλασιμετρίας Ακτίνων-X (XRD) μοντέλο *Siemens D500*, παραεστίασης Bragg-Brentano. Γίνεται χρήση ακτινοβολίας  $\text{CuK}\alpha$  και είναι εφοδιασμένο με δευτερογενή μονοχρωμάτορα γραφίτη. Τα δείγματα κονιοποιήθηκαν σε ιγδίο αχάτη με τριβή με το χέρι και στην συνέχεια τοποθετήθηκαν σε ειδικούς δειγματοφορείς από πολυβινίλιο και έγινε εισαγωγή τους στο όργανο με 4sec ανά στάση στην περιστροφή του δειγματοφορέα και από 0 έως 90 μοίρες στην περιστροφή τους.

Οι μετρήσεις των δειγμάτων έγιναν στο εργαστήριο περίθλασης ακτίνων-X του Ινστιτούτου Επιστήμης Υλικών του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος» από τον γράφοντα με χρήση του προγράμματος «EVA» και τελική ταύτιση με το πρόγραμμα *Jade X-ray Diffraction patterns standards* σε συνεργασία με τον Δρα Βασίλη Ψυχάρη.

Επίσης μετρήσεις δειγμάτων με περίθλαση ακτίνων-X έγιναν και στο Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο στα εργαστήρια της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων σε συνεργασία με την καθ. κα. Θάλεια.Περάκη.

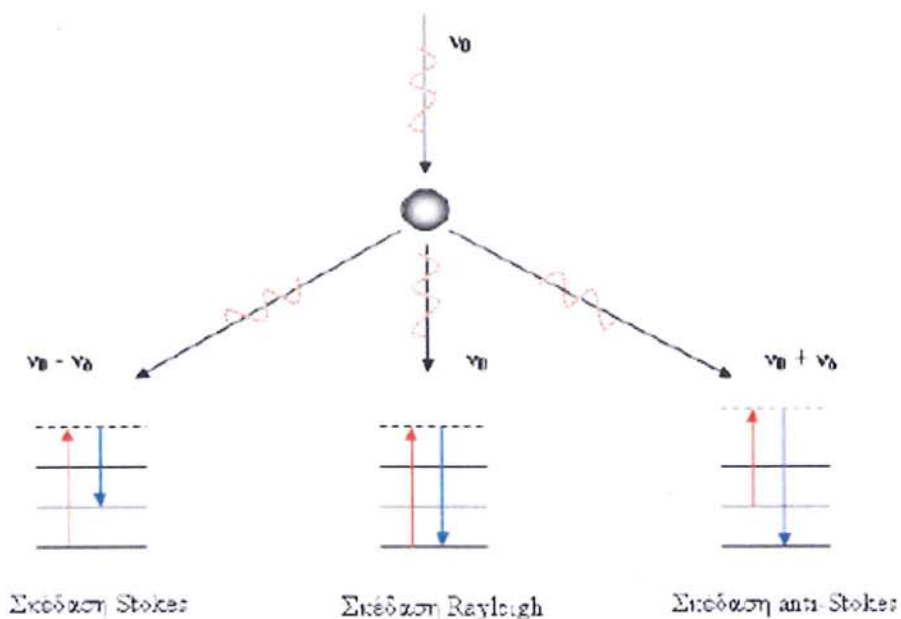
## 4.5. Φασματοσκοπία Raman (Raman Spectroscopy)

### 4.5.1 Γενικά

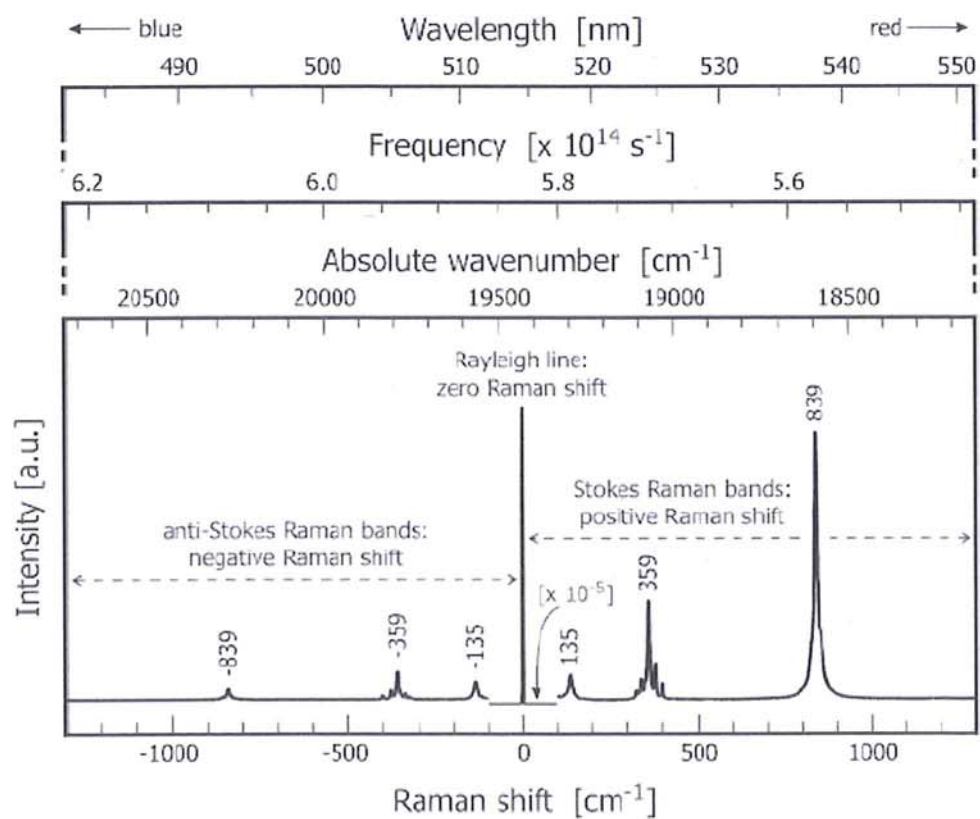
Το Φαινόμενο Raman (Εικ. 4.7) ανακαλύφθηκε το 1928, από τον Ινδό φυσικό Sir Τσαντρασεκάρα Βενκάτα Ράμαν (Sir Chandrasekhara Venkata Raman, 1888 - 1970), στον οποίο το 1930 απονεμήθηκε το βραβείο Νόμπελ φυσικής για τις εργασίες του σχετικά με τη σκέδαση του φωτός, και ειδικότερα για το φαινόμενο Raman βάσει του οποίου εφαρμόζεται σήμερα και η ομώνυμη τεχνική, η φασματοσκοπία Raman. Η φασματοσκοπία Raman (Raman Spectroscopy) στηρίζεται στο φαινόμενο διάχυσης μιας ακτίνας φωτός καθώς περνάει μέσα από μια διαφανή ουσία (διαπερατή σε ακτινοβολία). Παρατηρείται μερική μεταβολή συχνότητας και φάσης της διερχόμενης ακτινοβολίας (ανελαστική σκέδαση). Το φαινόμενο οφείλεται στο ότι ορισμένα από τα μόρια του υλικού απορροφούν ή προσφέρουν ενέργεια στα προσπίπτοντα φωτόνια, με αποτέλεσμα μετά από τη σκέδασή τους να εμφανίζονται αντίστοιχα με μικρότερη ή μεγαλύτερη συχνότητα.

Όταν ακτίνα μονοχρωματικής ακτινοβολίας, συχνότητας  $\nu_0$ , προσπέσει στο υπό εξέταση δείγμα, τότε το μεγαλύτερο μέρος των προσπιπτόντων φωτονίων τα οποία σκεδάζονται παραμένουν ενεργειακά αμετάβλητα (ελαστική σκέδαση / σκέδαση Rayleigh), ενώ ένα πολύ μικρό ποσοστό τους σκεδάζονται με μεταβολή της ενέργειάς τους (ανελαστική σκέδαση / σκέδαση Raman).

Τα περισσότερα φωτόνια, τα οποία υφίστανται σκέδαση Raman, χάνουν κάποιο ποσό της ενέργειάς τους και σκεδάζονται με μικρότερη ενέργεια και, επομένως, με μικρότερη συχνότητα ( $\nu_0 - \nu_d$ , Stokes ακτινοβολία), όπου  $\nu_d$  η συχνότητα δόνησης της ουσίας. Η Stokes ακτινοβολία οφείλεται στη σύγκρουση φωτονίων με μόρια που βρίσκονται στη θεμελιώδη ενεργειακή κατάσταση. Αντίθετα, ένα μικρό ποσοστό των φωτονίων κερδίζουν κάποιο ποσό ενέργειας και σκεδάζονται με μεγαλύτερη ενέργεια και συχνότητα ( $\nu_0 + \nu_d$  anti-Stokes ακτινοβολία). Η anti-Stokes ακτινοβολία οφείλεται στη σύγκρουση φωτονίων με μόρια που βρίσκονται σε διεγερμένες ενεργειακές καταστάσεις. Στην περίπτωση αυτή, η περίσσεια ενέργειας μεταφέρεται στα φωτόνια καθώς τα μόρια επανέρχονται στην αρχική θεμελιώδη ενεργειακή κατάσταση. Στα φάσματα Raman οι συχνότητες δόνησης  $\nu_d$  εκφράζονται ως μετατοπίσεις  $\nu_0 \pm \nu_d$  (Raman Shift). Κάθε μετατόπιση είναι ισοδύναμη με την διαφορά δύο ενεργειακών επιπέδων δόνησης μεταξύ του προσπίπτοντος και του σκεδαζόμενου φωτονίου. Η φασματοσκοπία Raman καταγράφει αυτές τις ενεργειακές διαφορές, οι οποίες αντιπροσωπεύουν την διέγερση μιας ορισμένης δόνησης του μορίου του υλικού που μελετάται. Κάθε κορυφή του φάσματος Raman αντιστοιχεί σε δόνηση της συγκεκριμένου δεσμού του υλικού. Κάθε δόνηση η οποία προκαλεί μεταβολή στην πολωσιμότητα του εξεταζόμενου χημικού είδους, είναι ενεργή κατά Raman, και εμφανίζεται στο φάσμα Raman (Εικ. 4.8).



**Εικ. 4.7:** Σχηματική απεικόνιση του φαινομένου Raman



**Εικ. 4.8:** Φάσμα Raman

#### 4.5.2 Πηγές ακτινοβολίας

Η φασματοσκοπία Raman είναι κυρίως φασματοσκοπία εκπομπής και το φασματόμετρο που χρησιμοποιείται είναι σχεδόν παρόμοιο με αυτό της ορατής περιοχής του φωτός. Η βασική διαφορά βρίσκεται στην πηγή της ακτινοβολίας (Βαλαβανίδης 2006).

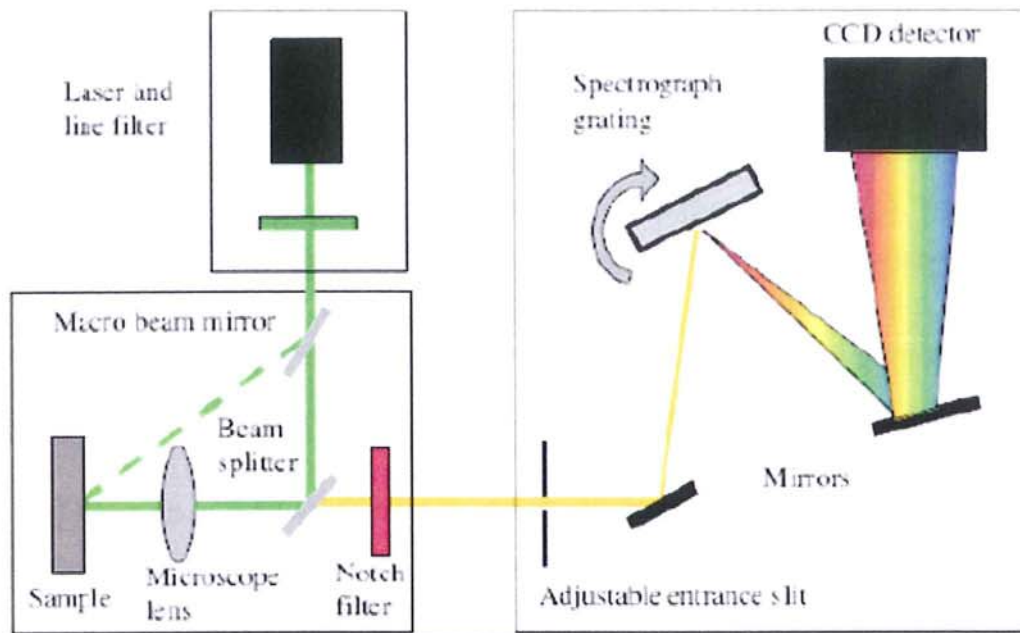
#### 4.5.3 Οργανολογία

Ένα τυπικό φασματόμετρο Raman αποτελείται από μία πηγή ακτινοβολίας (πηγή laser), το χώρο του δείγματος, τα οπτικά συλλογής της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας, έναν μονοχρωμάτορα για τη διασπορά της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας και τον ανιχνευτή (φωτοπολλαπλασιαστή ή κάμερα CCD). Επίσης, προσαρτημένο στο σύστημα είναι οπτικό μικροσκόπιο, για την εστίαση της διεγείρουσας ακτινοβολίας στο υπό μελέτη δείγμα. Η εστίαση της διεγείρουσας ακτινοβολίας σε μικρή περιοχή του δείγματος και η αποτελεσματικότερη γωνία συλλογής της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας, ελαττώνουν δραστικά το χρόνο συλλογής των φασμάτων, ενώ παρέχουν χωρική διακριτική ικανότητα που μπορεί να φτάσει τα 1-2  $\mu\text{m}$  στο επίπεδο εστίασης, x-y. Ειδικές μικροοπές διαμέτρου 50-100  $\mu\text{m}$  παρεμβάλλονται πριν τον ανιχνευτή, σε συζυγή θέση προς το επίπεδο εστίασης για την επίτευξη της καλύτερης χωρικής διακριτικής ικανότητας κατά βάθος, z.

Η ακτινοβολία που διαχέεται από το δείγμα κατευθύνεται με καθρέπτες σε ένα φασματόμετρο που λειτουργεί στην περιοχή του ορατού. Ο μονοχρωμάτορας αποτελείται από ένα πρίσμα χαλαζία ή φράγμα περίθλασης, όπως στο φασματόμετρο υπέρυθρης ακτινοβολίας (IR). Η ακτινοβολία, στην περίπτωση των λέιζερ ανιχνεύεται με ένα φωτοηλεκτρικό ανιχνευτή, του οποίου τα σήματα μετά από ενίσχυση καταγράφονται σε οθόνη Η/Υ όπου μπορούν να επεξεργασθούν, αξιολογηθούν και ταυτοποιηθούν με σύγκριση με τράπεζα φασμάτων.

Με τα νεότερα φασματοφωτόμετρα Raman η τεχνική βελτιώθηκε σημαντικά και η διακριτική ικανότητα είναι υψηλής στάθμης.

Επίσης, τα τελευταία χρόνια, χάρη στην ανάπτυξη της τεχνολογίας των οπτικών ινών, έχουν αναπτυχθεί φορητά φασματόμετρα Raman για την in-situ (επί τόπου) μελέτη δειγμάτων τα οποία για διάφορους λόγους δεν είναι εφικτή η μεταφορά τους στο εργαστήριο (π.χ. πολύτιμοι πίνακες ζωγραφικής, τοιχογραφίες, σπάνια μουσειακά εκθέματα αξίας κ.λ.π.).



Εικ. 4.9: Τυπική διάταξη φασματομέτρου Raman

#### 4.5.4 Εξήγηση του φαινομένου Raman

Κβαντική προσέγγιση του φαινομένου Raman

Όταν ακτινοβολία (φωτόνια) συχνότητας  $\nu$  και ενέργειας  $h$  (όπου  $h$  η σταθερά Planck =  $6,6262 \times 10^{-34}$  Js) προσπέσει σε μόρια μιας ένωσης τότε υπόκεινται ελαστικές διαθλάσεις (σχεδόν χωρίς απώλεια ενέργειας) και ένας ανιχνευτής, σε ορθή γωνία ως προς την κατεύθυνση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, μπορεί να δεχθεί διαθλώμενα φωτόνια ενέργειας  $h\nu$  και συχνότητας  $\nu$ . Στην περίπτωση, όμως, που πραγματοποιείται ανταλλαγή ενέργειας κατά τη διάρκεια των “ανελαστικών” συγκρούσεων μεταξύ φωτονίων και μορίων, τότε τα μόρια κερδίζουν ή χάνουν ποσότητα ενέργειας, σύμφωνα με τους νόμους της κβαντομηχανικής. Η διαφορά ενέργειας,  $\Delta E$ ,

$$\text{όπου } \Delta E = h\nu = E' - E'',$$

μεταξύ δύο επιτρεπόμενων καταστάσεων αντιπροσωπεύει αλλαγές στη δονητική ή/και περιστροφική ενέργεια του μορίου. Στην περίπτωση του φαινομένου Raman οι κβαντικές ενεργειακές μεταβολές οφείλονται στη δυνατότητα πόλωσης του χημικού μορίου, δηλαδή την ικανότητα ενός ατόμου ή μορίου να υποστεί διαχωρισμό των κέντρων θετικού και αρνητικού φορτίου μέσα σε ένα ηλεκτρικό πεδίο.

Όπως φαίνεται από την παραπάνω σχέση το φαινόμενο Raman είναι ένα κβαντικό φαινόμενο και η θεωρία που το περιγράφει πλήρως κάνει ευρύτατη χρήση εννοιών της κβαντικής θεωρίας. Εντούτοις, μπορεί κανείς να το προσεγγίσει και μέσω της κλασικής θεωρίας. (Βαλαβανίδης, 2006).

Κλασσική προσέγγιση του φαινομένου Raman

1. Το προσπίπτον φως πολώνει τα μόρια του μέσου με το οποίο αλληλεπιδρά επάγοντας κατά τον τρόπο αυτό ταλαντευόμενα ηλεκτρικά δίπολα. Σύμφωνα με την κλασσική ηλεκτροδυναμική θεωρία επιταχυνόμενα φορτία έχουν την δυνατότητα να ακτινοβολούν (σκέδαση).

2. Η σκέδαση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας προέρχεται από την αλληλεπίδραση των φωτονίων με το ηλεκτρονιακό νέφος, δηλαδή το φως σκεδάζεται από τα ηλεκτρόνια του μορίου.

3. Η σκέδαση Raman αποδίδεται στην σύζευξη των κινήσεων των ηλεκτρονίων και των πυρήνων. Η διαμόρφωση των θέσεων των πυρήνων καθορίζει το ενδομοριακό πεδίο στο οποίο περιέχονται τα ηλεκτρόνια. Η παραμορφωσιμότητα του ηλεκτρονιακού νέφους από το προσπίπτον ηλεκτρικό πεδίο εξαρτάται από τη στιγμιαία διαμόρφωση των πυρηνικών συντεταγμένων. Έτσι, καθώς οι πυρήνες δονούνται γύρω από τις θέσεις ισορροπίας τους, η παραμορφωσιμότητα των ηλεκτρονιακών νεφών μεταβάλλεται με τη συχνότητα δόνησης των πυρήνων. Επιπλέον, η ταλάντωση του ηλεκτρονιακού νέφους με την σειρά της επηρεάζει τη δόνηση των πυρήνων του μορίου (Βογιατζής κ.α. 1999).

Η προσπίπτουσα ακτινοβολία συχνότητας  $\nu$  περιγράφεται από ένα κύμα του οποίου η ηλεκτρική συνιστώσα είναι κύμα της μορφής:

$$E = E_0 \eta \mu 2\pi \nu t \quad (10)$$

Όπου  $E_0$  το πλάτος ταλάντωσης

Ένα χημικό μόριο μέσα σε ένα στατικό ηλεκτρικό πεδίο υφίσταται ένα είδος ελαστικής στρέβλωσης του σχήματος της δομής του, με αποτέλεσμα οι θετικά φορτισμένοι πυρήνες να έλκονται προς τον αρνητικό πόλο του πεδίου και τα ηλεκτρόνια προς τον θετικό. Η μετατόπιση των κέντρων των φορτίων προκαλεί μια επαγωγική διπολική ροπή (πολωμένο μόριο). Η τιμή του επαγόμενου διπόλου  $\mu$  (διπολική ροπή) είναι ανάλογη του μεγέθους του εφαρμοζόμενου πεδίου και της ευκολίας με την οποία το σχήμα του μορίου μπορεί να στρεβλωθεί:  $\mu = a E$  όπου  $a =$  σταθερά επιδεκτικότητας πόλωσης (ή πολωσιμότητα) του μορίου.

Λόγω της ανισοτροπίας των μορίων ως προς τους άξονες, η πολωσιμότητα είναι τανυστής, τα στοιχεία του οποίου περιγράφονται από έναν πίνακα δεύτερης τάξης. Αν το μόριο δονείται με συχνότητα  $\nu$ , η οποία προκαλεί μεταβολή ενός στοιχείου του τανυστή  $a$ , τότε η πολωσιμότητα μπορεί να αναπτυχθεί σύμφωνα με τη σχέση



$$\alpha(q_i) = \alpha_0 + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q_i} \right)_0 q_i \quad (11)$$

Όπου  $\alpha_0$  η πολωσιμότητα του μορίου στην θέση ισορροπίας και  $(\partial \alpha / \partial q_i)_0$  ο ρυθμός αλλαγής της πολωσιμότητας σε σχέση με την αλλαγή στην μεταβλητή  $q_i$ .

Θεωρώντας ότι το μόριο δονείται με συχνότητα  $\nu_0$ , μπορούμε να περιγράψουμε την δόνηση του με μια ποσότητα  $q_i$ :

$$q_i = q_{i0} \eta \mu 2\pi \nu_0 t \quad (12)$$

και με συνδυασμό των παραπάνω ισχύει:

$$P(t) = \left[ \alpha_0 + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q_i} \right)_0 q_{i0} \cos(\nu_0 t) \right] E_0 \cos(\nu_0 t) = \quad (13)$$

$$= \alpha_0 E_0 \cos(\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q_i} \right)_0 E_0 q_{i0} \cos[(\nu_0 - \nu_0)t] + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q_i} \right)_0 E_0 q_{i0} \cos[(\nu_0 + \nu_0)t] \quad (14)$$

Ο πρώτος όρος της πρώτης εξίσωσης αναφέρεται στην ελαστικά σκεδαζόμενη ακτινοβολία, συχνότητας  $\nu^0$  (σκέδαση Rayleigh), ενώ οι δύο επόμενοι όροι στην ανελαστικά σκεδαζόμενη ακτινοβολία (σκέδαση Raman) συχνότητας  $\nu_0 - \nu^0$  (Stokes) και  $\nu_0 + \nu^0$  (anti-Stokes). Είναι εμφανές, ότι στην περίπτωση που ο όρος  $(\partial \alpha / \partial q_i)_0$  είναι ίσος με το μηδέν, μόνο ο πρώτος όρος της εξίσωσης υφίσταται, δίνοντας ελαστική σκέδαση. Άρα απαραίτητη προϋπόθεση για την ύπαρξη σκέδασης Raman είναι η μεταβολή της πολωσιμότητας. (Βαλαβανίδης, 2006):

#### Κανόνες επιλογής

Στην περίπτωση των δονήσεων Raman, υπάρχουν δύο γενικοί κανόνες:

(α) οι συμμετρικές δονήσεις εμφανίζουν έντονες φασματικές γραμμές, ενώ οι μη συμμετρικές δίνουν συνήθως ασθενείς και ορισμένες φορές πολύ ασθενείς, και

(β) κανόνας του αμοιβαίου αποκλεισμού (rule of mutual exclusion): εάν ένα μόριο έχει κέντρο συμμετρίας τότε οι δονήσεις εκείνες οι οποίες είναι ενεργές στο φάσμα Raman, είναι ανενεργές στο φάσμα υπέρυθρης ακτινοβολίας (IR), ενώ οι δονήσεις εκείνες οι οποίες είναι

ενεργές στο φάσμα IR είναι ανενεργές στο φάσμα Raman. Εάν το μόριο δεν έχει κέντρο συμμετρίας, τότε μερικές δονήσεις μπορεί να είναι ενεργές στα φάσματα Raman και IR.

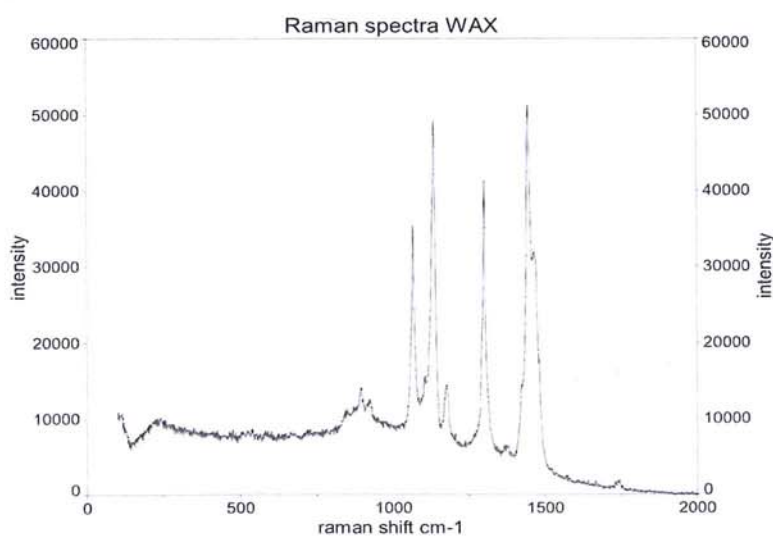
Η σύγκριση φασμάτων IR και Raman μπορεί να δώσει χρήσιμες πληροφορίες για τη συμμετρία ή μη ενός μορίου.

#### 4.5.5 Εφαρμογές

Με το φάσμα Raman (Εικ. 4.10) λαμβάνονται σχεδόν οι ίδιες πληροφορίες για τη δομή των χημικών μορίων όπως και στις φασματοσκοπικές μεθόδους υπέρυθρης ακτινοβλίας (IR) και μικροκυμάτων, με μόνο μειονέκτημα τη φτωχή διακριτική ικανότητα των φασματικών γραμμών.

Οι τεχνικές φασματοσκοπίας Raman έχουν σημαντικές εφαρμογές σε πολλούς κλάδους της επιστήμης. Χρησιμοποιούνται ευρύτατα στην επιστήμη υλικών, στη νανοτεχνολογία, στις επιστήμες του διαστήματος, στις Γεωεπιστήμες (πετρολογία, ορυκτολογία, γεωλογία) στη φαρμακοτεχνική, στη βιολογία και βιοϊατρική κ.α.α

Οι μετρήσεις Raman έγιναν στα εργαστήρια της εταιρίας DeltaNu στο Wyoming των ΗΠΑ από τους Dr. Cox R. και από τον ειδικό τεχνικό Travis Thompson. Μετρήσεις έγιναν με όργανο τύπου Rockhound με εύρος από 200 έως 2000  $\text{cm}^{-1}$ . και με διάφορες επαναμετρήσεις σε ευρύτερες περιοχές όπου αυτό κρίθηκε αναγκαίο. Το εύρος που εταιρία μας δίνει για το συγκεκριμένο όργανο κυμαίνεται από 100- 2000  $\text{cm}^{-1}$ . Με resolution  $-8\text{cm}^{-1}$  και χρήση προτύπων ASTM Raman shift Frequency standards (ASTM E 1840). Ενώ η αξιολόγηση των φασμάτων και η ερμηνεία τους έγιναν από τον γράφοντα.



**Εικ. 4.10:** Φάσμα Raman από δείγμα κεριού μελισσών με τον κωδικό WAX. Στο φάσμα κεριού που μετρήσαμε με το όργανο Rockhound σε συνεργασία με τον Τράβις Τόμπσον διαπιστώσαμε τις παρακάτω τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 849, 894, 921, 1068, 1137, 1178, 1302, 1447, 1465  $\text{cm}^{-1}$ . Beeswax 1735, 1660, 1460, 1439, 1417, 1294, 1171, 1130, 1061, 890  $\text{cm}^{-1}$ . (Vandenabeele et al 2000).

## 4.6. Φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Φουριέ

### 4.6.1 Γενικά

Η υπέρυθρη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος ανακαλύφθηκε το 1800 από το Sir William Herschel, όταν κατά την τοποθέτηση θερμομέτρου μετά την κόκκινη περιοχή του φάσματος παρατήρησε ανύψωση της θερμοκρασίας. Εντούτοις, πέρασαν περίπου 100 χρόνια μέχρι να βελτιωθούν οι πειραματικές τεχνικές από τον William Coblentz και να καταγραφούν τα φάσματα απορρόφησης καθαρών ουσιών. Το 1905, δημοσίευσε την πρώτη συλλογή των φασμάτων απορρόφησης 131 ενώσεων. Η αλματώδης ανάπτυξη της μεθόδου έγινε στο δεύτερο παγκόσμιο πόλεμο, όταν αποδείχτηκε η σημαντική βοήθεια που προσέφερε στην ανάλυση του συνθετικού καουτσούκ. Η μαζική παραγωγή των οργάνων άρχισε το 1943 και οι εφαρμογές που χρησιμοποιούν την τεχνική αυτή διαρκώς αυξάνονται.

Η φασματοσκοπία υπέρυθρης ακτινοβολίας (Infrared spectroscopy, IR), στηρίζεται στην αλληλεπίδραση της ύλης με το υπέρυθρο φως. Όταν πολυχρωματική υπέρυθρη ακτινοβολία προσπίπτει στην υπό εξέταση ουσία, ένα ποσοστό των φωτονίων απορροφώνται από τα μόρια της ουσίας. Η απορρόφηση της ακτινοβολίας συμβαίνει σε συχνότητες  $\nu_s$  οι οποίες είναι οι συχνότητες με τις οποίες δονούνται τα μόρια της ουσίας. Η αλληλεπίδραση αυτή προκαλεί αλλαγές στη διπολική ροπή του μορίου, που μελετάται δημιουργώντας δονήσεις των δεσμών των μορίων. Οι δονήσεις αυτές, εμφανίζονται ως απορροφήσεις στην περιοχή υπέρυθρου του φάσματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (IR). Στα πολυατομικά μόρια υπάρχουν διάφοροι τύποι δονήσεων (Οξενκιουν-Πετροπούλου, 2006). Οι βασικές δονήσεις είναι οι δονήσεις τάσης (stretching), κατά τις οποίες δύο συνδεδεμένα άτομα πάλλονται συνέχεια, μεταβάλλοντας τη μεταξύ τους απόσταση χωρίς, όμως, να αλλάξουν τον άξονα ή τις γωνίες δεσμού, και οι δονήσεις κάμψης (bending), οι οποίες χαρακτηρίζονται από μία συνεχή μεταβολή της γωνίας μεταξύ δύο δεσμών. Επίσης, υπάρχουν και άλλα είδη παραμόρφωσης της δομής των μορίων, όπως wagging (σειση), rocking (κλυδωνισμός), scissoring (παραμόρφωσης), twisting (στρέψη) κ.λ.π.

Στα φάσματα υπέρυθρου κάθε συχνότητα δόνησης  $\nu_s$  είναι ισοδύναμη με την διαφορά μεταξύ δύο ενεργειακών επιπέδων δόνησης. Η Υπέρυθρη Φασματοσκοπία μελετά αυτές τις ενεργειακές διαφορές, οι οποίες εκφράζουν τη διέγερση μιας ορισμένης δόνησης του μορίου της ουσίας. Κάθε κορυφή του υπέρυθρου φάσματος αντιστοιχεί σε μια κανονική μορφή δόνησης του συγκεκριμένου χημικού είδους.

**Η υπέρυθρη περιοχή διακρίνεται σε τρεις επιμέρους περιοχές: το εγγύς υπέρυθρο (12500 έως  $4000\text{ cm}^{-1}$ ), το μέσο υπέρυθρο ( $4000$  έως  $400\text{ cm}^{-1}$ ) και τέλος το άπω υπέρυθρο ( $400$  έως  $20\text{ cm}^{-1}$ ).**

**Για τη συχνότητα  $\nu$  των δονήσεων των ατόμων ισχύει ο νόμος του Hooke:**

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (15)$$

όπου:

$k$  = η σταθερά δύναμης, που περιγράφει την ακαμψία του ελατηρίου

$\mu$  = ανηγμένη μάζα, δηλαδή ο αρμονικός μέσος όρος των ατομικών μαζών, σύμφωνα με την εξίσωση

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \quad (16)$$

Το μόριο με την απορρόφηση της IR ακτινοβολίας διεγείρεται σε υψηλότερες στάθμες δόνησης που είναι «κβαντισμένες».

Οι επιτρεπτές μεταπτώσεις δόνησης  $E$  καθορίζονται από την εξίσωση Schrödinger, που ισχύει για αρμονικό ταλαντωτή:

$$E\nu = \left(\nu + \frac{1}{2}\right)h\nu \quad (17)$$

όπου  $\nu = 0, 1, 2, 3, \dots$  κβαντικός αριθμός δόνησης.

Από την παραπάνω εξίσωση προκύπτει ότι για  $\nu=0$  υπάρχει ακόμα ενέργεια δόνησης, η ονομαζόμενη μηδενική ενέργεια, η οποία εξηγείται από τη θεωρία ασάφειας του Heisenberg. Στον αρμονικό ταλαντωτή, για τον οποίο ισχύει αυτή η σχέση, οι στοιβάδες δόνησης απέχουν ενεργειακά εξίσου μεταξύ τους, ενώ στο μη αρμονικό ταλαντωτή, ο οποίος αντιπροσωπεύει την πραγματική κατάσταση δόνησης των μορίων, η απόσταση μεταξύ των στοιβάδων ελαττώνεται με αυξανόμενο  $\nu$  και πλησιάζει την ενέργεια διαστάσεως του μορίου. (Περράκ, Ορφανουδάκη 1997.)

#### 4.6.2 Σχέση έντασης - συγκέντρωσης

Η διαδικασία απορρόφησης της υπέρυθρης ακτινοβολίας περιγράφεται από το νόμο Lambert-Beer σύμφωνα με τον οποίο η απορρόφηση μιας ακτινοβολίας εντάσεως  $I_0$  η οποία διαπερνά δείγμα πάχους  $b$  δίνεται από τη σχέση:

$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = k \cdot c \cdot b$	(18)
--	------

όπου :

I η ένταση της εξερχόμενης ακτινοβολίας

c η συγκέντρωση των χημικών ειδών που απορροφούν

k ο συντελεστής απορροφητικότητας, ο οποίος εξαρτάται από την ουσία

**Οι συνήθεις συνθήκες για την καταγραφή υπέρυθρων φασμάτων απαιτούν, το προς εξέταση δείγμα να βρίσκεται: στη μορφή λεπτόκοκκης κόνεως διαλυμένης σε KBr, ή σε μορφή υμενίου, ή διαλυμένο σε οργανικό διαλύτη (π.χ. Nujol) αν πρόκειται για υγρό.**

Η ένταση της απορρόφησης είναι ανάλογη του τετραγώνου της μεταβολής της διπολικής ροπής μ:

$I \propto \left(\frac{d\mu}{dQ}\right)^2$	(19)
--	------

όπου Q είναι η συντεταγμένη μετατόπισης δόνησης του ατόμου.

Είναι, λοιπόν, φανερό ότι για να είναι εφικτή η απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας από ένα χημικό είδος, πρέπει να μεταβάλλεται η διπολική του ροπή.

Η φασματοσκοπία IR χρησιμοποιείται για ποσοτικές αναλύσεις οργανικών ενώσεων ή μίγματος χημικών ουσιών, όταν δε μπορούν να εφαρμοσθούν άλλοι μέθοδοι, όπως η υπεριώδης φασματοσκοπία ή φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού, που είναι πιο ακριβείς. Η φασματοσκοπία IR παρουσιάζει προβλήματα στους ποσοτικούς προσδιορισμούς με τους διαλύτες, τη συγκέντρωση της ουσίας, το πάχος της κυψελίδας, τη γραμμή βάσης (base line) κλπ, και γι αυτό χρησιμοποιείται όταν οι άλλες μέθοδοι δεν είναι ικανοποιητικές. (Οξενκιουν-Πετροπούλου 2006), (Περράκη, Ορφανουδάκη Α 1997)

#### 4.6.3 Οργανολογία

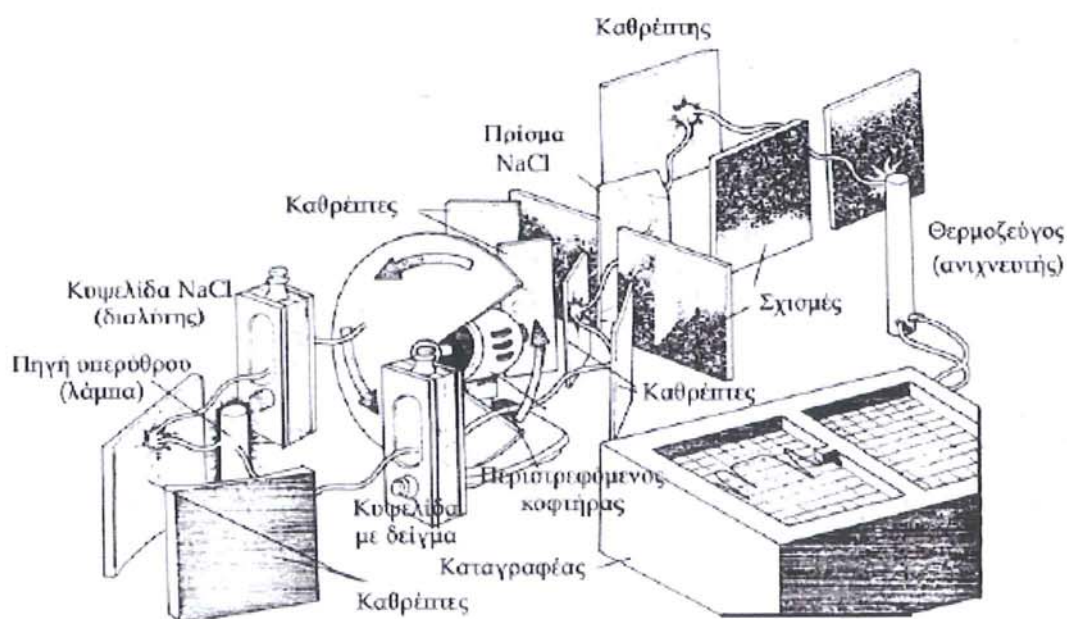
Τα όργανα που χρησιμοποιούνται στη μελέτη της απορρόφησης ή εκπομπής της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας σε συνάρτηση με το μήκος κύματος, καλούνται φασματόμετρα ή φασματοφωτόμετρα. Οι οπτικές και ηλεκτρονικές αρχές που χρησιμοποιούνται σε αυτά τα όργανα είναι βασικά οι ίδιες για όλες τις περιοχές του

φάσματος, από το υπεριώδες έως το υπέρυθρο.

Τα βασικά εξαρτήματα ενός φασματοφωτόμετρου είναι (Βαλαβανίδης, 2006):

- Μία σταθερή πηγή ακτινοβολίας
- Ένα σύστημα φακών, καθρεφτών και σχισμών που ευθυγραμμίζουν, κατευθύνουν και εστιάζουν τη δέσμη
- Ένας μονοχρωμάτορας για την ανάλυση της ακτινοβολίας σε επιμέρους μήκη κύματος
- Ο δειγματοφορέας
- Ένας ανιχνευτής ακτινοβολίας με ένα σύστημα μέτρησης.

Οι μετρήσεις Υπέρυθρης φασματοσκοπίας έγιναν στο εργαστήριο του Πολυτεχνείου στο τμήμα μηχανικών μεταλλείων από τον γράφοντα σε συνεργασία με την καθηγήτρια κ Περράκη Θ. Ο τύπος οργάνου που χρησιμοποιήθηκε είναι ένα IR Fourier Transform IR (FT-IR) spectrophotometer (Perkin Elmer GX-1). Με περιοχή wavenumber range από  $370\text{ cm}^{-1}$  έως  $4000\text{ cm}^{-1}$  με χρήση πελλετών KBr. Τα δισκία (πελλέτες) KBr (sample:KBr approximately 1:200) παρασκευάστηκαν σε συνθήκες ξήρανσης σε κενό με χρήση χλωριούχου νατρίου υπό πίεση  $8\text{ tons/cm}^2$ . (Εικ. 4.11)



Εικ. 4.11: Σχηματική παράσταση ενός φασματοφωτομέτρου IR (από Βαλαβανίδη, 2006)

Οι πηγές ακτινοβολίας εκπέμπουν σε όλη την υπέρυθη περιοχή της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Η πηγή φωτός (ακτινοβολίας) είναι μια λάμπα με νήμα Ni-Cr (Nichrome). Άλλες πηγές φωτός χρησιμοποιούν νήμα Nernst (ZrO ή άλλα οξειδία σπάνιων γαιών) ή λάμπα υδραργύρου. Το κυριότερο μειονέκτημα των πηγών φωτός είναι η άνιση κατανομή ενέργειας σε σχέση με το μήκος κύματος και η μικρή ένταση τους. Η λάμπα Globar έχει σημαντικά μεγαλύτερη ένταση (κατασκευάζεται από καρβίδιο του πυριτίου) και χρησιμοποιείται σε καλής ποιότητας φασματοφωτόμετρα IR. Επίσης, χρησιμοποιείται στα φασματοφωτόμετρα IR με μετασχηματισμό Fourier (Fourier Transform IR).

Ο μονοχρωμάτορας είναι ένα σύστημα λεπτών σχισμών (slits) καθρεπτών, γυάλινων πρισμάτων και του φράγματος περίθλασης που αναλύει την ακτινοβολία σε ξεχωριστές λουρίδες φωτός με διαφορετικό μήκος κύματος. Υπάρχουν τουλάχιστον δύο σχισμές στο όλο σύστημα του μονοχρωμάτορα. Οι σχισμές εισαγωγής και εξαγωγής, των οποίων το άνοιγμα μεταβάλλεται ανάλογα με το μήκος κύματος του φωτός. Αυτό επιτυγχάνεται είτε μηχανικά (με μια έκκεντρη μηχανική χτένα), είτε ηλεκτρικά (ποτενσιόμετρο). Η μείωση της σχισμής αυξάνει τη διακριτική ικανότητα ή βαθμό διαχωρισμού του φασματοφωτομέτρου, αλλά συγχρόνως μειώνει την ένταση του φωτός και απαιτείται σημαντική ενίσχυση του σήματος μέσα στον ανιχνευτή (Griffiths.et. all 1986).

Το φράγμα περίθλασης (grating diffraction) αντικατέστησε τα πρίσματα NaCl που ήταν ευαίσθητα στην υγρασία. Το φράγμα αναλύει ή σκεδάζει την ακτινοβολία στα συστατικά της μήκη κύματος με ένα σύστημα παράλληλων γραμμικών αυλακώσεων, που βρίσκονται σε ίσες αποστάσεις μεταξύ τους, πάνω σε μια γυαλιστερή μεταλλική επιφάνεια που λειτουργεί ως καθρέπτης. Όταν μια δέσμη φωτός πέσει πάνω στο φράγμα περίθλασης, κάθε αυλακωτή γραμμή μετατρέπεται σε νέα πηγή φωτός που εκπέμπει προς την κατεύθυνση του ανιχνευτή. Οι γραμμές είναι διατεταγμένες κατά αυτόν τον τρόπο ώστε το φως (ακτινοβολία) από ένα μόνο μήκος κύματος, και τα πολλαπλάσια του, να υποστούν θετική συμβολή σε μια ορισμένη γωνία του φράγματος περίθλασης. Ακτινοβολίες διαφορετικών μηκών κύματος μπορούν να ληφθούν περιστρέφοντας το φράγμα σε σχέση με την κατεύθυνση της δέσμης του φωτός από την πηγή, σαρώνοντας (scanning) έτσι τις διάφορες συχνότητες (ή μήκη κύματος) της ακτινοβολίας IR.

Ο ανιχνευτής (detector) είναι το τμήμα του φασματοφωτομέτρου που δέχεται τη δέσμη μετά το φράγμα περίθλασης και “ανιχνεύει” ποσοτικά το ποσοστό της απορροφούμενης ακτινοβολίας από το δείγμα της ουσίας. Τα σημερινά φασματοφωτόμετρα IR χρησιμοποιούν θερμικούς ανιχνευτές, δηλαδή η ακτινοβολία μετατρέπεται σε θερμική ενέργεια και η μεταβολή της θερμοκρασίας μετριέται με ένα θερμοστοιχείο ή με το στοιχείο Golay. Επίσης, χρησιμοποιούνται φωτοκύτταρα που μετρούν τη φωτοαγωγιμότητα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας.

Η λειτουργία του θερμοστοιχείου στηρίζεται στο ότι η αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί αύξηση του ηλεκτρικού δυναμικού. Καθώς οι δύο δέσμες φωτός (μία του δείγματος και μία του δείγματος αναφοράς, που στην περίπτωση του IR είναι η δέσμη φωτός που περνάει μέσα από τον αέρα) πέφτουν εναλλασσόμενες πάνω στον ανιχνευτή, με τη βοήθεια ενός περιστρεφόμενου δίσκου-καθρέπτη κοφτήρα (chopper or rotating sector mirror), το δυναμικό του θερμοστοιχείου μεταβάλλεται με το χρόνο, καθώς το δείγμα απορροφά ενέργεια από τη δέσμη φωτός. Η περίοδος της αυξομείωσης του δυναμικού είναι ίση με το χρόνο για το δίσκο-καθρέπτη να εκτελέσει μια πλήρη περιστροφή. Το θερμοστοιχείο βρίσκεται κλεισμένο ερμητικά σε κενό και επικοινωνεί με τη δέσμη μέσω ενός παραθύρου NaCl. (Περράκη, Ορφανουδάκη 1997).

#### **4.6.4. Φασματοσκοπία Υπερύθρου με χρήση μετασχηματισμών Fourier (FT-IR)**

Έως το τέλος της δεκαετίας του 1960 τα φασματοφωτόμετρα τα οποία χρησιμοποιούνταν για την καταγραφή φασμάτων απορρόφησης στην περιοχή του υπέρυθρου ήταν φασματοφωτόμετρα διασποράς. Τα τυπικά μέρη τους απαρτίζονταν από την πηγή υπέρυθρης ακτινοβολίας, τον θάλαμο υποδοχής του δείγματος, τον μονοχρωμάτορα ο οποίος διεχώριζε την ακτινοβολία και, τέλος, τον ανιχνευτή.

Με την εξέλιξη της τεχνολογίας ο μονοχρωμάτορας αντικαταστάθηκε από το ιντερφερόμετρο Michelson και τη χρήση του μαθηματικού μοντέλου των μετασχηματισμών Fourier, (Griffiths & De Haseth 1986). Έτσι σήμερα η κλασσική διάταξη απορρόφησης υπέρυθρου στηρίζεται πλέον στο συμβολόμετρο Michelson και ονομάζεται για συντομία FT-IR (Fourier Transform InfraRed).

Τα πλεονεκτήματα των FT-IR οργάνων έναντι των συμβατικών είναι (Οξενκιουν-Πετροπούλου, 2006):

- Ταχύτητα
- Ευαισθησία
- Μηχανική απλούστευση
- Εσωτερική βαθμονόμηση

#### **4.6.5 Τύπος Δείγματος - Προετοιμασία Δείγματος**

Η ποιότητα του φάσματος εξαρτάται κατά μεγάλο βαθμό από την ποιότητα της ουσίας που εξετάζουμε (απουσία υγρασίας, καθαρότητας κλπ) και από τον τρόπο



παρασκευής του δείγματος. Τα φάσματα αερίων είναι δυνατό να ληφθούν με τη χρήση καταλλήλων κυψελίδων (cells) που είναι κατασκευασμένες από ορυκτό NaCl.

Τα φάσματα υγρών χημικών ουσιών λαμβάνονται με δύο τρόπους. Ο απλούστερος είναι να εναποτεθούν 1-2 σταγόνες του υγρού (απολύτως ξηρού) πάνω σε ένα πλακίδιο ορυκτού NaCl και να το συμπιεσθεί με ένα άλλο ώστε να δημιουργηθεί ένα λεπτό φιλμ του υγρού μεταξύ τους. Για παχύρρευστα υγρά χρησιμοποιείται διάλυμα Nujol ή άλλος διαλύτης (πρέπει όμως να αφαιρεθούν οι απορροφήσεις τους από το τελικό φάσμα). Τα πλακίδια NaCl καθαρίζονται με ξηρούς διαλύτες και φυλάσσονται σε ξηραντήρες με αρκετή ποσότητα Silica gel. Για δείγματα που περιέχουν μικρές ποσότητες νερού χρησιμοποιούνται πλακίδια CaF<sub>2</sub>.

Για τις στερεές ουσίες υπάρχουν τρεις τεχνικές: (α) Τα δισκία KBr παρασκευάζονται αναμιγνύοντας ποσότητα της ουσίας με KBr. Συνήθως αναμιγνύονται 10-20 mg ουσίας με 200 mg KBr και ανακατεύονται πολύ καλά με τη βοήθεια μικρού γουδιού από αχάτη. Στη συνέχεια παρασκευάζονται ειδικές ταμπλέτες (δισκία) υπό πίεση 8-14 tonnes με ταυτόχρονη εφαρμογή κενού για την απομάκρυνση ιχνών υγρασίας. Το δισκίο έχει διάμετρο ~13 mm και πάχος ~0.3 mm. (β) Η ουσία διασκορπίζεται (διάλυμα) σε Nujol (υγρή παραφίνη) ανακατεύοντας την σε ένα μικρό γουδί. Το παρασκεύασμα τοποθετείται μεταξύ πλακιδίων ορυκτού NaCl και συμπιέζεται σε λεπτό φιλμ. Το Nujol απορροφά σε ορισμένες γνωστές συχνότητες που αφαιρούνται από το φάσμα. Συνήθως οι απορροφήσεις του σκεπάζουν τις περιοχές απορρόφησης των ομάδων C—H (δονήσεις τάσης ~3000 cm<sup>-1</sup>) και C—H (δονήσεις κάμψης ~1400 cm<sup>-1</sup>). Στην περίπτωση που δεν θέλουμε οι απορροφήσεις αυτές να σκεπάσουν τις απορροφήσεις της ουσίας μας χρησιμοποιούμε εξαχλωροβουταδιένιο ή φθοριομένους υδρογονάνθρακες. Το Nujol χρησιμοποιείται γιατί διαλύει μεγάλο αριθμό οργανικών ενώσεων, (γ) Παρασκευάζεται λεπτό φιλμ της ουσίας με διάλυση σε διαλυτικό χαμηλού σ.ζ. και εξάτμισης του διαλύματος πάνω σε ένα πλακίδιο NaCl. Οι μετρήσεις μας έγιναν με την παραπάνω τεχνική της χρήσης των δισκίων (παστίλιας KBr) βρωμιούχου καλίου τα αποτελέσματα των οποίων εκτίθενται στα οικεία κεφάλαια με τις αναλύσεις των επι μέρους χρωστικών.

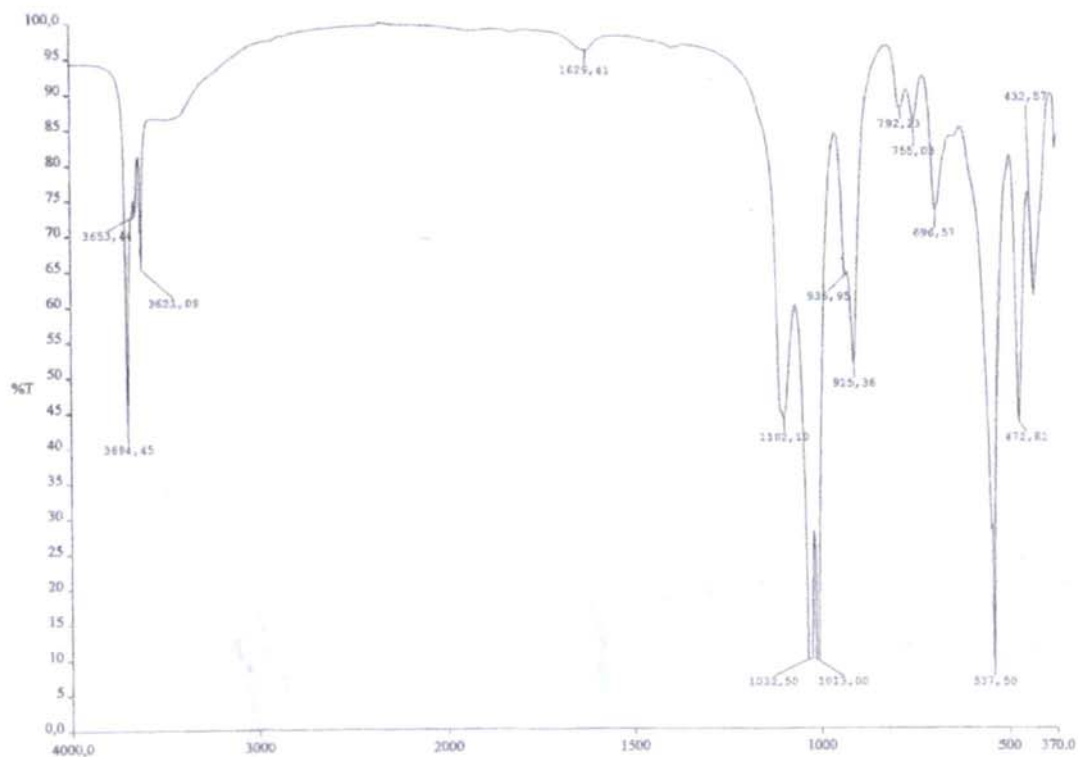
#### 4.6.6 Παράδειγμα

Ένα διάγραμμα IR, έχει ως τετμημένη, την σχετική ένταση της ακτινοβολίας που απορροφάται ή διέρχεται από το δοκίμιο και ως τεταγμένη το μήκος κύματος ή τη συχνότητα (cm<sup>-1</sup>) της υπέρυθρης ακτινοβολίας (σύνθετος φάσμα, από 400 cm<sup>-1</sup> έως 4.000 cm<sup>-1</sup>).

Στο παρακάτω σχήμα (Εικ. 4.12) δίνεται η φασματική καμπύλη απορρόφησης του καολινίτη (ορυκτό), από την οποία συμπεραίνονται τα ακόλουθα (Περράκη & Ορφανουδάκη 1997):

- 1) Οι απορροφήσεις στα  $3695\text{ cm}^{-1}$  και  $3621\text{ cm}^{-1}$  οφείλονται στις δονήσεις τάσης (stretching) των εξωτερικών (outer ή inner surface) και των εσωτερικών (inner) υδροξυλίων, αντίστοιχα.
- 2) Η απορρόφηση στα  $1102\text{ cm}^{-1}$  οφείλεται στη δόνηση του δεσμού Si-Oap (οξυγόνο κορυφής των τετραέδρων).
- 3) Οι απορροφήσεις στα  $1032\text{ cm}^{-1}$  και  $1013\text{ cm}^{-1}$  οφείλονται στις δονήσεις των δεσμών Si-O-Si και Si-O-Al<sup>vi</sup>.
- 4) Οι απορροφήσεις στα  $937\text{ cm}^{-1}$  και  $915\text{ cm}^{-1}$  οφείλονται στις δονήσεις κάμψης (bending) των εξωτερικών και εσωτερικών υδροξυλίων, αντίστοιχα.
- 5) Η απορρόφηση στα  $537\text{ cm}^{-1}$  οφείλεται στη δόνηση Si-O-Al<sup>vi</sup>.
- 6) Η απορρόφηση στα  $473\text{ cm}^{-1}$  οφείλεται στη δόνηση κάμψης Si-O-Si.

(Περράκη, Ορφανουδάκη 1997).



**Εικ. 4.12:** Καμπύλη υπέρυθρης ακτινοβολίας (IR spectroscopy) του καολινίτη (ορυκτό).  
(Περράκη, Ορφανουδάκη 1997).

#### 4.6.7 Εφαρμογές

Η φασματοσκοπία υπέρυθρης ακτινοβολίας (IR) βρίσκει εφαρμογές σε πολλούς κλάδους των επιστημών. Χρησιμοποιούνται ευρύτατα στην επιστήμη υλικών, στη νανοτεχνολογία, στις επιστήμες του διαστήματος, στις Γεωεπιστήμες (πετρολογία, ορυκτολογία, γεωλογία), στη φαρμακοτεχνική, στη βιολογία και βιοϊατρική κ.α.

Συνήθως, εφαρμόζεται συμπληρωματικά με τη φασματοσκοπία Raman.

#### 4.7. Υπέρυθρη φωτοακουστική φασματοσκοπία (Infrared Photoacoustic Spectroscopy, IR-PAS)

##### 4.7.1 Γενικά

Το φωτοακουστικό φαινόμενο

Το φωτοακουστικό φαινόμενο ανακαλύφθηκε πρώτη φορά από τον Alexander Graham Bell (Bell, 1880). Πρόκειται για το φαινόμενο το οποίο μεσολαβεί, έτσι ώστε να παράγεται ένας ακουστός ήχος όταν μια περιοδικά διακοπτόμενη δέσμη φωτός (chopped light) προσπίπτει πάνω στην επιφάνεια κάποιου στερεού σώματος. Το ηχητικό κύμα ενισχύεται αν τοποθετηθεί κάποια κωνική ή κυλινδρική κοιλότητα (κόρνα) πάνω από το στερεό σώμα.

Στη συνέχεια οι Tyndall (Tyndall, 1881) και Rontgen (Rontgen, 1881), διαπίστωσαν ότι το φωτοακουστικό φαινόμενο κάνει την εμφάνισή του ακόμα και όταν το διακοπτόμενο φως προσπίπτει σε αέρια και υγρά σώματα. Ύστερα από 50 χρόνια το φωτοακουστικό φαινόμενο αξιοποιήθηκε σε μια αξιόπιστη τεχνική ανάλυσης κυρίως αέριων δειγμάτων η οποία ονομάζεται φωτοακουστική φασματοσκοπία (PhotoAcoustic Spectroscopy - PAS).

Στην τεχνική της φωτοακουστικής φασματοσκοπίας το υπό ανάλυση δείγμα τοποθετείται μέσα σε ένα κέλυφος που περιέχει αέρα ή κάποιο άλλο αέριο, παρουσία ενός ευαίσθητου μικροφώνου. Στη συνέχεια το υλικό «φωτίζεται» με διακοπτόμενο μονοχρωματικό φως, ενώ το ακουστικό κύμα που παράγεται ενισχύεται και καταγράφεται. Ποιοτικά το φάσμα του ηχογραφημένου σήματος αντιστοιχεί στο φάσμα της οπτικής απορρόφησης του υλικού.

Αρχικά το φωτοακουστικό φαινόμενο αποδόθηκε στην κίνηση συστολής και διαστολής της φωτιζόμενης επιφάνειας (Rayleigh, 1881) λόγω της περιοδικής θέρμανσης και ψύξης από το διακοπτόμενο φως. Αργότερα όμως αποδείχθηκε από τον Preece (Preece, 1881) ότι το παραγόμενο ακουστικό κύμα είναι αποτέλεσμα της παλλόμενης κίνησης της

επιφάνειας επαφής του υλικού με το αέριο μέσα στο κέλυφος. Πιο συγκεκριμένα, τα φωτόνια που απορροφούνται από το δείγμα θέτουν σε κίνηση τα μόριά του, με αποτέλεσμα να προκύπτει περιοδική ροή θερμικής ενέργειας που προκαλεί αυξομειώσεις στην πίεση μιας λεπτής επιφάνειας αέρα, μπροστά από την επιφάνεια του δείγματος. Το πλάτος του παραγόμενου ακουστικού κύματος είναι ανάλογο του μήκους θερμικής διάχυσης του υλικού, το οποίο είναι αντιστρόφως ανάλογο της συχνότητας αναλαμπών της φωτεινής δέσμης (Rosencwaig & Gersho, 1976).

Η υπέρυθη φωτοακουστική φασματοσκοπία βασίζεται στην ανίχνευση ακουστικών κυμάτων τα οποία παράγονται όταν ένα υλικό απορροφά ακτινοβολία η οποία εκπέμπεται από μία πηγή υπέρυθρης ακτινοβολίας.

#### **4.7.2 Αρχή Λειτουργίας - Οργανολογία**

Όταν σε ένα υλικό, συνήθως αέριο, προσπέσει ακτινοβολία, ένα μέρος της ακτινοβολίας απορροφάται από τα μόρια του αερίου. Η απορρόφηση της ακτινοβολίας συμβαίνει σε συχνότητες οι οποίες είναι οι συχνότητες με τις οποίες δονούνται τα μόρια του αερίου. Αποτέλεσμα της απορρόφησης αυτής είναι η διέγερση των μορίων του αερίου σε υψηλότερες στάθμες δόνησης ή περιστροφής.

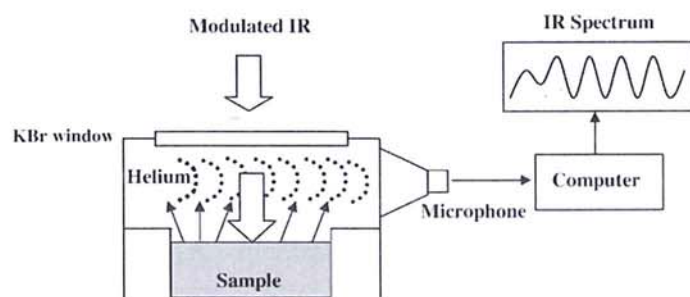
Καθώς μεταβάλλεται το μήκος κύματος του λέιζερ, όταν συντονιστεί με την συχνότητα κάποιας ηλεκτρονικής ή δονητικής μετάπτωσης, τότε λόγω της υψηλής πίεσης στο δείγμα, τα διεγερμένα μόρια θα εφισυχάσουν μέσω κρούσεων και θα δημιουργηθεί ένα ωστικό κύμα το οποίο ανιχνεύεται από ένα μικρόφωνο. Καταγράφεται η ένταση του μικροφώνου ως συνάρτηση του μήκους κύματος.

Η αρχή λειτουργίας των φωτοακουστικών φασματόμετρων έχει ως εξής: Τα προς μέτρηση αέρια συλλέγονται με ηλεκτρονική δειγματοληπτική αντλία και παγιδεύονται στο θάλαμο μέτρησης, όπου υπάρχουν ενσωματωμένα δύο διαφορεικά πυκνωτικά μικρόφωνα μεγάλης ακρίβειας και ευαισθησίας. Η αντλία στην αρχή κάθε κύκλου λειτουργίας ωθεί στο μετρητικό θάλαμο μέσω φίλτρων ποσότητα αέρος προς μέτρηση, που καθαρίζει το θάλαμο από υπολείμματα του προηγούμενου δείγματος αφενός και γεμίζει αυτόν με νέο δείγμα. Το νέο δείγμα αέρος παγιδεύεται στο θάλαμο μέσω των βαλβίδων που διαθέτει η συσκευή (Εικ. 4.13).

Το φωτοακουστικό φασματόμετρο διαθέτει πηγή υπέρυθρης ακτινοβολίας η οποία μέσω ελλειψοειδούς κατόπτρου και φακών εστίασης διέρχεται από περιστρεφόμενη μηχανική λεπίδα και μέσω ενός επιλεγμένου φίλτρου εισέρχεται στο θάλαμο μέτρησης. Σκοπός της περιστρεφόμενης λεπίδας είναι να μετατρέψει τη συνεχή ροή της δέσμης σε εναλλασσόμενη παλμικής μορφής. Ο σκοπός του κάθε επιλεγμένου φίλτρου είναι να επιτρέπει διέλευση ενός μόνο μήκους κύματος ακτινοβολίας για τη διέγερση του υπό εξέταση αερίου. Το δείγμα στο θάλαμο ενδέχεται να αποτελείται από διαφορετικά αέρια. Με το κάθε φίλτρο γίνεται επιλογή

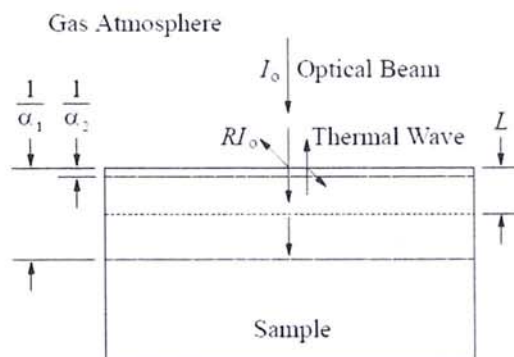
του μήκους κύματος που διεγείρει το κάθε αέριο, με αποτέλεσμα η μονοχρωματική δέσμη εισερχόμενη στο θάλαμο να διεγείρει το αντίστοιχο αέριο, το οποίο την απορροφά και έτσι αυξάνεται ο όγκος του, η θερμοκρασία του και η πίεση που εξασκεί στα τοιχώματα του θαλάμου και στα διαφορικά μικρόφωνα. Λόγω του ότι η δέσμη επέρχεται κατά παλμούς, η παραγόμενη πίεση ή ακουστικό σήμα είναι, επίσης, παλμικής μορφής. Το φωτοακουστικό σήμα ανιχνεύεται από ζεύγος πυκνωτικών μικροφώνων μεγάλης ακρίβειας και ευαισθησίας. Το πλάτος του ακουστικού σήματος είναι γραμμικώς ανάλογο της πίεσης του αερίου και επομένως της ποσότητας αυτού. Μέσω ενισχυτών το ηλεκτρικό σήμα ενισχύεται ηλεκτρονικά και οδηγείται σε ένα μετατροπέα αναλογικού σήματος σε ψηφιακό. Το ψηφιακό σήμα ανάγεται σε συγκέντρωση μέσω σύγκρισης με κατάλληλα δείγματα αναφοράς και βαθμονόμηση του οργάνου. Συνήθως, η μονάδα μέτρησης που χρησιμοποιείται είναι ppm.

Διαμορφώνοντας τη συχνότητα της υπέρυθρης ακτινοβολίας που διέρχεται από το συμβολόμετρο, μπορεί κανείς να ρυθμίσει το βάθος ανάλυσης ενός δείγματος, με αποτέλεσμα εκτός από αέρια να είναι δυνατόν να αναλυθούν υγρά και στερεά δείγματα. Μείωση της διαμορφούμενης συχνότητας επιτρέπει τη δημιουργία και μετάδοση θερμικών κυμάτων από βαθύτερα τμήματα του δείγματος στο αέριο. Το φωτοακουστικό σήμα περιέχει πληροφορίες για το φάσμα απορρόφησης του δείγματος και για το βάθος κάτω από την επιφάνεια του δείγματος από το οποίο παράγεται το σήμα.



**Εικ. 4.13:** Σχηματική απεικόνιση υπέρυθρης φωτοακουστικής διάταξης

Το φωτοακουστικό σήμα μπορεί να μελετηθεί με την εξίσωση θερμότητας (Carlaw & Jaeger, 1959) υποθέτοντας μία μονοδιάστατη ροή θερμότητας μεταξύ του δείγματος και του αερίου που βρίσκεται σε επαφή και με κατεύθυνση αντίθετη της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. (Εικ. 4.14)



**Εικ. 4.14:** Σχηματική απεικόνιση της παραγωγής σήματος ( $\alpha$  = συντελεστής απορρόφησης)

### 4.7.3. Προβλήματα παρεμβολών μεταξύ διαφορετικών αερίων

Ορισμένα αέρια απορροφούν την υπέρυθη ακτινοβολία σε παρεμφερή μήκη κύματος. Αποτέλεσμα αυτού είναι να δημιουργούνται παρεμβολές μεταξύ των διαφόρων αερίων στην περίπτωση που το υπό ανάλυση δείγμα αποτελείται από περισσότερα του ενός αέρια και να είναι δύσκολο να ξεχωρίσει κανείς σε ποιο αέριο αντιστοιχεί η μετρούμενη συγκέντρωση, ή αν αντιστοιχεί σε άθροισμα συγκεντρώσεων περισσότερων του ενός αερίων.

Το πρόβλημα αυτό αντιμετωπίζεται, συνήθως, με την επιλογή κατάλληλων φίλτρων στα σύγχρονα φασματοόμετρα και τη βαθμονόμηση του οργάνου για όλα τα αέρια.

Μειονέκτημα της μεθόδου είναι, επίσης, ότι το μικρόφωνο εκτίθεται στο αέριο δείγμα που μερικές φορές μπορεί να είναι δραστικό και να καταστρέφει το μικρόφωνο.

### 4.7.4. Πλεονεκτήματα της μεθόδου

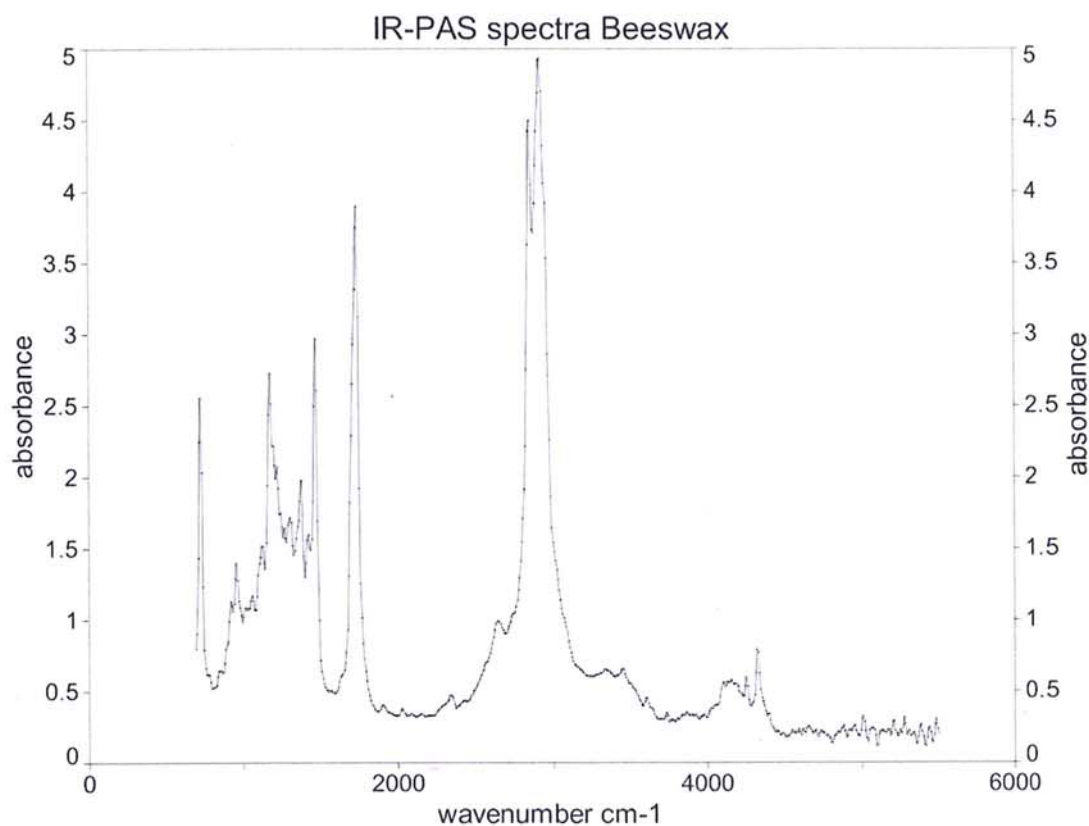
Βασικό πλεονέκτημα της υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας είναι η υψηλή ευαισθησία της με αποτέλεσμα αναλύσεις μεγάλης ακρίβειας και όρια ανιχνευσιμότητας λίγα ppb ή ακόμα και ppt.

Στα πλεονεκτήματα της μεθόδου συγκαταλέγονται, επίσης, η δυνατότητα ταυτόχρονης ανάλυσης μικρών και μεγάλων συγκεντρώσεων αερίων, ο μικρός όγκος ελάχιστου δείγματος που απαιτείται, η μεγάλη σταθερότητα και αντοχή των οργάνων λόγω της χρήσης των μικροφώνων.

### 4.7.5 Εφαρμογές

Η μέθοδος IR PAS χρησιμοποιείται ευρύτατα στην ανίχνευση και ανάλυση αερίων δειγμάτων. Στον παρακάτω πίνακα (από Allan Roczko, <http://media.msanet.com>), αναγράφονται τα αέρια τα οποία μπορούν να ανιχνευθούν και αναλυθούν με τη μέθοδο IR PAS στις διάφορες βιομηχανίες..

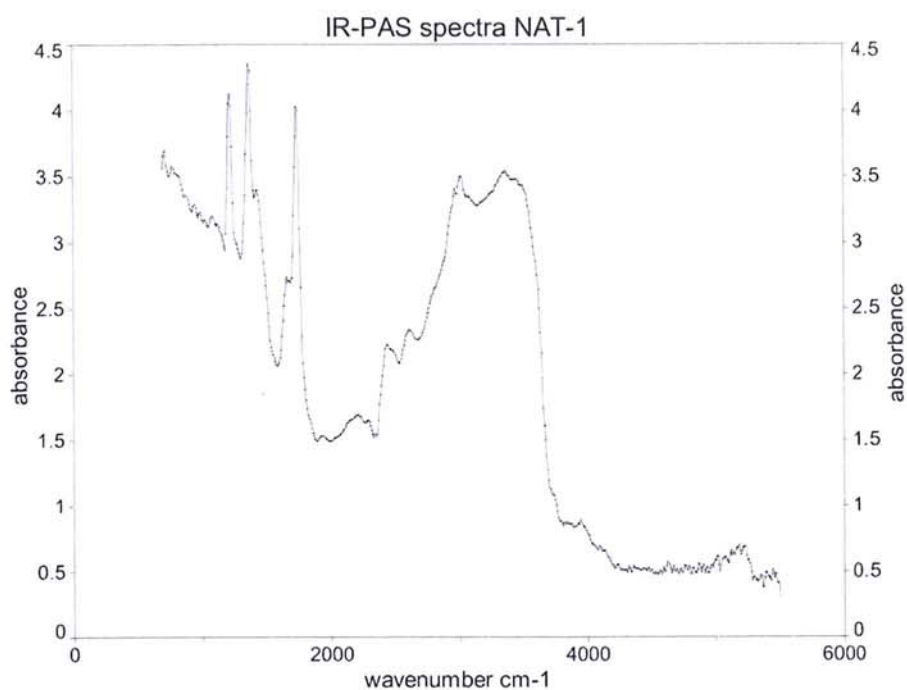
Για την ακρίβεια του IRPAS μετρήσαμε δείγμα κεριού μελισσών (Εικ. 4.15) το οποίο τακτοποιήθηκε από τις βάσεις δεδομένων και δείγμα φυσικής ορυκτής ύλης η οποία αγοράστηκε στην Αλεξάνδρεια (Εικ. 4.16). Η φυσική ορυκτή υλη με κωδικό NAT-1 μετρήθηκε και με XRD για την διασταύρωση και ταύτιση της (4.17).



**Εικ. 4.15:** Φάσμα υπερευθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας δείγματος κεριού μελισσών από την συλλογή του γράφοντος το οποίο λήφθηκε από τον καθ. Stevenson Chris και μετρήθηκαν οι από τον γράφοντα οι παρακάτω τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 725, 941, 956, 1056, 1126, 1172, 1203, 1265, 1303, 1373, 1419, 1465, 1735, 2337, 2678, 2854, 2916 cm-1.

Από την ηλεκτρονική βιβλιογραφία γνωρίζουμε ότι για κεριό μελισσών στην περιοχή του υπερέυθρου έχουμε τις εξής τιμές: 720, 1167, 1460, 1737, 2848, 2915 cm-1 σύμφωνα με την βάση δεδομένων : FT-IR SPECTRA OF BINDERS AND COLORANTS ([http://www.ut.ee/katsekoda/IR\\_Spectra/](http://www.ut.ee/katsekoda/IR_Spectra/))

Σύμφωνα με τα παραπάνω έχουμε αντιστοιχία στα εξής ζεύγη τιμών: 725 cm-1 με 720 cm-1, 1172 cm-1 με 1167 cm-1, 1465 cm-1 με 1460 cm-1, 1735 cm-1 με 1737 cm-1, 2854 cm-1 με 2848 cm-1, 2916 cm-1 με 2915 cm-1 από όπου προκύπτει ταύτιση με κεριό μελισσών.

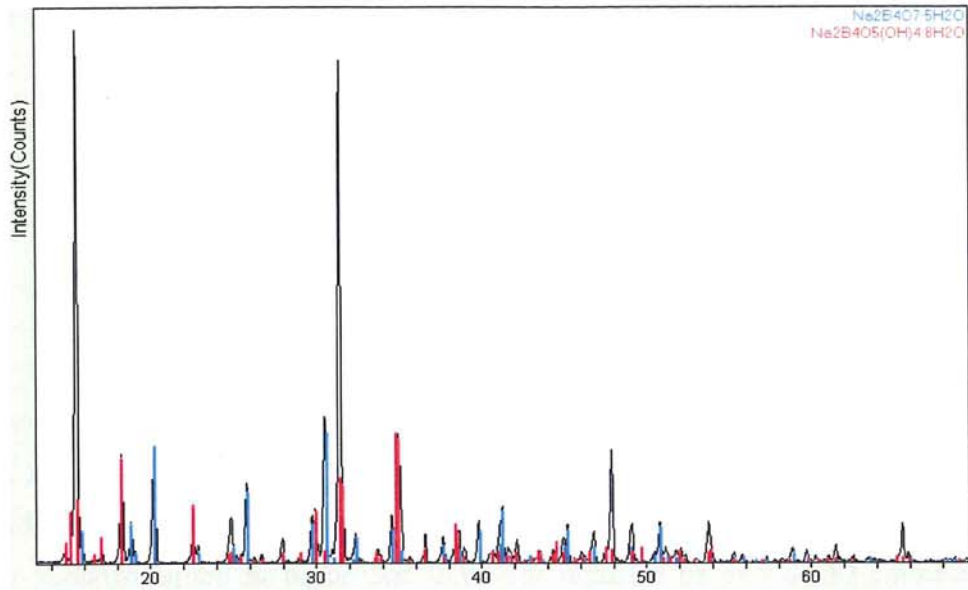


**Εικ. 4.16:** Φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος NAT-1 φυσικής ορυκτής ύλης η οποία αγοράστηκε στην αγορά της Αλεξάνδρειας της Αιγύπτου. Το υλικό αυτό φέρει σήμερα την ονομασία Νατρούν. Αυτό μας έκανε να υποθέσουμε ότι μπορεί να σχετίζεται με το Νάτρον των αρχαίων Αιγυπτίων. Η μέτρηση έγινε από τον καθ.

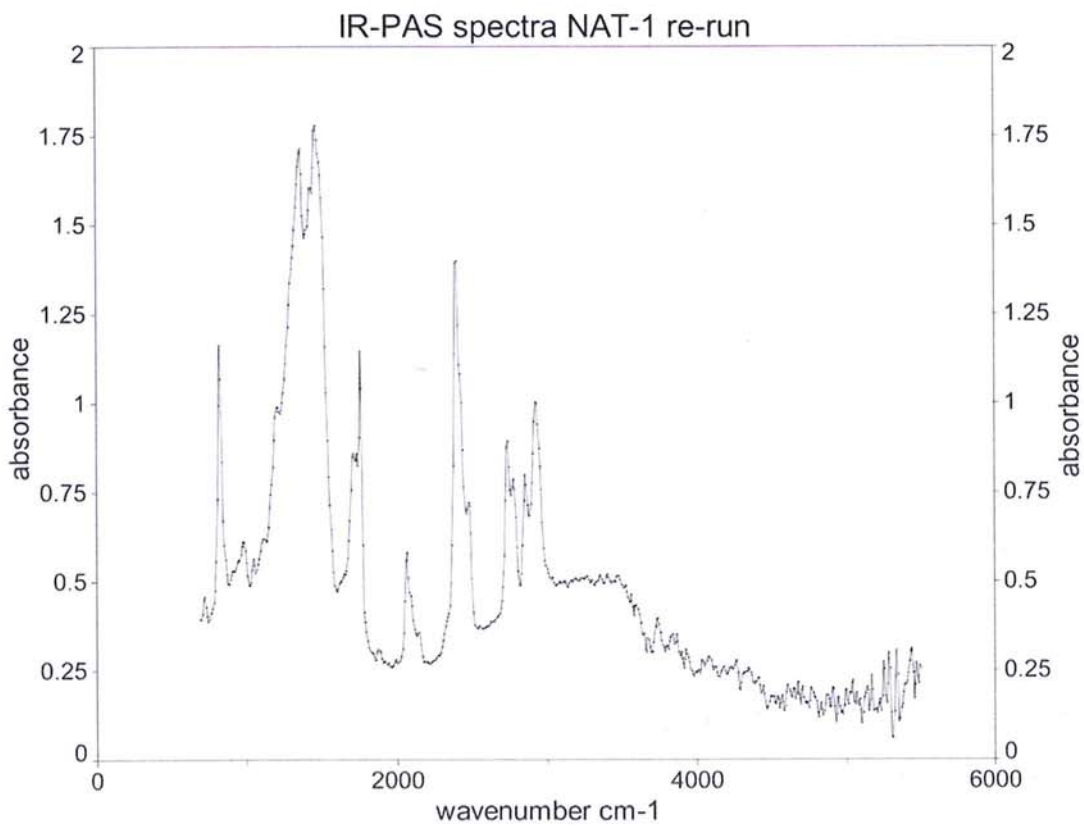
Stevenson και η επεξεργασία του φάσματος από τον γράφοντα.

Στο φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος NAT-1 μετρήθηκαν οι εξής τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 709, 879, 948, 987, 1023, 1087, 1126, 1218, 1365, 1420, 1658, 1735, 1928, 2214, 2291, 2437, 2607, 2970, 3016, 3024, 3363 cm<sup>-1</sup>.





**Εικ. 4.17:** Φάσμα περίθλασης ακτίνων-X του δείγματος NAT-1. *Tricalconite* 7-0277  
 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , *Borax* 33-1215  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH}) \cdot 4.8\text{H}_2\text{O}$ .



**Εικ. 4.18:** Φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος NAT-1 (εικόνα 4.16) σε επαναμέτρηση.

Στο φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος NAT-1 κατά την επαναμέτρηση του μετρήθηκαν οι εξής τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 725, 825, 979, 1049, 1118, 1211, 1365, 1427, 1465, 1712, 1758, 1882, 2067, 1144, 2391, 2476, 2738, 2777, 2854, 2931  $\text{cm}^{-1}$ .

#### **4.8. Φασματομετρία ατομικής εκπομπής με επαγωγική σύζευξη πλάσματος**

**(Inductively coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, ICP-AES)**

**Φασματομετρία μάζας με επαγωγική σύζευξη πλάσματος (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS)**

##### **4.8.1 Γενικά**

Επίτευγμα στο πεδίο της ανόργανης αναλυτικής χημείας αποτέλεσε η ανάπτυξη των ενόργανων φασματοχημικών μεθόδων, της φασματομετρίας φθορισμού ακτίνων X (X-Ray Fluorescence, XRF) και της οπτικής φασματομετρίας εκπομπής (Optical Emission Spectroscopy, OES). Από τη δεκαετία του 1930 έωςήμερα οι φασματοχημικές μέθοδοι συνεχίζουν να εξελίσσονται, βελτιώνοντας την ποιότητα και τις δυνατότητες των χημικών αναλύσεων. Ειδικά για την ανάλυση διαλυμάτων, η ανάπτυξη της φασματομετρίας με επαγωγική σύζευξη πλάσματος ως πηγή διέγερσης (Inductively coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, ICP-AES) αποτέλεσε σπουδαίο επίτευγμα στο χώρο της φασματομετρίας. Το μεγαλύτερο μέρος των ανόργανων χημικών μεθόδων σήμερα γίνεται με χρήση XRF, ICP-AES ή φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης (AAS).

Η φασματομετρία μάζας (MS) η οποία εφαρμόστηκε αρχικά στην ανάλυση στερεών δειγμάτων, εξελίχθηκε σε φασματομετρία μάζας με επαγωγική σύζευξη πλάσματος ως πηγή ιονισμού (Inductively Coupled Plasma Mass spectrometry, ICP-MS) με εφαρμογή στην ανάλυση διαλυμάτων. Ευρέως χρησιμοποιείται επίσης και η ραδιομετρική μέθοδος ανάλυσης με βομβαρδισμό νετρονίων (NAA) η χρήση της οποίας, ωστόσο, περιορίζεται επειδή απαιτεί τη λειτουργία πυρηνικού αντιδραστήρα. Για τον προσδιορισμό ανιόντων, πλέον διαδεδομένες μέθοδοι είναι η χρωματογραφία ιόντων (IC) και ο προσδιορισμός ιόντων με εκλεκτικά ηλεκτρόδια (ion selective electrodes ISE).

Η σύγχρονη τάση της ανόργανης ανάλυσης είναι ο συνδυασμός ποικίλων μεθόδων για την επίτευξη χαμηλότερων ορίων ανιχνευσιμότητας π.χ. ο συνδυασμός χρωματογραφίας και φασματομετρίας εκπομπής ή μάζας με διέγερση πλάσματος. Σε αυτή τη μέθοδο στοιχεία ή ομάδες στοιχείων απομονώνονται και εμπλουτίζονται αρχικά με χρωματογραφία και ακολούθως μετρούνται με μια από τις δύο φασματομετρικές μεθόδους.

Η φασματομετρία ατομικής εκπομπής με επαγωγική σύζευξη πλάσματος (Inductively coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, ICP-AES) προσδιορίζει ταυτόχρονα πολλά κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία και η φασματομετρία μαζών με επαγωγική σύζευξη πλάσματος (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS) προσδιορίζει στοιχεία πολύ χαμηλών συγκεντρώσεων δηλαδή κάτω από ένα μέρος στο εκατομμύριο (ppm).

#### **4.8.2 Φασματομετρία ατομικής εκπομπής με επαγωγική σύζευξη πλάσματος (Inductively coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, ICP-AES)**

Η φασματοσκοπία ατομικής εκπομπής (Atomic Emission Spectroscopy - AES), αποτελεί μία παραλλαγή της κλασικής φασματομετρίας ατομικής εκπομπής με διέγερση σπινθήρα ή τόξου. Η κλασική τεχνική της φλογοφωτομετρίας (Flame-Emission Photometry - FEP) εξελίχθηκε στην πολυστοιχειακή αναλυτική τεχνική της φασματοσκοπίας εκπομπής με επαγωγική σύζευξη πλάσματος ως πηγή διέγερσης (ICP-AES).

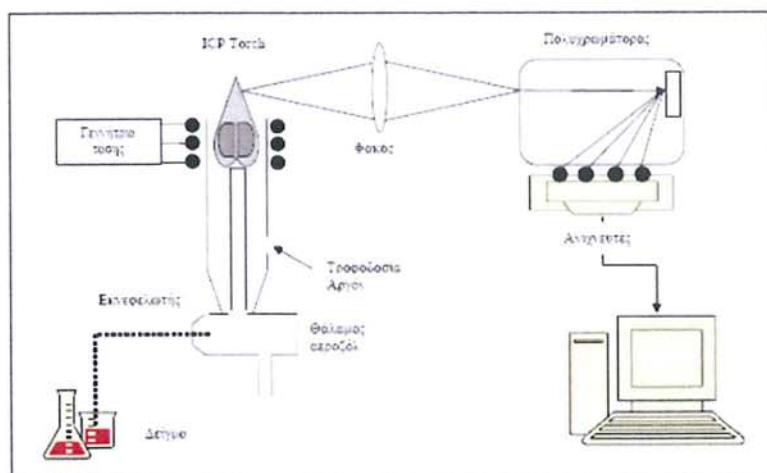
Η χρήση πλάσματος με επαγωγική σύζευξη (ICP) έφερε επανάσταση στην τεχνική της AES παρέχοντας τη δυνατότητα ανάλυσης των περισσότερων στοιχείων του περιοδικού πίνακα με όρια ανίχνευσης 1-100 ppb. Η τεχνική που προέκυψε είναι γνωστή ως φασματοσκοπία ατομικής εκπομπής με επαγωγική σύζευξη πλάσματος (Inductively Plasma Atomic Emission Spectroscopy ή ICP-AES) και είναι πολυστοιχειακή, αφού επιτρέπει την ταυτόχρονη διέγερση όλων των ατόμων του δείγματος. Η διάταξη που χρησιμοποιείται ονομάζεται Torch (πυρσός) και αναπτύχθηκε από τους Greenfield και Fassel (1965-1969). Το πρώτο εμπορικό όργανο κατασκευάστηκε το 1975.

#### **4.8.3 Οργανολογία ICP-AES**

Τα βασικά τμήματα ενός ICP-AES είναι (Εικ. 4.19):

- Το πλάσμα (πηγή ιονισμού).
- Μονοχρωμάτορας ή πολυχρωμάτορας για διαδοχική ή ταυτόχρονη ανάλυση στοιχείων, αντίστοιχα.
- Ανιχνευτής ιόντων.
- Η/Υ

Η πηγή του πλάσματος επαγωγικής σύζευξης (ICP) αποτελείται από 3 συγκεντρικούς χαλαζιακούς κυλίνδρους που περιβάλλονται από σπείρες επαγωγικού πηνίου, μέσω των οποίων διοχετεύεται το ιονιζόμενο αέριο αργού (αδρανές αέριο) με μεγάλη ταχύτητα, φτάνοντας σε θερμοκρασίες 6000- 10000 K.



**Εικ. 4.19:** Σχηματική διάταξη του οργάνου ICP-AES (από Αργυράκη, 2007).

Το διάλυμα εισέρχεται στο πλάσμα υπό μορφή αεροζόλ περνώντας από τον εκνεφωτή. Μόνο το 3% του δείγματος εισάγεται περνά μέσα από τον εκνεφωτή στο πλάσμα. Το υπόλοιπο συλλέγεται από μία παγίδα. Η υψηλή θερμοκρασία του πλάσματος, οδηγεί στον ιονισμό των περισσότερων στοιχείων του περιοδικού συστήματος, με αποτέλεσμα να σχηματίζονται ιόντα απλού φορτίου, τα οποία εκπέμπουν ακτινοβολία σε χαρακτηριστικά μήκη κύματος. Οι γραμμές του φάσματος εκπομπής των στοιχείων είναι σχετικά στενές, οπότε δεν αλληλεπικαλύπτονται, και, έτσι, γίνεται δυνατός ο σύγχρονος προσδιορισμός πολλαπλών χημικών στοιχείων στο δείγμα. Ένας μονοχρωμάτορας (φράγμα περίθλασης), απομονώνει στη συνέχεια τα διαφορετικά μήκη κύματος της ακτινοβολίας, και αφήνει να περάσει από τη σχισμή μόνο η ακτινοβολία που αντιστοιχεί στο μήκος κύματος του συγκεκριμένου στοιχείου. Η ένταση μετρείται σε ένα σύστημα ανιχνευτών. Οι μονοχρωμάτορες μπορεί να είναι διαδοχικοί (διάταξη Czerny-Turner) για διαδοχική ανάλυση στοιχείων. Υπάρχει, όμως, η δυνατότητα και για ταυτόχρονη ανάλυση πολλών στοιχείων (έως 48) με τη χρήση ενός πολυχρωμάτορα, στη θέση του μονοχρωμάτορα (διάταξη Paschen-Runge). Τα πιο σύγχρονα φασματόμετρα ICP-AES φέρουν πολυδιαυλικούς ανιχνευτές σύζευξης φορτίου (Charge Coupled Devices, CCD), οι οποίοι επιτρέπουν την ταυτόχρονη παρατήρηση πολλών φασματικών γραμμών, οι οποίες αποθηκεύονται σε φωτοευαίσθητους καταχωρητές συνδεδεμένους με μονάδες εξόδου ηλεκτρικών σημάτων.

#### 4.8.4 Στάδια ανάλυσης

Η ποσοτική στοιχειακή ανάλυση με ICP-AES περιλαμβάνει τα παρακάτω στάδια (από Όξενκιουν-Πετροπούλου, 2006)

- Προετοιμασία δείγματος (διαλυτοποίηση, αραιώση)

- Προετοιμασία κατάλληλων προτύπων των στοιχείων που θα προσδιοριστούν ποσοτικά
- Διέγερση δείγματος με πλάσμα
- Διαχωρισμός της εκπεμπόμενης πολυχρωματικής ακτινοβολίας σε μονοχρωματική με τη βοήθεια φράγματος περίθλασης
- Επιλογή της βέλτιστης φασματικής γραμμής για κάθε στοιχείο
- Επιλογή εύρους σχισμών του μονοχρωμάτορα
- Δημιουργία μιας πολυστοιχειακής μεθόδου από τα στοιχεία που πρόκειται να προσδιοριστούν ποσοτικά
- Βαθμονόμηση της θέσης ενός στοιχείου στο φάσμα με βάση την πρότυπη φασματική γραμμή
- Επιλογή παράθυρου μέτρησης
- Βαθμονόμηση της έντασης της φασματικής γραμμής με πρότυπα διαλύματα – Σχεδιασμός καμπύλης αναφοράς
- Μέτρηση των στοιχείων στο δείγμα

#### **4.8.5 Αναλυτικές δυνατότητες – προσδιορισμός συγκέντρωσης στοιχείων**

Η τεχνική ICP-AES χρησιμοποιείται ως επί το πλείστον για την ανάλυση διαλυμάτων. Ωστόσο είναι δυνατή και η εισαγωγή στερεών δειγμάτων η οποία όμως απαιτεί τη χρήση τεχνικών ακριβείας υψηλού κόστους όπως αυτή της θερμικής αποσύνθεσης με laser (laser ablation). Το αναλυτικό εύρος της ICP-AES καλύπτει περίπου 60 χημικά στοιχεία συμπεριλαμβανομένων και ορισμένων μη μετάλλων όπως το θείο και ορισμένα αλογόνα, τα οποία σημειώνεται ότι δεν μπορούν να προσδιορισθούν με φασματομετρία ατομικής απορρόφησης (AAS). Η μέτρηση της συγκέντρωσης των στοιχείων και σε αυτή την τεχνική γίνεται με χρήση καμπύλων βαθμονόμησης οι οποίες είναι γραμμικές για μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων. Λόγω των υψηλών θερμοκρασιών ατομοποίησης ακόμη και τα ανθεκτικότερα χημικά στοιχεία (B, P, Sn, U, Zr, Nb) ατομοποιούνται. Τα όρια ανίχνευσης της τεχνικής ICP-AES είναι της 1-100 ppb.

Στα μειονεκτήματα της τεχνικής περιλαμβάνονται κυρίως οι φασματικές παρεμβολές που προκύπτουν λόγω της αφθονίας φασματικών γραμμών που παράγονται από το υπέρθερμο πλάσμα. Για την εξουδετέρωσή τους χρησιμοποιούνται φασματόμετρα υψηλής ευκρίνειας ή γίνεται προσδιορισμός εναλλακτικής γραμμής φάσματος του προσδιοριζόμενου

στοιχείου. Άλλου είδους παρεμβολές όπως οι παρεμβολές μητρών και οι παρεμβολές υποστρώματος είναι πιο περιορισμένες. Στα μειονεκτήματα της μεθόδου μπορεί να συμπεριληφθεί και η αναγκαιότητα διαλυτοποίησης του δείγματος πολλές φορές είναι χρονοβόρα διαδικασία.

#### 4.8.6 Εφαρμογές

Η ICP-AES εφαρμόζεται κυρίως σε αναλύσεις γεωλογικών δειγμάτων (προσδιορισμός κύριων στοιχείων, ιχνοστοιχείων και σπάνιων γαιών), μεταλλουργικών δειγμάτων (κυρίως για την ανάλυση των στοιχείων Nb, Ta, W, B, Zr, P, S), πετροχημικές αναλύσεις, περιβαλλοντικές αναλύσεις (αναλύσεις βαρέων μετάλλων) κ.λ.π.

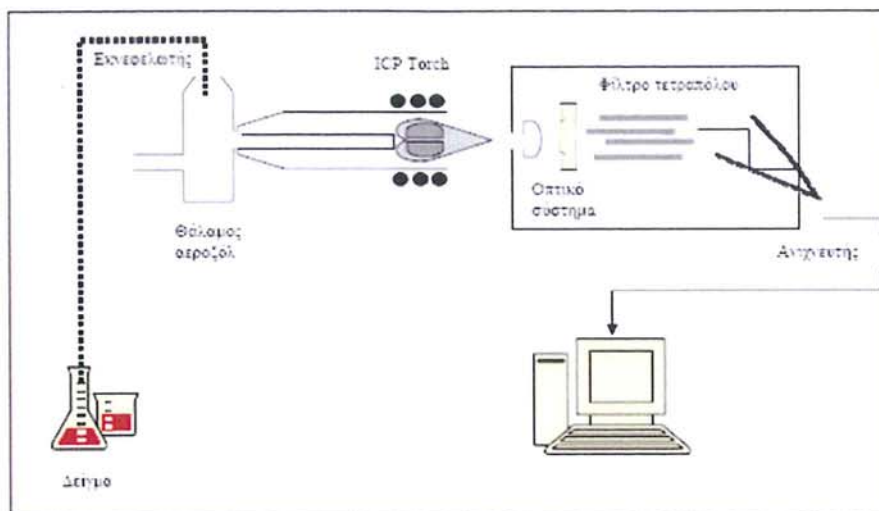
#### 4.8.7 Φασματομετρία μαζών με επαγωγική σύζευξη πλάσματος (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS)

Η τεχνική ICP-MS αναπτύχθηκε στην αρχή της δεκαετίας του 1980 και σήμερα αποτελεί μια από τις δημοφιλέστερες αναλυτικές τεχνικές με εφαρμογές στις γεωεπιστήμες, τη μελέτη του περιβάλλοντος και την ιατρική. Η τεχνική χρησιμοποιεί πλάσμα υψηλής θερμοκρασίας για την παραγωγή θετικά φορτισμένων ιόντων ή ιοντικών θραυσμάτων μορίων τα οποία στη συνέχεια διαχωρίζονται και ποσοτικοποιούνται μέσω της καταγραφής της σχετικής έντασης του ιοντικού ρεύματος που αντιστοιχεί σε κάθε λόγο μάζας προς φορτίο ( $m/z$ ) σε ένα φασματογράφο μάζας. Όπως και η AES, η φασματομετρία ατομικών μαζών είναι μια πολυστοιχειακή αναλυτική τεχνική, η οποία παρέχει επιπλέον πληροφορίες για τα ισοτοπικά είδη των στοιχείων του δείγματος. Τυπικά εφαρμόζεται για την ανάλυση διαλυμάτων με τη δυνατότητα εισαγωγής και στερεών δειγμάτων με χρήση laser ablation.

#### 4.8.8 Οργανολογία ICP-MS

Η λειτουργία της τεχνικής ICP-MS (Εικ. 4.20) γίνεται στα εξής βήματα:

- Εισαγωγή του υγρού ή στερεού δείγματος στο σύστημα του πλάσματος και ιοντισμός, μέσω ρεύματος αερίου αργού για τη μεταφορά.
- Διαχωρισμός των παραγόμενων ιόντων με βάση το λόγο μάζα / φορτίο σε φασματόμετρο μαζών.
- Μέτρηση της σχετικής έντασης που αντιστοιχεί σε κάθε λόγο  $m/z$  σε ηλεκτρονικό πολλαπλασιαστή/ ανιχνευτή.



**Εικ. 420:** Σχηματική διάταξη του οργάνου ICP-MS (Από Αργυράκη, 2007).

Τα βασικά τμήματα ενός ICP-MS είναι:

- Πηγή ιόντων ICP
- Επιφάνεια διασύνδεσης (interface) μεταξύ πλάσματος και φασματομέτρου μάζας
- Σύστημα υψηλού κενού
- Τετραπολικό φίλτρο μάζας για το διαχωρισμό των ιόντων με βάση το λόγο  $m/z$
- Ανιχνευτής ιόντων
- Η/Υ

Το σύστημα εισαγωγής του δείγματος περιλαμβάνει τον εκνεφωτή και το θάλαμο ψεκασμού (spray chamber). Ο εκνεφωτής μετατρέπει το υγρό δείγμα σε αεροζόλ αναμειγνύοντάς το με αέριο αργό (αδρανές αέριο) στο θάλαμο ψεκασμού. Στη συνέχεια το παραγόμενο αεροζόλ διοχετεύεται στο πλάσμα θερμοκρασίας 5000-10000K όπου εξατμίζεται, ατομοποιείται και ιονίζεται. Τα ιόντα που προκύπτουν μεταφέρονται στον φασματογράφο μάζας μέσω ενός συστήματος μεταφοράς αποτελούμενο από μια επιφάνεια διασύνδεσης (interface) και ένα οπτικό σύστημα ιόντων. Η επιφάνεια διασύνδεσης εξάγει τα ιόντα από το πλάσμα και διοχετεύει την ιοντική δέσμη στο θάλαμο του φασματογράφου μάζας με τη βοήθεια μιας απορροφητικής αντλίας. Το οπτικό σύστημα ιόντων εστιάζει και κατευθύνει τα ηλεκτροθετικά ιόντα της ιοντικής δέσμης στο φασματόμετρο, όπου διαχωρίζονται ανάλογα με το λόγο  $m/z$ .

Ο πλέον διαδεδομένος τύπος φασματόμετρου μάζας είναι το φασματόμετρο μαζών τετραπόλου (quadrupole mass spectrometer ή QMS) το οποίο κάνει χρήση εναλλασσόμενου υψίσυχνου ηλεκτρικού πεδίου, αναπτυσσόμενου κατά μήκος τεσσάρων παράλληλων και συμμετρικά τοποθετημένων μεταλλικών ράβδων. Η διάταξη αυτή επιτρέπει τη διέλευση ιόντων δεδομένης τιμής  $m/z$ , η οποία εξαρτάται από τη συχνότητα εναλλαγής του ηλεκτρικού πεδίου. Έτσι, μεταβάλλοντας τη συχνότητα εναλλαγής του ηλεκτρικού πεδίου, το φασματόμετρο σκανάρει σειριακά όλους τους πιθανούς συνδυασμούς λόγων  $m/z$  οι οποίοι αντιστοιχούν σε διαφορετικά είδη χημικών στοιχείων.

Για το διαχωρισμό μαζών με τον τετραπολικό αναλυτή, ισχύει η σχέση:

$$\frac{m}{z} = \frac{0.13}{r_0^2} \frac{DC}{(RF)^2} \quad (20)$$

όπου:

$m$  = μάζα ιόντος

$z$  = φορτίο ιόντος

$r_0$  = απόσταση των ράβδων

$RF$  = συχνότητα σε MHz

$DC$  = τάση ηλεκτροδίων

Τα ταξινομημένα ιόντα ανιχνεύονται και καταγράφονται στη συνέχεια στο σύστημα του φωτοπολλαπλασιαστή. Ο τελικός αποδέκτης της ανάλυσης είναι ο H/Y μέσω του οποίου ελέγχεται επίσης η λειτουργία όλων των τμημάτων του οργάνου, γίνεται η διαχείριση των αναλυόμενων δειγμάτων και η επεξεργασία των αναλυτικών αποτελεσμάτων.

#### 4.8.9 Αναλυτικές δυνατότητες – προσδιορισμός συγκεντρώσεων

Στην τεχνική ICP-MS γίνεται συνεχής καταγραφή της σχετικής έντασης του ιοντικού ρεύματος που αντιστοιχεί στο λόγο  $m/z$  για κάθε στοιχείο. Οι κορυφές του φάσματος που προκύπτει επιτρέπουν την ταυτοποίηση των χημικών στοιχείων που περιέχονται στο δείγμα, ενώ η ένταση του σήματος χρησιμοποιείται για την ποσοτικοποίηση. Είναι επίσης δυνατή η ημιποσοτική ανάλυση του δείγματος η οποία μπορεί να εφαρμοσθεί για τον ταχύ έλεγχο αγνώστων δειγμάτων.

Η ποσοτικοποίηση των συγκεντρώσεων βασίζεται σε εσωτερική ή εξωτερική βαθμονόμηση με χρήση αναλυτικών δειγμάτων αναφοράς (standards). Η μέθοδος της εσωτερικής βαθμονόμησης χρησιμοποιείται, συνήθως, για τη διόρθωση των συστηματικών σφαλμάτων του οργάνου, η εξωτερική βαθμονόμηση βασίζεται στην καταγραφή του



φάσματος αναλυόμενων standards γνωστής συγκέντρωσης, τα οποία καλύπτουν το εύρος συγκεντρώσεων των προς ανάλυση δειγμάτων, ενώ ο εμβολιασμός των δειγμάτων με γνωστή ποσότητα αναλυτή ελαχιστοποιεί τα σφάλματα που οφείλονται στο υλικό της μήτρας.

**Πίνακας 4.3:** Όρια ανιχνευσιμότητας ορισμένων στοιχείων με τη μέθοδο ICP-MS (Από <http://www.cee.vt.edu/ewr/environmental/teach/smprimer/icpms/icpms.htm>)

Στοιχείο	Όριο ανίχνευσης (ppt)
U, Cs, Bi	< 10
Ag, Be, Cd, Rb, Sn, Sb, Au	10-50
Ba, Pb, Se, Sr, Co, W, Mo, Mg	50-100
Cr, Cu, Mn	100-200
Zn, As, Ti	400-500
Li, P	1-3 ppb
Ca	< 20 ppb

#### 4.8.10 Εφαρμογές

Η τεχνική ανάλυσης ICP-MS χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό τοξικών μετάλλων σε περιβαλλοντικά δείγματα (νερό, απόβλητα), τον προσδιορισμό σπάνιων γαιών και ιχνών ευγενών μετάλλων καθώς και για γεωχρονολογικές μελέτες στις γεωεπιστήμες, τον έλεγχο κραμάτων στη μεταλλουργία, τον προσδιορισμό βαρέων μετάλλων σε πετρέλαια και ορυκτέλαια κ.α. Έχει, επίσης, ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών στη βιοϊατρική (Οξενκιουν-Πετροπούλου, 2006).

Τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα των συζευγμένων τεχνικών ICP-AES και ICP-MS έναντι της AAS είναι η δυνατότητα σύγχρονης ανάλυσης πολλών στοιχείων, το μεγάλο εύρος δυναμικού προσδιοριζόμενων συγκεντρώσεων και οι περιορισμένες παρεμποδίσεις. Η τεχνική ICP-AES με όρια ανιχνευσιμότητας συγκρίσιμα με αυτά της FAAS (Flame Atomic Absorption Spectroscopy, φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης με φλόγα), αποτελεί την καλύτερη επιλογή για την ανάλυση μεγάλου αριθμού δειγμάτων, ενώ η τεχνική ICP-MS είναι συμφέρουσα όταν ο αριθμός δειγμάτων είναι μεγάλος και οι απαιτήσεις για μεγάλη ευαισθησία υψηλές. Σημειώνεται πάντως ότι σε πολλές περιπτώσεις αναλυτικών προβλημάτων είναι απαραίτητος ο συνδυασμός δύο διαφορετικών τεχνικών ανάλυσης.

Ο λόγος της επιλογής της συγκεκριμένης μεθόδου ανάλυσης για τα δείγματα από την αποστολή από την νήσο Λήμνο και από την δειγματοληψία στην νήσο Σάμο είναι γιατί οι περιεκτικότητες που αναζητούσαμε ήταν της τάξεως μερικών δεκάδων ppm που ήταν αδύνατον να ανιχνευθούν με ασφάλεια και ακρίβεια με άλλη αναλυτική τεχνική. Έτσι τα δείγματα με τους κωδικούς SMG-1, SMG-2, SMG-3, SMG-4, SMG-5, SMG-6, SMG-7, SMG-8, SMG-9 καθώς και τα δείγματα με το πρόθεμα LMN στον κωδικό τους από την έρευνα στην Λήμνο αναλύθηκαν με την μέθοδο ICP/MS γιατί με βάση την αρχαία γραμματεία είχαν αποτελέσει υλικό που χρησιμοποιήθηκε για παρασκευή φαρμακευτικών σκευασμάτων.

Όπως γνωρίζουμε μια φαρμακευτική ουσία σε ένα δισκίο για να είναι δραστική αρκεί να περιέχεται σε μερικά μόνο mg. Με αυτό το σκεπτικό αναζητήσαμε κατά πρώτον την χρωστική ύλη στην περίπτωση της Λήμνου και κατά δεύτερον την φαρμακευτική ουσία που θα μπορούσε να περιέχεται στην *Λημνία γη*. Ενώ στην περίπτωση της Σαμίας γης μας ενδιέφερε κυρίως ο συσχετισμός της με την πιθανότητα ομοιότητα της με την *Μηλία γη* ή της τυχόν διαφοροποίησής της από αυτήν. Το εργαστήριο όπου έγιναν οι παραπάνω αναλύσεις είναι το ACMELAB στο Βανκούβερ του Καναδά. Χρησιμοποιήθηκαν πρότυπα δείγματα αναφοράς των στοιχείων που αναλύθηκαν τα οποία εκτίθενται στους σχετικούς πίνακες των αναλύσεων.

## Πειραματικό μέρος

### Μεθοδολογία

Για τον χαρακτηρισμό των εξεταζομένων δειγμάτων ορυκτών και τεχνητών χρωστικών επιλέξαμε μία σειρά τεχνικών ανάλυσης. Πιο συγκεκριμένα αυτές οι αναλυτικές τεχνικές είναι οι ακόλουθες:

*Περίθλαση Ακτίνων-Χ* για να προσδιορίσουμε το ορυκτολογικό είδος της εξεταζόμενης ένωσης, με την βοήθεια των προγραμμάτων EVA και Jade. Τα φάσματα της Περίθλασης Ακτίνων-Χ μας προσδιόρισαν την δομή των ενώσεων που μελετήσαμε, ταυτίζοντας μας τα αντίστοιχα δείγματα με φάσματα αναφοράς.

*Φασματοσκοπία Raman* για να διερευνήσουμε τα δείγματα μας με αντίστοιχα φάσματα από δείγματα αναφοράς που είναι διαθέσιμα σε τράπεζες φασμάτων χρωστικών του UCL Raman Library. Πολλές φορές όμως αντιμετωπίσαμε το φαινόμενο του φθορισμού και αναγκαστήκαμε να καταφύγουμε σε επαναμετρήσεις όπως στην περίπτωση του αιγυπτιακού μπλε. Για τις μετρήσεις Raman χρησιμοποιήσαμε την συσκευή RockHound η οποία έχει το πλεονέκτημα ότι είναι φορητή και μπορεί να εφαρμοστεί σε μελέτη στο ύπαιθρο. Οι υπόλοιπες μετρήσεις έγιναν στο εργαστήριο της DeLtaNU όπως αναφέρθηκε στο οικείο κεφάλαιο.

*Φασματοσκοπία Υπερύθρου Διέλευσης με χρήση παστίλιας KBr* για να χαρακτηρίσουμε το είδος των χημικών δεσμών των χρωστικών που μελετήσαμε. Οι μετρήσεις έγιναν στο εργαστήριο του Μετσόβιου Πολυτεχνείου στο Τμήμα των Μηχανικών Μεταλλείων όπως αναφέρεται στο οικείο κεφάλαιο. Οι ταυτίσεις που προέκυψαν έγιναν με επεξεργασία των ληφθέντων φασμάτων με παραβολή φασμάτων από την βιβλιογραφία. Κυρίως ταυτίστηκαν οι δεσμοί που χαρακτηρίζουν τις συγκεκριμένες χρωστικές ύλες, όπως οι δεσμοί του Ο και δεσμοί του Η καθώς και των διαφορετικών μετάλλων που κάθε φορά περιείχοντο, δίνοντας μας την ευκαιρία να προσδιορίζουμε την σύσταση της χρωστικής. Επίσης μετρήσεις έγιναν και στο ΤΕΙ Λαμίας σε συνεργασία με τον Καθ. Θ. Γκανέτσο και τον υποψ. Διδάκτορα Ν. Λάσκαρη.

*Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης σε ζεύξη Μικροαναλυτή Φθορισμού Ακτίνων-Χ* για να διαπιστώσουμε την χημική σύσταση των εξεταζομένων δειγμάτων. Τα όρια της μεθόδου φθάνουν στα 700 ppm με ποσοστό σφάλματος 0,5 % κατά βάρος για το προς μελέτη

στοιχείο. Η τεχνική αυτή μας έδωσε την δυνατότητα να χαρακτηρίσουμε την χημική σύσταση των χρωστικών σε εκατοστιαία αναλογία των διαφόρων στοιχείων που την αποτελούν. Το πρόβλημα με την συγκεκριμένη τεχνική είναι ότι για τον προσδιορισμό μικρότερων συγκεντρώσεων ενός στοιχείου σε ένα δείγμα έπρεπε να καταφύγουμε στην χρήση άλλης αναλυτικής τεχνικής όπως αυτή που αναφέρεται παρακάτω.

*Φασματομετρία Μάζας με Επαγωγική Ζεύξη Πλάσματος* για να προσδιορίσουμε ακριβώς τις συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων και ολιγοστοιχείων στις δείγματα μας από χρωστικές. Ο προσδιορισμός αυτός των ιχνοστοιχείων μπορεί να χαρακτηρίσει μία συγκεκριμένη θέση προέλευσης του υλικού. Εφαρμόστηκε σε δείγματα από την Σάμο και από την Λήμνο προκειμένου να διαπιστωθεί η παρουσία τυχόν δραστικών ουσιών που θα μπορούσαν να δικαιολογήσουν την χρήση των υλικών αυτών στην φαρμακευτική κατά την αρχαιότητα όπως η περίπτωση της Λημνίας Γης και της Σαμίας Γης. Το όριο αναιχνευσιμότητας ενός στοιχείου κατά την ανάλυση επιλέχθηκε να είναι τα 5 ppm ενώ οι μετρήσεις έγιναν στην ACME-Lab στο Βανκούβερ του Καναδά.

*Γεωτρήσεις με χρήση γεωτρύπανου τύπου AUGER* έγιναν στην θέση Αγιόχωμα και Δεσπότης της Λήμνου, 4 τον αριθμό και σε βάθη των 5 μ προκειμένου να εντοπιστεί το υλικό που περιγραφόταν ως Λημνία Γη. Οι γεωτρήσεις έχουν σημειωθεί με σωλήνες πολυβυλίου και τσιμεντένιου κριπιδώματος στην επιφάνεια του εδάφους για την μελλοντική πιθανή επανάληψη των δειγματοληψιών από τις συγκεκριμένες θέσεις.

*Διαφορική Θερμική Ανάλυση* εφαρμόστηκε επιλεκτικά στο αρχαιολογικό δείγμα αιγυπτιακού μπλε από την Β' ΕΠΚΑ όπου διαπιστώθηκε η παρουσία νερού που προέρχεται από την μακροχρόνια ταφή του. Η υγρασία του περιβάλλοντος του χώρου της ταφής του υλικού ήταν η διαπίστωση της παρουσίας νερού στο δείγμα και όχι νερό το οποίο θα μπορούσε να είναι κρυσταλλικό, αυτή η τεχνική επιλέχθηκε να εφαρμοστεί για να διευκρινιστεί η έξαρση στα 3500 nm που παρουσίαζε το φάσμα της Υπέρυθρης Φασματοσκοπίας του ίδιου δείγματος.

*Υπέρυθρη Φωτοακουστική Φασματοσκοπία* εφαρμόστηκε σε όλα τα δείγματα χρωστικών που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία και διαπιστώθηκε η ακρίβεια στην μέτρηση με την συγκεκριμένη τεχνική. Παρουσιάζει την μορφή *φάματος απορρόφησης* στο Υπέρυθρο αλλά αλλά οι χαρακτηριστικές εξάρσεις δεν έχουν την μορφή των συνιθησμένων βυθισμάτων όπως στην Φασματοσκοπία Υπερύθρου Διέλευσης αλλά κορυφών. Η μέθοδος αυτή παγώνεται με την εφαρμογή της στην προύσα μελέτη για ταύτιση χρωστικών υλών και

ειδικότερα σε εφαρμογή σε έργα τέχνης αφού δεν απαιτείται προετοιμασία του εξεταζομένου δείγματος και οι διαστάσεις του μπορούν να είναι μόλις 1 με 2 mm.

Επίσης χρησιμοποιήθηκε για την αναπαραγωγή των περιγραφομένων από τον Θεόφραστο χρωστικών η συσκευή Κηροτακίς (όπως παρουσιάζεται στο οικείο κεφάλαιο για τις λευκές χρωστικές και για τις πράσινες χρωστικές) η οποία είναι εξολοκλήρου ερμηγεία και κατασκευή του γράφοντος για την παραγωγή του ψιμυθίου και του ιού του χαλκού.

Κλίβανος Ηλεκτρικός του Εργαστηρίου Προηγμένων Κεραμικών του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή των θερμικά επεξεργασμένων οξειδίων του σιδήρου και την παραγωγή του αιγυπτιακού μπλε.

Ενώ επικουρικά χρησιμοποιήθηκαν πρέσα λαδιού (80 Bar) για την παρασκευή δισκίων (πελετών) για τα δείγματα που προορίζονταν να αναλυθούν με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης.

Επίσης χρησιμοποιήθηκε ιγδίο από αχάτη (του Εργαστηρίου Αρχαιομετρίας του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος») καθώς και κόσκινο με διατομή πλέγματος 100 μ. για την προετοιμασία των δειγμάτων για την μέτρηση με Περίθλαση Ακτίνων-X

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

### - Λευκές Χρωστικές

Στο έργο του Θεόφραστου «Περί λίθων» αναφέρεται η γύψος μαζί με άλλες γαίες αν και τις συγκαταλέγει όλες μαζί, την τυμφαϊκή όμως γύψο την διακρίνει από τις άλλες.

Ακολουθούν τα αποσπάσματα από το κείμενο του «Περί λίθων» κατά TLG.

#### 5.1 Τυμφαϊκή γύψος (κωδικός δειγμάτων ΤΥΜ-1, ΚΡΡ-2)

##### 5.1.1 Εισαγωγή

Με τον όρο «τυμφαϊκή γύψος» ο Θεόφραστος αναφέρεται σε ένα ορυκτό το οποίο σαφώς γνωρίζει ότι πρόκειται για την γνωστή και σήμερα γύψο (ένυδρο θειικό ασβέστιο). Την συγκαταλέγει μεταξύ των λευκών γαιών αν και από ότι φαίνεται από την παράθεση που κάνει δεν είναι σίγουρος ότι αποτελεί χρωστική με την ακριβή έννοια του όρου. Η αρχαία Τυμφαία είναι μια περιοχή η οποία εκτείνεται από την περιοχή των Τεμπών μέχρι και την νότια Αλβανία. Σύμφωνα με την μελέτη του Ινστιτούτου Γεωλογίας και Ερευνών Υπεδάφους του 1948 εκτίθενται σε χάρτη θέσεις εμφάνισης ορυκτής κρυσταλλικής γύψου. Όλα σχεδόν τα θαλάσσια και λιμνοθαλάσσια νεότερα στρώματα της Ηπείρου, από του φλύσχου μέχρι και του ανώτερου νεογενούς περιέχουν γύψο, άλλοτε σε μικρές συγκεντρώσεις και άλλοτε σε μεγάλα συγκροτημένα κοιτάσματα. Επίσης οι θειούχες ιαματικές πηγές της εσωτερικής Ηπείρου (Κόνιτσας, Κεράσοβου κ.λ.π.) οφείλουν την περιεκτικότητά τους σε θείο στην αποσύνθεση του θείου της γύψου του υπεδάφους. Το δείγμα με κωδικό ΤΥΜ-1 (Εικ. 5.1) προέρχεται από την θέση Δελβινάκι (Πωγώνιον) του νομού Ιωαννίνων και είναι σύμφωνα με το φάσμα που λήφθηκε με περίθλαση ακτίνων -X γύψος. Άρα επιβεβαιώνεται η αναφορά του Θεόφραστου για ύπαρξη γύψου στην ευρύτερη περιοχή της Τυμφαιάς και Περραιβιαίας δηλαδή του σύγχρονου νομού Ιωαννίνων και νότιας Αλβανίας.

Στο «Περί λίθων» ο Θεόφραστος αναφέρεται στην τυμφαϊκή γύψο στα ακόλουθα αποσπάσματα:

Lap 62.3 to Lap 62.4

Τυμφαϊκή τετάρτη παρὰ ταύτας ἡ γύψος, χρῶνται δὲ οἱ γραφεῖς τῆ  
Μηλιάδι μόνον, τῆ Σαμῖα δ' οὐ, καίπερ οὖση καλῆ,

*μ.τ.φ.: τυμφαϊκή τέταρτη από αυτές είναι η γύψος, χρησιμοποιούν οι γραφείς (εννοεί ζωγράφοι) μόνον την μηλιάδι (την γη της Μήλου) ενώ την σαμία όχι, και ας είναι καλή.*

Theophrastus De Lapidus 64.1 to Lap 65.1

χρῶνται δὲ τῇ Τυμφαϊκῇ πρὸς τὰ ἱμάτια καὶ καλοῦσι γύψον οἱ περὶ Θεσσαλίαν τε καὶ τοὺς τόπους ἐκείνους. ἡ δὲ γύψος γίνεται πλείστη μὲν ἐν Κύπρῳ καὶ περιφανεστάτη. μικρὸν γὰρ ἀφαιροῦσι τῆς γῆς ὀρύττοντες... ἔπειτα δ' ἐν Θουρίοις· καὶ γὰρ ἐκεῖ γίνεται πολλή. τρίτη δὲ ἡ περὶ Τυμφαίαν καὶ περὶ 65 Περραιβίαν καὶ κατ' ἄλλους τόπους. ἡ δὲ φύσις αὐτῶν ἴδια·

*Μ.τ.φ.: χρησιμοποιούν την τυμφαϊκή μόνο για τα ρούχα και την ονομάζουν γύψο αυτοί που βρίσκονται γύρω από την Θεσσαλία και τους τόπους εκείνους.*

*Εμφανίζεται πολλή γύψος και στην Κύπρο κοντά στην επιφάνεια, σκάβοντας αφαιρούν λίγη γη για την βγάλουν. ἔπειτα στους Θούριους (της Νότιας Ιταλίας) εμφανίζεται πολλή, Τρίτη γύρω από την Τυμφαία και την Περραιβαίαν και σε άλλους τόπους, η σύσταση αυτών είναι ἴδια. (Εικ.5.1, δείγμα ορυκτής γύψου από το Δελβινάκι της Ηπείρου), (Εικ. 5.2, δείγμα γύψου από την Κύπρο με κωδικό KPR-2)*

Lap 67

περὶ δὲ Ἰταλίαν καὶ εἰς τὸν οἶνον· καὶ οἱ γραφεῖς <εἰς> ἔνια τῶν κατὰ τὴν τέχνην, ἔτι δὲ οἱ κναφεῖς ἐμπάττοντες εἰς τὰ ἱμάτια.

*Μ.τ.φ.: στην περιοχή της Ιταλίας και στο κρασί (εννοεί χρησιμοποιούν) και οι ζωγράφοι σε μερικά πράγματα σχετικά με την τέχνη τους, ακόμα και αυτοί που βάφουν τα υφάσματα πασπαλίζουν (εννοείται με αυτήν) τα ρούχα.*

Ο Διοσκουρίδης αναφέρει για την γύψο τα εξής:

De materia medica 5.116.1.1 to De materia medica 5.116.1.3

5.116.1

γύψος δύναμιν ἔχει στυπτικὴν, ἐμπλαστικὴν, αἰμορραγίας τε καὶ ἰδρώτων ἐφεκτικὴν. ποθεῖσα δὲ κτείνει τῷ κατὰ πνιγμὸν τρόπῳ.

*Μ.τ.φ.: η γύψος έχει την ιδιότητα να είναι στυπτική, να προσκολλάται κλείνοντας τους πόρους και να συγκρατεί τις αιμορραγίες και την εφίδρωση. Όταν πίνεται, σκοτώνει με τον τρόπο της πνικτικής δηλητηρίασης.*

De materia medica 5.72.3.2 to De materia medica 5.72.3.3

καὶ βάλε γύψου εἰς τὸν οἶνον

*Μ.τ.φ.: και βάλε γύψου στο κρασί*



**Εικ.5.1 :** Δείγμα ορυκτής γύψου από το Δελβινάκι της Ηπείρου με κωδικό GYM-1



**Εικ. 5.2 :** Δείγμα ορυκτής γύψου από την Κύπρο με κωδικό KPR-2.



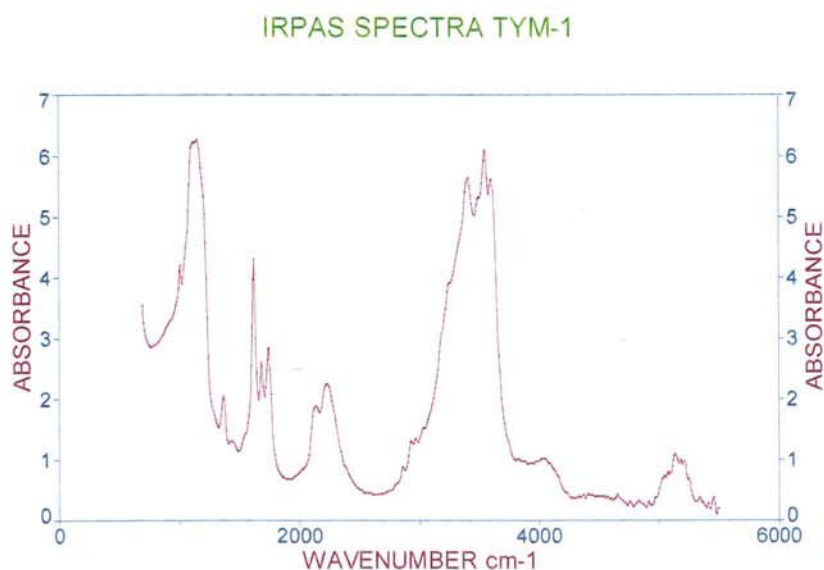
## 5.1.2 Αναλύσεις

Οι αναλύσεις των δειγμάτων TYM-1 (θέση: Δελβινάκι της Ηπείρου) και KPR-2 (Θέση: Σκουριώτισσα, Κύπρος) έγιναν με α) Φωτοακουστική Φασματοσκοπία ΥΕ, β) φασματοσκοπία υπέρυθρου διέλευσης με παστίλια KBr, γ) SEM-EDS, δ) XRD.

### 5.1.2.1 Αναλύσεις Φωτοακουστικής Φασματοσκοπίας στο ΥΕ

Τα δείγματα TYM-1 και KPR-2 μετρήθηκαν με την μέθοδο της υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας από τον καθ. Stevenson στο πανεπιστήμιο της Βιρτζίνια και ερμηνεύθηκαν από τον γράφοντα.

Στο φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος TYM-1 μετρήθηκαν οι εξής τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 1010, 1118, 1149, 1365, 1434, 1620, 1681, 1743, 2129, 2221, 2854, 2931, 2993, 3031, 3247, 3402, 3494, 3548, 3610  $\text{cm}^{-1}$  (Εικ. 5.3).

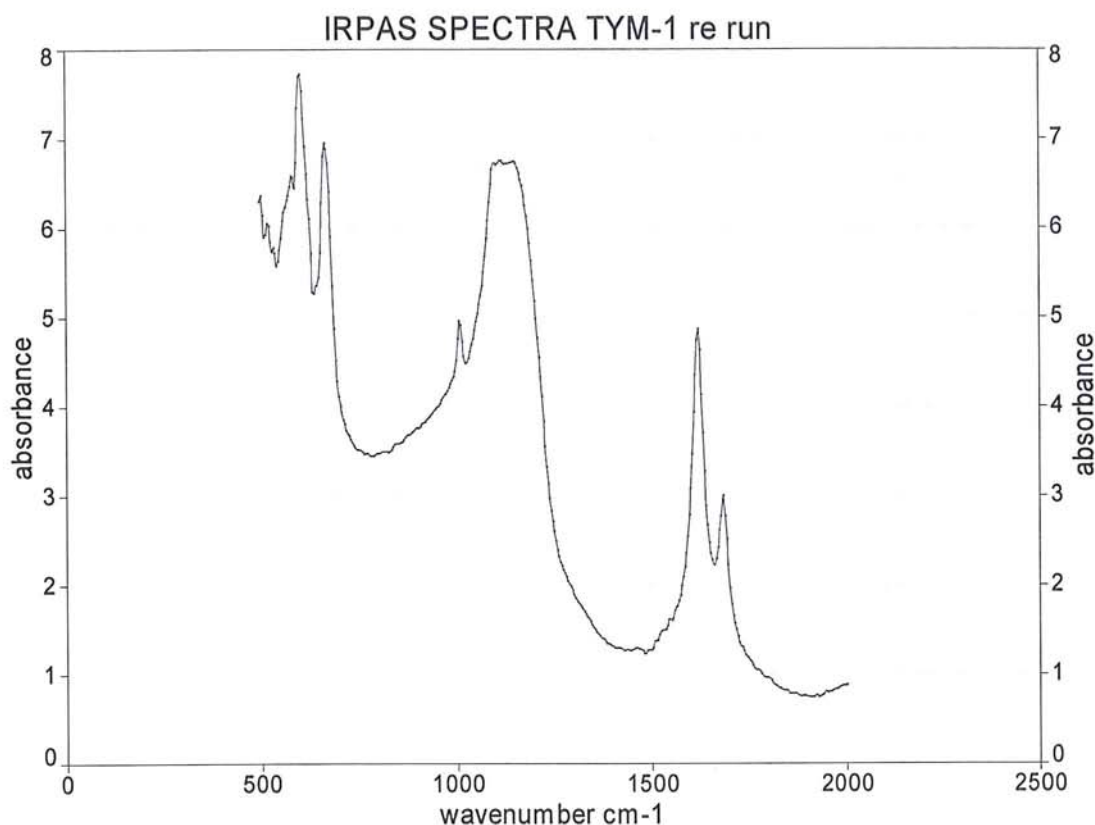


**Εικ. 5.3:**Φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος TYM-1.

Από την ηλεκτρονική βιβλιογραφία ([www.ut.ee/katsekoda/IR\\_Spectra/](http://www.ut.ee/katsekoda/IR_Spectra/)) γνωρίζουμε ότι στην περιοχή του υπέρυθρου το θειικό ασβέστιο (Calcium Suptate  $\text{CaSO}_4$  KBr pellet) παρουσιάζει τις παρακάτω κορυφές: 423, 462, 601, 669, 799, 1005, 1116, 1143, 1251, 1384, 1540, 1620, 1684, 2851, 2919, 3241, 3398, 3495, 3541  $\text{cm}^{-1}$ .

Σύμφωνα με την παραπάνω βιβλιογραφία οι τιμές που ταυτίζουν το δείγμα TYM-1 ως θειικό ασβέστιο ( $\text{CaSO}_4$ ) είναι οι ακόλουθες: 1010, 1118, 1149, 1620, 1681, 2854, 3247, 3402, 3494, 3548  $\text{cm}^{-1}$ .

Στο φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος TYM-1 στα 500-2000  $\text{cm}^{-1}$  μετρήθηκαν οι εξής τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 516, 582, 601, 663, 1006, 1095, 1114, 1145, 1620, 1685  $\text{cm}^{-1}$  (Εικ. 5.4)

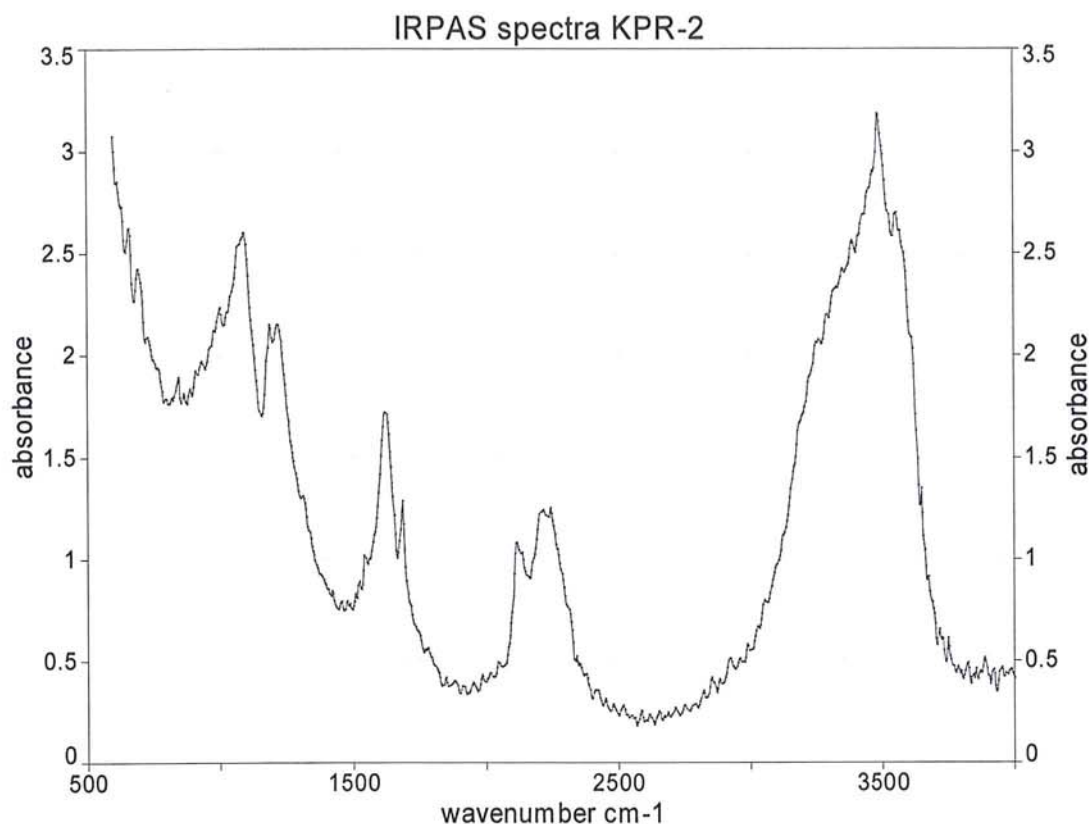


**Εικ. 5.4:** φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος TYM-1 σε επαναμέτρηση στα 500-2000  $\text{cm}^{-1}$ .

Από την ηλεκτρονική βιβλιογραφία ([www.ut.ee/katsekoda/IR\\_Spectra/](http://www.ut.ee/katsekoda/IR_Spectra/)) γνωρίζουμε ότι στην περιοχή του υπέρυθρου ο γύψος (θειικό ασβέστιο / Gypsum- Calcium Sulphate  $\text{CaSO}_4$  KBr pellet) παρουσιάζει τις παρακάτω κορυφές: 423, 462, 601, 669, 799, 1005, 1116, 1143, 1251, 1384, 1540, 1620, 1684, 2851, 2919, 3241, 3398, 3495, 3541  $\text{cm}^{-1}$ .

Σύμφωνα με τα παραπάνω έχουμε ταύτιση του δείγματος TYM-1 με γύψο γιατί διαπιστώθηκαν οι εξής τιμές που συμπίπτουν με αυτές της παραπάνω βιβλιογραφίας: 601, 663, 1006, 1114, 1145, 1620, 1685  $\text{cm}^{-1}$ .

Στο φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος KPR-2 μετρήθηκαν οι εξής τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 659, 694, 729, 844, 864, 887, 910, 933, 1002, 1068, 1095, 1188, 1215, 1311, 1454, 1488, 1523, 1549, 1623, 1685, 1778, 1847, 1882, 2117, 2217, 2244, 2850, 2920, 3483, 3552  $\text{cm}^{-1}$  (Εικ. 5.5).



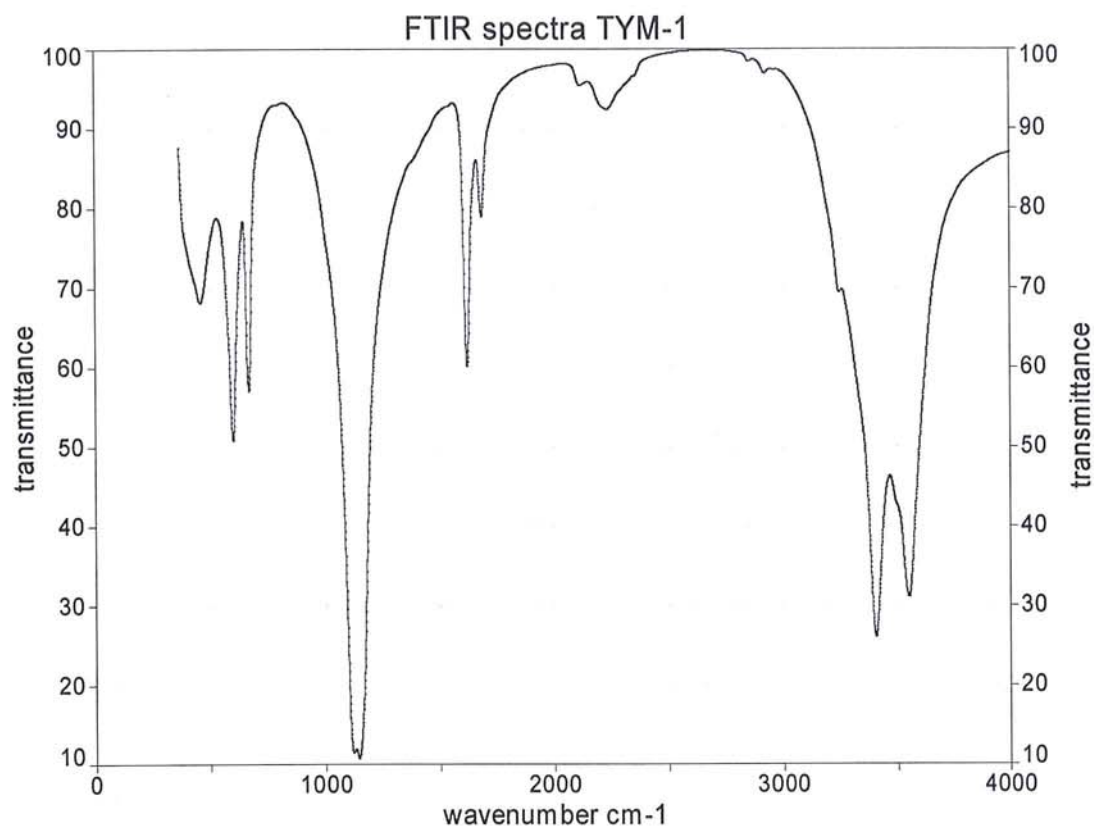
Εικ. 5.5: Φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος KPR-2.

Από την ηλεκτρονική βιβλιογραφία ([www.ut.ee/katsekoda/IR\\_Spectra/](http://www.ut.ee/katsekoda/IR_Spectra/)) γνωρίζουμε ότι στην περιοχή του υπέρυθρου το θειικό ασβέστιο (Calcium Suphate  $\text{CaSO}_4$  KBr pellet) παρουσιάζει τις παρακάτω κορυφές: 423, 462, 601, 669, 799, 1005, 1116, 1143, 1251, 1384, 1540, 1620, 1684, 2851, 2919, 3241, 3398, 3495, 3541  $\text{cm}^{-1}$ .

Σύμφωνα με την παραπάνω βιβλιογραφία οι τιμές που ταυτίζουν το δείγμα KPR-2 ως θειικό ασβέστιο είναι οι ακόλουθες: 1002, 1549, 1623, 1685, 2850, 2920, 3483, 3552  $\text{cm}^{-1}$ .

Τα δείγματα TYM-1 και KPR-2 μετρήθηκαν με την μέθοδο της υπέρυθρης φασματοσκοπίας διέλευσης με χρήση παστίλιας KBr στο τμήμα Μηχανικών Μεταλλείων του εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου σε συνεργασία με την καθ. Περάκη Θ. και τον γράφοντα.

Στο φάσμα υπέρυθρης φασματοσκοπίας διέλευσης του δείγματος TYM-1 σε παστίλια KBr μετρήθηκαν οι εξής τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές (βυθίσματα): 461, 600, 671, 1121, 1145, 1622, 1688, 2122, 2131, 2860, 2926, 3246, 3406, 3552  $\text{cm}^{-1}$  (Εικ. 5.6)

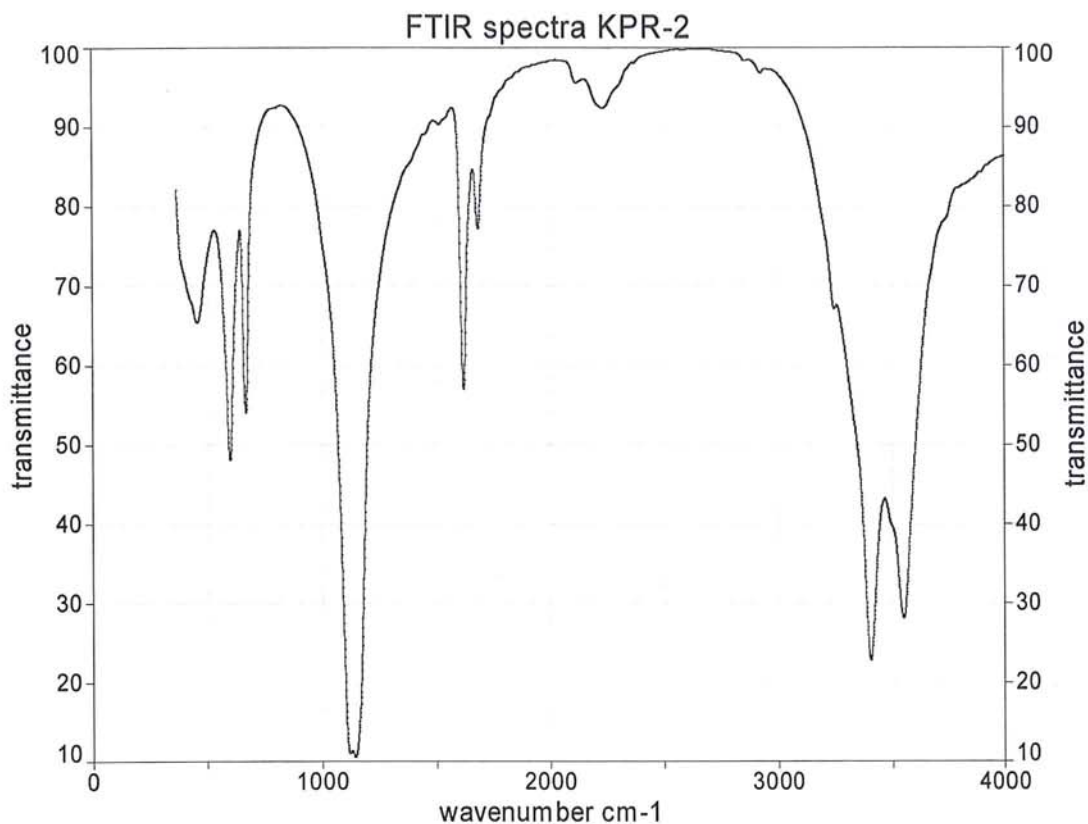


**Εικ.5.6:** Φάσμα υπέρυθρης φασματοσκοπίας διέλευσης του δείγματος TYM-1 σε παστίλια KBr

Από την ηλεκτρονική βιβλιογραφία ( [www.ut.ee/katsekoda/IR\\_Spectra/](http://www.ut.ee/katsekoda/IR_Spectra/)) γνωρίζουμε ότι στην περιοχή του υπέρυθρου το θειικό ασβέστιο (Calcium Suphate CaSO<sub>4</sub> KBr pellet) παρουσιάζει τις παρακάτω κορυφές: 423, 462, 601, 669, 799, 1005, 1116, 1143, 1251, 1384, 1540, 1620, 1684, 2851, 2919, 3241, 3398, 3495, 3541 cm<sup>-1</sup>.

Σύμφωνα με τα παραπάνω προκύπτει ότι το δείγμα με κωδικό TYM-1 ταυτίζεται με γύψο γιατί παρατηρούνται οι παρακάτω τιμές: 461, 600, 671, 1121, 1145, 1622, 1688, 2926, 3246, 3406 cm<sup>-1</sup>.

Στο φάσμα υπέρυθρης φασματοσκοπίας διέλευσης του δείγματος KPR-2 σε παστίλια KBr μετρήθηκαν οι εξής τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές (βυθίσματα): 461, 601, 672, 1120, 1147, 1623, 1688, 2118, 2239, 2856, 2922, 3247, 3404, 3551 cm<sup>-1</sup> (Εικ. 5.7)



**Εικ.5.7:** Φάσμα υπέρυθρης φασματοσκοπίας διέλευσης του δείγματος KPR-2 σε παστίλια KBr.

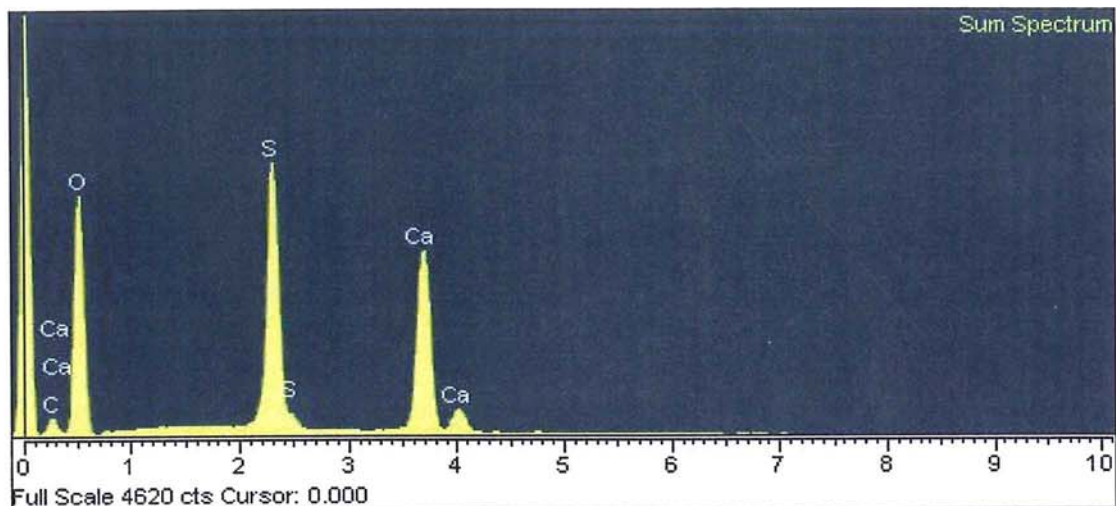
Από την ηλεκτρονική βιβλιογραφία ([www.ut.ee/katsekoda/IR\\_Spectra/](http://www.ut.ee/katsekoda/IR_Spectra/)) γνωρίζουμε ότι στην περιοχή του υπέρυθρου το θειικό ασβέστιο (Calcium Sulphate CaSO<sub>4</sub> KBr pellet) παρουσιάζει τις παρακάτω κορυφές: 423, 462, 601, 669, 799, 1005, 1116, 1143, 1251, 1384, 1540, 1620, 1684, 2851, 2919, 3241, 3398, 3495, 3541 cm<sup>-1</sup>.

Σύμφωνα με τα παραπάνω προκύπτει ότι το δείγμα με κωδικό KPR-2 ταυτίζεται με γύψο γιατί παρατηρούνται οι παρακάτω τιμές: 461, 601, 672, 1120, 1147, 1623, 1688, 2856, 2922, 3247, 3404 cm<sup>-1</sup>.

### 5.1.2.2 Αναλύσεις SEM/EDS

Οι αναλύσεις των δειγμάτων TYM-1 και KPR-2 έγιναν στο εργαστήριο ηλεκτρονικής μικροσκοπίας της σχολής Συντήρησης Αρχαιοτήτων & Έργων Τέχνης του ΤΕΙ Αθηνών σε συνεργασία με τον υπεύθυνο κ. Καραμπότσο Αθ. Αναλυτικά το φάσμα SEM του δείγματος TYM-1 παρουσιάζει τις χαρακτηριστικές κορυφές του θείου και του ασβεστίου (Εικ.5.8), ενώ η μικροανάλυση SEM/EDS παρουσιάζει τις εκατοστιαίες αναλογίες του θείου και του

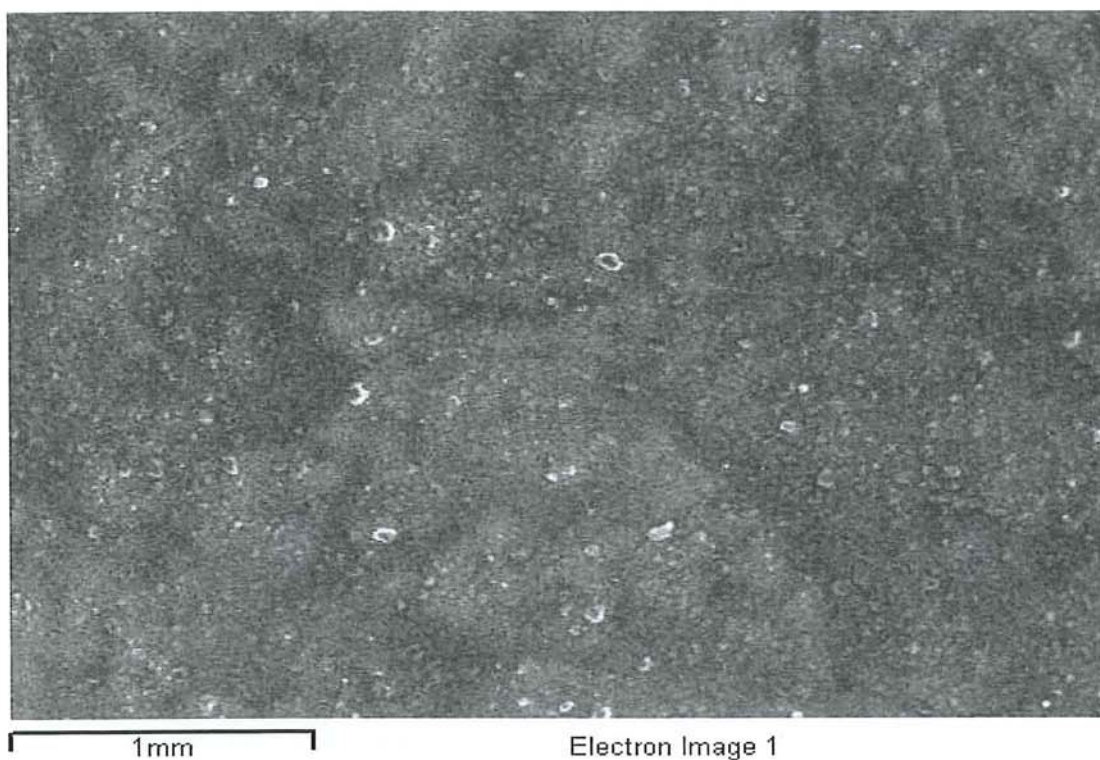
ασβεστίου (Πιν.5.1). Το δείγμα με κωδικό KPR-2 στο φάσμα SEM (Εικ.5.9) παρουσιάζει μια μικρή συγκέντρωση αργιλίου και πυριτίου (πιν.5.2) κάτι άλλωστε αναμενόμενο αφού δεν είναι τόσο μεγάλης καθαρότητας σε σχέση με το δείγμα TYM-1.



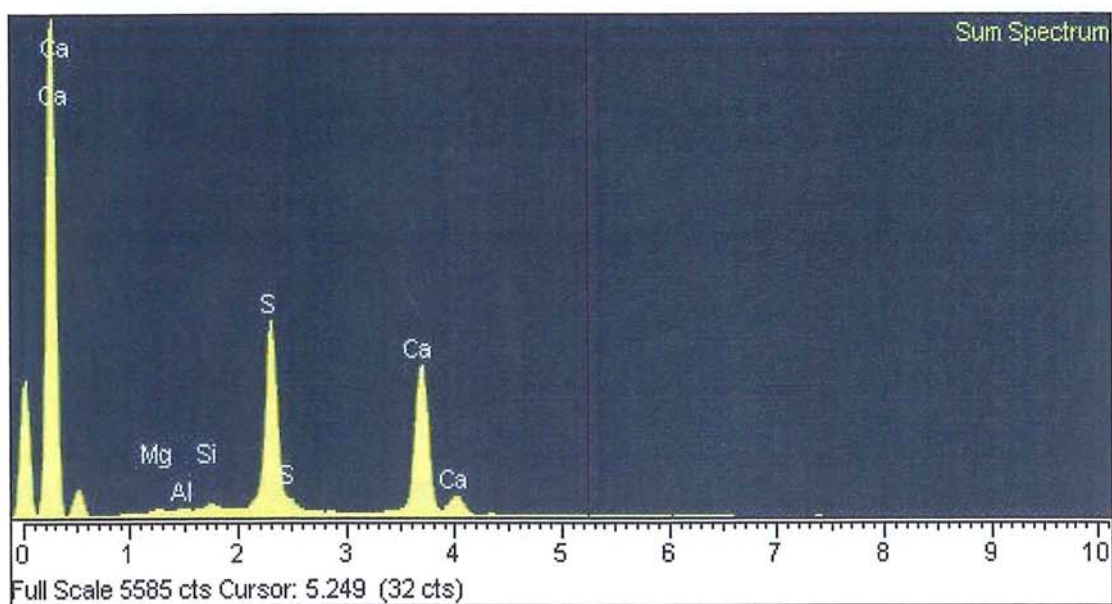
**Εικ.5.8:** Φάσμα SEM του δείγματος TYM-1

**Πίνακας 5.1.** Ανάλυση SEM/EDS του δείγματος TYM-1

Element	App Conc.	Intensity Corn.	Weight%	Weight % Sigma	Atomic %	Compd%	Formula	Number of ions
S K	26.36	0.9932	24.23	0.17	17.05	60.50	SO3	2.03
Ca K	29.53	0.9550	28.23	0.19	15.89	39.50	CaO	1.90
O			47.54	0.20	67.05			8.00
Totals			100.00				Cation sum	3.93



**Εικ. 5.9:** Μικροφωτογραφία SEM δείγματος με κωδικό KPR-2.



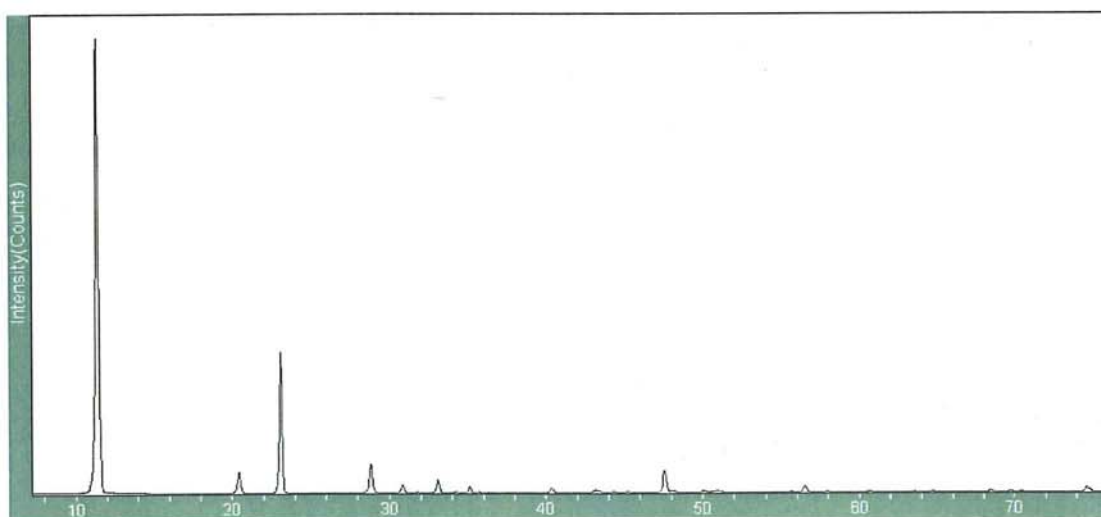
**Εικ. 5.10:** Φάσμα SEM του δείγματος με κωδικό KPR-2.

**Πίνακας 5.2.** Ανάλυση SEM/EDS του δείγματος KPR-2

Element	App Conc.	Intensity Corr.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic %
Mg K	0.21	0.7375	0.71	0.17	1.05
Al K	0.17	0.8577	0.49	0.15	0.65
Si K	0.52	0.9664	1.34	0.15	1.72
S K	17.05	1.0502	40.27	0.34	45.21
Ca K	21.81	0.9465	57.19	0.36	51.37
Totals			100.00		

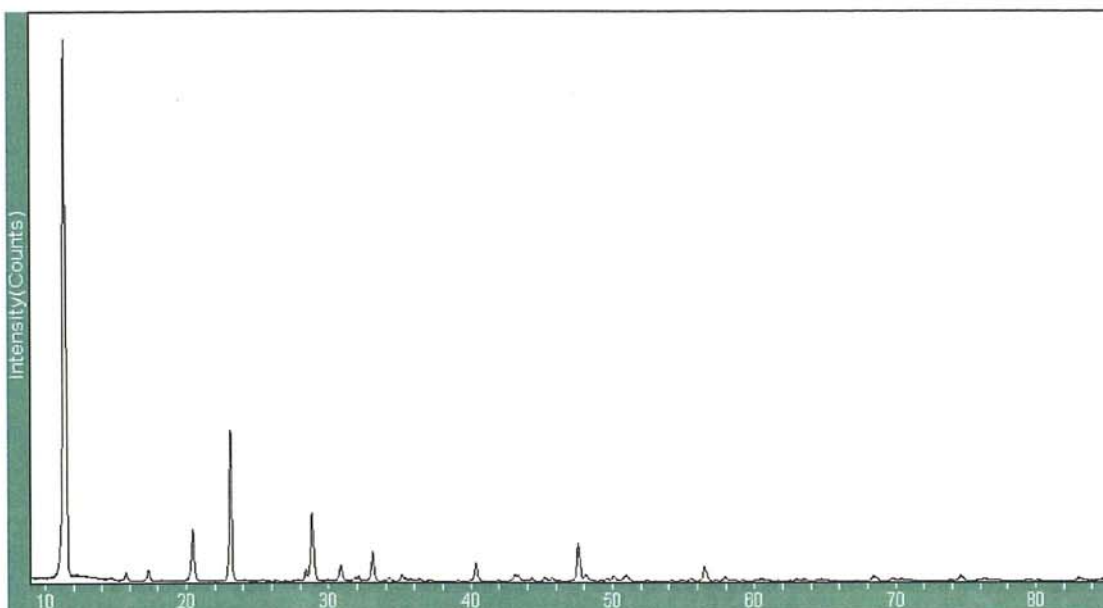
### 5.1.2.3 Αναλύσεις XRD

Οι μετρήσεις περίθλασης ακτίνων-Χ των δειγμάτων TYM-1 και KPR-2 έγιναν στο Ινστιτούτο επιστήμης υλικών του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος σε συνεργασία με τον Δρα Ψυχάρη Β.(Εικ.5.11),(Εικ.5.12).



**Εικ.5.11:** Φάσμα περίθλασης ακτίνων-Χ του δείγματος TYM-1(άξονας X:  $2\theta$ , άξονας Ψ: ένταση) το οποίο ταυτίστηκε με ένυδρο Θεϊκό ασβέστιο  $\text{CaSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  με κωδικό 33-0311 της τράπεζας δεδομένων Jade.





**Εικ. 5.12:** Φάσμα περίθλασης ακτίνων-Χ του δείγματος KPR-2 (άξονας Χ: 2Θ, άξονας Ψ: ένταση) με ένυδρο Θεϊκό ασβέστιο  $\text{CaSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  με κωδικό 33-0311 της τράπεζας δεδομένων Jade.

### 5.1.3 Συζήτηση επι των αποτελεσμάτων των αναλύσεων των δειγμάτων TYM-1 και KPR-2 (γύψου)

Τα δείγματα KPR-2 και TYM-1 μελετήθηκαν με τη χρήση περίθλασης ακτίνων-Χ όπου ταυτίστηκαν με το ορυκτό γύψος (ένυδρο θεϊκό ασβέστιο).

Στην συνέχεια μετρήθηκαν με χρήση της φωτοακουστικής φασματοσκοπίας υπερύθρου που αποτελεί νέα εφαρμογή της συγκεκριμένης μεθόδου στην ταύτιση ανάλογων υλικών.

Επίσης έγινε ανάλυση με χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης με ζεύξη μικροαναλυτή φθορισμού ακτίνων-Χ και των δύο δειγμάτων όπου πιστοποιήθηκε η παρουσία θείου και ασβεστίου στα δείγματα όπως προκύπτει από τα αντίστοιχα φάσματα και από τις εκατοστιαίες περιεκτικότητές τους.

Επίσης μετρήθηκαν με την μέθοδο της υπέρυθρης φασματοσκοπίας διέλευσης με παστίλια KBr απ' όπου προέκυψε ταύτιση των δύο δειγμάτων με πρότυπα φάσματα γύψου στην περιοχή του υπερύθρου από την βιβλιογραφία.

Τέλος επιβεβαιώθηκε η αναφορά του Θεόφραστου για την παρουσία γύψου στις περιοχές που περιγράφονται στο *Περί λίθων*, όπως είναι η Κύπρος και η περιοχή της αρχαίας Τυμφαίας στην Ήπειρο.

## 5.2 Ψιμίθιον (κωδικός δείγματος KER-1, PSI-1, CER-1)

### 5.2.1 Εισαγωγή

Αναφορικά με τον όρο ψιμίθιον ο Θεόφραστος κάνει λόγο για τον τεχνητό κερουσίτη Cerussite ( $PbCO_3$ ). Η διαδικασία η οποία περιγράφεται στο Περί λίθων, είναι η αρχαιότερη γνωστή συνταγή σύνθεσης κερουσίτη.

Lap 56.1 to Lap 57.1

56... ταῦτά τε δὴ τέχνη γίνεται καὶ ἔτι τὸ ψιμίθιον. τίθεται γὰρ μόλυβδος ὑπὲρ ὄξους ἐν πίθοις ἡλίκον πλίνθος. ὅταν δὲ λάβῃ πάχος, λαμβάνει δὲ μάλιστα ἐν ἡμέραις δέκα, τότε ἀνοίγουσιν, εἴτ' ἀποξύνουσιν ὡσπερ εὐρώτᾳ τινα ἀπ' αὐτοῦ, καὶ πάλιν τιθέασιν καὶ πάλιν, ἕως ἂν καταναλώσωσι. τὸ δ' ἀποξυόμενον ἐν τριπτῆρι τρίβουσι καὶ 57 ἀπηθοῦσιν αἰεὶ, τὸ δ' ἔσχατον ὑφιστάμενόν ἐστι τὸ ψιμίθιον.

*Μ.τ.φ.: αυτά γίνονται με τεχνητό τρόπο όπως και με το ψιμίθιον. Βάζουν δηλαδή μόλυβδο ,σε μέγεθος τούβλου, πάνω από ζῦδι σε πιθάρι, όταν αναπτυχθεί κάποιο πάχος, κάνει δέκα ημέρες (η διαδικασία αυτή), τότε ανοίγουν (το πιθάρι), και ζύνουν ότι βρίσκεται πάνω σε αυτό (εννοείται το μολύβι), και το τοποθετούν πάλι πίσω έως να καταναλωθεί σκληρωτικά (το μολύβι), αυτό που έχουν αποξέσει το τρίβουν σε τριπτήρα και το αφήνουν να πέσει ίζημα κάθε φορά, αυτό που μένει στο τέλος είναι το ψιμίθιον.*

Ο Διοσκουρίδης στο *περί ὕλης ἰατρικῆς* αναφέρει για το ψιμίθιον τα εξής:

De materia medica 1.105.3.4 to De materia medica 1.105.3.5

εἴτα πλύνεται ὡς τὸ ψιμίθιον καὶ ἀναπλάσσεται.

*Μ.τ.φ.: έπειτα πλένεται όπως το ψιμίθιο και ξαναπλάθεται.*

De materia medica 5.81.5.3 to De materia medica 5.81.5.4

περιπλάσαντες τὸ πῶμα καὶ ὀλίγην δόντες ἀναπνοήν. οἱ δὲ ψιμίθιον παρεπιπάττουσιν

*Μ.τ.φ.: αφού κολλήσουν το σκέπασμα, αφήνοντας μικρό άνοιγμα, για να αναπνέει. Άλλοι πασπαλίζουν με ψιμύθιο*

De materia medica 5.82.1.1 to De materia medica 5.82.1.1

σκωρία δὲ μολύβδου ἐστὶν ἀρίστη ἢ ψιμυθιοφανής,

*Μ.τ.φ.: ἀπὸ τὴν μεταλλουργικὴ σκωρία τοῦ μολύβδου εἶναι καλύτερη αὐτὴ ποῦ μοιάζει με ψιμύθιο,*

De materia medica 5.84.2.7 to De materia medica 5.84.2.7

τὰ ἐσχάρωθέντα κηροῦ καὶ ὀλίγου ψιμυθίου μιγέντων.

*Μ.τ.φ.: (τὰ ἔλκη ποῦ ἔχουν σχηματίσει) ἐσχάρωμα, ἀν προστεθεῖ κερὶ καὶ λίγο ψιμύθιο.*

Ενὼ τὴν πλήρη συνταγὴ γιὰ τὴν διαδικασίᾳ παρασκευῆς τοῦ μᾶς τὴν περιγράφει στο παρακάτω ἀπόσπασμα ἀπὸ τὸ βιβλίον «Περὶ ὕλης ἰατρικῆς 5'» :

De materia medica 5.88.1.1 to De materia medica 5.88.4.2

5.88.1 ψιμύθιον δὲ γίνεται οὕτως· εἰς πιθάκηνην πλατύστομον ἢ κεραμεῶν γάστραν ἐγγέας δριμύτατον ὄξος ἀπέρεισαι μολυβδίνην πλίνθον ἐπὶ τὸ στόμα τοῦ κεραμίου, προποκειμένου καλαμίνου ῥίπου, ἀνωθέν τε αὐτῆς ἐπίρριψον σκεπάσματα πρὸς τὸ μὴ διαπνεῖσθαι τὸ ὄξος· ὡς δ' ἂν καταρρυεῖσαι διαπέση, τὸ μὲν ἐπαιωρούμενον καὶ καθαρὸν ὑγρὸν ἀπηθητέον, τὸ δὲ γλοιῶδες εἰς ἀγγεῖον ἐγχυτέον καὶ ξηραντέον ἐν ἡλίῳ.

5.88.2 εἶτα ἀλεστέον ἐν χειρομυλίῳ ἢ λεαντέον ἄλλως καὶ σηστέον, καὶ μετὰ ταῦτα τὸ λοιπὸν τοῦ στερεμνίου λεπτοποιητέον καὶ σηστέον, ἐναλλάξ τε τὰ αὐτὰ καὶ τρίτον καὶ τέταρτον ποιητέον.

ἄμεινον δὲ ἐστὶ τὸ πρῶτον ἀποσησθέν, ὃ καὶ εἰς τὰς ὀφθαλμικὰς παραλημπτέον δυνάμεις, δευτερεύει δὲ τὸ ἐχόμενον καὶ 5.88.3 κατὰ τάξιν τὰ λοιπὰ. τινὲς δὲ κατὰ μέσον τὸ ἀγγεῖον κατερείσαντες <ξύλον>, τὸν ῥῖπον ἐπιτιθέασιν ὡς μὴ ψάυειν τοῦ ὄξους, τὸ δὲ στόμα αὐτοῦ πωμάσαντες καὶ περιχρίσαντες ἐῶσι καὶ διὰ ἰ' ἡμερῶν ἀφαιρούμενοι τὸ πῶμα ἐπισκοποῦνται· ὅταν

δὲ διαλυθῆ, τὰ ἄλλα ποιούσιν ὁμοίως τοῖς προειρημένοις. εἰ  
δὲ ἀναπλάσαι θέλοι τις αὐτό, ὄξει δριμεῖ φυρατέον καὶ οὕτως  
5.88.4 ἀναπλαστέον καὶ ξηραντέον ἐν ἡλίῳ. θέρους μέντοι ἐργαστέον  
τὰ προειρημένα· οὕτως γὰρ λευκὸν καὶ ἐνεργὲς γίνεται.

*Μ.τ.φ.:* το ψιμίθιο φτιάχεται ως εξής: σε ένα κρασοπίθαρα ἢ σε κεραμικὴ γάστρα, ἀφοῦ χύσεις πάρα πολὺ δυνατὸ ζύδι, στήριξε μολυβένιο τούβλο στο στόμιο τοῦ αγγείου, ἔχοντας βάλει ἀπὸ κάτω ψάθα ἀπὸ καλάμια, καὶ ἀπὸ πάνω ρίζε σκεπάσματα, γιὰ νὰ μὴν εξατμίζεται το ζύδι, μόλις λιώσει καὶ πέσει μέσα, αὐτὸ που αἰωρεῖται καὶ το καθαρὸ υγρὸ πρέπει νὰ το στραγγίσεις καὶ το γλοιώδες μέρος νὰ το χύσεις σε ἕνα αγγεῖο καὶ νὰ το ξεράνεις στὸν ἥλιο. Ἐπειτα πρέπει νὰ το ἀλέσεις σε χειρόμυλο ἢ νὰ το τρίψεις με ἄλλο τρόπο καὶ νὰ το κοσκινίσεις καὶ στη συνέχεια το σκληρὸ μέρος που ἔμεινε νὰ πρέπει νὰ το ξανατρίψεις καὶ νὰ το κοσκινίσεις καὶ νὰ κάνεις ἐναλλάξ τα ἴδια γιὰ τρίτη καὶ τέταρτη φορὰ. Καλύτερο εἶναι αὐτὸ που βγήκε ἀπὸ το πρῶτο κοσκίνισμα, το ὁποῖο πρέπει νὰ το προσθέσουμε στα οφθαλμικὰ φάρμακα, δεύτερης ποιότητας εἶναι το ἐπόμενο καὶ τα υπόλοιπα με τὴν σειρά. Μερικοί, ἀφοῦ στηρίζουν ἕνα ξύλο στη μέση τοῦ αγγείου, βάζουν ἀπὸ πάνω ψάθα, ὥστε νὰ μὴν ἀκουμπᾶ στο ζύδι καὶ , ἀφοῦ βουλώσουν το στόμιο τοῦ καὶ το αλείψουν γύρω γύρω, το ἀφήνουν δέκα ἡμέρες καὶ , ἀφοῦ ἀφαιρέσουν το πώμα, το ἐξετάζουν ὅταν διαλυθεῖ, κάνουν τα υπόλοιπα με τὸν ἴδιο τρόπο που ἔχουμε πεῖ. Ἀν κάποιος θέλει νὰ το πλάσει αὐτό, πρέπει νὰ το ἀνακατέψει με δυνατὸ ζύδι κι ἔτσι νὰ το πλάσει καὶ νὰ το ξεράνει στὸν ἥλιο. Αὐτὰ ὅμως που ἔχουμε ἀναφέρει πρέπει νὰ γίνονται το καλοκαίρι , γιὰτί ἔτσι γίνεται λευκὸ καὶ δραστικὸ.

De materia medica 5.88.4.2 to De materia medica 5.88.5.6

σκευάζεται δὲ καὶ χειμῶνος, τῶν πιθακνῶν ὑπεράνω τῶν ἱπνῶν τῶν βαλανείων τιθεμένων ἢ καμίνων· ἢ γὰρ ἀναφερομένη θερμασία τὸ αὐτὸ δρᾶ τῷ ἡλίῳ. κάλλιστον δὲ ἡγητέον τὸ ἐν Ῥόδῳ σκευασθὲν ἢ ἐν Κορίνθῳ ἢ ἐν Λακεδαίμονι, δευτερεύει δὲ τὸ ἐκ Δικαιαρχίας.

*Μ.τ.φ.:* γίνεται καὶ τὸν χειμῶνα, τοποθετώντας τα κρασοπίθαρα πάνω ἀπὸ κλιβάνους τῶν λουτρῶν ἢ πάνω ἀπὸ καμίνια. Γιὰτί ἡ θερμότητα που ἀναδύεται ἔχει τὴν ἴδια δράση με τὸν ἥλιο. Καλύτερο νὰ θεωρεῖς αὐτὸ που παρασκευάζεται στὴν Ῥόδο, στὴν Κόρινθο ἢ στὴν Σπάρτη, ἐνὸς δεύτερης ποιότητας εἶναι τῆς Δικαιαρχίας.

De materia medica 5.88.5

ὀπτητέον δὲ αὐτὸ τὸν τρόπον τοῦτον· ἐπ' ἀνθράκων πεπυρωμένων θεῖς ὄστρακον καινόν, μάλιστα Ἄττικόν, ἔμπα-

σον λείον τὸ ψιμύθιον καὶ κίνει συνεχῶς· ὅταν δὲ τῆ χροῶ  
ἐνσποδὸν ὑπάρχη, ἀνελόμενος ψῦχε καὶ χρῶ. καῦσαι δὲ θέλων  
εἰς λοπάδα κοίλην λείον ἀπόδος, ἐπιθείς τε ἐπὶ τοὺς ἄνθρακας  
νάρθηκι κίνει, ἕως ἂν τὴν χροῶν ἑοικὸς σανδαράκη γένηται

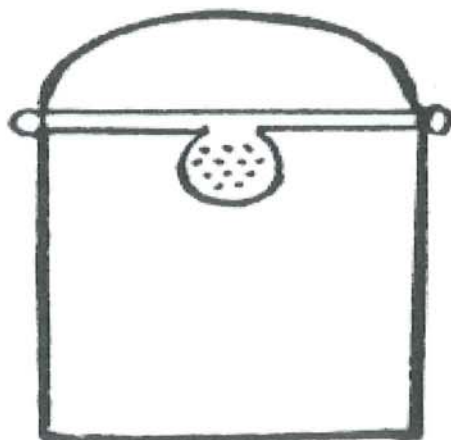
*Μ.τ.φ.: Πρέπει αὐτὸ να το ψήνεις με τον εἰς τρόπο: πάνω σε πυρωμένα κάρβουνα βάλε  
καινούριο κεραμικὸ αγγεῖο, μάλιστα αττικὸ, και πασπάλισε τριμμένο το ψιμύθιο και ανακάτεψε  
το συνεχῶς, ὅταν πάρει χροῶ σταχτί, παρ' το, κρύωσε το και χρησιμοποίησε το. αν θέλεις να  
τα κάψεις, βάλτο τριμμένο σε μια κοίλη λεκάνη και, αφού τη βάλεις πάνω στα κάρβουνα,  
ανακάτεψε με ένα καλάμι, εἰς ὅτου γίνε το χροῶ ὁμοιο με σανδαράκη.*

### 5.2.2 Πειραματικὴ αναπαραγωγὴ τοῦ «ψιμυθίου» κατὰ Θεόφραστο.

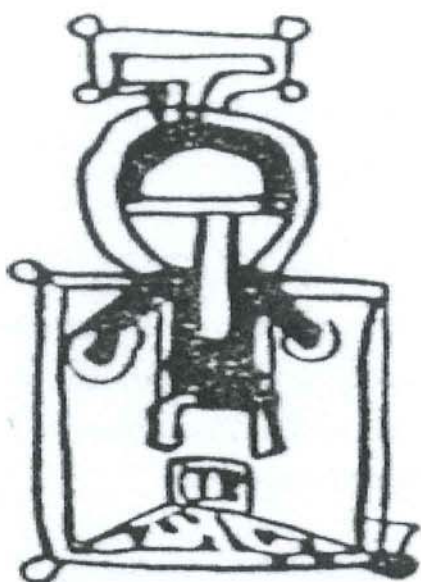
Σύμφωνα με την περιγραφή του Θεοφράστου για την παραγωγή του ψιμυθίου αν και δεν κατονομάζεται το σκεῦος που χρησιμοποιεῖται, ἀπὸ συγκριτικὴ ἀνάλυση των κειμένων του Διοσκουρίδη με το ἴδιο θέμα, προκύπτει ὅτι αναφέρονται και οι δύο σε μία μορφή κηροτακίδος. Ἀπὸ το ἔργο του M. Berthelot γνωρίζουμε τυπολογίες κηροτακίδων (Εικ.5.13), (Εικ.5.14), (Εικ.5.15).

#### *Κηροτακίς*

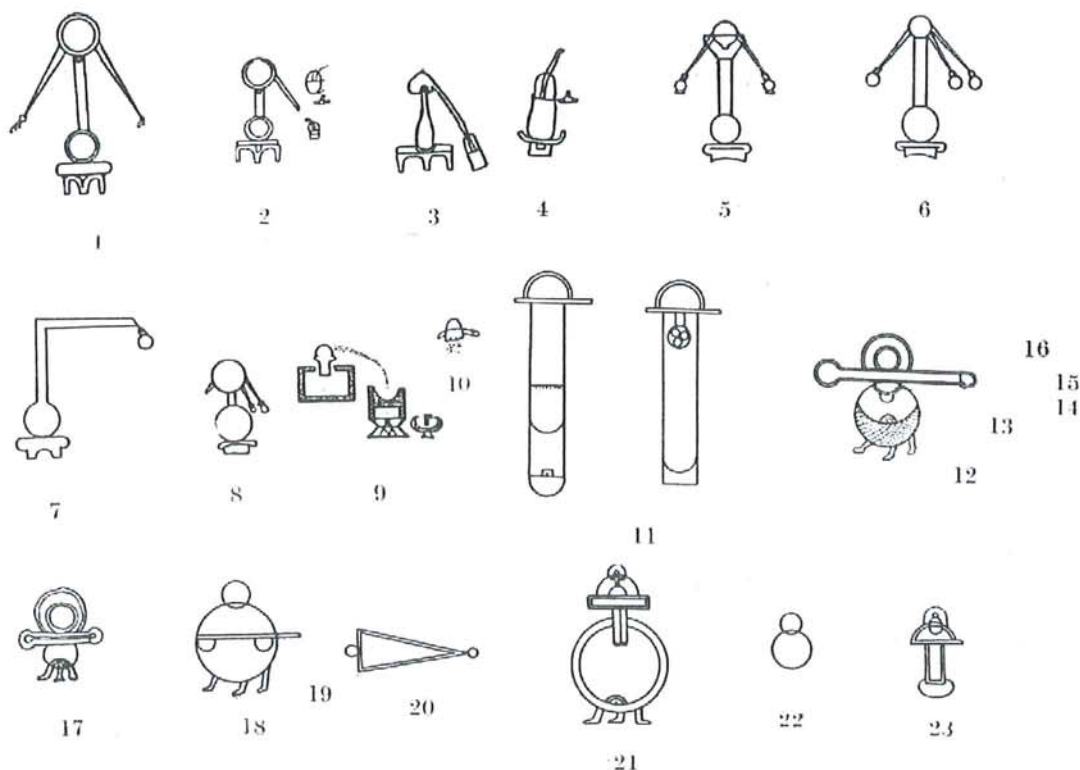
Με την ονομασία κηροτακίς συναντάμε πολλά διαφορετικὰ αντικείμενα. Αρχικά ἦταν ἓνα εἶδος παλέτας ζωγράφων εγκαυστικῆς, εἰδικά σχεδιασμένη για να διατηρεῖ τα χροῶματα σε ρευστὴ κατάσταση μαζί με το κερί. Στην πρώτη της μορφή ἦταν τριγωνικὴ για να διευκολύνει την εξαγωγή τοῦ χροῶματος ἀπὸ τον καλλιτέχη.



**Εικ.5.13:** Σχέδιο κηροτακίδος ἀπὸ το χειρόγραφο του Κράτη (κατὰ Berthelot 1889).



**Εικ.5.14:** Σχέδιο χημικής συσκευής από ένα μεσαιωνικό συριακό χειρόγραφο το οποίο μελετήθηκε από τον Γάλλο χημικό M. Berthelot. Αυτή η σχεδιαστική απόδοση εύκολα αναγνωρίζεται ως όμοια με την ευρωπαϊκή αλχημιστική συσκευή κηροτακίς, στην οποία μια ουσία θερμαίνεται πάνω σε ένα δίσκο μέσα σε ένα αγγείο.



**Εικ.5.15:** Σχέδια αλεξανδρινών χημικών συσκευών από ελληνικό χειρόγραφο του 10ου - 11ου αιώνα της Μαρκιανής Βιβλιοθήκης της Βενετίας.. πρωτοδημοσιευμένα από τον Γάλλο χημικό M. Berthelot στο έργο του *Introduction a l'etude de la chimie des anciens et du moyen age*, Paris, 1889.

Ακολουθώντας λοιπόν την περιγραφή του Θεόφραστου για την παραγωγή του ψιμυθίου λάβαμε ένα πιθοειδές κεραμικό αγγείο (Εικ.5.16), αναρτήσαμε στο εσωτερικό του ένα έλασμα μολύβδου ικανού πάχους ( 2 εκατοστά) και στον πυθμένα βάλουμε ξύδι από σταφύλια το οποίο περιείχε και στρώμα ζωντανών μυκήτων. Στη συνέχεια καλύψαμε το στόμιο του αγγείου με ένα κομμάτι δέρμα το οποίο εξασφάλιζε την διαπερατότητα του ατμοσφαιρικού αέρα στο εσωτερικό του αγγείου. Η όλη διάταξη εκτέθηκε επί δέκα ημέρες όπως ο Θεόφραστος αναφέρει στον ήλιο κατά τους θερινούς μήνες με διακύμανση θερμοκρασίας από τους 40-25 C. Στην δέκατη μέρα ανοίξαμε το σκεύος και παρατηρήσαμε την ανάπτυξη στην επιφάνεια του μολύβδου ενός στρώματος λευκού επανθίσματος (Εικ. 5.17, Εικ. 5.18 α, Εικ. 5.18 β).

Το λευκό αυτό επάνθισμα ταυτοποιήθηκε με την μέθοδο περίθλασης ακτίνων-X ως Κερουσίτης και Υδροκερουσίτης. Η παρουσία αυτής της ένωσης μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το ψιμύθιο του Θεόφραστου είναι το λευκό του μολύβδου (LeadWhite) Basic lead(II)-carbonate με χημικό τύπο  $2 \text{Pb}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ .

Πράγματι το αναφερόμενο λευκό χρώμα ταυτίζεται με το λευκό του μολύβδου και στο έργο «Περί λίθων» σώζεται η αρχαιότερη συνταγή παρασκευής του.



**Εικ.5.16:** Η πειραματική ανακατασκευή της συσκευής από την περιγραφή του Θεοφράστου για την παραγωγή του ψιμυθίου (σχεδιασμός κατασκευή του γράφοντος).



**Εικ. 5.17:** Φωτομικρογραφία (20X) του λευκού επανθίσματος του δείγματος PSI-1 που εμφανίστηκε στην πλάκα του μολύβδου κατά την δέκατη μέρα του πειράματος.



**Εικ.5.18α:** (30X) των κρυστάλλων του κερουσίτη στο δείγμα PSI-1.





**Εικ. 5.18β:** Το έλασμα του μολύβδου με το λευκό επάνθισμα του ψιμυθίου κατά το πείραμα αναπαραγωγής του με την χρήση της κηροτακίδος.

### 5.2.3 Αναλύσεις

Στα δείγματα KER-1, PSI-1 και CER-1 έγιναν αναλύσεις με τις μεθόδους: α) Φωτοακουστικής Φασματοσκοπίας στο YE, β) SEM/EDS, γ) XRD (Πίνακας 5.3)

**Πίνακας 5.3.** Αναλύσεις των δειγμάτων KER-1, PSI-1, CER-1

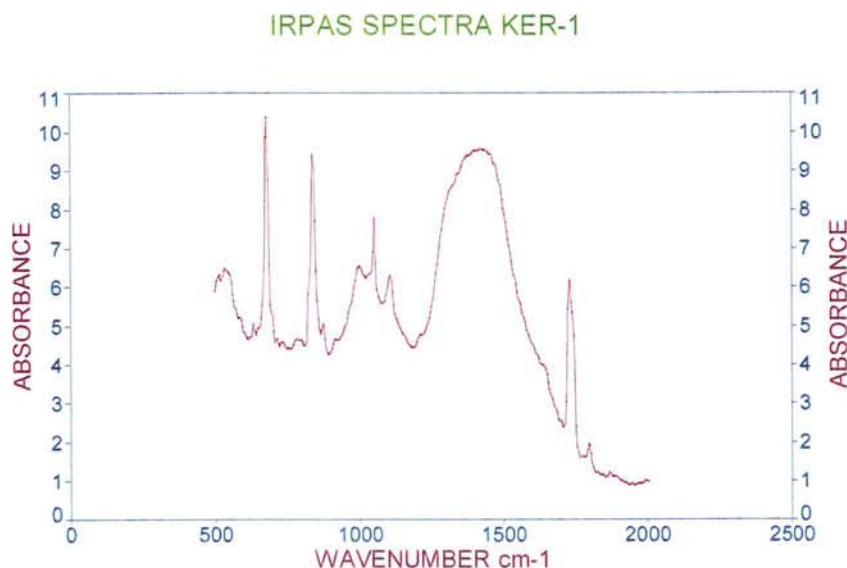
Κωδικός δειγμάτων	SEM/EDS	XRD	RAMAN	IRPAS
KER-1	X	X	X	X +X Baseline
PSI-1	X	X	X	X+X Baseline
CER-1	X		X	-

#### 5.2.3.1 Αναλύσεις Φωτοακουστικής Φασματοσκοπίας στο YE

Οι μετρήσεις υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας των δειγμάτων KER-1, PSI-1 έγιναν από τον καθ. Stevenson στο πανεπιστήμιο της Βιρτζίνια και η ερμηνεία των

φασμάτων τους έγινε από τον γράφοντα. Αναγκαστήκαμε να κάνουμε μια σειρά επαναμετρήσεων στα δείγματα που προαναφέραμε προκειμένου να διαπιστώσουμε καλλίτερη ταύτιση.

Στο φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος KER-1 μετρήθηκαν οι παρακάτω τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές στην περιοχή από 500-2000  $\text{cm}^{-1}$  : 536, 678, 837, 871, 999, 1049, 1107, 1405, 1728, 1793  $\text{cm}^{-1}$  (Εικ. 5.19).

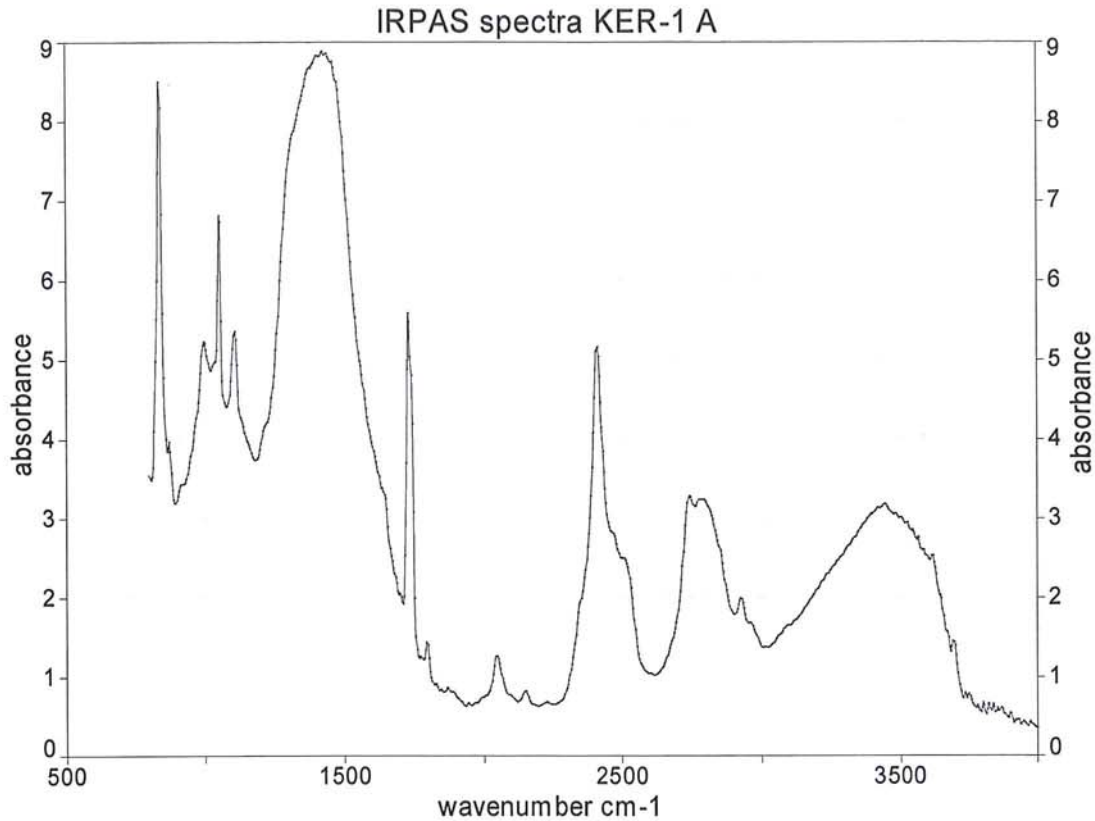


**Εικ.5.19:** Φάσμα Υπέρυθρης Φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος KER-1 (500-2000  $\text{cm}^{-1}$ ).

Από την βιβλιογραφία γνωρίζουμε ότι για την περιοχή του υπέρυθρου έχουμε τις εξής χαρακτηριστικές τιμές για το λευκό του μολύβδου. Και συγκεκριμένα έχουμε ισχυρή απορρόφηση στα 1405  $\text{cm}^{-1}$  με ευρύτητα στην περιοχή αυτή και στα 681  $\text{cm}^{-1}$  καθώς και στα 1046  $\text{cm}^{-1}$ . Οι παραπάνω τιμές οφείλονται στην ύπαρξη του δεσμού των ανθρακικών ενώσεων του ανθρακικού μολύβδου ενώ η δόνηση στα 3538  $\text{cm}^{-1}$  οφείλεται στο δεσμό του (O-H) εάν πρόκειται για υδροκερουσίτη κατά τους Rutherford J., Gettens, Hermann Kuhn, και Chase W. T. (1993).

Σύμφωνα με τα παραπάνω έχουμε σύγκλιση τιμών με την βιβλιογραφία στις εξής τιμές του φάσματος KER-1 στα ακόλουθα ζεύγη : 678  $\text{cm}^{-1}$  με 681  $\text{cm}^{-1}$ , 1049  $\text{cm}^{-1}$  με 1046  $\text{cm}^{-1}$ , 1405  $\text{cm}^{-1}$  με 1405  $\text{cm}^{-1}$ . Άρα το δείγμα ταυτίζεται με λευκό του μολύβδου.

Στο φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος KER-1 Α κατά την πρώτη επαναμέτρηση μετρήθηκαν οι παρακάτω τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 837, 995, 1049, 1107, 1407, 1728, 1793, 2052, 2410, 2742, 2792, 2927, 3448, 3560, 3614  $\text{cm}^{-1}$  (Εικ. 5.20).

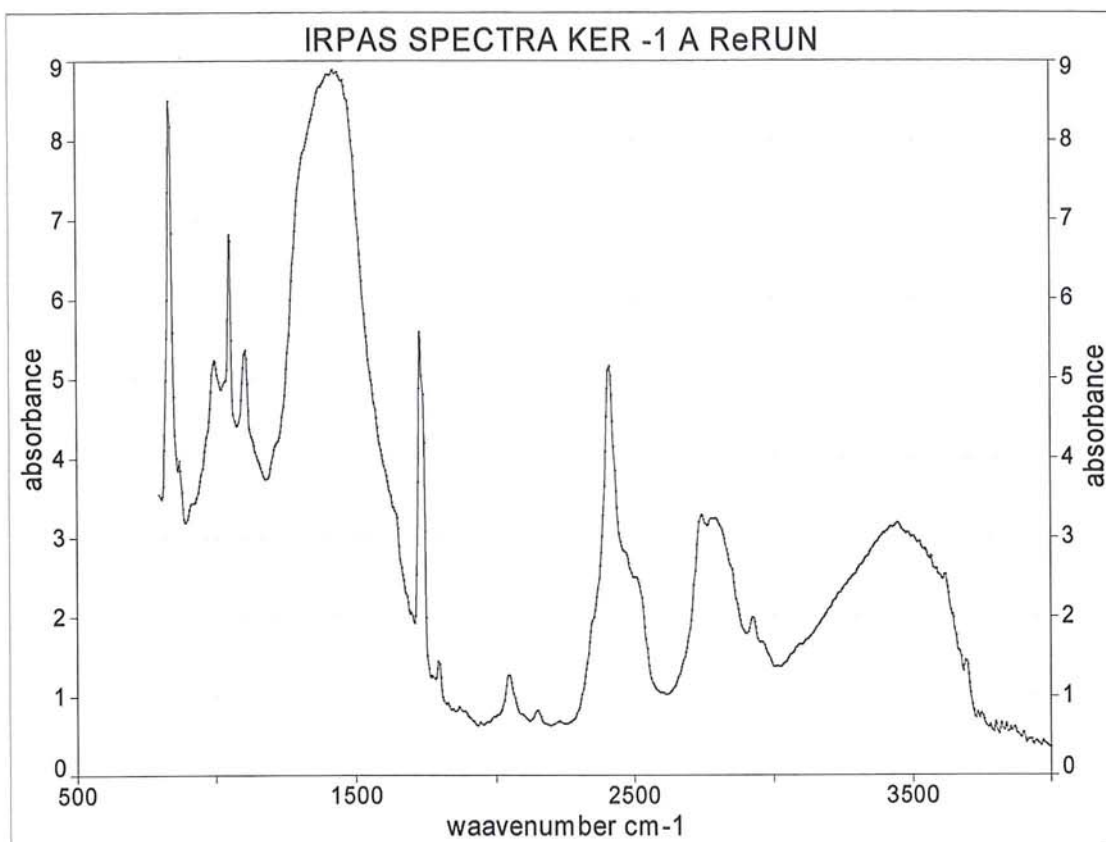


**Εικ.5.20:** Φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος KER-1 σε πρώτη επαναμέτρηση.

Από την βιβλιογραφία γνωρίζουμε ότι για την περιοχή του υπέρυθρου έχουμε τις εξής χαρακτηριστικές τιμές για το λευκό του μολύβδου. Και συγκεκριμένα έχουμε ισχυρή απορρόφηση στα 1405  $\text{cm}^{-1}$  με ευρύτητα στην περιοχή αυτή και στα 681  $\text{cm}^{-1}$  καθώς και στα 1046  $\text{cm}^{-1}$ . Οι παραπάνω τιμές οφείλονται στην ύπαρξη του δεσμού των ανθρακικών ενώσεων του ανθρακικού μολύβδου ενώ η δόνηση στα 3538  $\text{cm}^{-1}$  οφείλεται στο δεσμό του (O-H) εάν πρόκειται για υδροκερουσίτη κατά τους Rutherford J., Gettens, Hermann Kuhn, και Chase W. T. (1993).

Σύμφωνα με τα παραπάνω έχουμε σύμπτωση τιμών μεταξύ των τιμών του φάσματος μας με τις τιμές της βιβλιογραφίας στα 1049  $\text{cm}^{-1}$  με 1046  $\text{cm}^{-1}$ , και 1407  $\text{cm}^{-1}$  με 1405  $\text{cm}^{-1}$ . Άρα το δείγμα ταυτίζεται με λευκό του μολύβδου λόγω της ύπαρξης των συγκεκριμένων τιμών.

Στο φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος KER-1 κατά την δεύτερη του επαναμέτρηση μετρήθηκαν οι εξής τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 678, 832, 840, 995, 1049, 1103, 1411, 1728, 2050, 2406, 2738, 2785, 2923, 3450  $\text{cm}^{-1}$  (Εικ. 5.21).

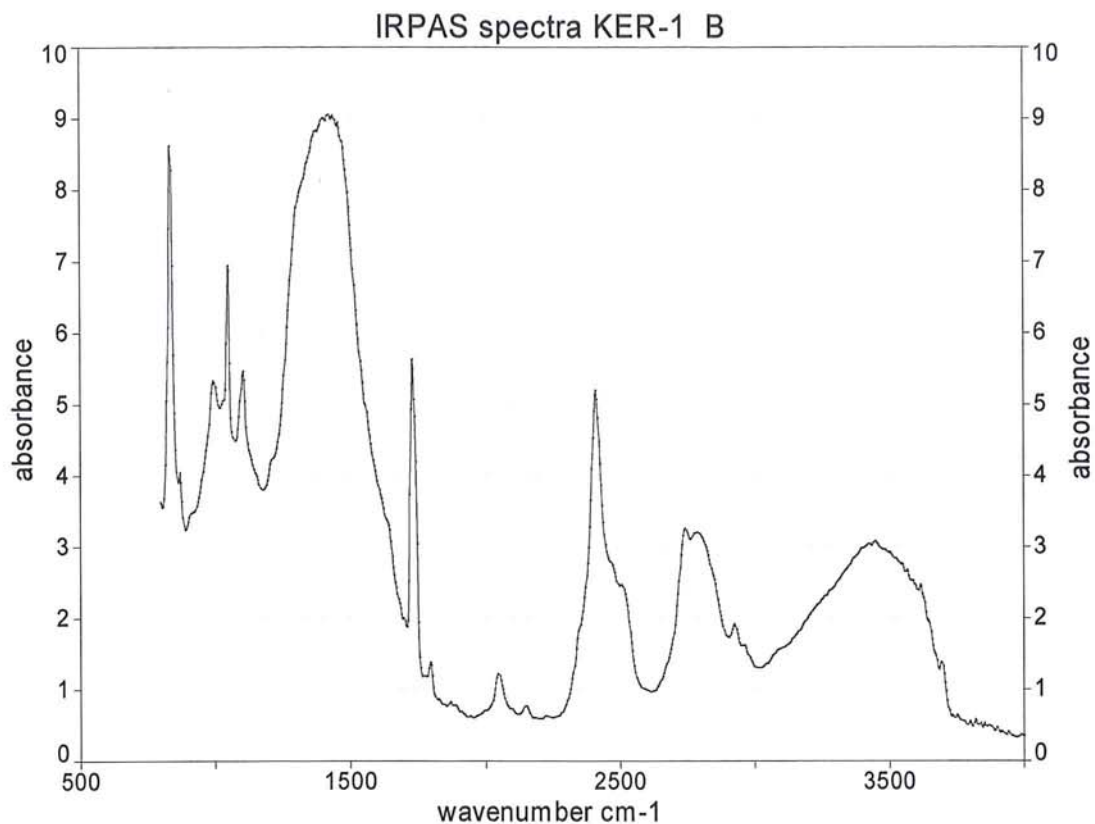


**Εικ.5.21:** Φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος KER-1 σε δεύτερη επαναμέτρηση.

Από την βιβλιογραφία γνωρίζουμε ότι για την περιοχή του υπέρυθρου έχουμε τις εξής χαρακτηριστικές τιμές για το λευκό του μολύβδου. Και συγκεκριμένα έχουμε ισχυρή απορρόφηση στα 1405  $\text{cm}^{-1}$  με ευρύτητα στην περιοχή αυτή και στα 681  $\text{cm}^{-1}$  καθώς και στα 1046  $\text{cm}^{-1}$ . Οι παραπάνω τιμές οφείλονται στην ύπαρξη του δεσμού των ανθρακικών ενώσεων του ανθρακικού μολύβδου ενώ η δόνηση στα 3538  $\text{cm}^{-1}$  οφείλεται στο δεσμό του (O-H) εάν πρόκειται για υδροκερουσίτη κατά τους Rutherford J., Gettens, Hermann Kuhn, και Chase W. T. (1993).

Σύμφωνα με τα παραπάνω έχουμε σύμπτωση τιμών μεταξύ των τιμών του φάσματος μας με τις τιμές της βιβλιογραφίας στα 1049  $\text{cm}^{-1}$  με 1046  $\text{cm}^{-1}$ , και 1411  $\text{cm}^{-1}$  με 1405  $\text{cm}^{-1}$  και στην περιοχή των 3500 όπως αναφέρει η βιβλιογραφία. Άρα το δείγμα ταυτίζεται με λευκό του μολύβδου λόγω της ύπαρξης των συγκεκριμένων τιμών.

Στο φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος KER-1 κατά την τρίτη του επαναμέτρηση μετρήθηκαν οι εξής τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 837, 999, 1049, 1007, 1419, 1728, 1797, 2044, 2148, 2410, 2742, 2788, 2927, 3448, 3614  $\text{cm}^{-1}$  (Εικ. 5.22).

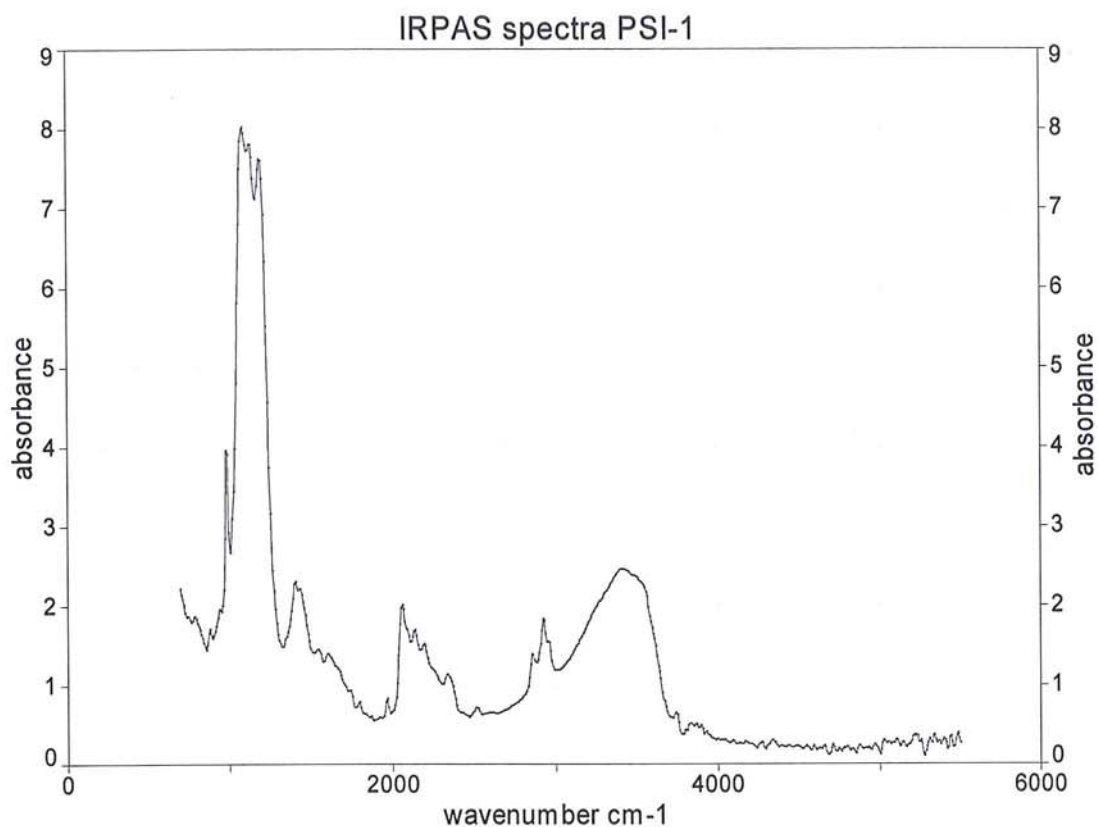


**Εικ.5.22:** Φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος KER-1 σε **τρίτη** επαναμέτρηση του δείγματος.

Από την βιβλιογραφία γνωρίζουμε ότι για την περιοχή του υπέρυθρου έχουμε τις εξής χαρακτηριστικές τιμές για το λευκό του μολύβδου. Και συγκεκριμένα έχουμε ισχυρή απορρόφηση στα 1405  $\text{cm}^{-1}$  με ευρύτητα στην περιοχή αυτή και στα 681  $\text{cm}^{-1}$  καθώς και στα 1046  $\text{cm}^{-1}$ . Οι παραπάνω τιμές οφείλονται στην ύπαρξη του δεσμού των ανθρακικών ενώσεων του ανθρακικού μολύβδου ενώ η δόνηση στα 3538  $\text{cm}^{-1}$  οφείλεται στο δεσμό του (O-H) εάν πρόκειται για υδροκερουσίτη κατά τους Rutherford J., Gettens, Hermann Kuhn, και Chase W. T. (1993).

Σύμφωνα με τα παραπάνω έχουμε σύμπτωση τιμών μεταξύ των τιμών του φάσματος μας με τις τιμές της βιβλιογραφίας στα 1049  $\text{cm}^{-1}$  με 1046  $\text{cm}^{-1}$ , και 1419  $\text{cm}^{-1}$  με 1405  $\text{cm}^{-1}$  και στην περιοχή των 3448-3614  $\text{cm}^{-1}$  όπως αναφέρει η βιβλιογραφία. . Άρα το δείγμα ταυτίζεται με λευκό του μολύβδου λόγω της ύπαρξης των συγκεκριμένων τιμών.

Στο φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος PSI- 1 μετρήθηκαν οι παρακάτω τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 979, 1087, 1134, 1195, 1404, 1427, 2059, 2136, 2190, 2337, 2514, 2862, 2923, 3450, 3556  $\text{cm}^{-1}$  (Εικ. 5.23).

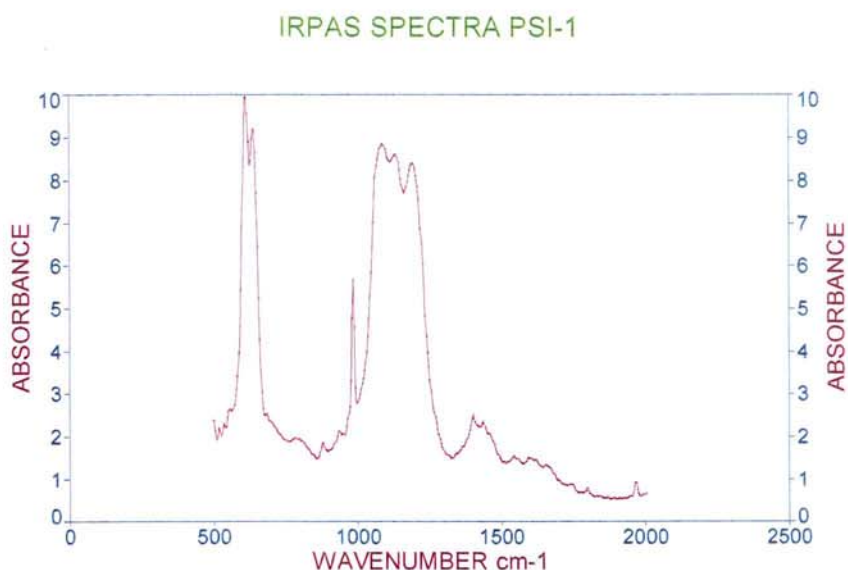


**Εικ. 5.23:** Φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος PSI-1.

Από την βιβλιογραφία γνωρίζουμε ότι για την περιοχή του υπέρυθρου έχουμε τις εξής χαρακτηριστικές τιμές για το λευκό του μολύβδου. Και συγκεκριμένα έχουμε ισχυρή απορρόφηση στα  $1405\text{ cm}^{-1}$  με ευρύτητα στην περιοχή αυτή και στα  $681\text{ cm}^{-1}$  καθώς και στα  $1046\text{ cm}^{-1}$ . Οι παραπάνω τιμές οφείλονται στην ύπαρξη του δεσμού των ανθρακικών ενώσεων του ανθρακικού μολύβδου ενώ η δόνηση στα  $3538\text{ cm}^{-1}$  οφείλεται στο δεσμό του (O-H) εάν πρόκειται για υδροκερουσίτη κατά τους Rutherford J., Gettens, Hermann Kuhn, και Chase W. T. (1993).

Σύμφωνα με τα παραπάνω έχουμε σύμπτωση τιμών μεταξύ των τιμών του φάσματος μας με τις τιμές της βιβλιογραφίας στα  $1404\text{ cm}^{-1}$  με  $1405\text{ cm}^{-1}$  και στην περιοχή των  $3500$  όπως αναφέρει η βιβλιογραφία. Άρα το δείγμα ταυτίζεται με λευκό του μολύβδου λόγω της ύπαρξης των συγκεκριμένων τιμών.

Στο φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος PSI-1 μετρήθηκαν οι παρακάτω τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές στην περιοχή από  $500\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$  :  $516, 609, 632, 875, 983, 1080, 1130, 1191, 1400, 1434\text{ cm}^{-1}$  (Εικ. 5.24).



**Εικ.5.24:** Φάσμα Υπέρυθρης Φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος PSI-1 (500-2000  $\text{cm}^{-1}$ ).

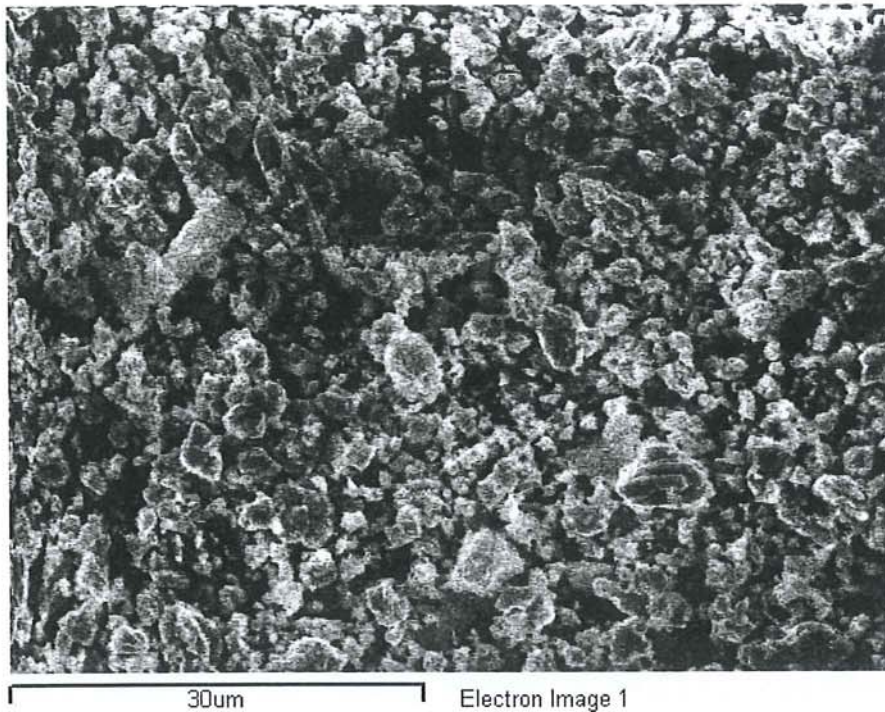
Από την βιβλιογραφία γνωρίζουμε ότι για την περιοχή του υπερέθρου έχουμε τις εξής χαρακτηριστικές τιμές για το λευκό του μολύβδου. Και συγκεκριμένα έχουμε ισχυρή απορρόφηση στα  $1405 \text{ cm}^{-1}$  με ευρύτητα στην περιοχή αυτή και στα  $681 \text{ cm}^{-1}$  καθώς και στα  $1046 \text{ cm}^{-1}$ . Οι παραπάνω τιμές οφείλονται στην ύπαρξη του δεσμού των ανθρακικών ενώσεων του ανθρακικού μολύβδου ενώ η δόνηση στα  $3538 \text{ cm}^{-1}$  οφείλεται στο δεσμό του (O-H) όταν πρόκειται για υδροκερουσίτη κατά τους Rutherford J., Gettens, Hermann Kuhn, και Chase W. T. (1993).

Σύμφωνα με τα παραπάνω έχουμε ταύτιση με τις τιμές της βιβλιογραφίας που προαναφέραμε στα  $1400 \text{ cm}^{-1}$  που αντιστοιχεί στην δόνηση του δεσμού των ανθρακικών του ανθρακικού μολύβδου. Άρα η ισχυρή απορρόφηση στα  $1400 \text{ cm}^{-1}$  υποδηλώνει την ύπαρξη λευκού του μολύβδου.

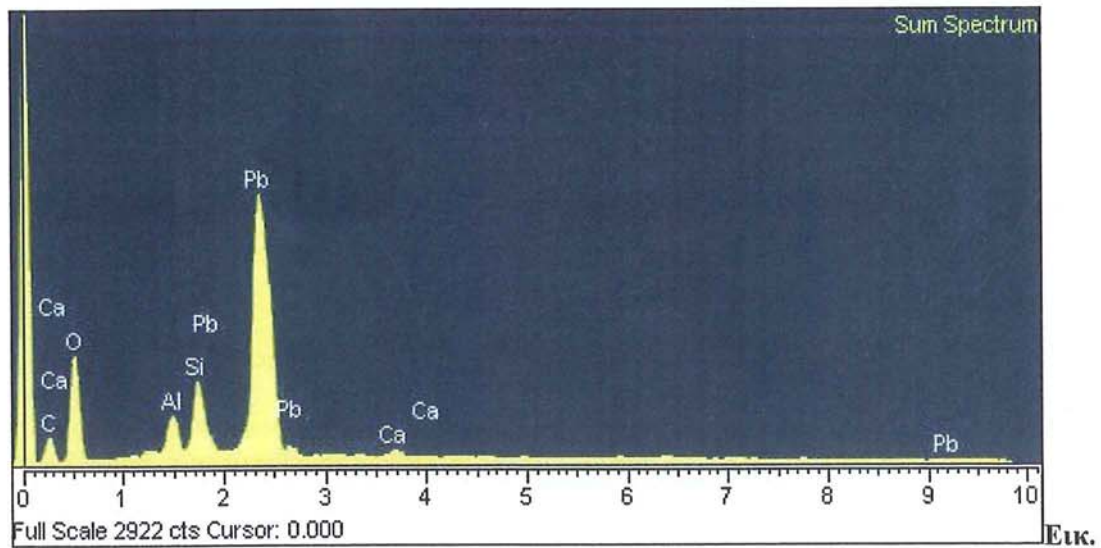
### 5.2.3.2 Αναλύσεις SEM/EDS

Οι αναλύσεις με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης με ζεύξη μικροαναλυτή ακτίνων-X έγιναν στο εργαστήριο Ηλεκτρονικής μικροσκοπίας Σάρωσης της Σχολής Συντήρησης Αρχαιοτήτων & Έργων Τέχνης του ΤΕΙ Αθήνας σε συνεργασία με τον υπεύθυνο κ.Καραμπότσο Αθ. Το δείγμα αναλύθηκε με δύο αναλυτικές προσεγγίσεις στην μεν πρώτη (Εικ.5.25), (Εικ.5.26), (πίν.5.4) υπολογίστηκε το οξυγόνο και ο άνθρακας στην δεύτερη (πίν. 5.5) όχι και αυτό για να διαπιστώσουμε τις πραγματικές συγκεντρώσεις του μολύβδου στο

δείγμα μας. Αναλύθηκε ένα ακόμα δείγμα το CER-1 για παραβολή με τα προηγούμενα και για να διαπιστωθεί εάν το KER-1 (πιν.5.6) θα μπορούσε να είναι ορυκτής προέλευσης.



**Εικ 5.25:** Μικροφωτογραφία SEM του δείγματος KER-1.



**5.26:** Φάσμα SEM του δείγματος KER-1



**Πίνακας 5.4:** Ανάλυση SEM/EDS του δείγματος KER-1 με υπολογισμό του άνθρακα και οξυγόνου.

Element	App Conc.	Intensity Corr.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic %	Compd%	Formula	Number of ions
C K	7.08	0.5483	9.38	0.57	22.35	34.38	CO <sub>2</sub>	2.80
Al K	2.62	0.7923	2.40	0.10	2.55	4.54	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.32
Si K	4.99	0.8967	4.05	0.11	4.12	8.66	SiO <sub>2</sub>	0.52
Ca K	0.86	0.8575	0.73	0.09	0.52	1.02	CaO	0.07
Pb M	59.14	0.9010	47.72	0.65	6.59	51.40	PbO	0.83
O			35.72	0.73	63.87			8.00
Totals			100.00					
							Cation sum	4.53

**Πίνακας 5.5:** Ανάλυση SEM/EDS του δείγματος KER-1.

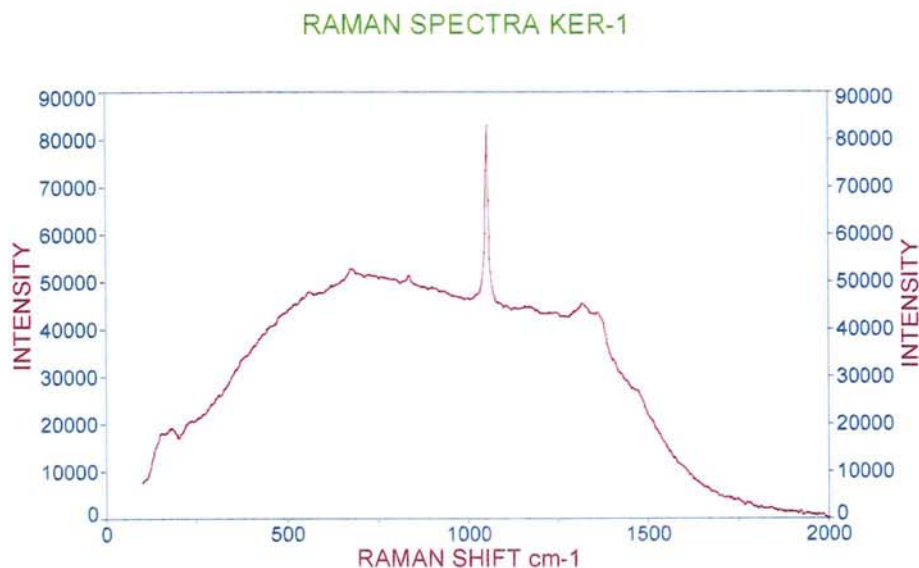
Element	App Conc.	Intensity Corr.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic %
Al K	2.62	0.8185	4.47	0.17	18.68
Si K	4.99	0.9320	7.48	0.19	30.02
Ca K	0.86	0.8102	1.48	0.19	4.18
Pb M	59.14	0.9538	86.57	0.31	47.12
Totals			100.00		

**Πίνακας 5.6:** SEM/EDS ανάλυση του δείγματος CER-1 (EDAX ZAF Quantification Standardless) Το δείγμα CER-1 ορυκτός κερουσίτης από την Σαρδηνία και παρατηρούμε ότι περιέχει ποσοστό αργύρου 1% κατά βάρος καθώς και φθόριο 4,79%, τα ποσοστά αυτά μπορούν να αποτελέσουν ταυτότητα προέλευσης του δείγματος. Το δείγμα αναλύθηκε στον ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» σε συνεργασία με τον Δρα Γιάννη Μπασιάκο.

Elem	Wt%	Mol%	K-Ratio	Z	A	F
F20	4.79	16.80	0.0057	1.2015	0.1420	1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.62	3.01	0.0035	1.1898	0.3462	1
AgO	1.06	1.62	0.0049	1.0422	0.5147	1
PbO	92.54	78.57	0.7972	0.9191	1.0097	1
Total	100.00	100.00				
kV: 25.00 Tilt: 0.00 Take-off: 35.00 AmpT: 51.2						

### 5.2.3.3 Αναλύσεις Raman

Στο φάσμα Raman του δείγματος KER-1 μετρήθηκαν οι εξής τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 181, 560, 675, 837, 1054, 1318  $\text{cm}^{-1}$ . (Εικ. 5.27)

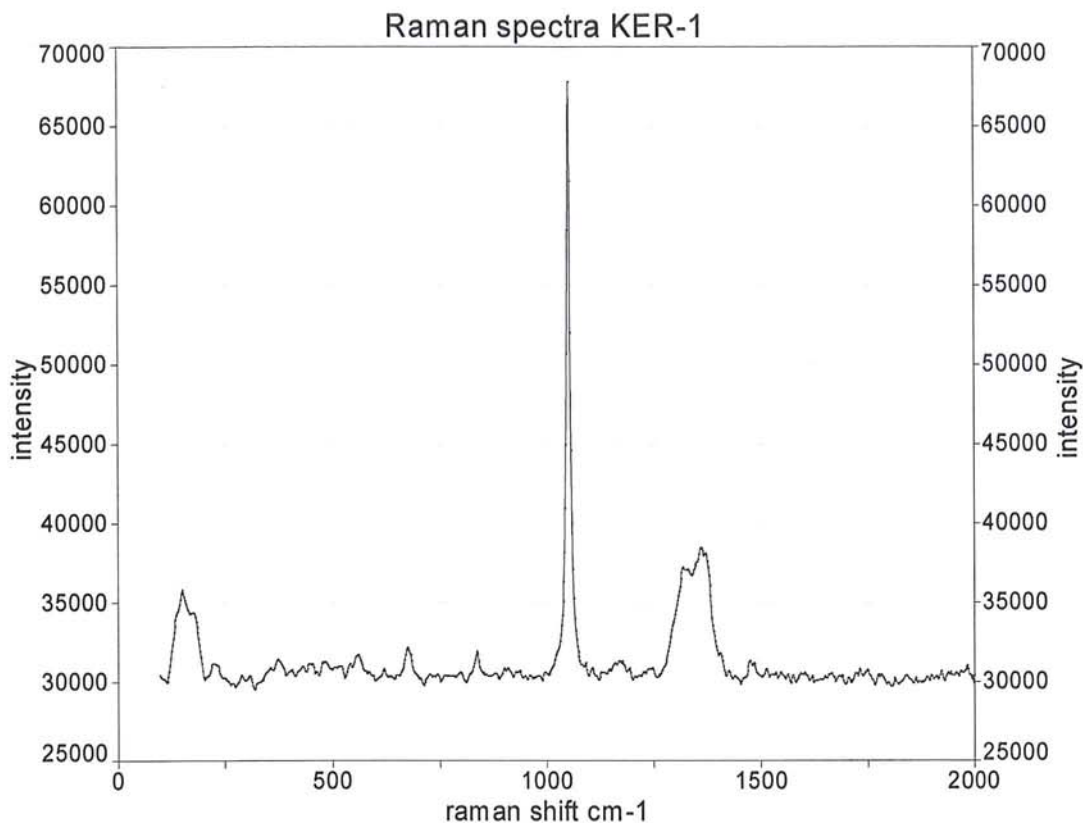


Εικ. 5.27: Φάσμα Ραμάν του δείγματος KER-1

Από την βιβλιογραφία γνωρίζουμε ότι οι χαρακτηριστικές κορυφές στην φασματοσκοπία Raman για το λευκό του μολύβδου είναι οι ακόλουθες: 667  $\text{cm}^{-1}$ , 665  $\text{cm}^{-1}$ , 687  $\text{cm}^{-1}$ , 829  $\text{cm}^{-1}$ , 1050  $\text{cm}^{-1}$  (basic lead(II) carbonate  $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ ) σύμφωνα με την UCL Raman spectra Pigments Library.

Σύμφωνα με τα παραπάνω έχουμε αντιστοιχία στις εξής τιμές με αυτές της βιβλιογραφίας στα 675  $\text{cm}^{-1}$  με 667  $\text{cm}^{-1}$  και στα 1054  $\text{cm}^{-1}$  με 1050  $\text{cm}^{-1}$ , από αυτό προκύπτει με σαφήνεια ότι πρόκειται για λευκό του μολύβδου.

Στο φάσμα Raman του δείγματος KER-1 με επεξεργασία Baseline μετρήθηκαν οι εξής τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 152, 176, 373, 555, 675, 837, 1054, 1320  $\text{cm}^{-1}$  (Εικ. 5.28).

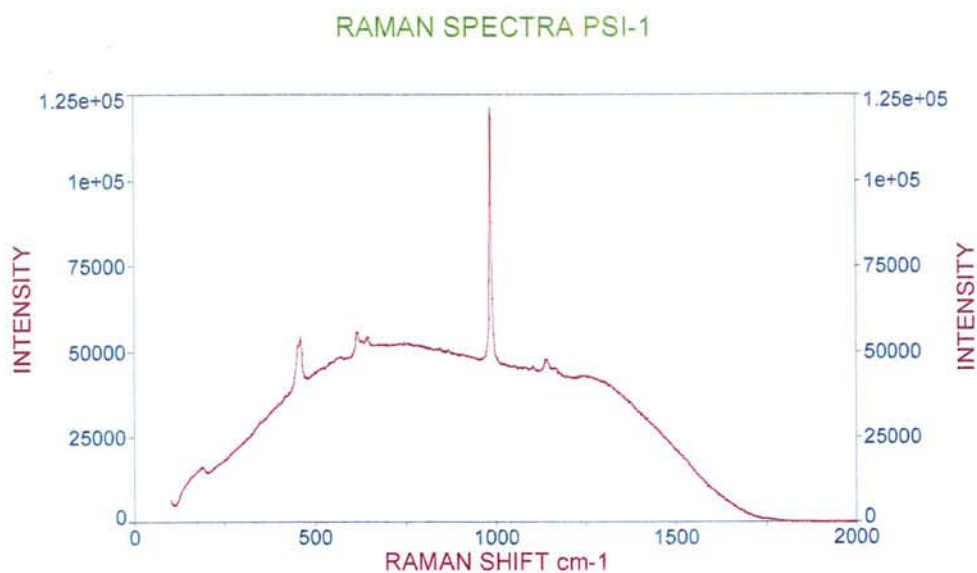


**Εικ. 5.28:** Φάσμα Raman του δείγματος KER-1 με επεξεργασία Baseline.

Από την ηλεκτρονική βιβλιογραφία γνωρίζουμε ότι οι χαρακτηριστικές κορυφές στην φασματοσκοπία Raman για το λευκό του μολύβδου είναι οι ακόλουθες: 667 cm-1, 665 cm-1, 687 cm-1, 829 cm-1, 1050 cm-1 (basic lead(II) carbonate  $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ ) σύμφωνα με την UCL Raman spectra Pigments Library.

Σύμφωνα με τα παραπάνω κατά την επεξεργασία με Baseline του δείγματος KER-1 έχουμε ευκρινέστερη αντιστοιχία στις εξής τιμές με αυτές της βιβλιογραφίας στα 675 cm-1 με 667 cm-1 και στα 1054 cm-1 με 1050 cm-1, από αυτό προκύπτει με ασφάλεια ότι πρόκειται για λευκό του μολύβδου.

Στο φάσμα Raman του δείγματος PSI-1 μετρήθηκαν οι εξής τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 189, 460, 616, 646, 985, 1102, 1140 cm-1 (Εικ. 5.29).

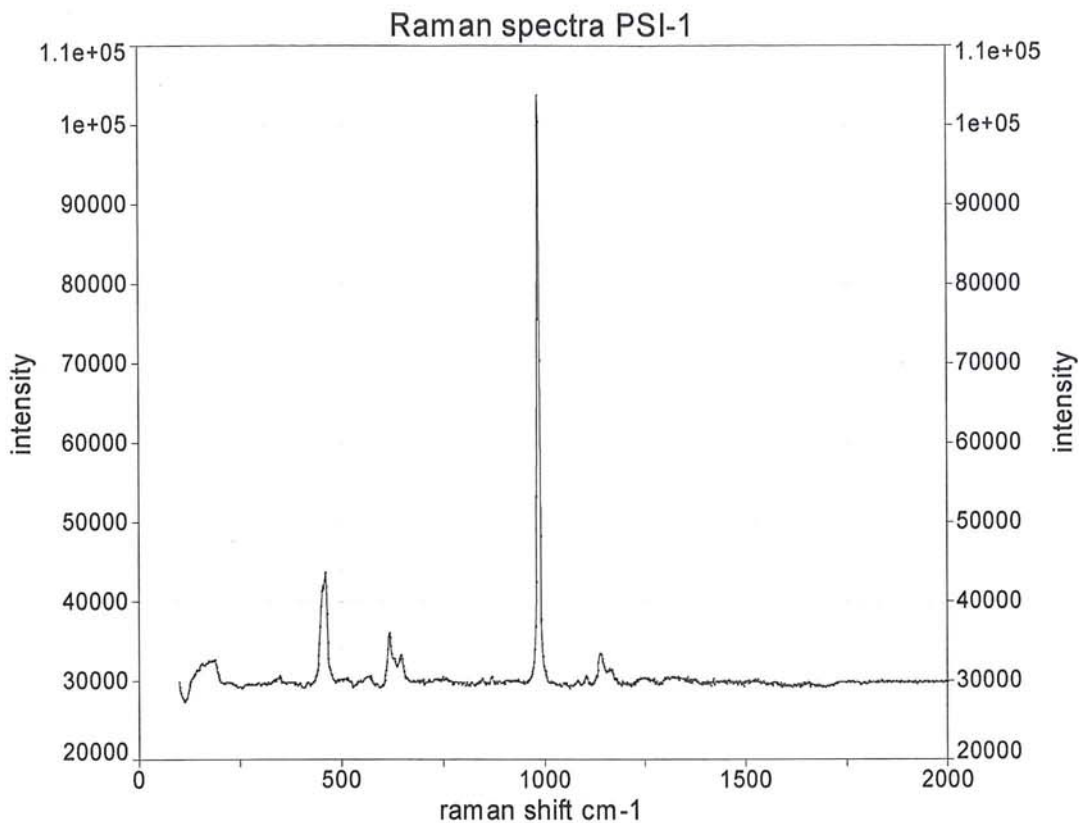


**Εικ. 5.29:** Φάσμα φασματοσκοπίας Raman του δείγματος PSI-1.

Από την ηλεκτρονική βιβλιογραφία γνωρίζουμε ότι οι χαρακτηριστικές κορυφές στην φασματοσκοπία Raman για το λευκό του μολύβδου είναι οι ακόλουθες: 667  $\text{cm}^{-1}$ , 665  $\text{cm}^{-1}$ , 687  $\text{cm}^{-1}$ , 829  $\text{cm}^{-1}$ , 1050  $\text{cm}^{-1}$  (basic lead(II) carbonate  $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ ) σύμφωνα με την UCL Raman spectra Pigments Library.

Σύμφωνα με τα παραπάνω δεν παρατηρούμε πλήρη ταύτιση με την τεχνική Raman με τιμές της βιβλιογραφίας στο συγκεκριμένο δείγμα. Εάν λάβουμε υπόψη μας σαν εγγύτερες τιμές τις 646  $\text{cm}^{-1}$  με την 665  $\text{cm}^{-1}$  και 985  $\text{cm}^{-1}$  με 1050  $\text{cm}^{-1}$  μπορούμε να πούμε ότι πρόκειται για λευκό του μολύβδου με δεδομένο ότι έχει υποστεί μετατόπιση το φάσμα πιθανόν οφειλόμενη στις συνθήκες λήψης του.

Στο φάσμα Raman του δείγματος PSI-1 με επεξεργασία Baseline μετρήθηκαν οι εξής τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές οι οποίες διαγράφονται ευκρινέστερα στο διάγραμμα: 189, 460, 614, 646, 985, 1102, 1140  $\text{cm}^{-1}$  (Εικ. 5.30).



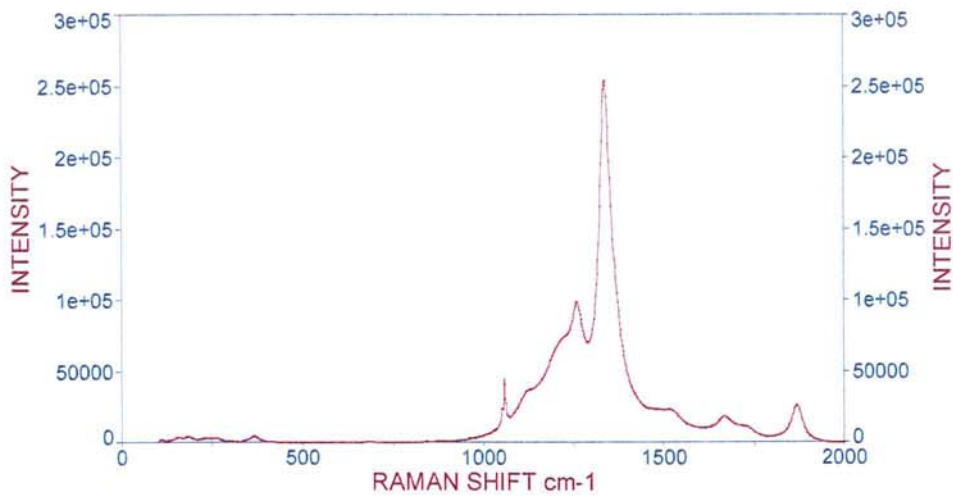
**Εικ. 5.30:** Φάσμα Raman του δείγματος PSI-1 με επεξεργασία Baseline

Από την βιβλιογραφία γνωρίζουμε ότι οι χαρακτηριστικές κορυφές στην φασματοσκοπία Raman για το λευκό του μολύβδου είναι οι ακόλουθες: 667 cm-1, 665 cm-1, 687 cm-1, 829 cm-1, 1050 cm-1 (basic lead(II) carbonate  $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ ) σύμφωνα με την UCL Raman spectra Pigments Library.

Σύμφωνα με τα παραπάνω δεν παρατηρούμε πλήρη ταύτιση με την τεχνική Raman με τιμές της βιβλιογραφίας στο συγκεκριμένο δείγμα ούτε κατά την επεξεργασία του φάσματος με την μέθοδο Baseline. Εάν λάβουμε υπόψη μας σαν εγγύτερες τιμές τις 646 cm-1 με την 665 cm-1 και 985 cm-1 με 1050 cm-1 μπορούμε να πούμε ότι πρόκειται για λευκό του μολύβδου με δεδομένο ότι έχει υποστεί μετατόπιση το φάσμα πιθανόν οφειλόμενη στις συνθήκες λήψης του.

Στο φάσμα Raman του δείγματος CER-1 μετρήθηκαν οι εξής τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές του φάσματος : 365, 1059, 1257, 1337, 1667, 1866 cm-1 (Εικ. 5.31).

### RAMAN SPECTRA CER-1

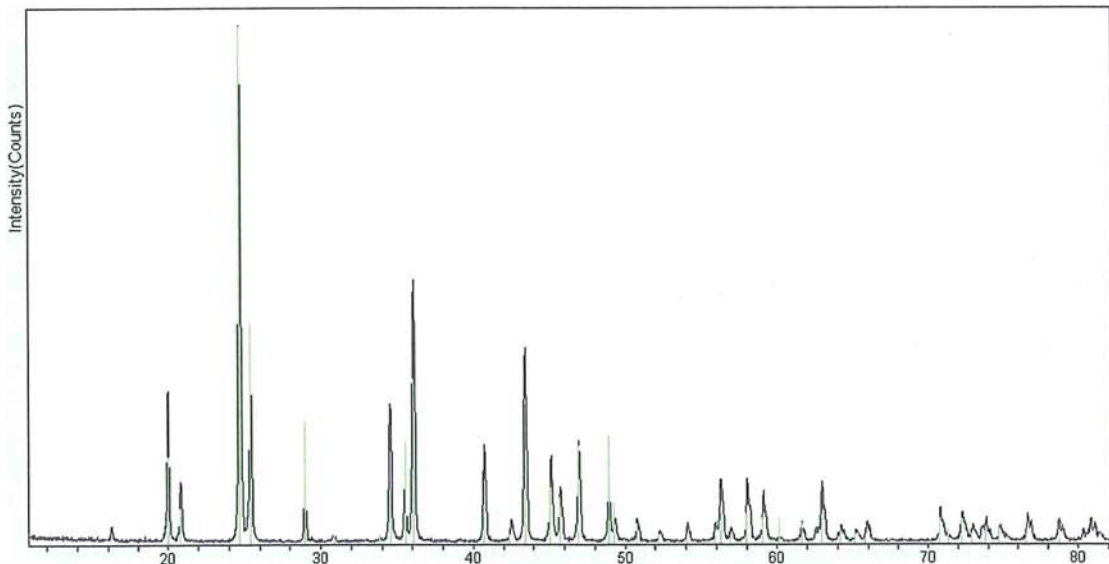


**Εικ. 5.31:** Φάσμα Raman φασματοσκοπίας του δείγματος CER-1.

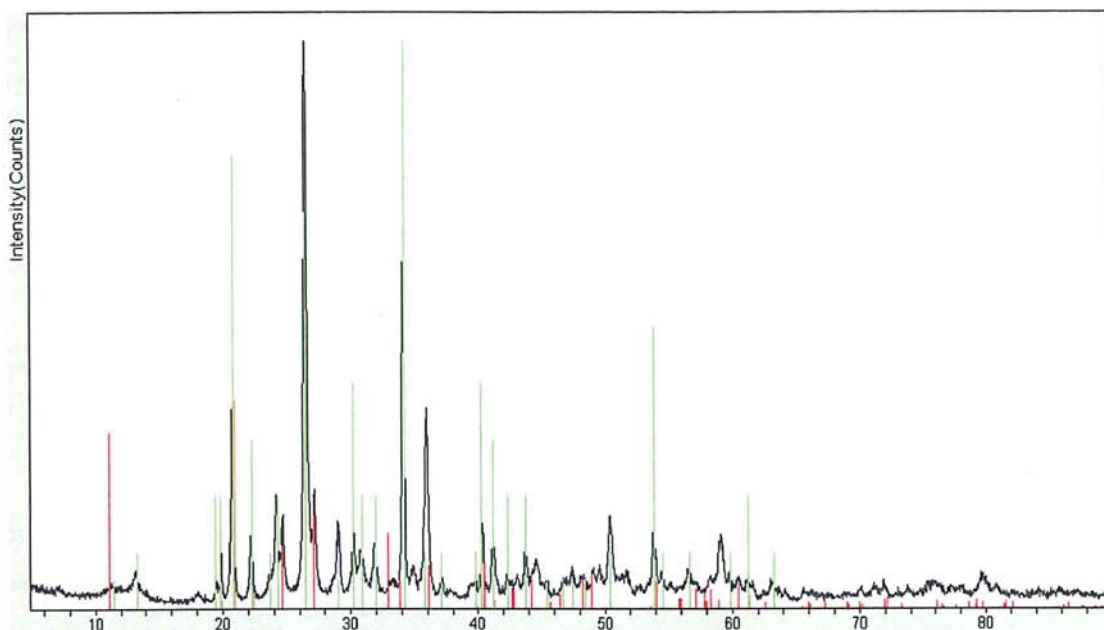
Από την βιβλιογραφία γνωρίζουμε ότι οι χαρακτηριστικές κορυφές στην φασματοσκοπία Raman για το λευκό του μολύβδου είναι οι ακόλουθες: 667 cm<sup>-1</sup>, 665 cm<sup>-1</sup>, 687 cm<sup>-1</sup>, 829 cm<sup>-1</sup>, 1050 cm<sup>-1</sup> (basic lead(II) carbonate 2PbCO<sub>3</sub>.Pb(OH)<sub>2</sub>) σύμφωνα με την UCL Raman spectra Pigments Library.

Σύμφωνα με τα παραπάνω το δείγμα ταυτίζεται ανθρακικό μόλυβδο από την ύπαρξη της χαρακτηριστικής τιμής 1059 cm<sup>-1</sup> η οποία αντιστοιχεί στην 1050 cm<sup>-1</sup> της βιβλιογραφίας.

#### 5.2.3.4 Αναλύσεις XRD



**Εικ. 5.32:** Φάσμα περίθλασης ακτίνων-X του δείγματος KER-1.(άξονας X: 2θ/ άξονα Ψ: ένταση) το δείγμα ταυτίζεται με Κερουσίτη (Cerussite 5-0417 Jade code).



**Εικ. 5.33:** Φάσμα περίθλασης ακτίνων-X του δείγματος PSI-1. (άξονας X:  $2\theta$ / άξονα Ψ: ένταση) το δείγμα ταυτίζεται με Κερουσίτη (Cerussite 5-0417 Jade code) και Υδροκερουσσίτη (Hydrocerussite 13-0131 Jade code).

#### 5.2.4 Συζήτηση επι των αποτελεσμάτων των δειγμάτων KER-1, PSI-1, CER-1 (ψιμύθιο)

Κατά την μέτρηση των δειγμάτων KER-1 από το αρχαιολογικό μουσείο του Κεραμεικού της Αθήνας, του PSI-1 της πειραματικής προσομοίωσης του τρόπου παρασκευής του ψιμυθίου του Θεόφραστου και του δείγματος CER-1 ορυκτού κερουσίτη απ την Σαρδηνία προέκυψαν τα ακόλουθα αποτελέσματα.

Από την περίθλαση ακτίνων-X είχαμε ασφαλή ταύτιση των δειγμάτων KER-1 και PSI-1 με κερουσίτη το πρώτο και κερουσίτη και υδροκερουσίτη το δεύτερο.

Από την ανάλυση με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης με ζεύξη μικροαναλυτή φθορισμού ακτίνων-X είχαμε την μέτρηση του ποσοστού του άνθρακα και του οξυγόνου στην περίπτωση του δείγματος του KER-1 που πιστοποιούν την ταύτιση του με κερουσίτη δηλ. ανθρακικό μόλυβδο. Στην συνέχεια με την μέθοδο Raman είχαμε ικανοποιητική ταύτιση χάρις στην ύπαρξη της χαρακτηριστικής κορυφής στα  $1050\text{ cm}^{-1}$  στο φάσμα. Όσον αφορά την εφαρμογή της υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας είχαμε για πρώτη φορά χρήση αυτής της μεθόδου με πολύ καλά αποτελέσματα ταύτισης αρχαιολογικού υλικού στην χαρακτηριστική περιοχή των  $1400\text{ cm}^{-1}$  όπου παρατηρείται η χαρακτηριστική δόνηση στην περιοχή του υπέρυθρου για τα ανθρακικά και στην περιοχή των  $3500\text{ cm}^{-1}$  όπου παρατηρείται η δόνηση των (O-H). Τέλος το δείγμα με κωδικό PSI-1 ταυτίστηκε με τη χρήση της περίθλασης ακτίνων-X και με την χρήση της φασματοσκοπίας Raman ενώ η

εφαρμογή της υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας έδωσε ικανοποιητικά αποτελέσματα στην ταύτιση του με κερουσίτη και υδροκερουσίτη. Επιβεβαιώθηκε έτσι η ακρίβεια της περιγραφής από τον Θεόφραστο της συνταγής της σύνθεσης του *ψιμυθίου* με την πειραματική αναπαραγωγή με την χρήση της *κηροτακίδος* όπως ανακατασκευάστηκε από τον συσχετισμό και με το κείμενο του Διοσκουρίδη.

### 5.3 Μηλιάς γη

#### 5.3.1 Εισαγωγή

Η *μηλία γη* είναι το υλικό που κατά τον Θεόφραστο χρησιμοποιήθηκε από τους ζωγράφους της εποχής του ως λευκή χρωστική. Γίνεται σύγκριση της, με τις άλλες γαίες από τους άλλους τόπους που αναφέρει, την Σάμο, την Τυμφαία, και την Κίμωλο. Αναφορικά με την *μηλία γη* ο Θεόφραστος την περιγράφει στο *Περί λίθων* στο χωρίο 62:

Theophrastii Eresii De Lapidus 62.2 to Lap 63.1

είσιν ἡ τέτταρες, ἡ τε Μηλιάς καὶ ἡ Κιμωλία καὶ ἡ Σαμία καὶ ἡ Τυμφαϊκὴ τετάρτη παρὰ ταύτας ἡ γύψος. χρώνται δὲ οἱ γραφεῖς τῇ Μηλιάδι μόνον, τῇ Σαμίᾳ δ' οὐ, καίπερ οὖση καλῆ, διὰ τὸ λίπος ἔχειν καὶ πυκνότητα καὶ λειότητα. τὸ γὰρ ἡρέμα τραχώδες καὶ ἀλιπὲς ἐπὶ τῆς γραφῆς ἀρμόττει μᾶλλον, ὅπερ ἡ Μηλιάς ἔχει <ἄμα> τῷ ψα φαρῶ. 63 εἰσὶ <δὲ> καὶ ἐν τῇ Μήλῳ καὶ ἐν τῇ Σάμῳ διαφοραὶ τῆς γῆς πλείους.

*Μ.τ.φ.: είναι τέσσερα (εννοεί τα είδη των γαιών) η Μηλιάς, και η κιμωλία, και η Σαμία και η Τυμφαϊκή η τέταρτη ή γύψος. Οι ζωγράφοι χρησιμοποιούν την μηλιάδι μόνον, και όχι την Σαμία, παρ' ότι είναι όμορφη, γιατί είναι λιπαρή και πηκτή και λεία. Γιατί το μία μέτρια τραχύτητα και απουσία λιπαρότητας ταιριάζει καλύτερα στην ζωγραφική και αυτές τις ιδιότητες το χόμα της Μήλου τις έχει και μια χαλαρή δομή. Υπάρχουν διαφορές πολλές ανάμεσα στα χόματα της Μήλου και της Σάμου.*

Ο Διοσκουρίδης στο έργο του *Περί Υλης Ιατρικής* 5 αναφέρει τα εξής για την *μηλία γη*:

De materia medica 5.159.1.1 to De materia medica 5.159.2.7

ἡ δὲ Μηλία τὴν μὲν χρόαν καὶ αὐτὴ ἐστὶν ἐμφορῆς Ἐρετριάδι γῆ τῇ σποδοειδεῖ, ἔντραχυς δὲ καὶ παρατριβομένη



τοῖς δακτύλοις ὡσεὶ ψιθυρισμὸν τινα ἀποτελεῖ ὁμοιον ψωχο-  
μένη κισήρει· τῇ δὲ δυνάμει στυπτηριώδης ἐστίν, ἀνειμένως  
δὲ μᾶλλον, ὃ δὴ καὶ διὰ τῆς γεύσεως ἐμφαίνει· ἀναξηραίνει δὲ  
καὶ τὴν γλῶσσαν πραέως.

*Μ.τ.φ.: ἡ Μηλία γη εἶναι κι αὐτὴ παραπλήσια στο χρῶμα με τὴν σταχτιά Ερετριακὴ γη ,  
ελαφρῶς τραχιά και , αν τριφτεῖ στα δάκτυλα, βγάζει ἕναν τριγμὸ ὅμοιο με ελαφρόπετρα που  
τρίβεται . εἶναι στυπτική ὡς πρὸς τὴν ιδιότητα , με μικρότερη ὅμως ἔνταση, πράγμα το ὁποῖο το  
δείχνει και με τὴν γεύση ξεραίνει μάλιστα και τὴν γλῶσσα.*

Αὐτὴ ἡ ἐπισήμανση τοῦ Διοσκουρίδου εἶναι πολὺ μεγάλης ἀξίας γιατί οἱ ιδιότητες που  
αποδίδει στὴν μηλία γη ἀντιστοιχοῦν στὸν καολίνη. Πράγματι ὁ καολίνης προσροφᾷ νερό και  
κολλᾷ στὴν γλῶσσα ἀκριβῶς ὅπως τονίζει τὸ ἀρχαῖο κείμενο.

De materia medica 5.159.2

δύναται δὲ καθαρὸν καὶ εὐχρουν ἀποτελεῖν τὸ σῶμα, λεπ-  
τύνειν τε τὰς τρίχας, καὶ ἀλφούς καὶ λέπρας σμήχειν. χρησίμη  
δὲ καὶ ζωγράφους εἰς πλείονα παραμονὴν χρωμάτων,

*Μ.τ.φ.: ἔχει τὴν δυνατότητα να κάνει τὸ σῶμα καθαρὸ και με ωραῖο χρῶμα, να λεπταίνει τις  
τρίχες και να καθαρίζει τους ἀλφούς και τὴν λέπρα. Χρησιμοποιεῖται και ἀπὸ τους ζωγράφους  
για τὴν καλύτερη διατήρηση των χρωμάτων.*

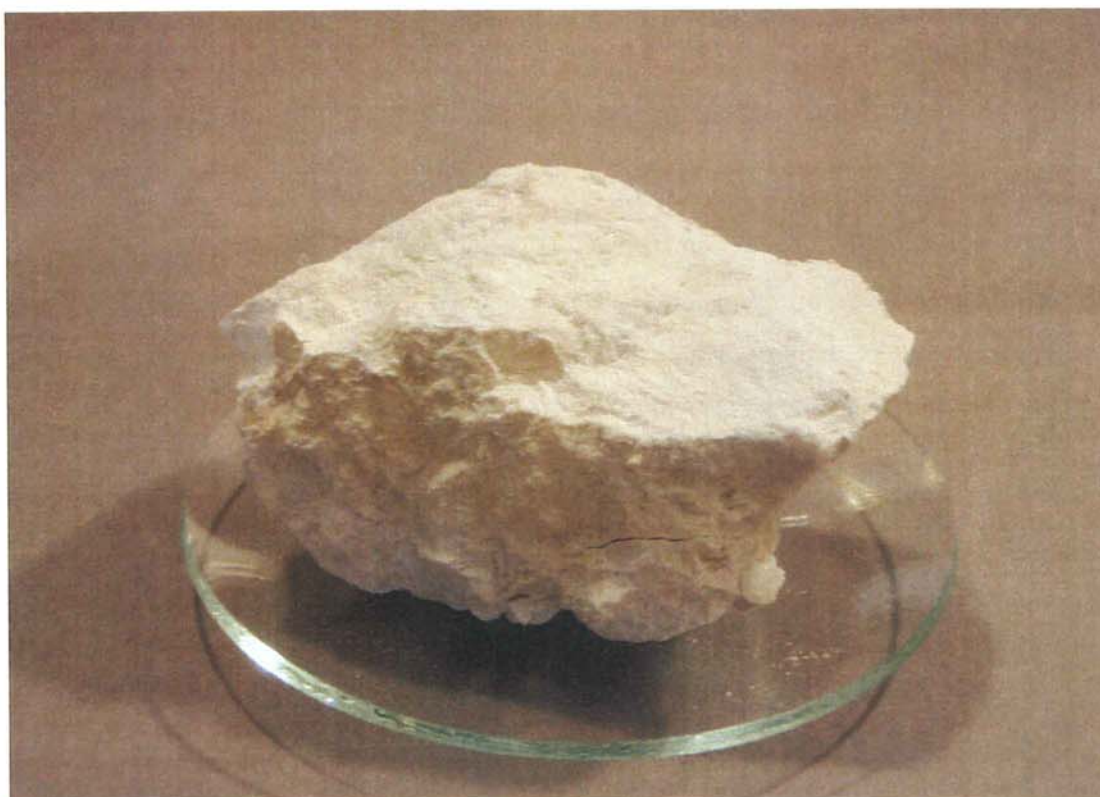
Εδῶ ὁ Διοσκουρίδης ἀναφέρεται σε ἄλλες ιδιότητες που ἔχει ἡ μηλία γη, ὡς  
καθαριστικὴ οὐσία και φαρμακευτικὴ πρώτη ὕλη. Ἡ τελευταία του ὅμως ἐπισήμανση  
ἀναφορικὰ με τοὺς ζωγράφους δὲν κάνει λόγο για χρωστικὴ ἀλλὰ για πρόστυμα βαφῆς και  
πολὺ σωστὰ ἔχει ταυτιστεῖ με τὴν στυπτηρία και συγκεκριμένα με τὴν παρουσία τοῦ ορυκτοῦ  
αλουίνιτης (Photos-Jones 2000).

Ὅμως δὲν ἀναφέρεται στὴν συγκεκριμένη λευκὴ χρωστικὴ γιατί χρησιμοποιεῖ τὸν  
σύνδεσμο «και» ὅταν ἀναφέρεται στοὺς ζωγράφους, δηλαδὴ σαν δευτερεύουσα χρησιμότητα.  
Ὁ Θεόφραστος ἀπὸ τὴν ἄλλη τονίζει ὅτι ἡ μηλία γη χρησιμοποιεῖται ἀπὸ τοὺς ζωγράφους  
μόνο σαν χρωστικὴ ἐνῶ οἱ ἄλλες γαῖες ἔχουν ἄλλες εφαρμογές (Θεόφραστος περὶ λίθων 62).

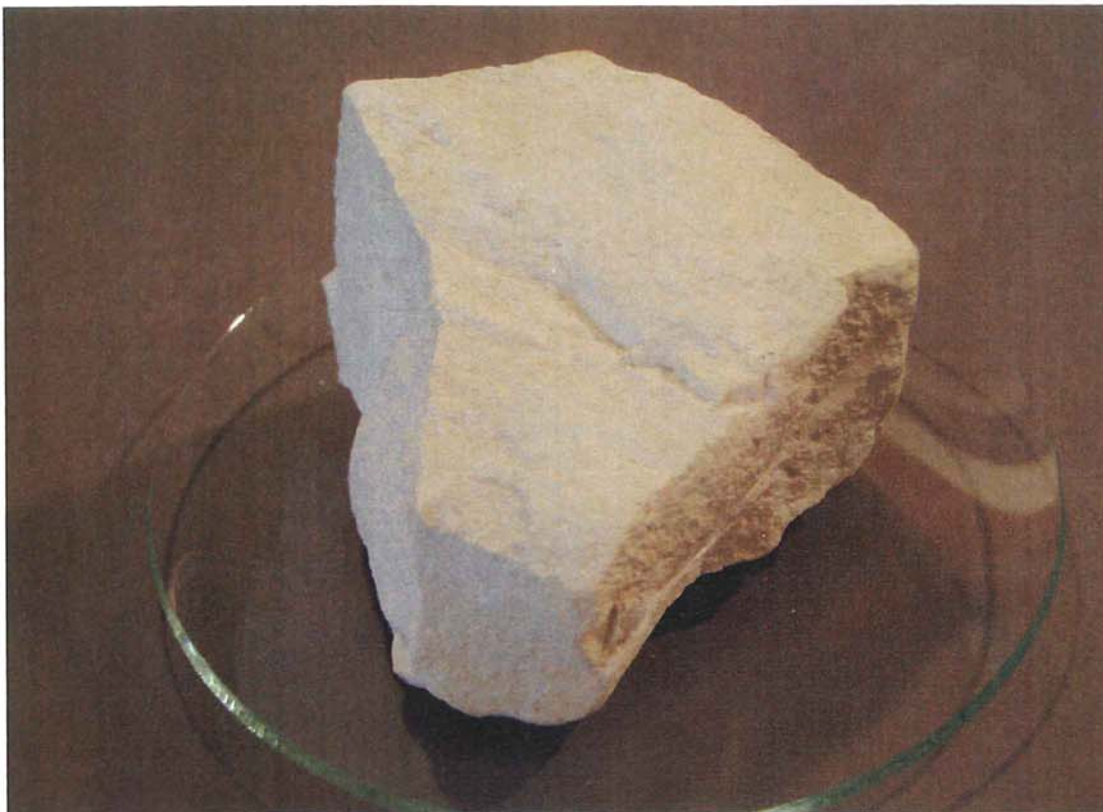
Μετὰ ἀπὸ τὴν ἀποστολὴ μας στὴν μῆλο συλλέξαμε τα ἀναγραφόμενα στὸν πίνακα  
5.7 δείγματα τα ὁποῖα προέρχονται ἀπὸ τις ἐξῆς θέσεις:

**Πίνακας 5.7:** Δείγματα λευκών γαιών από την Μήλο.

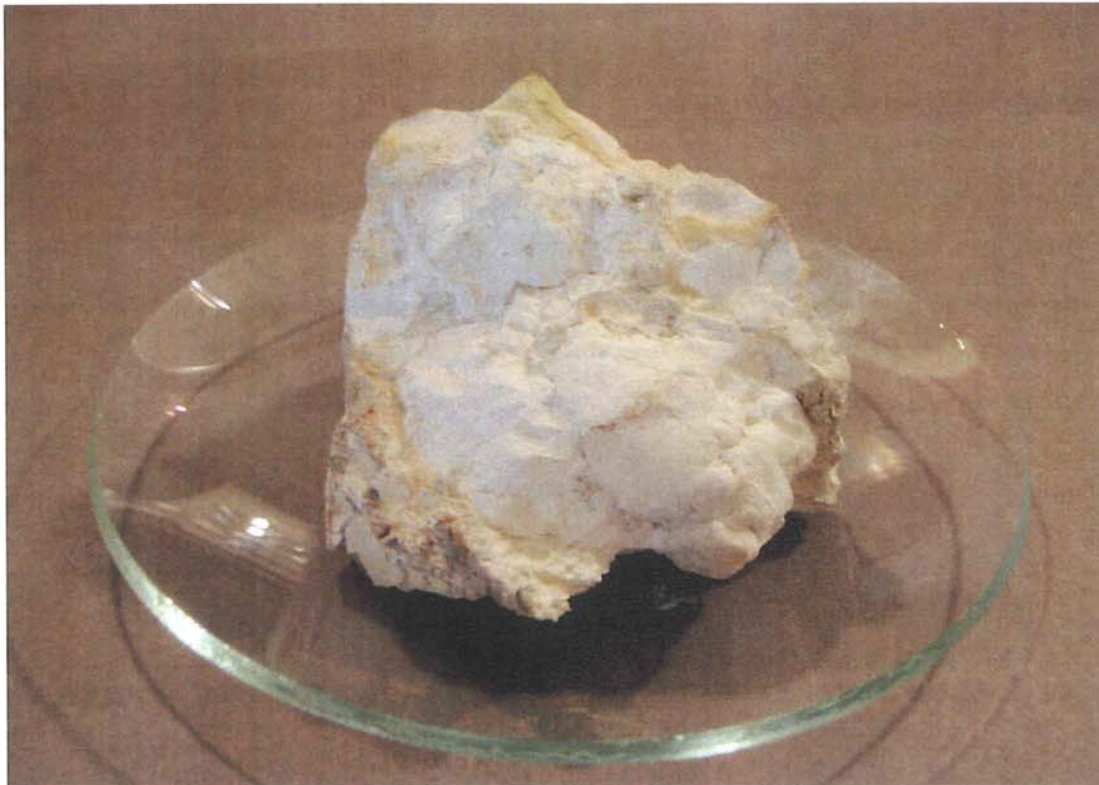
Δείγματα λευκών γαιών από Μήλο (Κωδικοί)	Θέση λήψης δείγματος	Περιγραφή
MEL-1	Προβατάς	Πυριτικό , Raman IRPAS
MEL-2	Προβατάς	Καολίνης XRD,Raman, IRPAS
MEL-3	Προβατάς	Καολίνης Raman, IRPAS
KND-1	Κοντάρος	Καολίνης Raman, IRPAS
KND-2	Κοντάρος	Καολίνης Raman, IRPAS
KND-3	Κοντάρος	Καολίνης XRD, Raman, IRPAS
KND-4	Προβατάς	Καολίνης Raman IRPAS
KND-5	Τριάδες	Καολίνης Raman, IRPAS



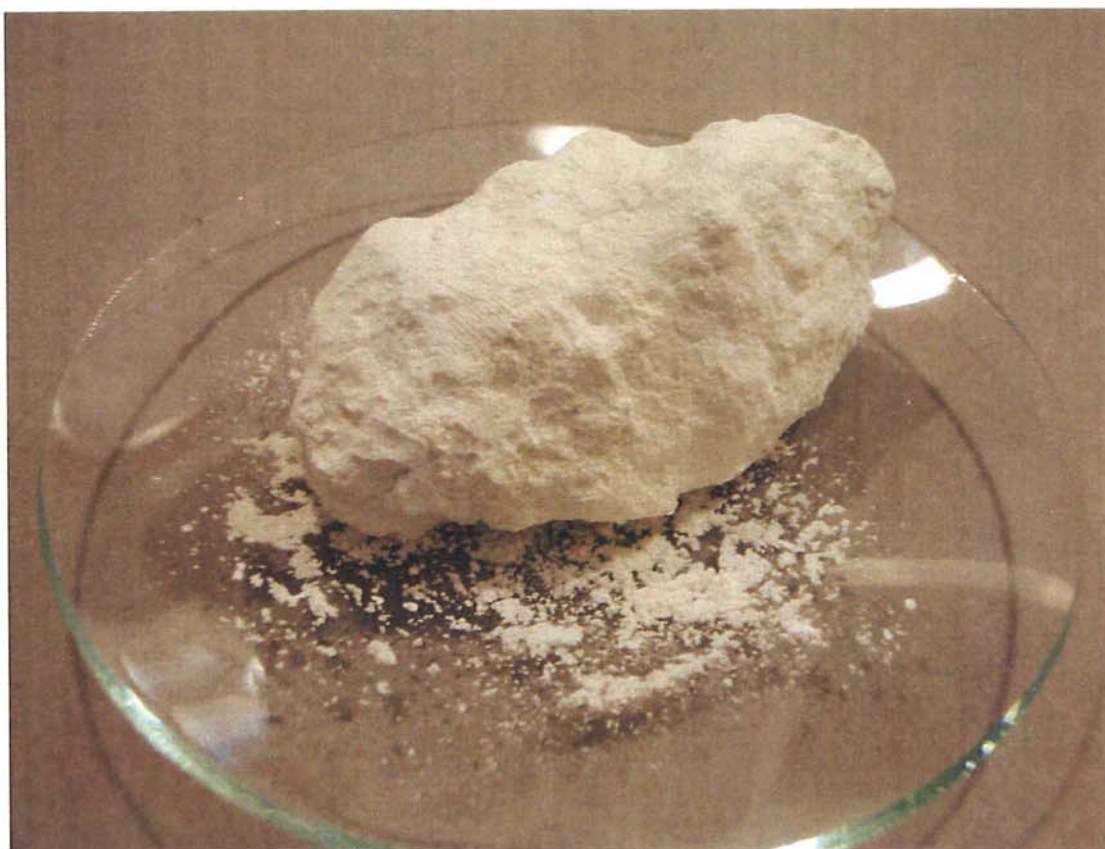
**Εικ. 5.34:** Δείγμα από την Μήλο με κωδικό MEL-1.



**Εικ. 5.35:** Δείγμα από την Μήλο με κωδικό MEL-2.



**Εικ. 5.36:** Δείγμα από την Μήλο με κωδικό KND-1.



**Εικ. 5.37:** Δείγμα από την Μήλο με κωδικό KND-3.

### 5.3.2 Αναλύσεις

Με βάση το σκεπτικό από τα άρθρα των Akoyz et al 2007 και Middleton et al 2001 για την πιθανότητα παρουσίας διοξειδίου του τιτανίου σε καολίνη προβήκαμε σε μία σειρά αναλύσεων των δειγμάτων που συλλέξαμε από την Μήλο με περίθλαση ακτίνων-Χ, με φασματοσκοπία Raman, με υπέρυθρη φωτοακουστική φασματοσκοπία, και με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης με ζεύξη μικροαναλυτή φθορισμού ακτίνων-Χ.

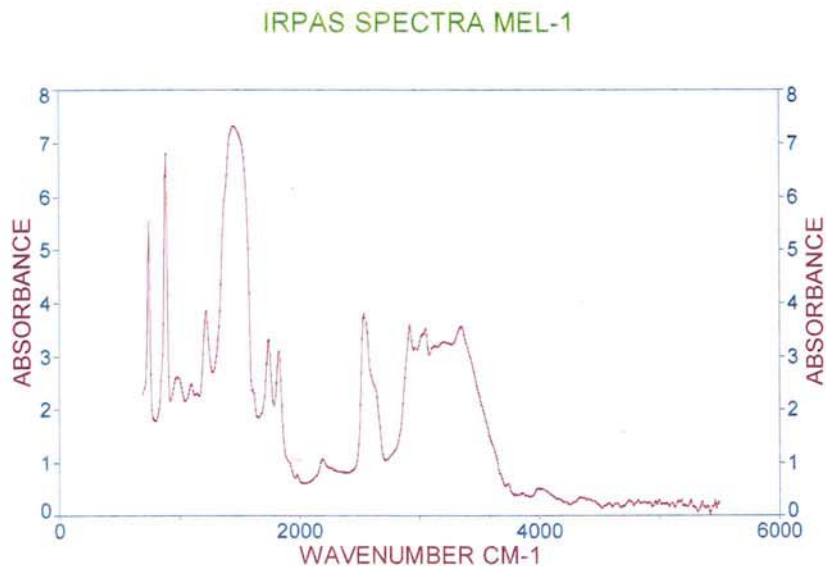
**Πίνακας 5.8.** Αναλύσεις των δειγμάτων MEL-1, MEL-2, MEL-3, KND-1, KND-2, KND-3, KND-4, KND-5

Κωδικός δειγμάτων	XRD	RAMAN	IRPAS	SEM/EDS
MEL-1		X	X	X
MEL-2	X	-	X	X
MEL-3			X	
KND-1		X	X	X
KND-2		X	X	X

KND-3	X	X	X	X
KND-4	-	-	-	X
KND-5	-	-	-	X

### 5.3.2.1 Αναλύσεις Φωτοακουστικής Φασματοσκοπίας στο ΥΕ

Στο φάσμα υπέρυθρου φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος με κωδικό MEL-1 μετρήθηκαν οι εξής τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 748, 887, 987, 1095, 1218, 1450, 1743, 1828, 2183, 2538, 2923, 3047, 3355  $\text{cm}^{-1}$  (Εικ. 5.38).

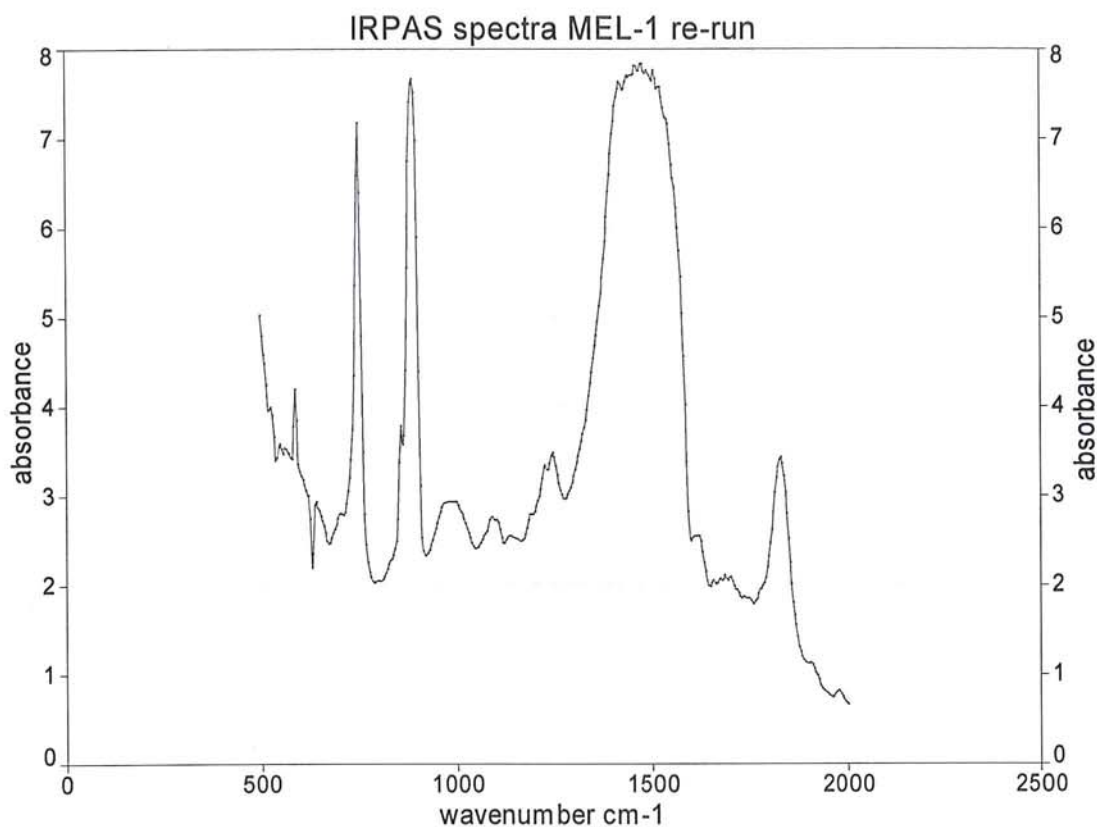


**Εικ.5.38:** Φάσμα Υπέρυθρης Φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος MEL-1.

Σύμφωνα με την βιβλιογραφία για την περιοχή του υπέρυθρου αναφορικά με την απορρόφηση του διοξειδίου του πυριτίου  $\text{SiO}_2$  έχουμε τις παρακάτω τιμές : 1095, 1170, 1215, 1230  $\text{cm}^{-1}$  (Hu, S. M.1980).

Σύμφωνα με τα παραπάνω έχουμε τις εξής τιμές 1095, 1218  $\text{cm}^{-1}$  από αυτά συνάγεται ότι το δείγμα MEL-1 περιέχει  $\text{SiO}_2$  πιθανόν άμορφο ή μικροκρυσταλλικό με προσρρόφηση νερού αφού στα 3000- 3300  $\text{cm}^{-1}$  και 3600  $\text{cm}^{-1}$  έχουμε κορυφές που υποδηλώνουν δόνηση (O-H).

Στο φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος MEL-1 σε επαναμέτρηση στα 500-2000  $\text{cm}^{-1}$  μετρήθηκαν οι εξής τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 547, 586, 640, 748, 856, 887, 995, 1091, 1188, 1222, 1245, 1423, 1458, 1473, 1508, 1616, 1828  $\text{cm}^{-1}$  (Εικ. 5.39).



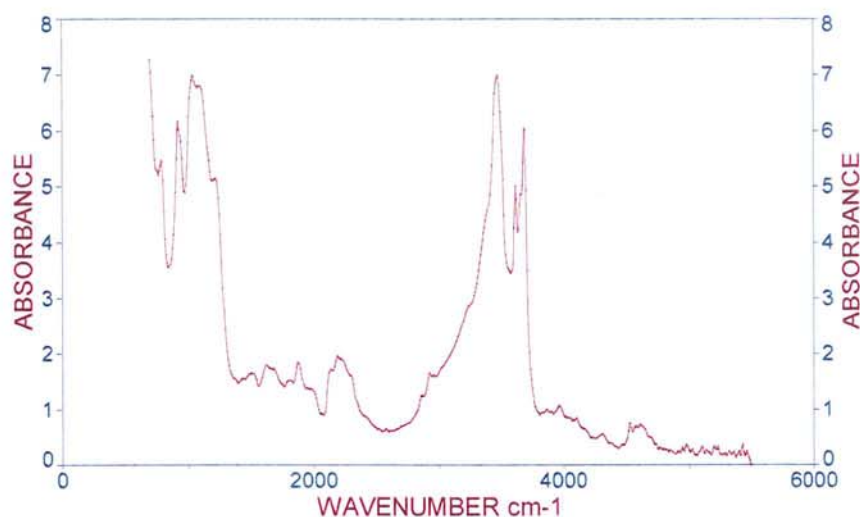
**Εικ. 5.39:** Φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος MEL-1 σε επαναμέτρηση στα 500-2000  $\text{cm}^{-1}$ .

Σύμφωνα με την βιβλιογραφία για την περιοχή του υπέρυθρου αναφορικά με την απορρόφηση του διοξειδίου του πυριτίου  $\text{SiO}_2$  έχουμε τις παρακάτω τιμές : 1095, 1170, 1215, 1230  $\text{cm}^{-1}$  (Hu, S. M.1980).

Σύμφωνα με τα παραπάνω έχουμε τις εξής τιμές 1092, 1188, 1222  $\text{cm}^{-1}$  από αυτά συνάγεται ότι το δείγμα MEL-1 στα 500-2000  $\text{cm}^{-1}$  περιέχει  $\text{SiO}_2$  πιθανόν άμορφο ή μικροκρυσταλλικό με προσρρόφηση νερού αφού στα 3000- 3300  $\text{cm}^{-1}$  έχουμε κορυφές.

Στο φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος MEL-2 μετρήθηκαν οι εξής τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 786, 918, 1010, 1033, 1080, 1200, 1488, 1604, 1681, 1874, 2136, 2190, 2931, 3471, 3618, 3687  $\text{cm}^{-1}$  (Εικ. 5.40).

### IRPAS SPECTRA MEL-2

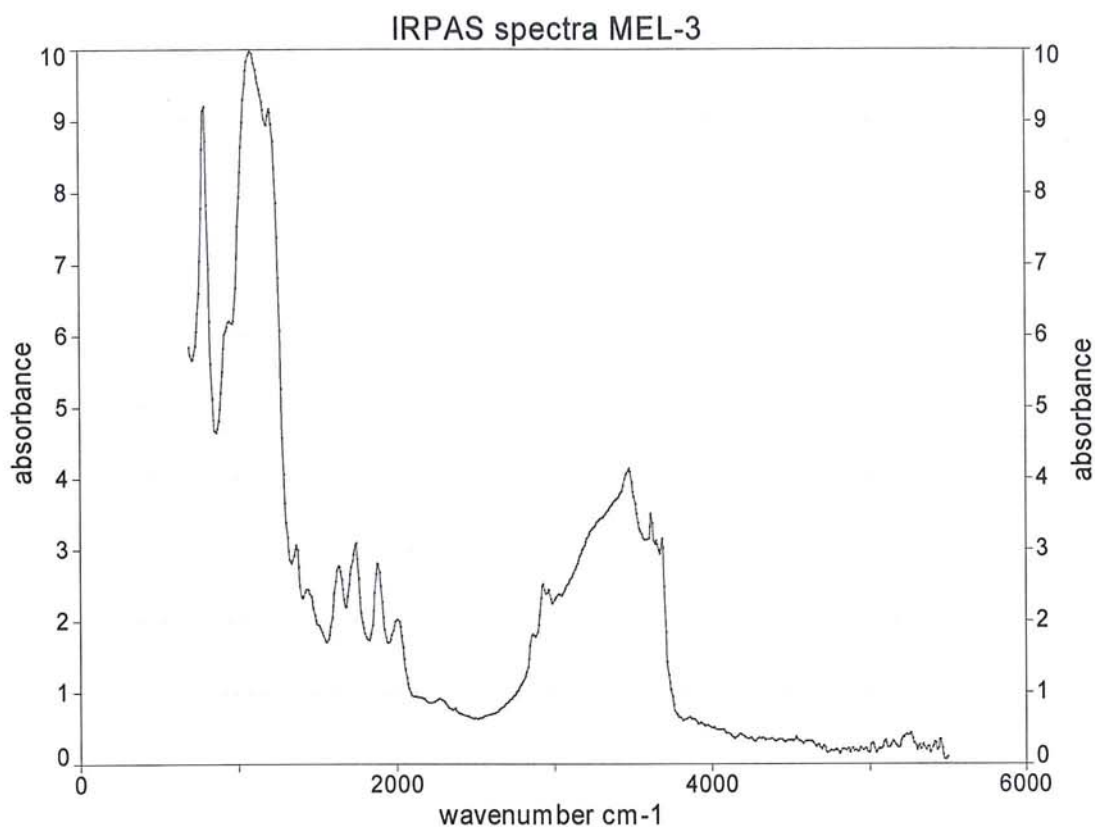


**Εικ.5.40:** Φάσμα Υπέρυθρης Φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος MEL-2.

Από την βιβλιογραφία γνωρίζουμε ότι για τον καολίνη οι τιμές στο υπέρυθρο είναι οι παρακάτω: 910, 1010, 1035  $\text{cm}^{-1}$  σύμφωνα με τους Paul C. Painter, Randy W. Snyder, Jack Youtcheff, Peter H. Given, Henry Gong and Norman Suhr (1980).

Σύμφωνα με τα παραπάνω το δείγμα MEL-2 ταυτίζεται με καολίνη γιατί έχουμε τις χαρακτηριστικές τιμές 918, 1010, 1033  $\text{cm}^{-1}$ .

Φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος MEL-3 μετρήθηκαν οι εξής τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 794, 913, 948, 1087, 1203, 1365, 1434, 1627, 1735, 1874, 1998, 2862, 2931, 2970, 3479, 3618, 3687  $\text{cm}^{-1}$  (Εικ. 5.41).



**Εικ. 5.41:** Φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος MEL-3.

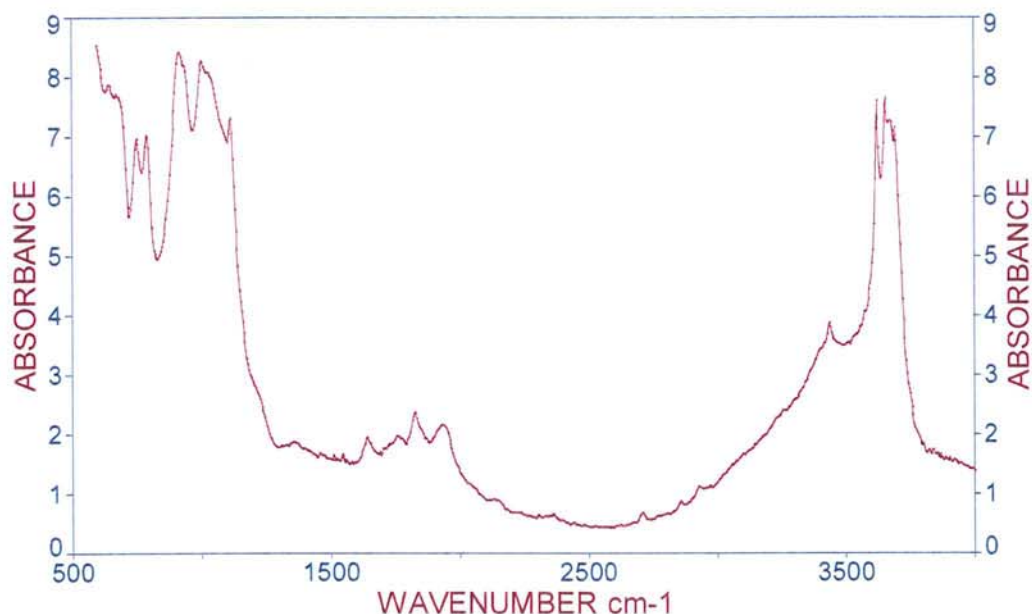
Από την βιβλιογραφία γνωρίζουμε ότι για τον καολίνη οι τιμές στο υπέρυθρο είναι οι παρακάτω: 910, 1010, 1035  $\text{cm}^{-1}$  σύμφωνα με τους Paul C. Painter, Randy W. Snyder, Jack Youtcheff, Peter H. Given, Henry Gong and Norman Suhr (1980).

Σύμφωνα με τα παραπάνω δεν καθίσταται ικανή η ταύτιση του δείγματος με καολίνη γιατί η απουσία των κορυφών στα 1010 και 1035  $\text{cm}^{-1}$  δεν μας επιτρέπει την ασφαλή παραβολή με τις τιμές από την βιβλιογραφία. Όμως εάν λάβουμε υπ' όψη μας την ευρύτητα της κορυφής στα 1087  $\text{cm}^{-1}$  της οποίας η ένταση είναι ιδιαίτερα μεγάλη το όλο φάσμα ομοιάζει με αυτό του καολίνη στο υπέρυθρο.

Στο φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος KND-1 μετρήθηκαν οι εξής τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 752, 790, 914, 1002, 1029, 1114, 1639, 1758, 1824, 1932, 2707, 3433, 3618, 3652, 3691  $\text{cm}^{-1}$  (Εικ. 5.42).



## IRPAS SPECTRA KND-1



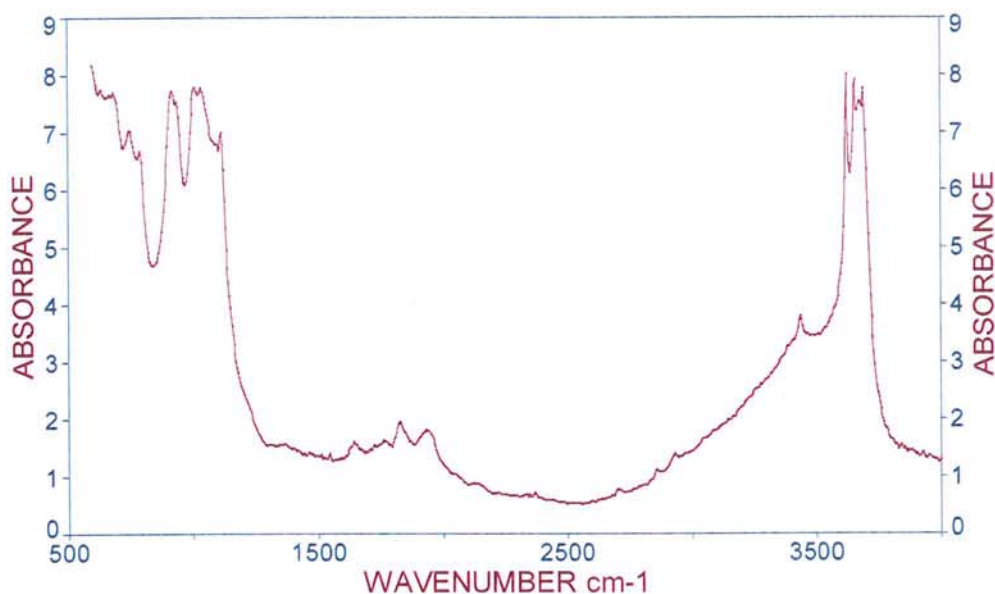
**Εικ.5.42:** Φάσμα Υπέρυθρης Φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος KND-1.

Από την βιβλιογραφία γνωρίζουμε ότι για τον καολίνη οι τιμές στο υπέρυθρο είναι οι παρακάτω: 910, 1010, 1035  $\text{cm}^{-1}$  σύμφωνα με τους Paul C. Painter, Randy W. Snyder, Jack Youtcheff, Peter H. Given, Henry Gong and Norman Suhr (1980).

Σύμφωνα με τα παραπάνω το δείγμα μας KND-1 ταυτίζεται με καολίνη γιατί παρατηρήθηκαν οι εξής κορυφές 914, 1002, 1029  $\text{cm}^{-1}$ .

Στο φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος KND-2 μετρήθηκαν οι εξής τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 748, 794, 914, 937, 1010, 1037, 1114, 1542, 1639, 1834, 1932, 2700, 2927, 3433, 3618, 3652, 3676, 3691  $\text{cm}^{-1}$  (Εικ. 5.43).

## IRPAS SPECTRA KND-2



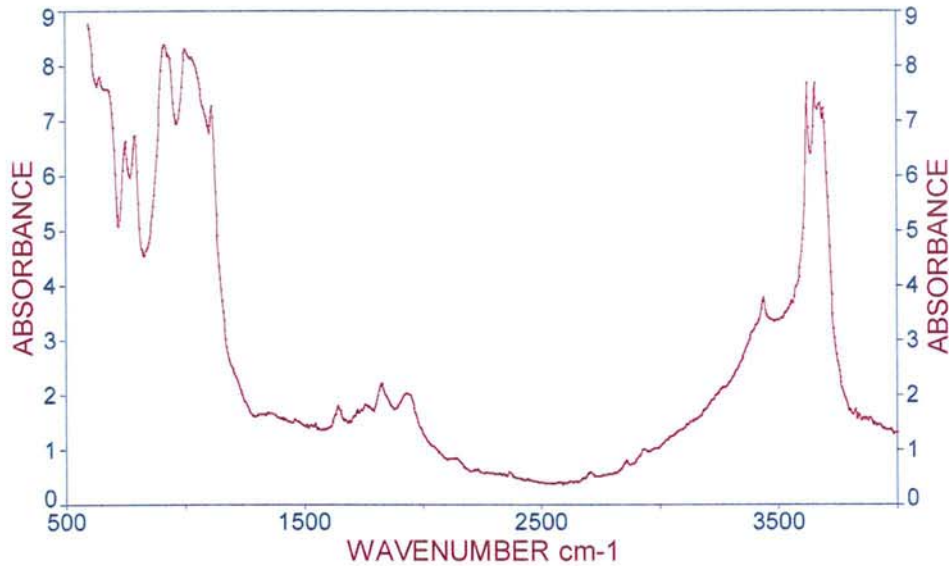
**Εικ.5.43:** Φάσμα Υπέρυθρης Φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος KND-2.

Από την βιβλιογραφία γνωρίζουμε ότι για τον καολίνη οι τιμές στο υπέρυθρο είναι οι παρακάτω: 910, 1010, 1035  $\text{cm}^{-1}$  σύμφωνα με τους Paul C. Painter, Randy W. Snyder, Jack Youtcheff, Peter H. Given, Henry Gong and Norman Suhr (1980).

Σύμφωνα με τα παραπάνω έχουμε τις εξής τιμές οι οποίες αντιστοιχούν σε αυτές της βιβλιογραφίας: 914, 1010, 1037  $\text{cm}^{-1}$  οπότε το δείγμα ταυτίζεται καολίνη.

Στο φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος KND-3 μετρήθηκαν οι εξής τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 752, 790, 918, 937, 1002, 1029, 1114, 1643, 1720, 1758, 1824, 1928, 2140, 2229, 2364, 2704, 2854, 2927, 3433, 3618, 3652, 3676, 3691  $\text{cm}^{-1}$  (Εικ. 5.44).

### IRPAS SPECTRA KND-3



**Εικ.5.44:** Φάσμα Υπέρυθρης Φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος KND-3.

Από την βιβλιογραφία γνωρίζουμε ότι για τον καολίνη οι τιμές στο υπέρυθρο είναι οι παρακάτω: 910, 1010, 1035  $\text{cm}^{-1}$  σύμφωνα με τους Paul C. Painter, Randy W. Snyder, Jack Youtcheff, Peter H. Given, Henry Gong and Norman Suhr (1980).

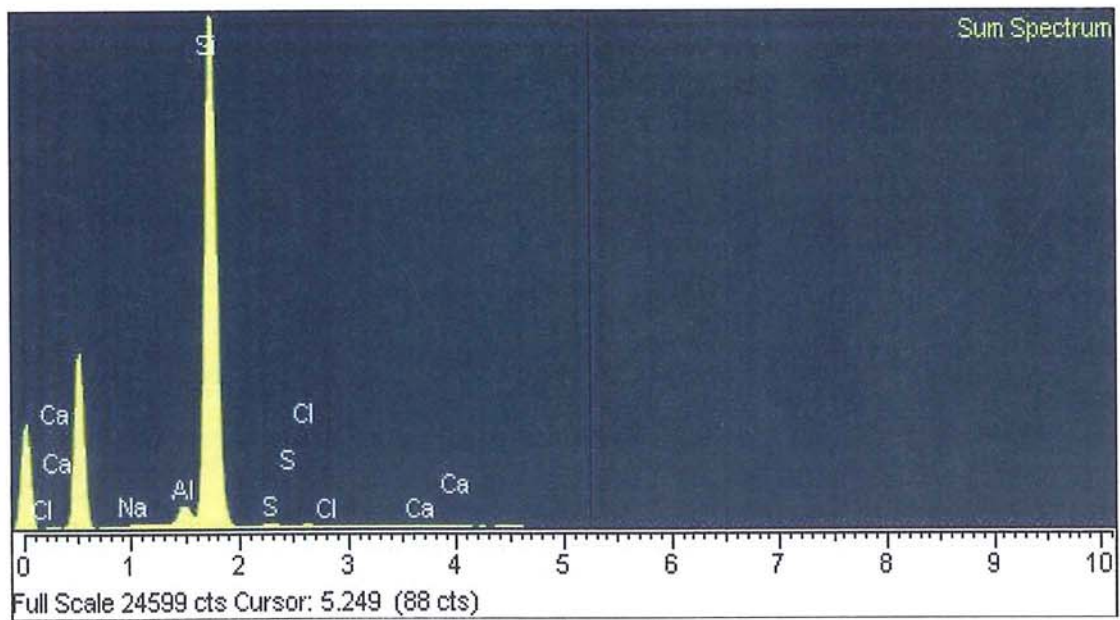
Σύμφωνα με τα παραπάνω έχουμε τις εξής τιμές οι οποίες αντιστοιχούν σε αυτές της βιβλιογραφίας: 918, 1002, 1029  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 5.3.2.2 Αναλύσεις SEM/EDS

Με την ηλεκτρονική μικροανάλυση με ζεύξη μικροαναλυτή φθορισμού ακτίνων-X των δειγμάτων MEL-1, MEL-2, KND-1, KND-2, KND-3, KND-4, KND-5 ερευνήσαμε την περιεκτικότητα σε διοξείδιο του τιτανίου σε αυτά. Οι αναλύσεις έγιναν σε συνεργασία με τον Δρα Γιάννη Μπασιάκο στο Ινστιτούτο Επιστήμης Υλικών του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος».



**Εικ. 5.45:** Φωτομικρογραφία SEM του δείγματος MEL-1.



**Εικ. 5.46:** Φάσμα SEM του δείγματος MEL-1 όπου διαπιστώνεται η παρουσία πυριτίου και ασβεστίου.

**Πίνακας 5.9:** SEM/EDS analysis MEL-1

Element	App Conc.	Intensity Corr.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic %
Na K	0.35	1.5073	0.43	0.05	0.52
Al K	1.87	1.3056	2.63	0.06	2.75
Si K	60.84	1.1774	94.96	0.17	95.12
S K	0.25	0.5079	0.90	0.10	0.79
Cl K	0.20	0.5136	0.71	0.09	0.56
Ca K	0.17	0.8403	0.37	0.08	0.26
Totals			100.00		

**Πίνακας 5.10:** SEM/EDS analysis MEL-2

Elem	Wt %	Mol %	K-Ratio	Z	A	F
Na <sub>2</sub> O	0.20	0.22	0.0005	0.9599	0.3274	1.0057
MgO	0.28	0.47	0.0008	0.9847	0.4723	1.0114
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26.01	17.30	0.0836	0.9563	0.6266	1.0133
SiO <sub>2</sub>	70.91	80.03	0.1914	0.9848	0.5861	1.0002
SO <sub>3</sub>	0.69	0.58	0.0015	0.9779	0.5490	1.0004
Cl <sub>2</sub> O	0.36	0.28	0.0018	0.9284	0.6533	1.0004
K <sub>2</sub> O	0.19	0.13	0.0012	0.9324	0.8158	1.0007
CaO	0.22	0.27	0.0013	0.9560	0.8714	1.0007
TiO <sub>2</sub>	0.56	0.47	0.0028	0.8769	0.9439	1.0006
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.58	0.25	0.0036	0.8769	0.9997	1.0000
Total	100.00	100.00				

**Πίνακας 5.11:** SEM/EDS analysis KND-1

Elem	Wt %	Mol %	K-Ratio	Z	A	F
Na2O	0.27	0.31	0.0006	0.9626	0.3366	1.0061
MgO	0.35	0.64	0.0010	0.9874	0.4834	1.0123
Al2O3	43.16	31.07	0.1409	0.9590	0.6377	1.0090
SiO2	54.17	66.17	0.1265	0.9875	0.5058	1.0002
SO3	0.45	0.41	0.0010	0.9807	0.5530	1.0005
Cl2O	0.68	0.58	0.0034	0.9309	0.6580	1.0003
K2O	0.22	0.17	0.0014	0.9349	0.8180	1.0004
TiO2	0.70	0.64	0.0035	0.8793	0.9458	1.0000
Total	100.00	100.00				

**Πίνακας 5.12:** SEM/EDS analysis KND-2

Elem	Wt %	Mol %	K-Ratio	Z	A	F
Na2O	1.03	1.10	0.0024	0.9602	0.3206	1.0054
MgO	0.81	1.33	0.0022	0.9850	0.4567	1.0106
Al2O3	17.16	11.08	0.0534	0.9566	0.6052	1.0150
SiO2	74.66	81.77	0.2147	0.9850	0.6241	1.0007
P2O5	0.10	0.04	0.0002	0.9530	0.4418	1.0010
SO3	0.88	0.73	0.0019	0.9782	0.5557	1.0014
Cl2O	0.32	0.24	0.0016	0.9289	0.6590	1.0021
K2O	2.61	1.83	0.0166	0.9329	0.8201	1.0015
CaO	0.96	1.13	0.0057	0.9565	0.8618	1.008
TiO2	0.39	0.32	0.0019	0.8772	0.9348	1.0011
Fe2O3	1.06	0.44	0.0065	0.8773	0.9961	1.0000
Total	100.00	100.00				

**Πίνακας 5.13:** SEM/EDS analysis KND-3 (Θέση Κοντάρος της Μήλου  
Kaoline with TiO<sub>2</sub>)

Elem	Wt %	Mol %	K-Ratio	Z	A	F
Na <sub>2</sub> O	0.16	0.19	0.0004	0.9629	0.3340	1.0060
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	42.66	30.82	0.1395	0.9593	0.6384	1.0091
SiO <sub>2</sub>	54.22	66.48	0.1273	0.9878	0.5084	1.0003
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.38	0.20	0.0007	0.9557	0.4399	1.0004
SO <sub>3</sub>	0.36	0.33	0.0008	0.9810	0.5533	1.0005
Cl <sub>2</sub> O	0.53	0.45	0.0027	0.9312	0.6585	1.0004
K <sub>2</sub> O	0.17	0.13	0.0011	0.9353	0.8192	1.0009
TiO <sub>2</sub>	1.52	1.40	0.0076	0.8796	0.9466	1.0000
Total	100.00	100.00				

**Πίνακας 5.14:** SEM/EDS analysis KND-4

Elem	Wt %	Mol %	K-Ratio	Z	A	F
Na <sub>2</sub> O	0.29	0.35	0.0007	0.9621	0.3383	1.0061
MgO	0.51	0.92	0.0015	0.9869	0.4854	1.0123
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	42.69	30.61	0.1395	0.9585	0.6383	1.0092
SiO <sub>2</sub>	55.04	66.98	0.1291	0.9870	0.5082	1.0002
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.34	0.18	0.0006	0.9549	0.4376	1.0003
SO <sub>3</sub>	0.39	0.36	0.0008	0.9802	0.5509	1.0003
Cl <sub>2</sub> O	0.54	0.46	0.0027	0.9304	0.6562	1.0001
K <sub>2</sub> O	0.20	0.16	0.0013	0.9344	0.8174	1.0000
Total	100.00	100.00				

**Πίνακας 5.15: SEM/EDS analysis KND-5**

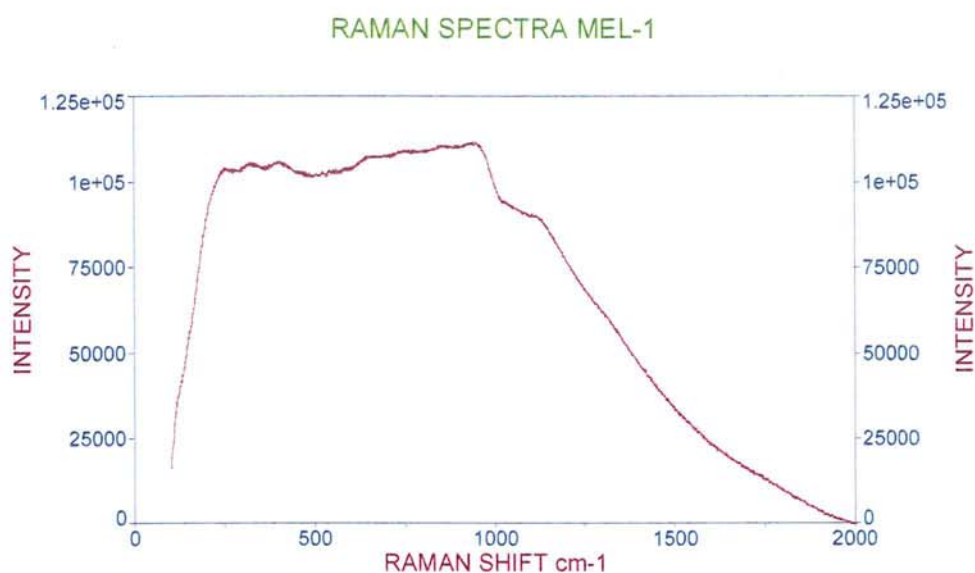
Elem	Wt %	Mol %	K-Ratio	Z	A	F
Na2O	1.04	1.11	0.0024	0.9603	0.3199	1.0053
MgO	0.86	1.41	0.0024	0.9851	0.4558	1.0106
Al2O3	16.98	10.96	0.0527	0.9567	0.6039	1.0150
SiO2	74.52	81.61	0.2144	0.9852	0.6243	1.0007
SO3	0.98	0.80	0.0021	0.9783	0.5565	1.0021
Cl2O	0.44	0.33	0.0022	0.9291	0.6595	1.0021
K2O	2.64	1.85	0.0168	0.9331	0.8199	1.0015
CaO	0.96	1.12	0.0056	0.9566	0.8614	1.0008
TiO2	0.41	0.34	0.0020	0.8774	0.9345	1.0012
Fe2O3	1.17	0.48	0.0072	0.8774	0.9960	1.0000
Total	100.00	100.00				

### 5.3.2.3 Αναλύσεις Raman

Η λήψη των φασμάτων Raman έγινε από τον Travis Thompson στο εργαστήριο της DELTANU. Με την φασματοσκοπία Raman διερευνήσαμε την πιθανότητα να διασταυρώσουμε την μέτρηση με SEM/EDS των δειγμάτων που περιείχαν κάποιο ποσοστό τιτανίου, προκειμένου να διαπιστώσουμε την ακριβή του σύσταση, για τον λόγο αυτό χρησιμοποιήσαμε ένα πρότυπο δείγμα διοξειδίου του τιτανίου της εταιρίας Κρέμερ το ANA-1 για παραβολή με τα άλλα εξεταζόμενα δείγματα.

Στο φάσμα Raman του δείγματος MEL-1 (Εικ. 5.47) δεν κατέσται δυνατόν να μετρηθούν κορυφές γιατί το δείγμα παρουσιάζει ισχυρό φθορισμό. Εξάλλου η ταύτιση του έγινε με την μέθοδο υπέρθυρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας, η οποία είχε καλύτερα αποτελέσματα.

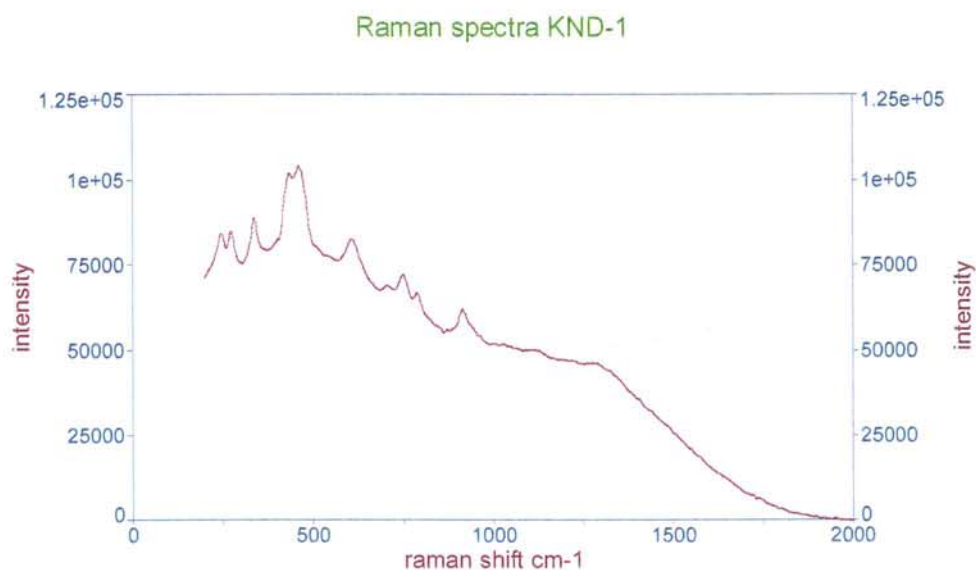




**Εικ. 5.47:** Φάσμα Ραμάν του δείγματος MEL-1.

Στο φάσμα Raman του δείγματος KND-1 (Εικ. 5.48) μετρήθηκαν οι εξής τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 243, 273, 339, 434, 458, 602, 703, 750, 787, 916  $\text{cm}^{-1}$ .

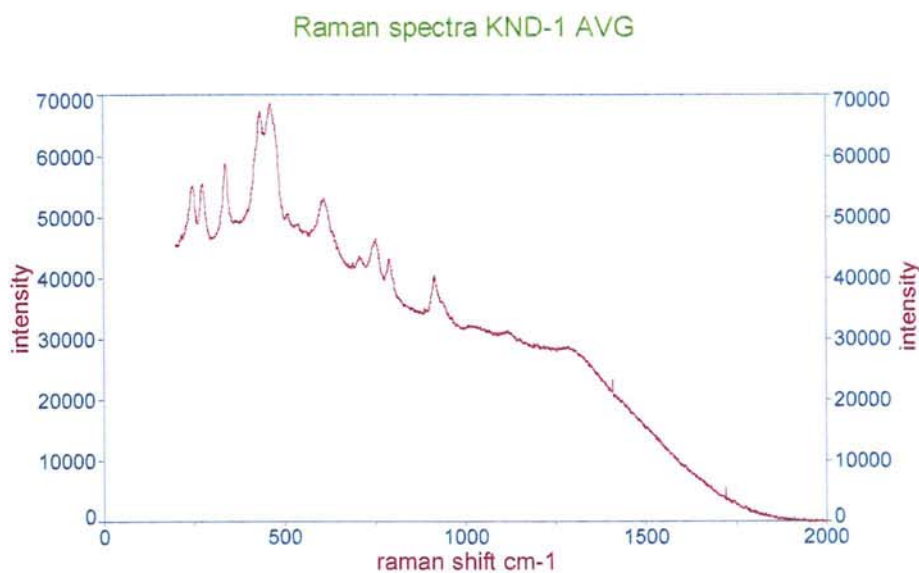
Επειδή διαπιστώθηκαν οι τιμές 243 και 602  $\text{cm}^{-1}$  για ισχυρές κορυφές στο φάσμα δημιουργήθηκε η υπόνοια για την ύπαρξη διοξειδίου του τιτανίου στο δείγμα, έτσι έγινε και νέα μέτρηση του ίδιου δείγματος για καλύτερη διερεύνηση.



**Εικ.5.48:** Φάσμα Raman του δείγματος KND-1

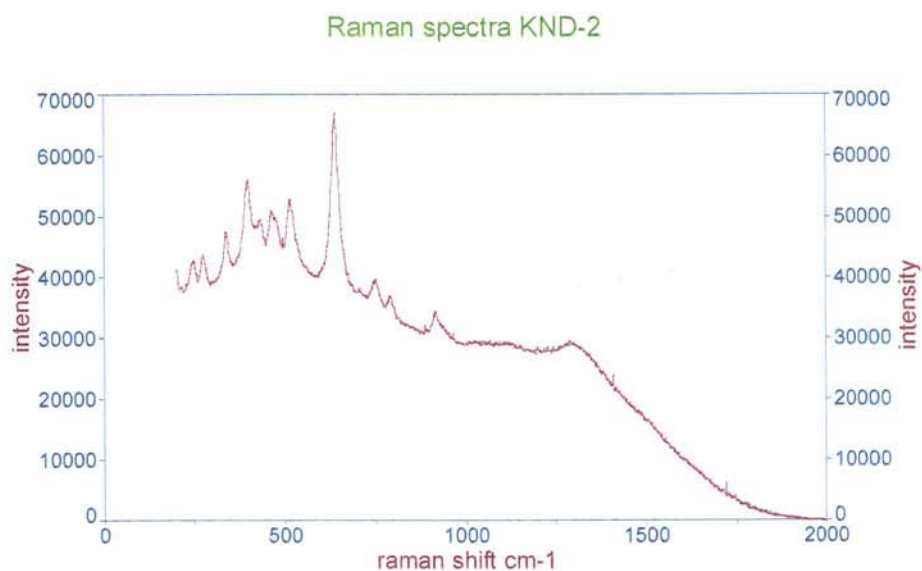
Στο φάσμα Raman του δείγματος KND-1 σε επαναληπτική μέτρηση (Εικ. 5.49) διαπιστώθηκαν οι εξής τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 247, 273, 337, 432, 463, 604, 708,

752, 784, 914, 1118, 1408, 1721  $\text{cm}^{-1}$ . Από τις παραπάνω τιμές η παραβολή με τις τιμές του προτύπου ANA-1 ενδιαφέρον παρουσιάζει η ύπαρξη τιμών όπως 247, 463, και 604  $\text{cm}^{-1}$  οι οποίες προσεγγίζουν τις τιμές του προτύπου. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί γιατί από την ανάλυση SEM/EDS του δείγματος προκύπτει ότι περιέχεται 0,70 διοξείδιο του τιτανίου στο KND-1.



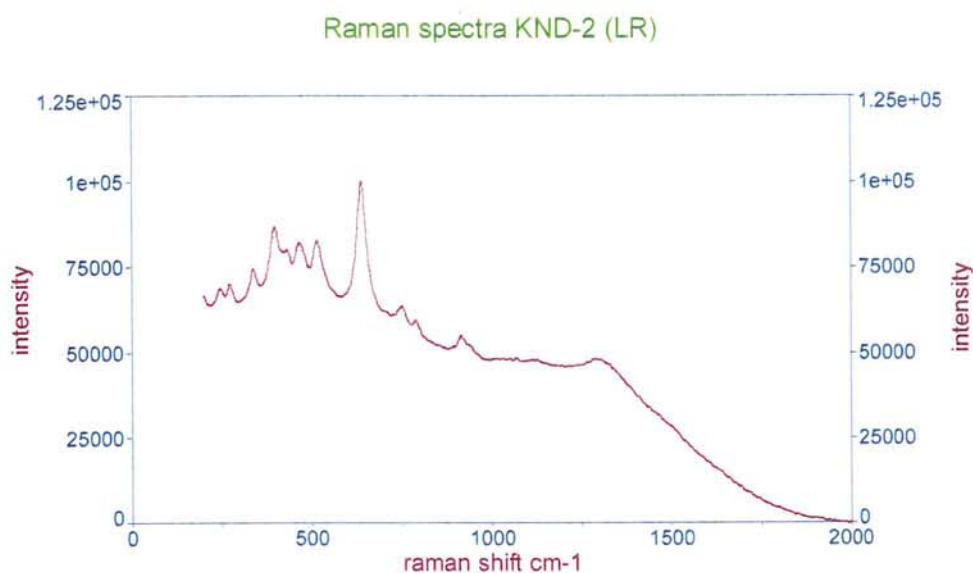
**Εικ.5.49:** Φάσμα Raman του δείγματος KND-1 επαναληπτική μέτρηση.

Στο φάσμα Raman του δείγματος KND-2 (Εικ. 5.50) μετρήθηκαν οι εξής τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 215, 247, 273, 339, 397, 434, 463, 495, 514, 638, 747, 787, 917, 1408, 1721  $\text{cm}^{-1}$ . από τις παραπάνω τιμές δεν προκύπτει η ύπαρξη διοξειδίου του τιτανίου γιατί δεν διαπιστώθηκαν οι εξής τιμές 240, 608, 446  $\text{cm}^{-1}$ .



**Εικ.5.50:** Φάσμα Raman του δείγματος KND-2

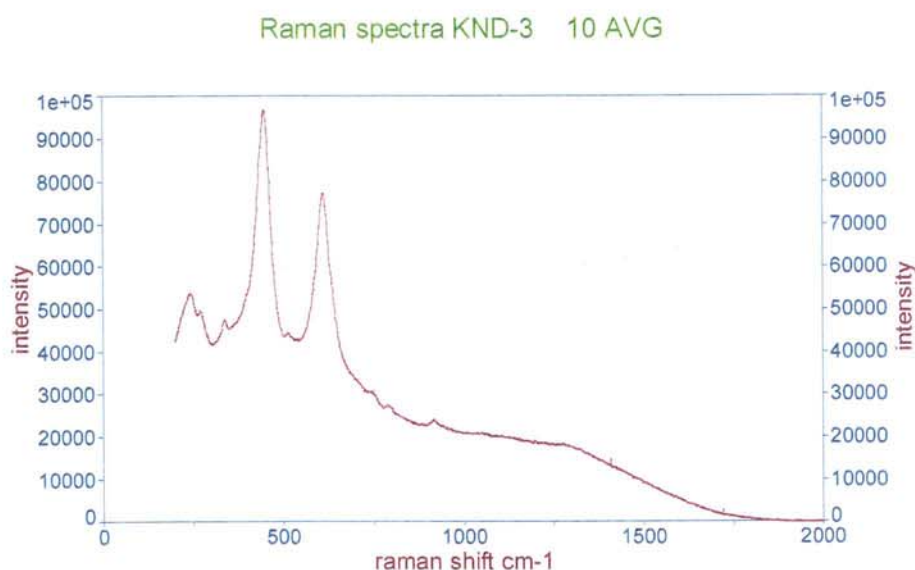
Στο φάσμα Raman του δείγματος KND-2 σε επαναληπτική μέτρηση (Εικ. 5.51) μετρήθηκαν οι εξής τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 243, 270, 337, 395, 430, 465, 513, 639, 747, 787, 916  $\text{cm}^{-1}$ . από τις παραπάνω τιμές δεν προκύπτει η ύπαρξη διοξειδίου του τιτανίου γιατί δεν διαπιστώθηκαν οι εξής τιμές 608, 446  $\text{cm}^{-1}$ .



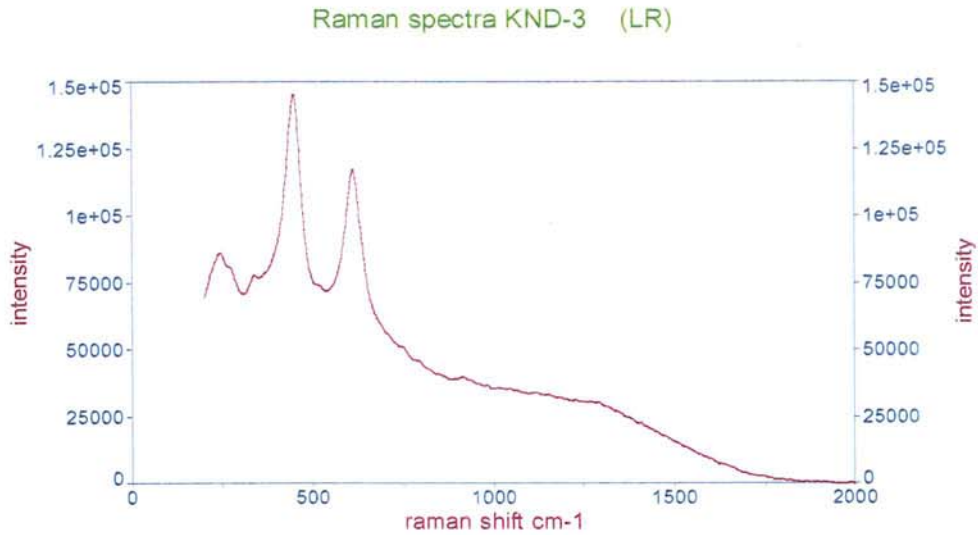
**Εικ.5.51:** Φάσμα Raman του δείγματος KND-2 επαναληπτική μέτρηση.

Στο φάσμα Raman του δείγματος KND-3 μετρήθηκαν οι εξής τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 242, 270, 337, 448, 511, 608, 747, 789, 917, 1408, 1721  $\text{cm}^{-1}$ .

Επειδή παρατηρήθηκαν οι τιμές 242, 448, και 608  $\text{cm}^{-1}$  έγινε και επαναληπτική μέτρηση του δείγματος προκειμένου να διαπιστωθεί η ύπαρξη ή μη διοξειδίου του τιτανίου στο δείγμα (Εικ. 5.52, 5.53).



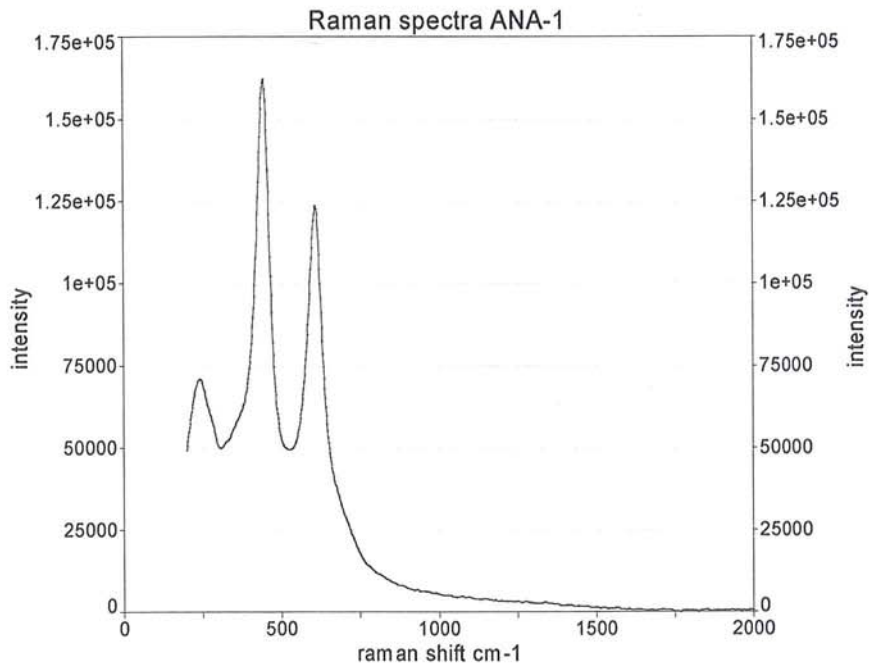
**Εικ.5.52:** Φάσμα Raman του δείγματος KND-3  
(θέση Κοντάρος της Δυτικής Μήλου)



**Εικ.5.53:** Φάσμα Raman του δείγματος KND-3 επαναληπτική μέτρηση.

Στο φάσμα Raman του δείγματος KND-3 επαναληπτική μέτρηση μετρήθηκαν οι εξής τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 242, 270, 339, 448, 609, 797, 914  $\text{cm}^{-1}$ .

Από την σύγκριση με το πρότυπο δείγμα ANA-1 προκύπτει ότι το δείγμα με κωδικό περιέχει διοξείδιο του τιτανίου ( $\text{TiO}_2$ ) γιατί παρατηρήθηκαν οι εξής κορυφές 242, 448, και η χαρακτηριστική 609  $\text{cm}^{-1}$  οι οποίες είναι σε αντιστοιχία με τις 240, 446, 609  $\text{cm}^{-1}$  του δείγματος ANA-1.



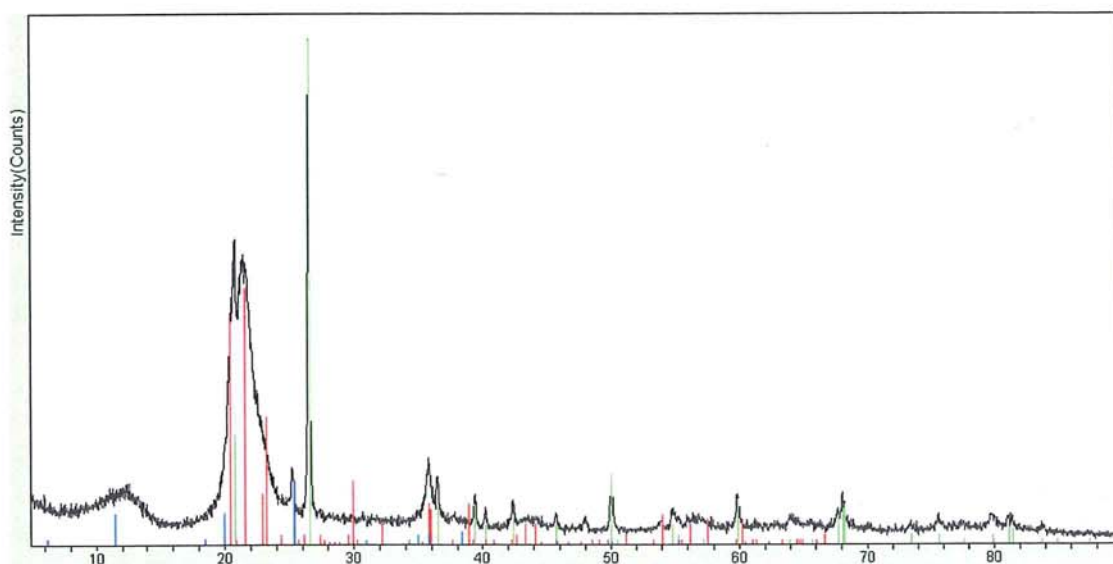
**Εικ.5.54:** Φάσμα Raman του δείγματος με κωδικό ANA-1 ( $\text{TiO}_2$ ) από την Kremer.

Στο φάσμα Raman του δείγματος με κωδικό ANA-1 (TiO<sub>2</sub>) της Kremer μετρήθηκαν οι εξής τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 240, 446, 609 cm<sup>-1</sup>. (Εικ. 5.54)

Το δείγμα με κωδικό ANA-1 χρησιμοποιήθηκε για παραβολή και σύγκριση με τα ζητούμενα δείγματα από την Μήλο γιατί διαπιστώθηκε η παρουσία διοξειδίου του τιτανίου στο δείγμα KND-3 σε περιεκτικότητα 1,52 % κατά βάρος. Η περιεκτικότητα αυτή δεν είναι ικανή να ταυτιστεί με άλλη μέθοδο εκτός από το Raman γιατί η περίθλαση ακτίνων-X ανιχνεύει μια ένωση όταν αυτή είναι γύρω στο 5 % σε ένα δείγμα. Άρα η χρήση ενός προτύπου ήταν απαραίτητη για την ανίχνευση διοξειδίου του τιτανίου στα δείγματα από την Μήλο με την μέθοδο Raman.

#### 5.3.2.4 Αναλύσεις XRD

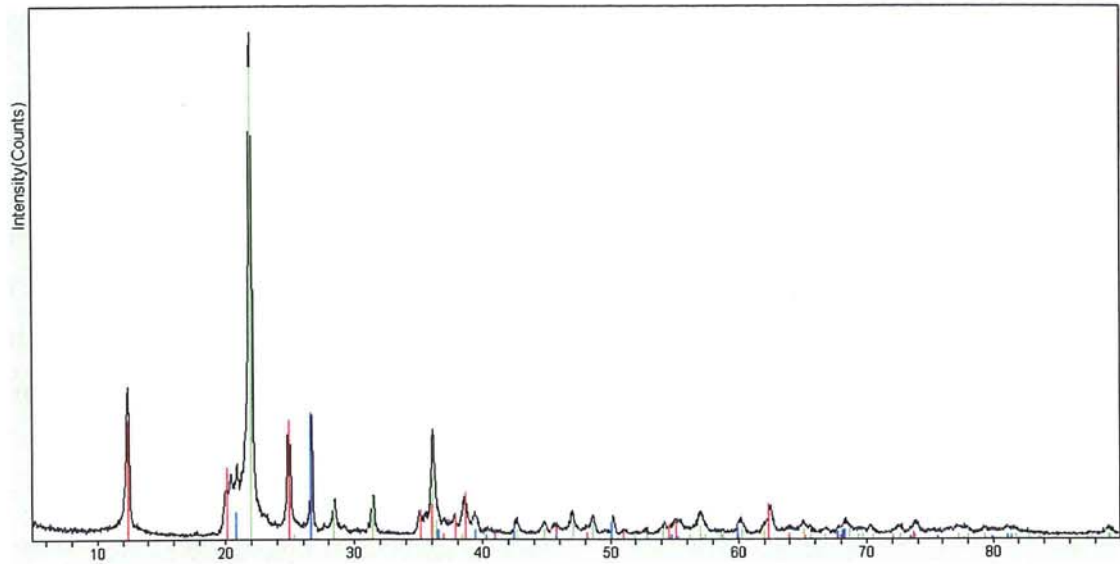
Οι λήψεις των φασμάτων περίθλασης ακτίνων-X των δειγμάτων MEL-1(Εικ.5.55), MEL-2 (Εικ.5.56), KND-1 (Εικ.5.57), KND-3 (Εικ.5.58) έγιναν στο Ινστιτούτο επιστήμης υλικών του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος σε συνεργασία με τον Δρα Ψυχάρη ενώ η ταύτιση των δειγμάτων έγινε από τον γράφοντα με την χρήση του προγράμματος EVA και του προγράμματος προτύπων φασμάτων JADE.



Εικ.5.55: Φάσμα περίθλασης ακτίνων-X του δείγματος MEL-1

Με την ανάλυση με XRD ταυτίστηκαν τα παρακάτω ορυκτά:

- α) 33-1161 Quartz, syn (Silicon Oxide) SiO<sub>2</sub>,
- β) 18-1170 Tridymite-M, syn (Silicon Oxide), SiO<sub>2</sub>,
- γ) 39-0381 Chlorite-vermiculite-montmorillonite (Sodium Aluminum Silicate Hydroxide Hydrate) Na<sub>0.5</sub> Al<sub>6</sub> ( Si , Al )<sub>8</sub> O<sub>20</sub> ( O H )<sub>10</sub> • H<sub>2</sub> O

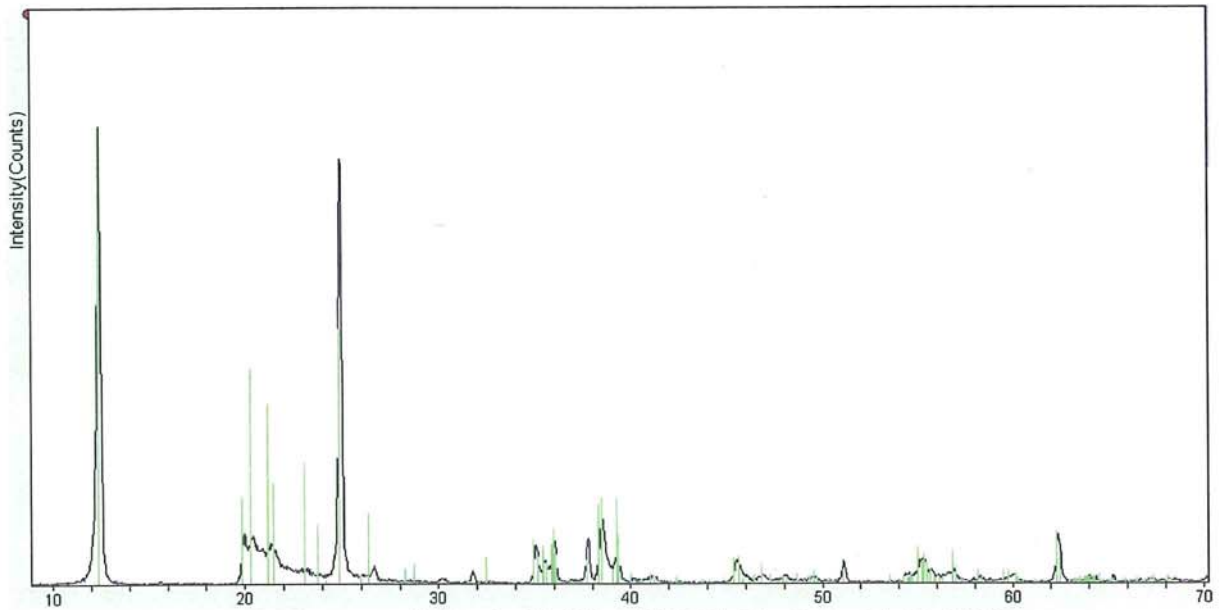


**Εικ. 5.56:** Φάσμα περίθλασης ακτίνων-Χ του δείγματος MEL-2

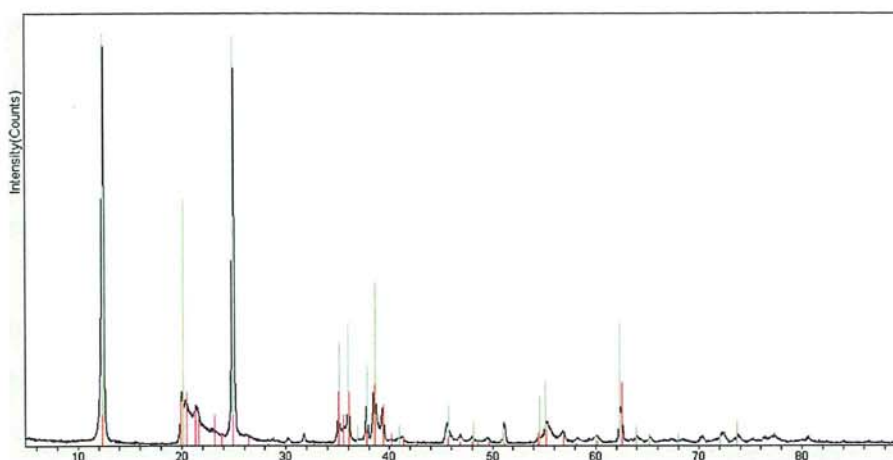
39-1425 Cristobalite, syn (Silicon Oxide) Si O<sub>2</sub>

29-1488 Nacrite-1Md (Aluminum Silicate Hydroxide) Al<sub>2</sub> Si<sub>2</sub> O<sub>5</sub> (O H)<sub>4</sub>

33-1161 Quartz, syn (Silicon Oxide) Si O<sub>2</sub>



**Εικ.5.57:** XRD spectra KND-1 Al<sub>2</sub>(Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)(OH)<sub>4</sub> Kaolinite 1A 80-0886



**Εικ.5.58:** XRD spectra KND-3  $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$  Kaolinite 1A 80-0886 ,  
-29-1488 Nacrite-1Md (Aluminum Silicate Hydroxide)  $\text{Al}_2 \text{Si}_2 \text{O}_5 (\text{O H})_4$

### 5.3.3 Συζήτηση επι των αποτελεσμάτων των δειγμάτων MEL-1, MEL-2, MEL-3, KND-1, KND-2, KND-3, KND-4, KND-5 (μηλία γη)

Αναφορικά με την *μηλία γη* έχοντας υπόψη μας τις έρευνες των Photos-Jones, E., Hall, A.J., Atkinson, J.A., Tompsett, G., Cottier, A., Sanders, G.D.R. (1999) και τον συσχετισμό της με ένα καολίνη ο οποίος περιέχει και αλουνίτη όπως αυτός της εμφάνισης της Αγίας Κυριακής της Μήλου ( Photos-Jones, E., 1999) προσπαθήσαμε να μελετήσουμε το ζήτημα σε σχέση με τα νέα ανασκαφικά ευρήματα (Akouz et all 2006) αν και κατά πόσο αυτά μπορούν να μας υποδείξουν την φύση του υλικού που ο Θεόφραστος χαρακτήριζε ως *μηλία γη*.

Τα δείγματα που αναλύθηκαν ήταν τα ακόλουθα MEL-1, MEL-2, MEL-3, KND-1, KND-2, KND-3, KND-4, KND-5 και ANA-1.

Από όλα τα δείγματα που αναφέρθηκαν παραπάνω εκτός του ANA-1 το οποίο είναι δείγμα που προέρχεται από τα εργαστήρια Κρέμερ της Γερμανίας και είναι λευκό του τιτανίου ( $\text{TiO}_2$ ), μόνο το MEL-1 διαπιστώθηκε ότι πρόκειται για άμορφο ή μικροκρυσταλλικό διοξείδιο του πυριτίου. Το δείγμα MEL-1 μελετήθηκε με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης με ζεύξη μικροαναλυτή φθορισμού ακτίνων-X όπου διαπιστώθηκε η υψηλή του περιεκτικότητα σε πυρίτιο κάτι που ταυτίστηκε στην συνέχεια με περίθλαση ακτίνων-X ως χαλαζίας και τριδυμίτης. Επίσης στην μέτρηση του με φασματοσκοπία ραμάν το φάσμα που λάβαμε δεν κατέσται δυνατόν να ταυτιστεί γιατί παρουσίαζε ισχυρό φθορισμό, επειδή όμως δεν αποτελούσε υλικό το οποίο σχετιζόταν με τα ερευνητικά μας ερωτήματα δεν προβήκαμε σε παραπέρα έλεγχο του. Στην συνέχεια μελετήθηκε με φωτοακουστική φασματοσκοπία υπερύθρου όπου σε επαναμέτρηση του διαπιστώθηκε η χαρακτηριστική σειρά δονήσεων του πυριτίου (Si-O) στο δείγμα. Το δείγμα MEL-2 μετρήθηκε με την μέθοδο φωτοακουστικής φασματοσκοπίας υπερύθρου όπου διαπιστώθηκε η ταύτιση του με τα χαρακτηριστικά του

καολίνη κάτι που άλλωστε επιβεβαιώθηκε και από την ανάλυση που έγινε στο ίδιο δείγμα με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης με ζεύξη μικροαναλυτή φθορισμού ακτίνων-X. Αξίζει να σημειωθεί ότι το δείγμα MEL-2 περιείχε και ποσότητα διοξειδίου του τιτανίου ( $\text{TiO}_2$ ) σε ποσοστό 0,5 % κατά βάρος.

Το δείγμα MEL-3 μετρήθηκε με την μέθοδο φωτοακουστικής φασματοσκοπίας υπέρυθρου όπου διαπιστώθηκε η ταύτιση του με τα χαρακτηριστικά του καολίνη.

Τα δείγματα με κωδικούς KND-1, KND-2, KND-3, KND-4, KND-5 αναλύθηκαν με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης με ζεύξη μικροαναλυτή φθορισμού ακτίνων-X όπου διαπιστώθηκε η παρουσία σημαντικής συγκέντρωσης  $\text{TiO}_2$  στο δείγμα KND-3 σε ποσοστό 1,53 % κατά βάρος ενώ το ίδιο δείγμα με την μέθοδο της υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας ταυτίστηκε με καολίνη. Επίσης με την μέθοδο της υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας ταυτίστηκαν με καολίνη και τα δείγματα KND-2, KND-3.

Από τις αναλύσεις των δειγμάτων KND-1, KND-2, KND-3, KND-4, KND-5 με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης με ζεύξη μικροαναλυτή φθορισμού ακτίνων-X προέκυψαν ότι τα δείγματα KND-1 το οποίο περιέχει  $\text{TiO}_2$  0,70% και KND-2 με ποσοστό 0,39 %  $\text{TiO}_2$  κατά βάρος μαζί με το δείγμα που KND-3 που προαναφέραμε έπρεπε να διερευνηθούν λεπτομερέστερα για να διαπιστωθεί το είδος και η μορφή αυτής της συγκέντρωσης διοξειδίου του τιτανίου που περιείχαν. Έτσι επιλέξαμε την τεχνική της φασματοσκοπίας Raman, αφού πρώτα προμηθευτήκαμε ένα πρότυπο δείγμα από τα εργαστήρια Κρέμερ της Γερμανίας διοξειδίου του τιτανίου το οποίο το ονομάσαμε ANA-1. Από την σύγκριση των μετρήσεων και επαναμετρήσεων των φασμάτων των δειγμάτων KND-1, KND-2, και KND-3 με το πρότυπο μας δείγμα ANA-1 προέκυψε η παρουσία διοξειδίου του τιτανίου στο φάσμα KND-3 στο Ραμάν καθώς και λίγο ασθενές σήμα στο φάσμα του δείγματος KND-1 το οποίο περιείχε όπως προαναφέραμε 0,70 ( $\text{TiO}_2$ ). Άρα η παρουσία του λευκού του τιτανίου διαπιστώθηκε με την φασματοσκοπία ραμάν στο δείγμα με κωδικό KND-3 πράγμα που μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι αυτή η ιδιαιτερότητα μπορεί να σχετίζεται με την χρήση του στην ζωγραφική κατά την αρχαιότητα ως λαμπρού λευκού χρώματος. Τέλος ο συσχετισμός των νεότερων αναλυτικών δεδομένων (Akyuz et al. 2006). (Bordignon et al. 2007) (Edwards et al. 2003) (Jian Zuo 1999), (Jana Striova 2006), (Akyuz, S., Akyuz, T., Basaran, S., Bolcal, C., Gulec, A., 2007) από ανασκαφές μπορεί να μας υποδείξει την πιθανότητα χρήσης του συγκεκριμένου υλικού ως χρωστικής με ιδιαίτερη σπουδαιότητα, που θα μπορούσε να σχετίζεται με την φημισμένη *μηλία γη*.

Καταληκτικά αναφερόμαστε σε έναν καολίνη από την δυτική Μήλο από την περιοχή του Κοντάρου ο οποίος περιέχει 1,53, %  $\text{TiO}_2$  κατά βάρος και γιαυτό το λόγο αποτελεί κάτι μοναδικό, το οποίο θα μπορούσαν να έχουν επισημάνει οι αρχαίοι ζωγράφοι, τους οποίους έχει υπόψη του ο Θεόφραστος, όταν αναφέρεται στην *μηλία γη* ως χρωστική λευκή υψηλής ποιότητας.



## 5.4 Σαμία γη (κωδικοί δειγμάτων SMG-1, SMG-2, SMG-3, SMG-4, SMG-5, SMG-6, SMG-7, SMG-8, SMG-9)

### 5.4.1 Εισαγωγή

Ο λόγος που ασχοληθήκαμε με την *σαμία γη* ήταν για να μας βοηθήσει να κατανοήσουμε την φύση της *μηλίας γης* γιατί ο Θεόφραστος τις συγκρίνει και τονίζει ότι η *σαμία γη* δεν είναι χρήσιμη στην ζωγραφική αλλά στον καθαρισμό των υφασμάτων όπως φαίνεται στο απόσπασμα που ακολουθεί.

Ο Θεόφραστος στο περί λίθων αναφέρει για την *σαμία γη* τα ακόλουθα:

Lap63.1toLap64.1

ὀρύττοντα μὲν οὖν οὐκ ἔστιν ὀρθὸν στῆναι ἐν τοῖς ἐν Σάμῳ ἀλλ' ἀναγκαῖον ἢ ὑπτίον ἢ πλάγιον. ἡ δὲ φλέψ ἐπὶ πολὺ διατείνει, τὸ μὲν ὕψος ἡλίκον δίπους, τὸ δὲ βάθος πολλῶ μείζων· ἐφ' ἑκάτερα δ' αὐτὴν λίθοι περιέχουσιν ἐξ ὧν ἐξαιρεῖται. διαφυὴν ἔχει διὰ μέσου, καὶ ἡ διαφυὴ βελτίων ἐστὶ τῶν ἔξω, καὶ πάλιν ἑτέραν τοιαύτην καὶ ἑτέραν <τρίτην> ἄχρι τεττάρων. βελτίστη δ' ἡ ἐσχάτη, <ἢ> καλεῖται ἀστήρ· χρῶνται δὲ τῇ γῆ πρὸς τὰ ἱμάτια μάλιστα ἢ μόνον.

*Μ.τ.φ.: στη Σάμο δεν μπορεί κανείς να κάνει εξόρυξη ὀρθίος, αλλά ξαπλωμένος ανάσκελα ή στο πλάι. Η δε φλέβα επεκτείνεται πολύ. Είναι δύο πόδια στο ύψος, αλλά στο βάθος πολύ περισσότερο. Από τις δύο πλευρές του περιβάλλεται από λίθους και από αυτούς αποσπούν το υλικό. Στη μέση έχει ενδιάμεσο στρώμα πολύ καλύτερης ποιότητας. Και συνολικά υπάρχουν τέσσερα στρώματα. Το καλύτερο είναι το τελευταίο που ονομάζεται αστήρ. Την γη αυτή την χρησιμοποιούν περισσότερο για τα υφάσματα ή και μόνο γι' αυτά.*

Ο Διοσκουρίδης στο έργο του «Περί ὕλης ἰατρικῆς» αναφέρει για την *σαμία γη* τα ακόλουθα:

De materia medica 5.153.1.1 to De materia medica 5.153.1.6

5.153.1 τῆς δὲ Σαμίας γῆς τὴν ἄγαν λευκὴν προκριτέον καὶ ἐλαφρὰν καὶ ἐν τῷ θιγεῖν τῇ γλώσσει κρατουμένην ἐχεκόλλως, ἔτι δὲ εὐχυτον καὶ μαλακὴν καὶ εὐθρυβῆ, οἷα ἐστίν, ἦν τινες κολλούριον καλοῦσιν. ἔστι δὲ αὐτῆς δύο εἶδη· τό τε προειρη-

μένον και ο καλούμενος αστήρ, πλακώδης ών και πυκνός ως άκονη.

*Μ.τ.φ.: από τη Σαμία γη πρέπει να προτιμάς την πιο λευκή και ελαφριά, και αυτή που, όταν την ακουμπήσεις στη γλώσσα, κρατιέται σαν κόλλα, και επιπλέον ευδιάλυτη, τη μαλακή και αυτή που θρυμματίζεται εύκολα, τέτοια είναι αυτή που μερικοί την αποκαλούν κολλύριο. Υπάρχουν δύο είδη της αυτό που προαναφέραμε και και ο αποκαλούμενος αστήρ, που έχει την μορφή πλακών και είναι σφιχτή σαν ακόνι.*

#### 5.4.2 Αναλύσεις δειγμάτων που σχετίζονται με την εξόρυξη της Σαμίας Γης

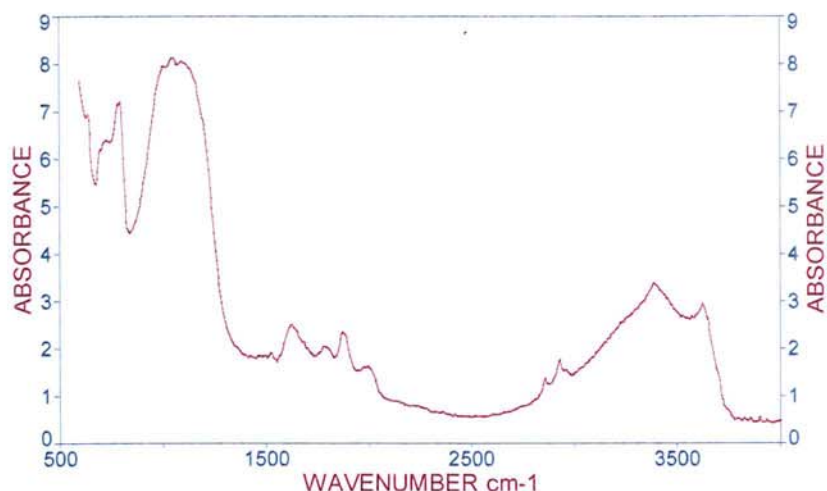
**Πίνακας 5.16:** Αναλύσεις δειγμάτων από την Σάμο με κωδικούς SMG-1 έως SMG-9.

Κωδικός δείγματος	XRD	RAMAN	IRPAS	SEM/EDS	ICP/MS
SMG-1	X	X		X	X
SMG-2	X	X	X	-	X
SMG-3		X		X	X
SMG-4	X	X	X	-	X
SMG-5	X	-	X	-	X
SMG-6	X	-	X	X	X
SMG-7	X	X	X	X	X
SMG-8		X		X	-
SMG-9	X	X	X	X	X

##### 5.4.2.1 Αναλύσεις Φωτοακουστικής Φασματοσκοπίας στο ΥΕ

Οι λήψεις των φασμάτων φωτοακουστικής φασματοσκοπίας ΥΕ έγιναν από τον καθ. Stevenson του πανεπιστημίου της Βιρτζίνια και η ταύτιση τους και ερμηνεία τους έγιναν από τον γράφοντα με χρήση των προγραμμάτων Bomem και TableCurve.

### IRPAS SPECTRA SMG-2

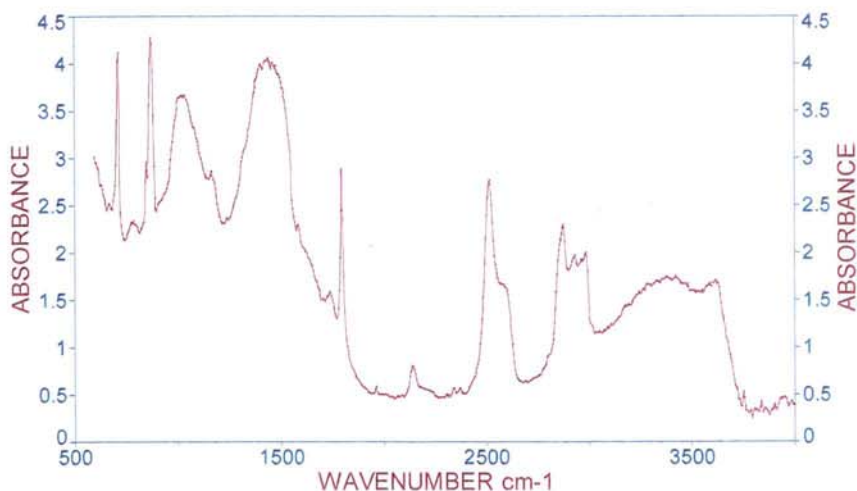


**Εικ. 5.59:** Φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος SMG-2.

Στο φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος SMG-2 μετρήθηκαν οι εξής τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 636, 729, 794, 1002, 1045, 1090, 1623, 1782, 1870, 1994, 2858, 2927, 3386, 3622  $\text{cm}^{-1}$  (Εικ. 5.59).

Από την βιβλιογραφία γνωρίζουμε ότι στην περιοχή των 1010-1016  $\text{cm}^{-1}$  και 1088  $\text{cm}^{-1}$  παρουσιάζει κορυφές ο χαλαζίας (Joyce Plesters, 1993) γιατί είναι οι περιοχές δόνησης του δεσμού Si-O. Σύμφωνα με τα παραπάνω οι τιμές 1002, 1045, 1090  $\text{cm}^{-1}$  με την ένταση που χαρακτηρίζει την συγκεκριμένη κορυφή χαρακτηρίζει το δείγμα ως χαλαζία.

### IRPAS SPECTRA SMG-4



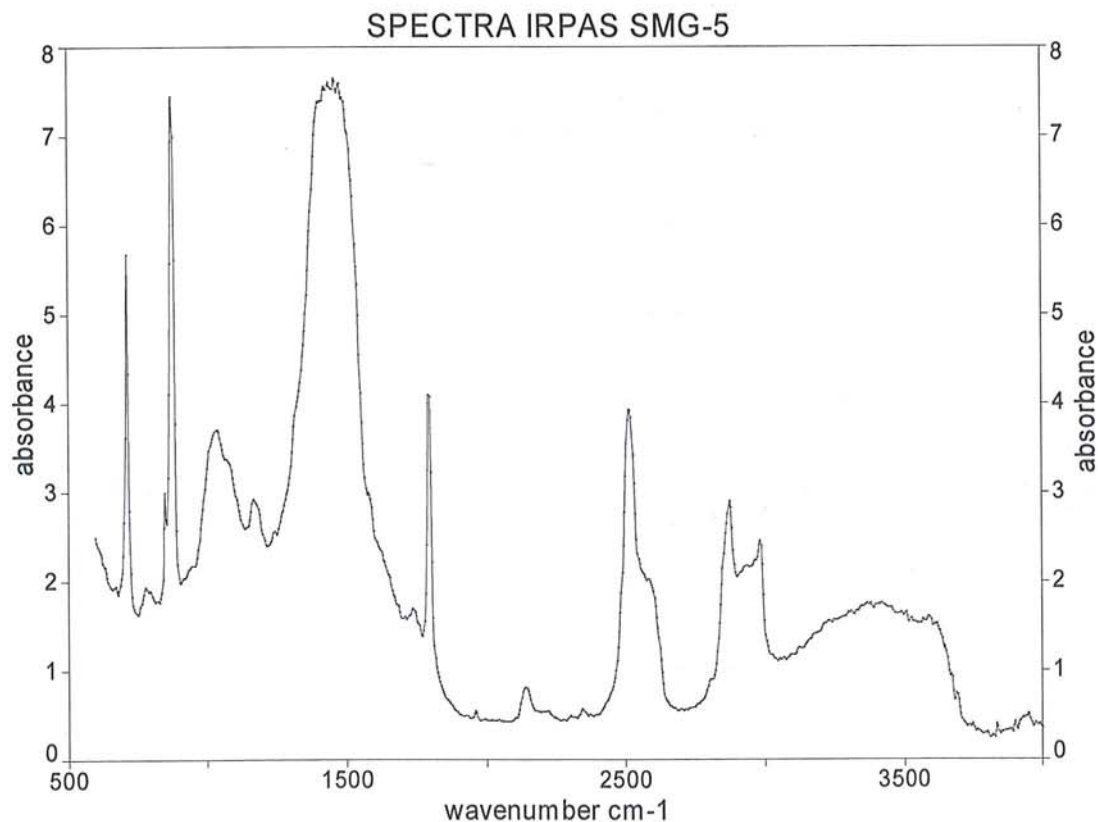
**Εικ. 5.60:** Φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος SMG-4.

Στο φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος SMG-4 μετρήθηκαν οι εξής τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 671, 713, 783, 871, 1014, 1033, 1164, 1400, 1438, 1461, 1473, 1585, 1735, 1793, 1959, 2140, 2340, 2368, 2511, 2576, 2833, 2931, 2981, 3421, 3618, 3749  $\text{cm}^{-1}$  (Εικ. 5.60).

Από την βιβλιογραφία γνωρίζουμε ότι στην περιοχή των 1400-1500  $\text{cm}^{-1}$  και ειδικά στα 1426 έχουμε την δόνηση του  $\text{CaCO}_3$  ασβεστίτη επίσης κορυφές έχουμε στα 712  $\text{cm}^{-1}$  και 876  $\text{cm}^{-1}$  (M. A. Legodi , D. de Waal, J. H. Potgieter and S. S. Potgieter 2001).

Σύμφωνα με τα παραπάνω το δείγμα με τον κωδικό SMG-4 ταυτίζεται με ασβεστίτη γιατί παρουσιάζει κορυφές οι οποίες αντιστοιχούν με αυτές της βιβλιογραφίας στις παρακάτω θέσεις: 713, 871, 1400, 1438, 1461, 1473  $\text{cm}^{-1}$ .

Στο φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος SMG-5 μετρήθηκαν οι εξής τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 713, 783, 848, 875, 1033, 1072, 1164, 1407, 1423, 1438, 1458, 1477, 1739, 1959, 2140, 2341, 2514, 2580, 2869, 2981, 3406, 3618, 3695  $\text{cm}^{-1}$  (Εικ. 5.61).

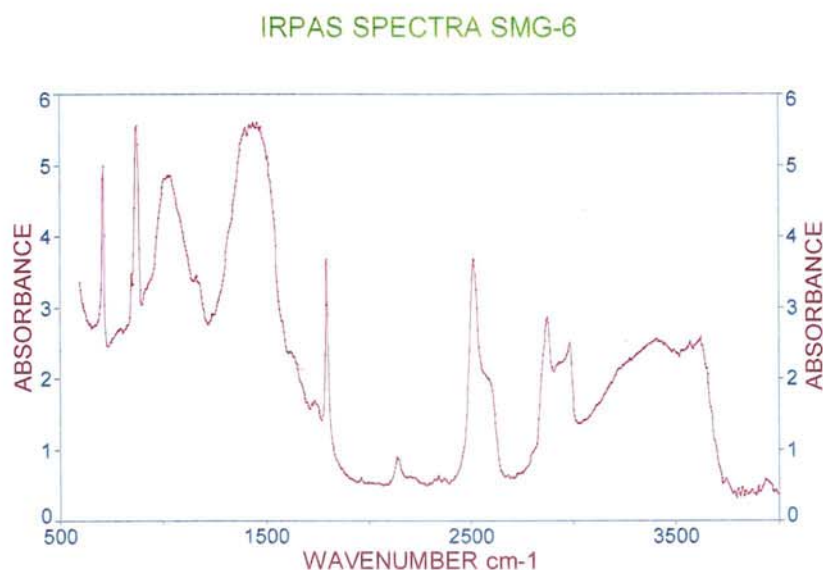


Εικ. 5.61: Φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος SMG-5.

Από την βιβλιογραφία γνωρίζουμε ότι στην περιοχή των 1400-1500  $\text{cm}^{-1}$  και ειδικά στα 1426 έχουμε την δόνηση του  $\text{CaCO}_3$  ασβεστίτη επίσης κορυφές έχουμε στα 712  $\text{cm}^{-1}$  και 876  $\text{cm}^{-1}$ . (M. A. Legodi , D. de Waal, J. H. Potgieter and S. S. Potgieter 2001).

Σύμφωνα με τα παραπάνω το δείγμα με τον κωδικό SMG-5 ταυτίζεται με ασβεστίτη γιατί παρουσιάζει κορυφές οι οποίες αντιστοιχούν με αυτές της βιβλιογραφίας στις παρακάτω θέσεις: 713, 875, 1407, 1423, 1438, 1458, 1477  $\text{cm}^{-1}$ .

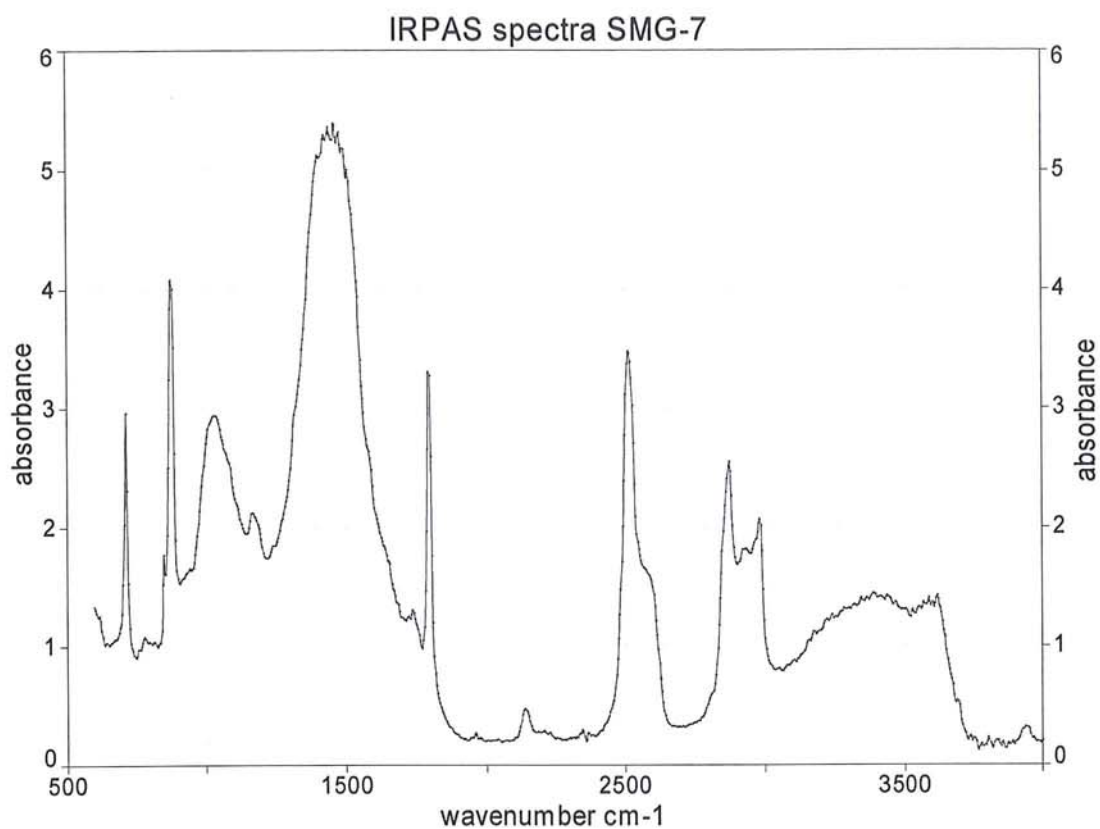
Στο φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος SMG-6 μετρήθηκαν οι εξής τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 713, 848, 875, 1006, 1026, 1940, 1164, 1400, 1423, 1438, 1461, 1469, 1508, 1623, 1731, 1793, 1959, 2144, 2345, 2511, 2568, 2873, 2981, 3402, 3568, 3618, 3745  $\text{cm}^{-1}$  (Εικ. 5.62).



**Εικ.5.62:** Φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος SMG-6.

Από την βιβλιογραφία γνωρίζουμε ότι στην περιοχή των 1400-1500  $\text{cm}^{-1}$  και ειδικά στα 1426 έχουμε την δόνηση του  $\text{CaCO}_3$  ασβεστίτη επίσης κορυφές έχουμε στα 712  $\text{cm}^{-1}$  και 876  $\text{cm}^{-1}$ . (M. A. Legodi , D. de Waal, J. H. Potgieter and S. S. Potgieter 2001).

Σύμφωνα με τα παραπάνω το δείγμα με τον κωδικό SMG-6 ταυτίζεται με ασβεστίτη γιατί παρουσιάζει κορυφές οι οποίες αντιστοιχούν με αυτές της βιβλιογραφίας στις παρακάτω θέσεις: 713, 875, 1400, 1423, 1438, 1461, 1469, 1508  $\text{cm}^{-1}$ .

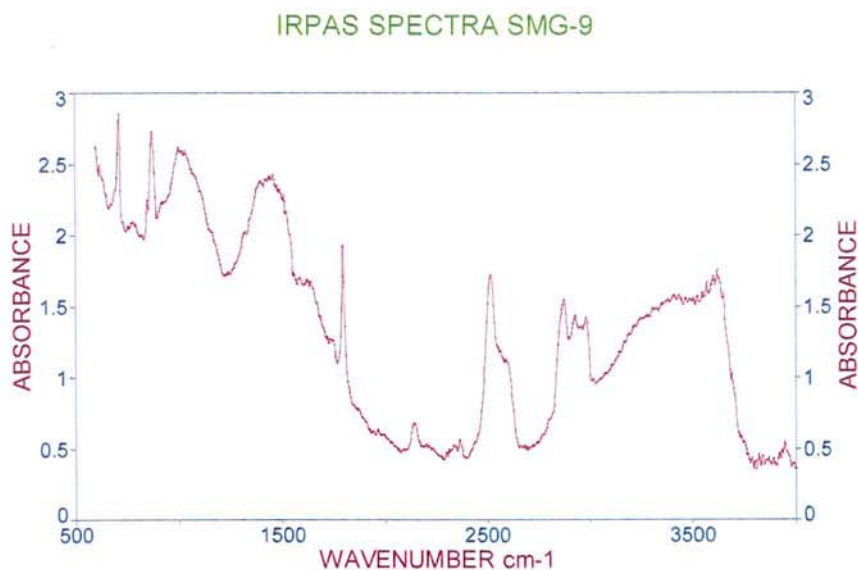


**Εικ.5.63:** Φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος με κωδικό SMG-7.

Στο φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος με κωδικό SMG-7 μετρήθηκαν οι εξής τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 713, 848, 875, 1026, 1164, 1400, 1423, 1438, 1458, 1477, 1492, 1739, 1793, 2144, 2345, 2511, 2576, 2873, 2927, 2981, 3400, 3618, 3691 cm-1 (Εικ. 5.63).

Από την βιβλιογραφία γνωρίζουμε ότι στην περιοχή των 1400-1500 cm-1 και ειδικά στα 1426 έχουμε την δόνηση του CaCO<sub>3</sub> ασβεστίτη επίσης κορυφές έχουμε στα 712 cm-1 και 876 cm-1. (M. A. Legodi , D. de Waal, J. H. Potgieter and S. S. Potgieter 2001).

Σύμφωνα με τα παραπάνω το δείγμα με τον κωδικό SMG-7 ταυτίζεται με ασβεστίτη γιατί παρουσιάζει κορυφές οι οποίες αντιστοιχούν με αυτές της βιβλιογραφίας στις παρακάτω θέσεις: 713, 875, 1400, 1423, 1438, 1458, 1477, 1492 cm-1.



**Εικ.5.64:** Φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος SMG-9.

Στο φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος SMG-9 μετρήθηκαν οι εξής τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 713, 775, 871, 1002, 1029, 1395, 1434, 1458, 1508, 1585, 1623, 1731, 1793, 2129, 2333, 2364, 2511, 2588, 2873, 2927, 2981, 3406, 3618, 3687  $\text{cm}^{-1}$  (Εικ. 5.64).

Από την βιβλιογραφία γνωρίζουμε ότι στην περιοχή των 1400-1500  $\text{cm}^{-1}$  και ειδικά στα 1426 έχουμε την δόνηση του  $\text{CaCO}_3$  ασβεστίτη επίσης κορυφές έχουμε στα 712  $\text{cm}^{-1}$  και 876  $\text{cm}^{-1}$ . (M. A. Legodi , D. de Waal, J. H. Potgieter and S. S. Potgieter 2001).

Σύμφωνα με τα παραπάνω το δείγμα με τον κωδικό SMG-9 ταυτίζεται με ασβεστίτη γιατί παρουσιάζει κορυφές οι οποίες αντιστοιχούν με αυτές της βιβλιογραφίας στις παρακάτω θέσεις: 713, 871, 1434, 1458, 1508  $\text{cm}^{-1}$ .

### 5.4.2.2 Αναλύσεις SEM/EDS

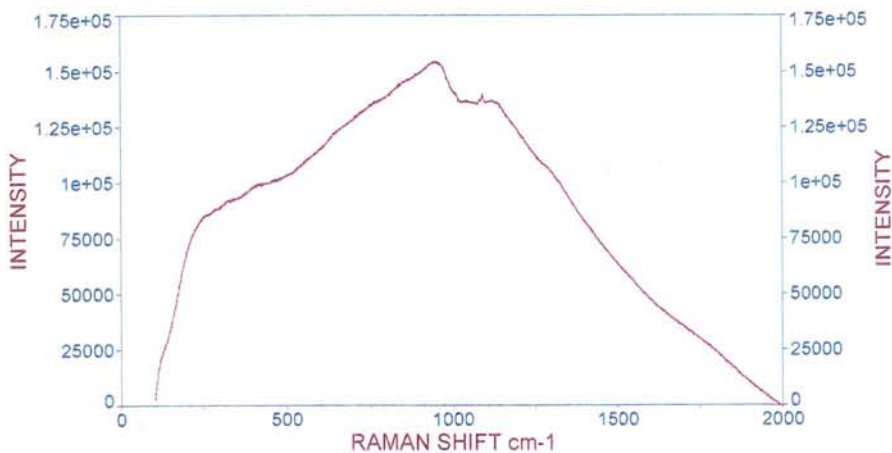
Πίνακας 5.17: Αναλύσεις SEM/EDS των δειγμάτων SMG-1 έως SMG-9

Elements by oxides	SMG-1	SMG-3	SMG-5	SMG-6	SMG-7	SMG-8	SMG-9
NaO	3	0,6	-	-	-	-	1,8
MgO	2,9	2,4	-	-	-	3,38	3,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7	31	4,6	4,7	5	4,34	8,3
SiO <sub>2</sub>	19,6	52	10	11,6	12	23,59	23,1
SO <sub>3</sub>	0,9	-	0,8	0,9	1	0,67	1,8
Cl	2,7	0,1	-	-	-	0,6	-
K <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,2	9,6	0,7	0,6	0,8	1,11	1,3
CaO	60,1	1,8	68,2	79,7	78,9	62,62	55,3
FeO <sub>3</sub>	2,7	2,3	2,2	2,4	2,3	2,02	2,4
TiO <sub>2</sub>	-	0,3	-	-	-	-	-
Ba			-			0,4	-
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			-			0,7	2,3
MnO			-			0,4	-
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			-			0,13	-

### 5.4.2.3 Αναλύσεις Raman

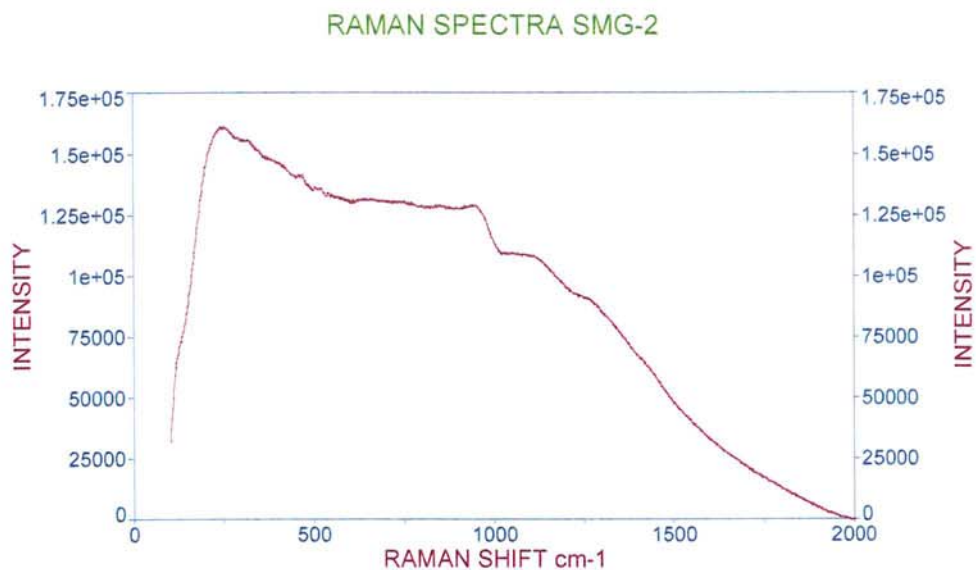
Κατά την λήψη των φασμάτων Raman παρατηρήθηκε ισχυρός φθορισμός (Εικ. 5.65 - 5.71) ο οποίος μας οδήγησε στην διενέργεια νέων μετρήσεων και στην επεξεργασία των ήδη ληφθέντων φασμάτων με το πρόγραμμα Baseline (Εικ. 5.72 - 5.77).

RAMAN SPECTRA SMG-1

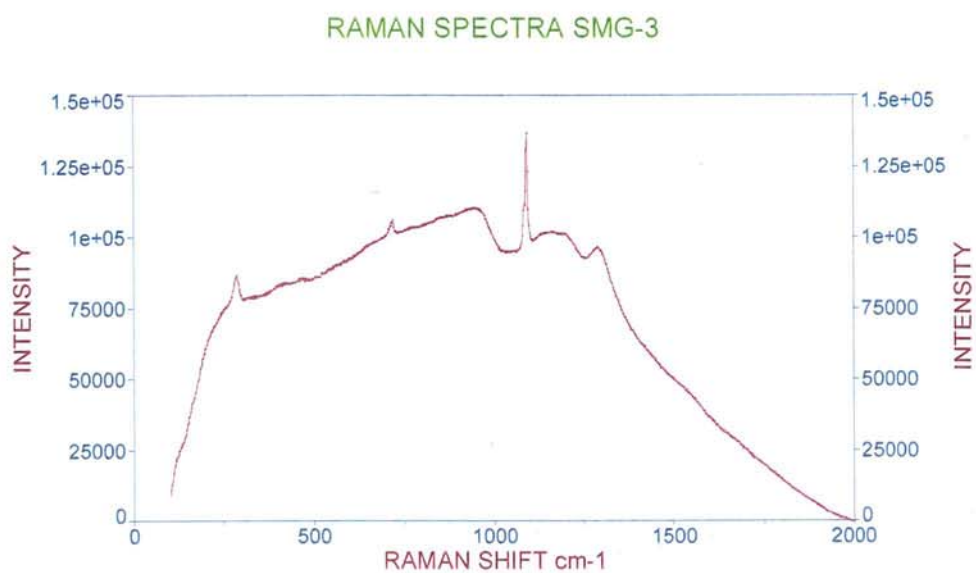


Εικ. 5.65: Αρχική λήψη φάσματος Raman με την συσκευή Rockhound του δείγματος SMG-1 όπου παρατηρείται ισχυρός φθορισμός.

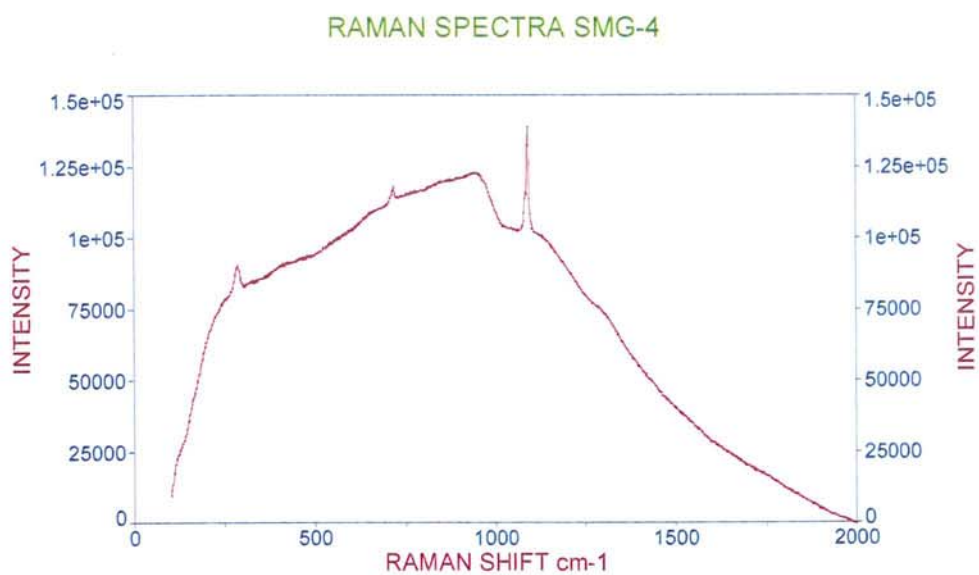




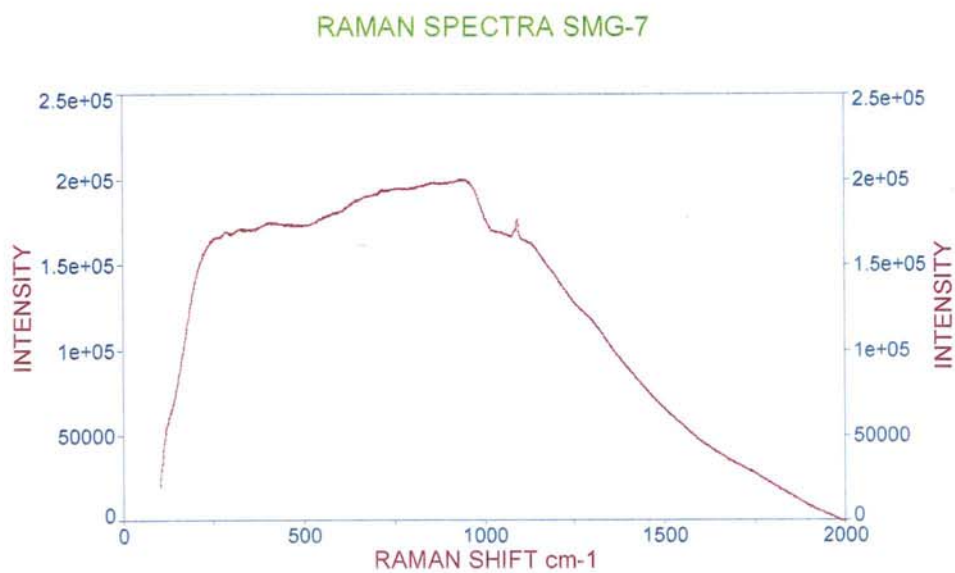
**Εικ. 5.66:** Αρχική λήψη φάσματος Raman με την συσκευή Rockhound του δείγματος SMG-2 όπου παρατηρείται ισχυρός φθορισμός.



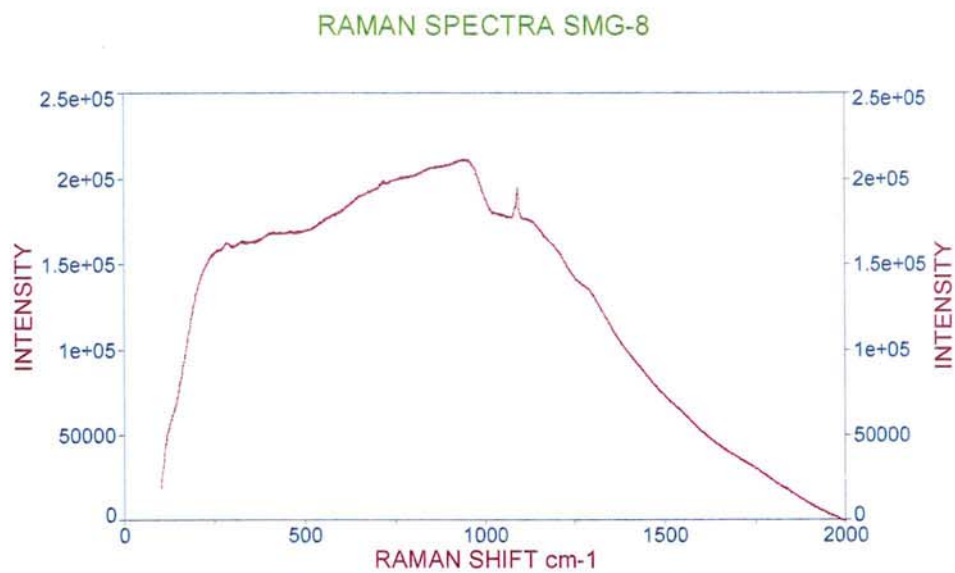
**Εικ. 5.67:** Αρχική λήψη φάσματος Raman με την συσκευή Rockhound του δείγματος SMG-3 όπου παρατηρείται ισχυρός φθορισμός.



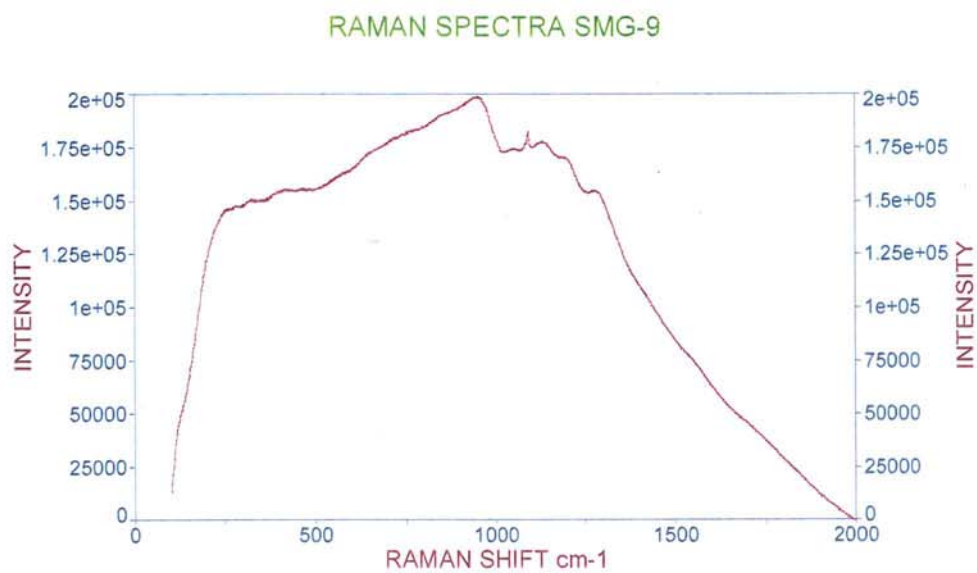
**Εικ. 5.68:** Αρχική λήψη φάσματος Raman με την συσκευή Rockhound του δείγματος SMG-4 όπου παρατηρείται ισχυρός φθορισμός.



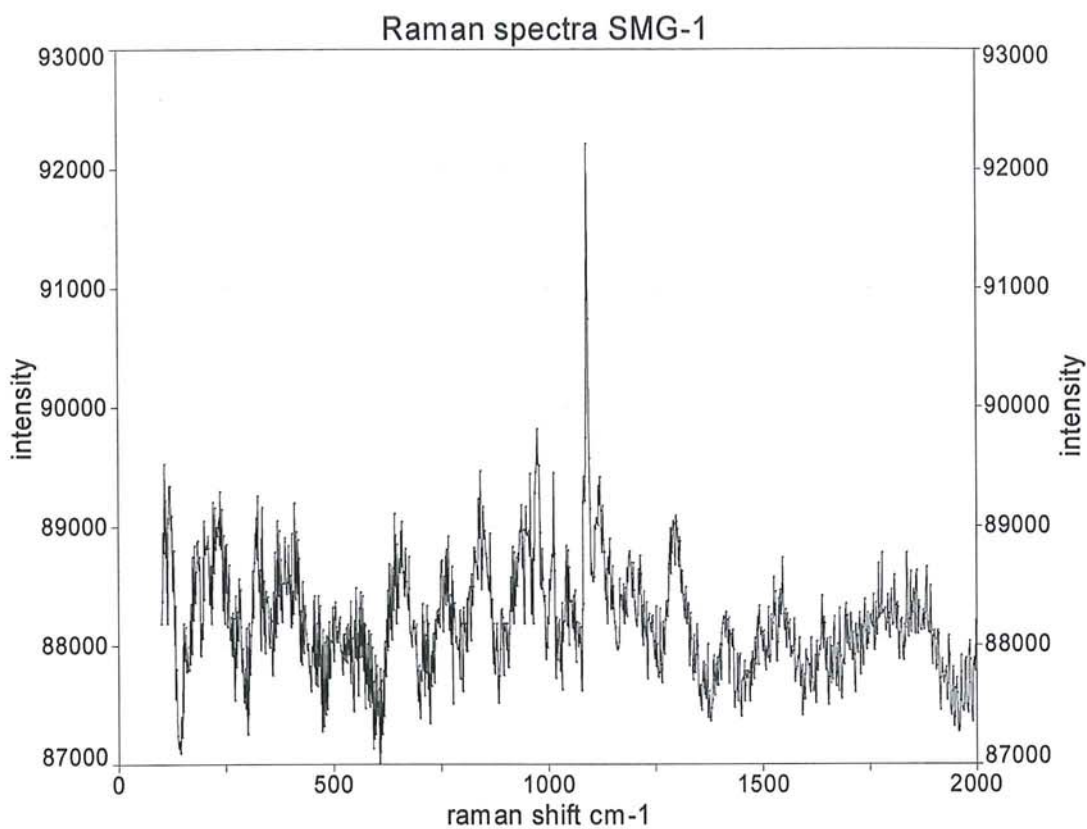
**Εικ. 5.69:** Αρχική λήψη φάσματος Raman με την συσκευή Rockhound του δείγματος SMG-7 όπου παρατηρείται ισχυρός φθορισμός.



**Εικ. 5.70:** Αρχική λήψη φάσματος Raman με την συσκευή Rockhound του δείγματος SMG-8 όπου παρατηρείται ισχυρός φθορισμός.



**Εικ. 5.71:** Αρχική λήψη φάσματος Raman με την συσκευή Rockhound του δείγματος SMG-9 όπου παρατηρείται ισχυρός φθορισμός.

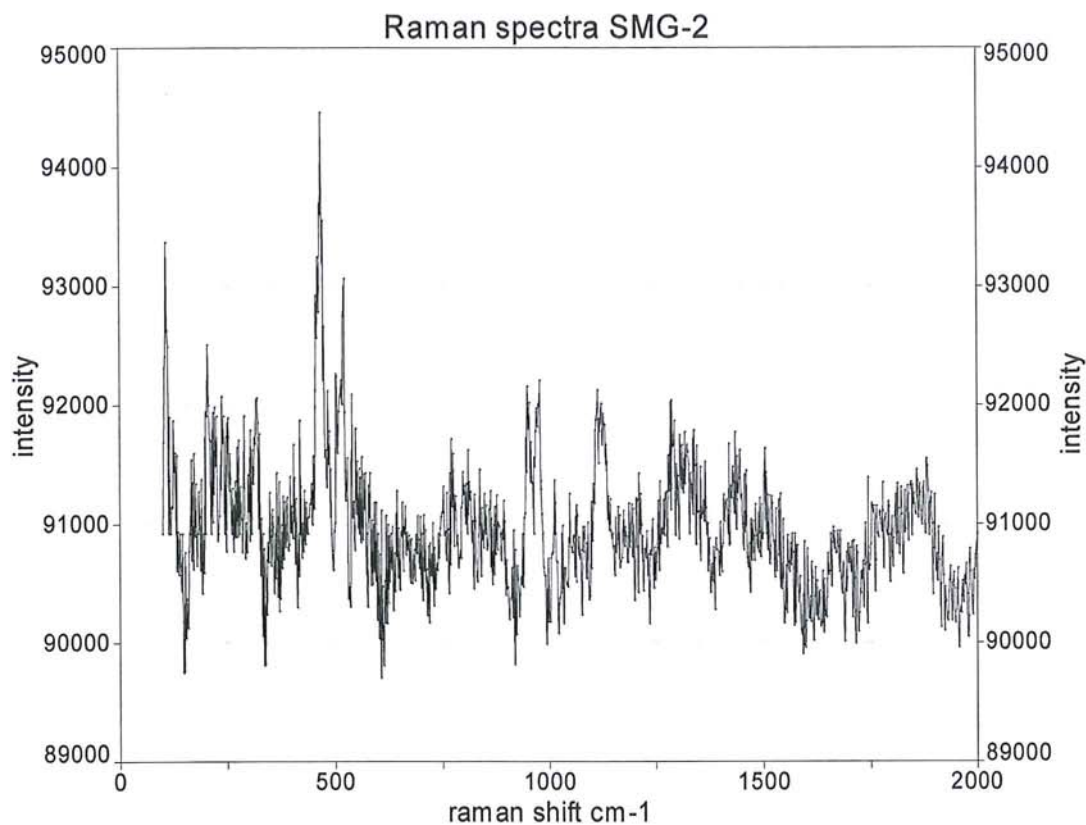


**Εικ. 5.72:** Φάσμα Raman του δείγματος με κωδικό SMG-1 Baseline.

Στο φάσμα Raman SMG-1 Baseline μετρήθηκαν οι εξής τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 283, 1091 cm-1 (Εικ. 5.72).

Από την βιβλιογραφία γνωρίζουμε ότι ο ασβεστίτης στο Raman έχει 3 βασικές τιμές με τις οποίες ταυτοποιείται την 157 cm-1, την 282 cm-1 και την 1088 cm-1 (raman spectra of pigments Data Bank UCL).

Σύμφωνα με τα παραπάνω το δείγμα SMG-1 ταυτίζεται με ασβεστίτη γιατί έχουμε τις εξής τιμές 283 cm-1, 1091 cm-1.

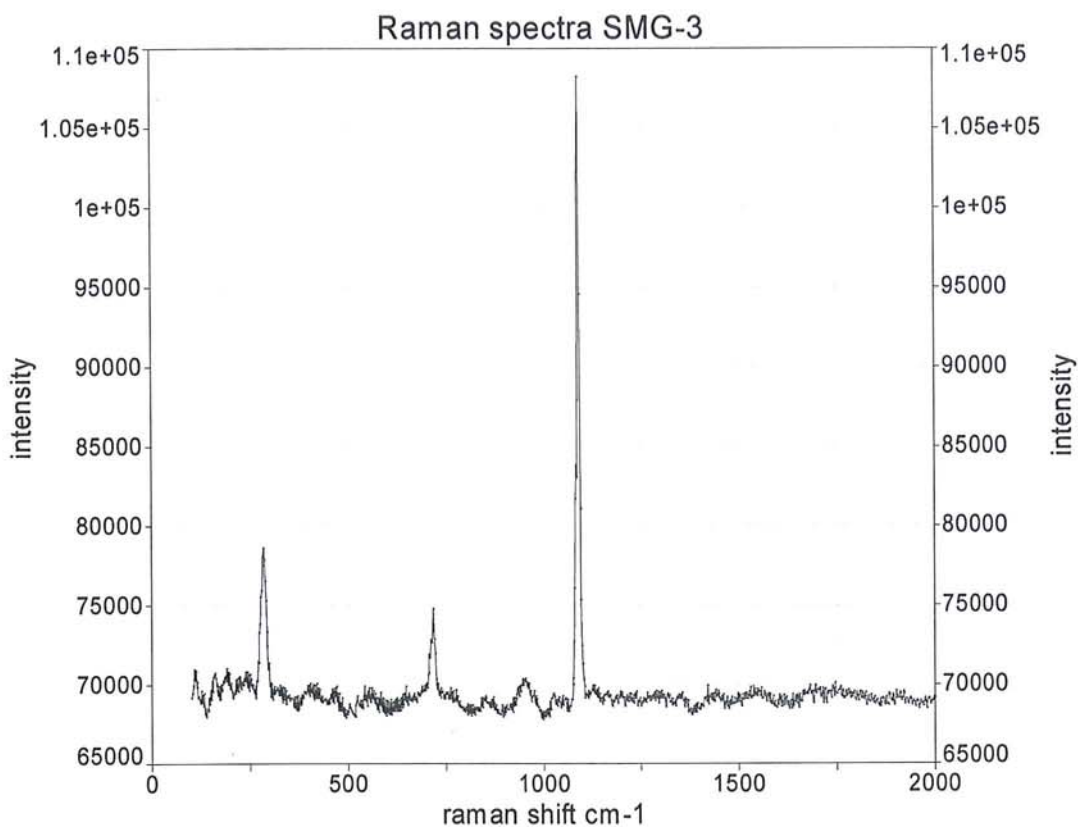


**Εικ. 5.73:** Φάσμα Raman του δείγματος με κωδικό SMG-2 Baseline.

Στο φάσμα Raman του δείγματος SMG-2 Baseline μετρήθηκαν οι εξής τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 109, 205, 469, 523, 771, 951, 979, 1114, 1124, 1289, 1435, 1504 cm-1 (Εικ. 5.73).

Από την βιβλιογραφία γνωρίζουμε ότι στην φασματοσκοπία Raman οι πυριτικές ενώσεις παρουσιάζουν κορυφές γύρω στα 800 cm-1 και στην περιοχή μεταξύ των 440-470 cm-1. Ειδικότερα ο χαλαζίας εμφανίζει μια χαρακτηριστική κορυφή στα 465 cm-1 σύμφωνα με τους Janice L. Bishop, Enver Murad, Melissa D. Lane and Rocco L. Mancinelli (2004).

Στο δείγμα SMG-2 παρουσιάζεται μία ισχυρή κορυφή στα 469 cm-1 η οποία και μας ταυτίζει το δείγμα με χαλαζία.

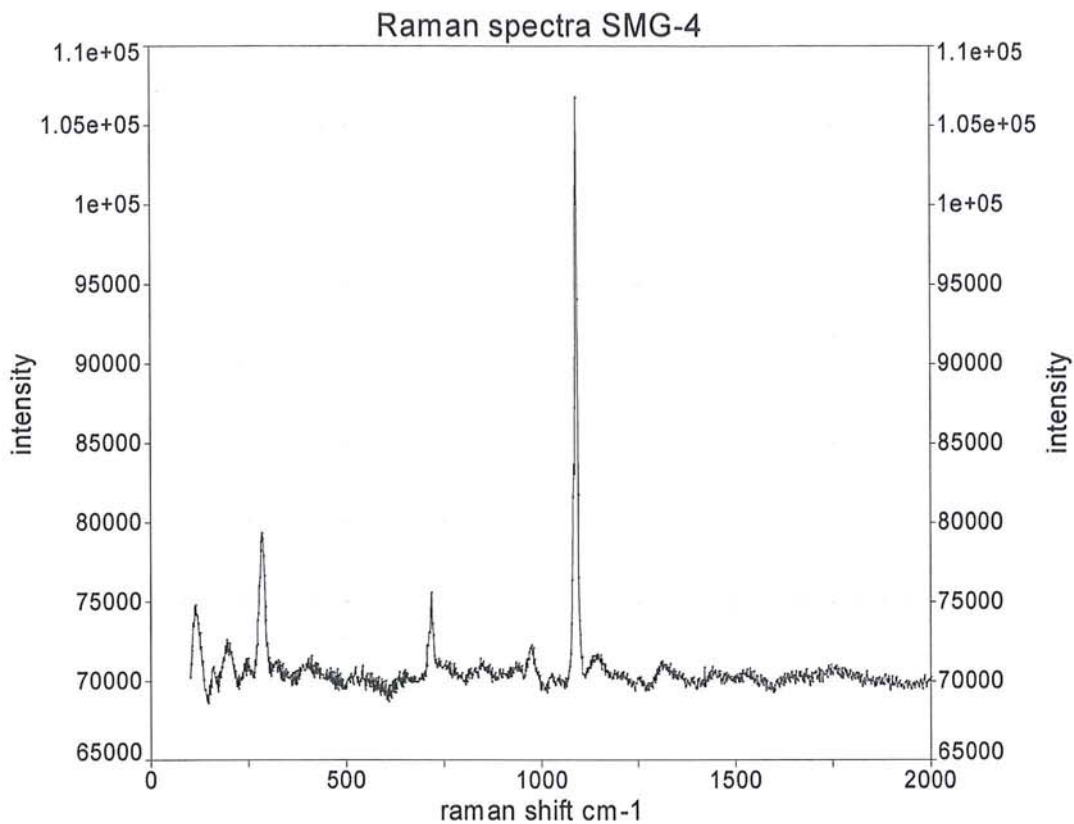


**Εικ. 5.74:** Φάσμα Raman του δείγματος μεκωδικό SMG-3 Baseline.

Στο φάσμα Raman του δείγματος SMG-3 Baseline μετρήθηκαν οι εξής τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 159, 285, 717, 1089 cm-1 (Εικ. 5.74).

Από την βιβλιογραφία γνωρίζουμε ότι ο ασβεστίτης στο Raman έχει 3 βασικές τιμές με τις οποίες ταυτοποιείται την 157 cm-1, την 282 cm-1 και την 1088 cm-1 (raman spectra of pigments Data Bank UCL).

Σύμφωνα με τα παραπάνω το δείγμα SMG-3 ταυτίζεται με ασβεστίτη γιατί έχουμε τις εξής τιμές 159 cm-1, 285 cm-1, 1089 cm-1.

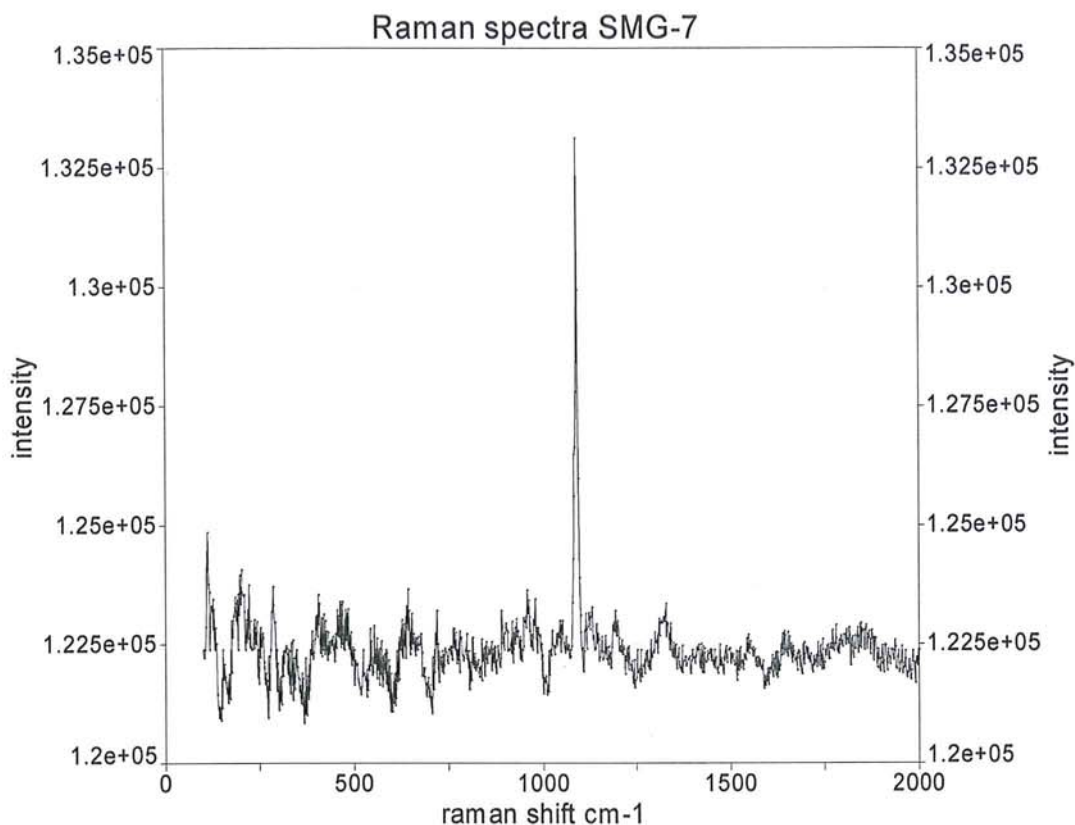


**Εικ. 5.75:** Φάσμα Raman του δείγματος με κωδικό SMG-4 Baseline.

Στο φάσμα Raman του δείγματος SMG-4 Baseline μετρήθηκαν οι εξής τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 112, 159, 194, 285, 717, 1092 cm-1 (Εικ. 5.75).

Από την βιβλιογραφία γνωρίζουμε ότι ο ασβεστίτης στο Raman έχει 3 βασικές τιμές με τις οποίες ταυτοποιείται την 157 cm-1, την 282 cm-1 και την 1088 cm-1 (raman spectra of pigments Data Bank UCL).

Σύμφωνα με τα παραπάνω το δείγμα SMG-4 ταυτίζεται με ασβεστίτη γιατί έχουμε τις εξής τιμές 159 cm-1, 285 cm-1, 1092 cm-1.



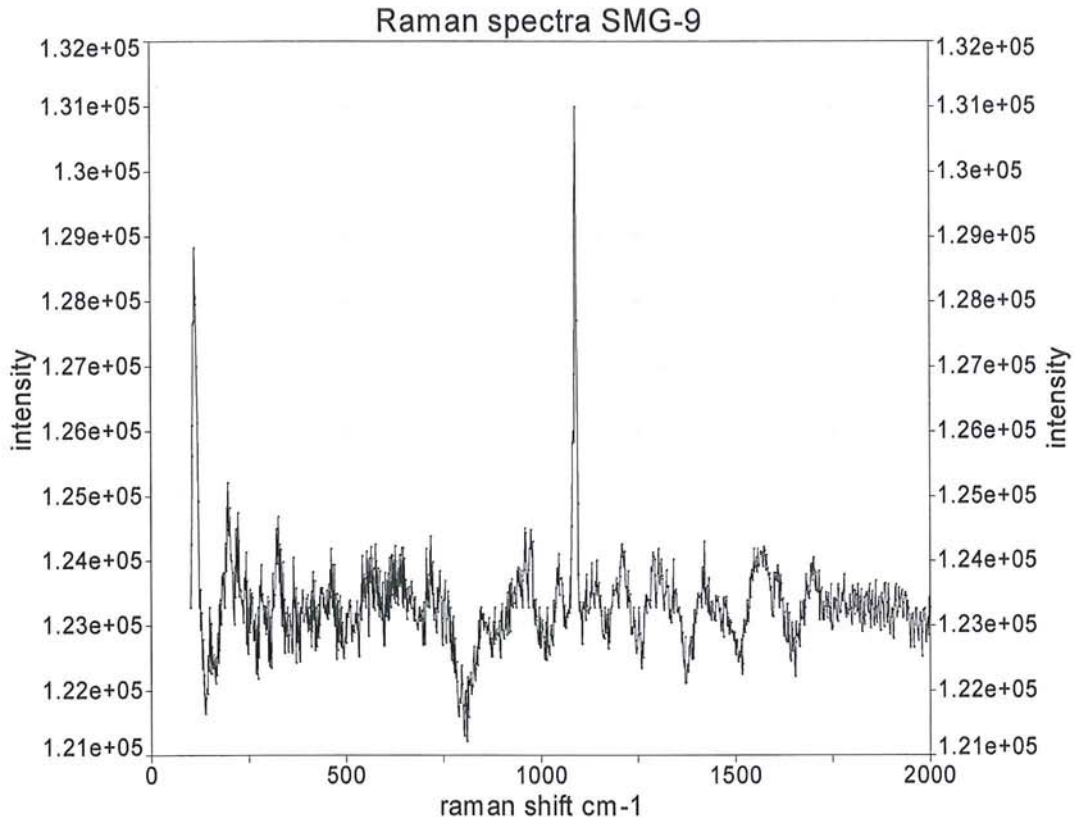
**Εικ. 5.76:** Φάσμα Raman του δείγματος με κωδικό SMG-7 Baseline.

Στο φάσμα Raman του δείγματος SMG-7 Baseline μετρήθηκαν οι εξής τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 112, 153, 198, 285, 404, 465, 641, 717, 1092 cm-1 (Εικ. 5.76).

Από την βιβλιογραφία γνωρίζουμε ότι ο ασβεστίτης στο Raman έχει 3 βασικές τιμές με τις οποίες ταυτοποιείται την 157 cm-1, την 282 cm-1 και την 1088 cm-1 (raman spectra of pigments Data Bank UCL).

Σύμφωνα με τα παραπάνω το δείγμα SMG-7 ταυτίζεται με ασβεστίτη γιατί έχουμε τις εξής τιμές 153 cm-1, 285 cm-1, 1092 cm-1.





**Εικ. 5.77:** Φάσμα Raman του δείγματος με κωδικό SMG-9 με Baseline.

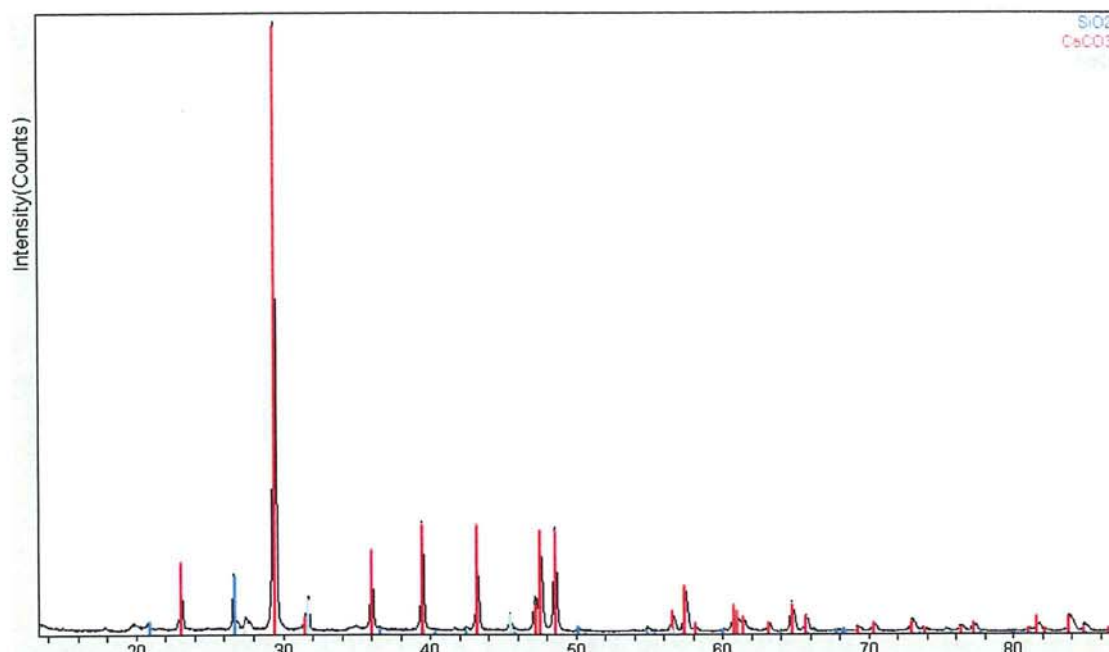
Στο φάσμα Raman του δείγματος με κωδικό SMG-9 με Baseline μετρήθηκαν οι εξής τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 112, 150, 153, 198, 222, 281, 326, 461, 717, 845, 949, 1092 cm-1 (Εικ. 5.77).

Από την βιβλιογραφία γνωρίζουμε ότι ο ασβεστίτης στο Raman έχει 3 βασικές τιμές με τις οποίες ταυτοποιείται την 157 cm-1, την 282 cm-1 και την 1088 cm-1 (raman spectra of pigments Data Bank UCL).

Σύμφωνα με τα παραπάνω το δείγμα SMG-9 ταυτίζεται με ασβεστίτη γιατί έχουμε τις εξής τιμές 153 cm-1, 281 cm-1, 1092 cm-1.

#### 5.4.2.4 Αναλύσεις XRD

Στα δείγματα κάναμε και ακτινοσκοπική εξέταση με περίθλαση ακτίνων-X (XRD) (Εικονες 5.78 - 5.84) όπου και διαπιστώσαμε ότι επιβεβαιώνονται οι αναλύσεις μας με τις προαναφερόμενες τεχνικές. Η παρουσία του ασβεστίτη στα δείγματα μας συμφωνεί με τα αποτελέσματα των άλλων μετρήσεων καθώς και το δείγμα με κωδικό SMG-2 το οποίο είναι σαφώς πυριτικό (Εικ.5.79).

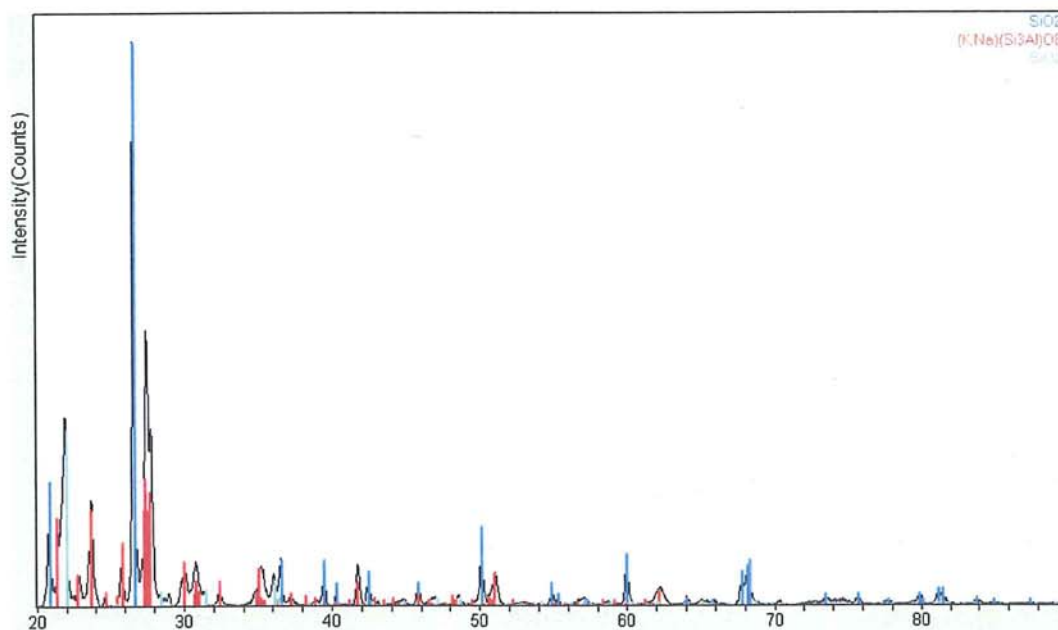


**Εικ.5.78:** Φάσμα περίθλασης ακτίνων-X του δείγματος SMG-1 (άξονας X:  $2\Theta$ , άξονας  $\Psi$ : ένταση)

Quartz 33-1161 SiO<sub>2</sub>

Calcite 5-0586 CaCO<sub>3</sub>

Halite 5-0628 Na Cl

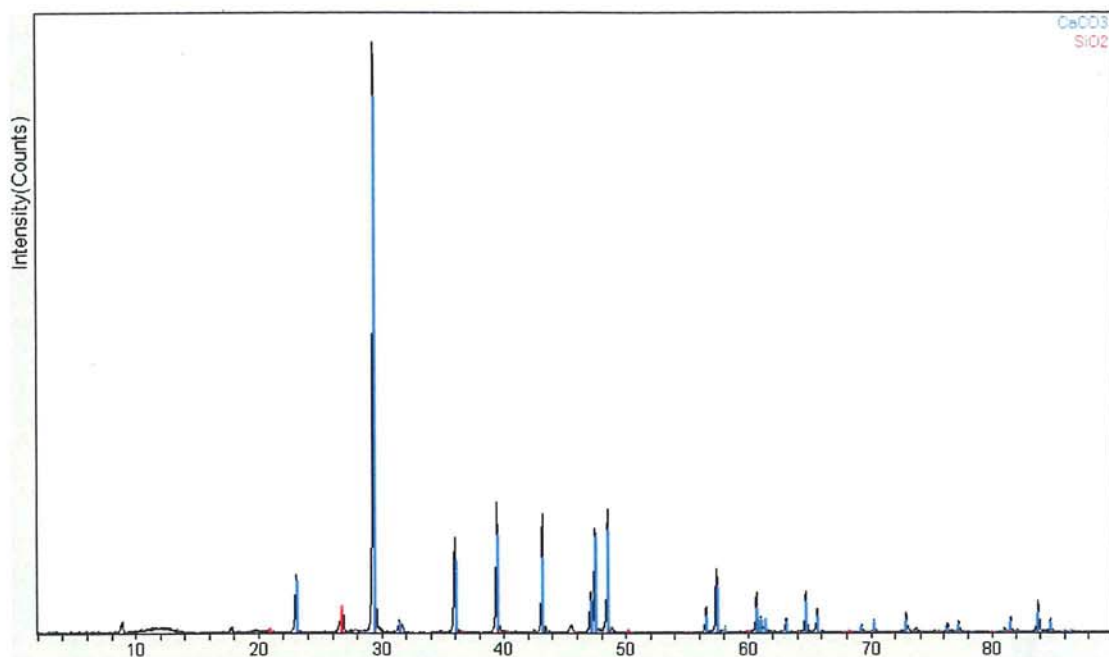


**Εικ.5.79:** Φάσμα περίθλασης ακτίνων-X του δείγματος SMG-2 (άξονας X:  $2\Theta$ , άξονας  $\Psi$ : ένταση)

Quartz 33-1161 SiO<sub>2</sub>

Sanidine 19-1227 (K, Na) (Si<sub>3</sub>Al) O<sub>8</sub>

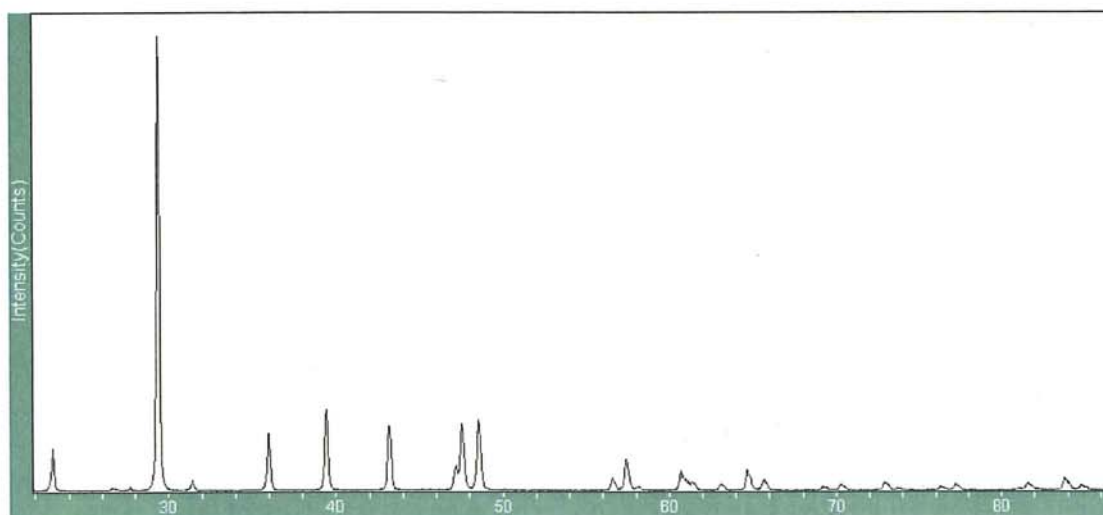
Cristobalite 0-0844 SiO<sub>2</sub>



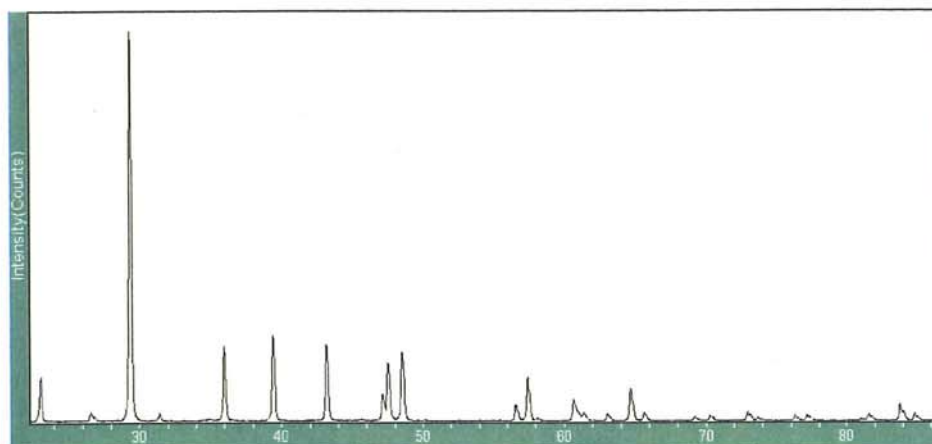
**Εικ.5.80:** Φάσμα περίθλασης ακτίνων-X του δείγματος SMG-4 (άξονας X:  $2\theta$ , άξονας  $\Psi$ : ένταση)

**Calcite 5-0586  $\text{CaCO}_3$**

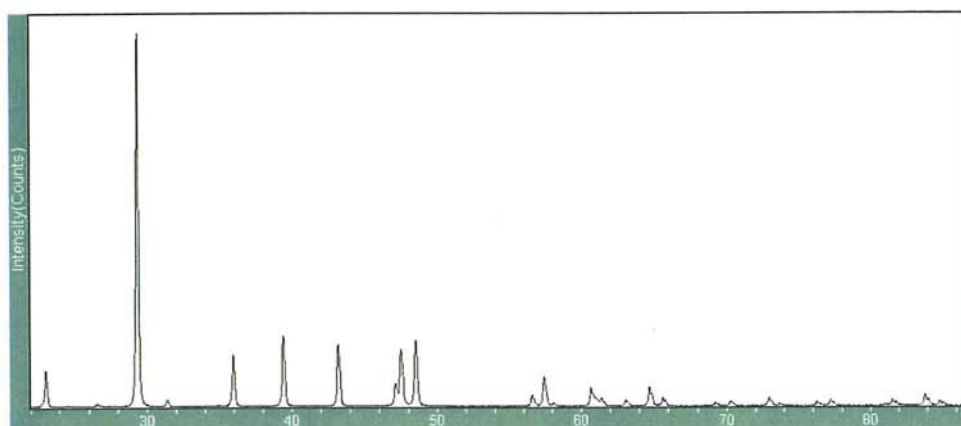
**Quartz 33-1161  $\text{SiO}_2$**



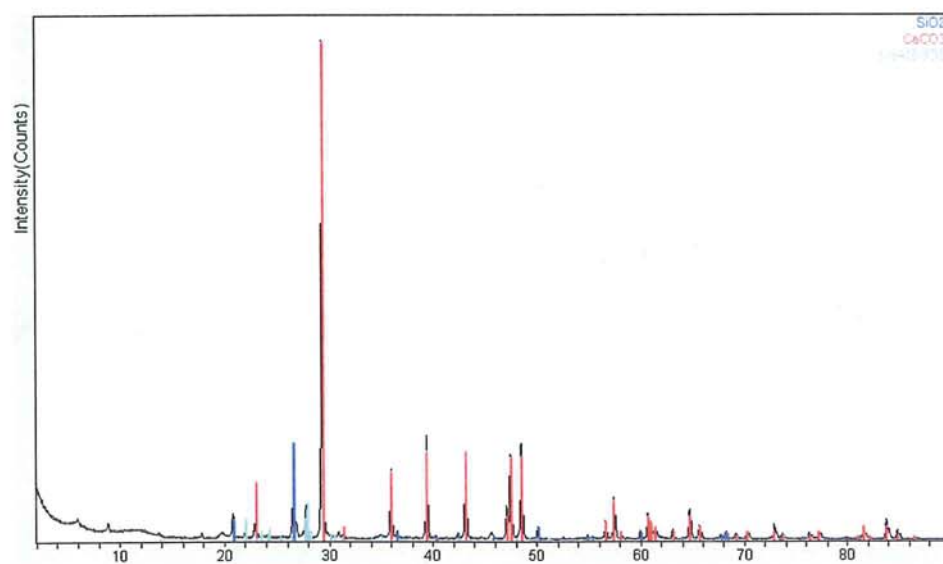
**Εικ.5.81:** Φάσμα περίθλασης ακτίνων-X του δείγματος SMG-5 (άξονας X:  $2\theta$ , άξονας  $\Psi$ : ένταση) **Calcite 5-0586  $\text{CaCO}_3$**



**Εικ.5.82:** Φάσμα περίθλασης ακτίνων-X του δείγματος SMG-6 (άξονας X: 2Θ, άξονας Ψ: ένταση) Calcite 5-0586  $\text{CaCO}_3$



**Εικ.5.83:** Φάσμα περίθλασης ακτίνων-X του δείγματος SMG-7 (άξονας X: 2Θ, άξονας Ψ: ένταση) Calcite 5-0586  $\text{CaCO}_3$



**Εικ. 5.84:** Φάσμα περίθλασης ακτίνων-X του δείγματος SMG-9 (άξονας X: 2Θ, άξονας Ψ: ένταση)  
 Quartz 33-1161  $\text{SiO}_2$  Calcite 5-0586  $\text{CaCO}_3$  Albite 20-0554  $\text{Na Al Si}_3 \text{O}_8$

5.4.2.5. Μετρήσεις ICP/MS Δειγμάτων από την Σάμο.

ACME ANALYTICAL LABORATORIES LTD. 852 E. HASTINGS ST. VANCOUVER BC V6A 1R6 PHONE(604)253-3158 FAX(604)253-1716																	
Acme file # VAN08009293 Received: Sep 12 2008 *																	
Analysis: Weight of sample received 1:1:1 Aqua Regia Digestion - ICP-ES Finish																	
ELEMENT	Wgt	Mo	Cu	Pb	Zn	Ag	Ni	Co	Mn	Fe	As	U	Au	Th	Sr	Cd	Sb
SAMPLES	KG	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	%	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM
SMG-1	0.01	<1	8	<3	10	<0.3	23	1	107	0.28	<2	<8	<2	2	224	<0.5	<3
SMG-2	0.01	2	168	36	8	<0.3	5	<1	10	0.48	85	10	<2	25	23	<0.5	<3
SMG-3	0.01	<1	6	<3	9	<0.3	23	2	28	0.50	<2	<8	<2	6	85	<0.5	<3
SMG-4	<0.01	<1	4	<3	2	<0.3	8	1	34	0.12	<2	9	<2	<2	111	<0.5	<3
SMG-5	0.01	<1	3	<3	1	<0.3	27	<1	184	0.05	<2	<8	<2	<2	128	<0.5	<3
SMG-6	0.01	<1	11	<3	9	<0.3	30	3	153	0.36	8	<8	<2	<2	179	<0.5	6
RE SMG-6		<1	10	<3	8	<0.3	28	3	140	0.35	9	<8	<2	<2	172	<0.5	<3
SMG-7	<0.01	<1	12	11	6	<0.3	12	1	58	0.20	<2	<8	<2	<2	385	<0.5	<3
SMG-9	0.01	<1	5	17	8	<0.3	18	2	95	0.30	4	<8	<2	6	133	<0.5	<3

ACME ANALYTICAL LABORATORIES LTD. 852 E. HASTINGS ST. VANCOUVER BC V6A 1R6 PHONE(604)253-3158 FAX(604)253-1716

Acme file # VAN08009293 Received: Sep 12 2008 \*

Analysis: Weight of sample received 1:1:1 Aqua Regia Digestion - ICP-ES Finish																	
ELEMENT	Wgt	Bi	V	Ca	P	La	Cr	Mg	Ba	Ti	B	Al	Na	K	W	Tl	Hg
SAMPLES	KG	PPM	PPM	%	%	PPM	PPM	%	PPM	%	PPM	%	%	%	PPM	PPM	PPM
SMG-1	0.01	<3	6	20.73	0.015	5	19	0.33	23	<0.01	<20	0.38	0.44	0.11	<2	<5	<1
SMG-2	0.01	<3	<1	0.05	0.002	11	4	0.02	<1	<0.01	<20	0.21	0.08	0.18	<2	<5	<1
SMG-3	0.01	<3	7	23.33	0.010	5	12	0.51	10	<0.01	<20	0.69	0.58	0.21	<2	<5	2
SMG-4	<0.01	5	4	28.01	0.004	2	5	0.20	13	<0.01	<20	0.14	0.36	0.07	<2	<5	<1
SMG-5	0.01	<3	1	22.47	0.006	2	5	0.13	12	<0.01	<20	0.05	0.02	<0.01	<2	<5	<1
SMG-6	0.01	<3	7	30.55	0.020	<1	13	0.23	13	<0.01	<20	0.25	0.04	0.05	<2	<5	1
RE SMG-6		<3	7	29.64	0.020	<1	12	0.22	12	<0.01	<20	0.24	0.04	0.05	<2	<5	1
SMG-7	<0.01	<3	4	33.10	0.008	<1	9	0.23	5	<0.01	<20	0.20	<0.01	0.02	3	<5	<1
SMG-9	0.01	<3	6	26.54	0.012	6	10	0.28	13	<0.01	<20	0.44	0.01	0.08	3	<5	<1

#### 5.4.3 Συζήτηση επι των αποτελεσμάτων των δειγμάτων από την Σάμο με κωδικό SMG-1, SMG-2, SMG-3, SMG-4, SMG-5, SMG-6, SMG-7, SMG-8, SMG-9.

Όσον αφορά την διερεύνηση του ζητήματος της σαμίας γης αυτή έγινε γιατί ο Θεόφραστος την συγκρίνει με την μηλία γη. Η σαμία γη καθεαυτή δεν εμπίπτει μέσα στο πεδίο της παρούσας έρευνας αφού δεν αποτέλεσε πρώτη ύλη για παραγωγή χρωστικής κατά την αρχαιότητα όπως αναφέρει άλλωστε και ο Θεόφραστος. Όμως η έρευνα για το μεταλλείο που περιγράφεται εκτενώς μέσα στο περί λίθων από όπου εξόρυσαν την σαμία γη έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον.

Με δεδομένη την αποδοχή της πρότασης ταύτισης της σαμίας γης με μπεντονίτη και του αστέρα του Θεόφραστου με τα βορικά άλατα της περιοχής του Πλάτανου της Σάμου από τους E Photos-Jones, A J Hall, V Perdikatsis, S Chiotis, E Demou προχωρήσαμε στην έρευνα της θέσης κυρίως του αρχαίου μεταλλείου που περιγράφεται από τον Θεόφραστο.

Ο λόγος συλλογής δειγμάτων από την Σάμο ήταν για να δούμε σε τι μπορεί να διέφεραν από την περιγραφόμενη από τον Θεόφραστο μηλία γη. Τα δείγματα που συλλέχθηκαν ήταν από την περιοχή της αρχαίας Σάμου δηλ. του σημερινού Πυθαγορείου, της πόλης της Σάμου την οποία κατά την άποψη μας ο Θεόφραστος εννοεί όταν αναφέρεται στην Σάμο γενικά.

Εκεί στις υπόγειες του βουνού στη θέση Αγιάδες βόρεια του Πυθαγορείου όπου βρίσκεται και το Ευπαλίνο όρυγμα, υπάρχει και το σπηλαιώδες ναΐδριο της Παναγίας της Σπηλιανής. Ο χώρος του τεχνητού ορύγματος Σταματακη Μ.Γ. (1988) όπου βρίσκεται η Παναγία η Σπηλιανή όπως περιγράφεται και στο οικείο κεφάλαιο, αντιστοιχεί κατά την άποψη μας, με το μεταλλείο που περιγράφεται από τον Θεόφραστο.

Τα δείγματα μελετήθηκαν με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης με ζεύξη μικροαναλυτή φθορισμού ακτίνων-X όπου ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός της παρουσίας καλίου σε όλα τα αναλυθέντα δείγματα. Με δεδομένο ότι το κάλιο μπορεί να σχετίζεται με το ορυκτό Νίτρο ( $KNO_3$ ) που περιγράφεται από τον Σταματάκη, Ζαγκούρογλου (1984) και τον Σταματιάδη (1924) για την περιοχή Αγιάδες πάνω από την πόλη του Πυθαγορείου είναι ένα θέμα που μπορεί να μας απασχολήσει στο μέλλον. Επειδή το N (άζωτο) είναι μη διαγνώσιμο με την παραπάνω αναλυτική μέθοδο χρήζει μελέτης περαιτέρω στο μέλλον.

Στην συνέχεια επιλεκτικά μετρήθηκαν δείγματα με περίθλαση ακτίνων-X, όπου προσδιορίστηκε η παρουσία ασβεστίτη σε αυτά. Στην συνέχεια πάλι κατ' επιλογήν μετρήθηκαν τα δείγματα SMG-2, SMG- 4, SMG- 5, SMG-6, SMG-7, SMG- 9 με την μέθοδο της φωτοακουστικής φασματοσκοπίας υπερύθρου από όπου προέκυψαν τιμές στα ληφθέντα φάσματα που αντιστοιχούν σε παρουσία ασβεστίτη, κάτι που άλλωστε συμφωνεί και με τις

χημικές τους αναλύσεις και με τις επιλεκτικές μετρήσεις με περίθλαση ακτίνων-X, εκτός από το δείγμα SMG-2 το οποίο αντιστοιχεί σε χαλαζία.

Ο λόγος που έγινε ανάλυση με χρήση της τεχνικής ICP/MS των δειγμάτων από την Σάμο είναι για να προσδιοριστεί το είδος των ιχνοστοιχείων που ταυτοποιούν την θέση του μεταλλείου που κατά την άποψη μας ταυτίζεται με το μεταλλείο που περιγράφεται από τον Θεόφραστο στο *περί λίθων*.

Τέλος τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις με φασματοσκοπία Raman των δειγμάτων SMG-1, SMG-2, SMG-3, SMG-4, SMG-7, SMG-7, SMG-9 αρχικά μας έδωσαν φάσματα με ισχυρό φθορισμό που όμως διαγραφόταν σαφώς η έξαρση της χαρακτηριστικής τιμής κορυφής Raman για ασβεστίτη στα 1088 με 1090  $\text{cm}^{-1}$ . Έτσι αποφασίστηκε η περεταίρω επεξεργασία των παραπάνω φασμάτων με χρήση της τεχνικής Baseline από όπου πήραμε καλλίτερες ταυτίσεις και πιο πλήρεις με όλο το σύνολο των κορυφών που ταυτίζουν τα δείγματα μας με ασβεστίτη εκτός απ το δείγμα SMG-2 το οποίο ταυτίζεται κυρίως με χαλαζία από το φάσμα περίθλασης ακτίνων-X του συγκεκριμένου δείγματος.



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

### Κίτρινες Χρωστικές

#### 6.1 Ωχρα (κωδικός δείγματος OCH-1, OCH-2, KPR-1, OCH-4)

##### 6.1.1 Εισαγωγή

Στην παρούσα διερεύνηση της ώχρας που περιγράφεται από τον Θεόφραστο στο περί λίθων παραθέτουμε τα σχετικά χωρία που εκτενώς αναφέρονται σε αυτήν.

Ο Θεόφραστος αναφέρει τους τόπους όπου αυτή συλλέγεται και μεταξύ αυτών είναι και τα αργυρορυχεία, αυτό είναι εξάλλου και ο λόγος που μας οδήγησε στα μεταλλεία του Λαυρίου της Αττικής για συλλογή σχετικών δειγμάτων. Η αναφορά του στην Κύπρο ως τόπου παραγωγής ώχρας μας οδήγησε στην ερευνητική αποστολή στο νησί αυτό, με σκοπό να συλλέξουμε σχετικά δείγματα. Επίσης δείγματα συνελλέγησαν και από την Καππαδοκία αφού και αυτή αναφέρεται στο περί λίθων ως τόπος εξόρυξης ώχρας.

Ιδιαίτερη σημασία αποδίδουμε στο απόσπασμα 51, 6 του *Περί λίθων* που παρατίθεται παρακάτω, όπου ο Θεόφραστος αναφέρει κάτι παράδοξο φαινομενικά.

Πιο συγκεκριμένα συγκρίνει την ώχρα με το χρώμα του όρυκτου θειούχου αρρениκού. Με δεδομένο ήδη ότι ο Caley το 1956 είχε επισημάνει το συγκεκριμένο χωρίο ως σκοτεινό, θα προβούμε στην μελέτη και στην θέση πιθανών ερμηνειών ή και ταύτισης της Θεοφράστειας ώχρας με βάση τα αναλυτικά δεδομένα που προκύπτουν και τον συσχετισμό τους με τα αρχαία κείμενα. Κυρίως όμως με νέα αναλυτικά δεδομένα από τον χώρο της αρχαιομετρίας τα οποία μας οδηγούν σε συνδυασμούς που θα προσπαθίσουμε να εκθέσουμε παρακάτω.

Lap 40.2 to Lap 40.3

ὄν τὰ μὲν ἔστι γῆς καθάπερ ὄχρα καὶ  
μίλτος,

*Μ.τ.φ.: από αυτά είναι είναι σαν χόμα όπως η ώχρα και η μίλτος.*

Lap 51.1 to Lap 51.3

εὐρίσκεται δὴ πάντ' ἐν τοῖς μετάλλοις τοῖς  
ἀργυρείοις τε καὶ χρυσείοις, ἔνια δὲ καὶ ἐν τοῖς χαλκωρυχείοις, οἷον  
ἀρρενικόν, σανδαράκη, χρυσοκόλλα, μίλτος, ὄχρα, κύανος·

*Μ.τ.φ.: όλα αυτά βρίσκονται σε μεταλλεία χρυσοῦ και αργύρου και μερικά στου χαλκού όπως η  
σανδαράκη, αρρενικό, χρυσόκολλα, μίλτος, ὄχρα, κύανος.*

Lap 51.6 to Lap 52.1

καὶ ὄχραν ἀντ' ἀρρενικοῦ διὰ τὸ  
52 μηδὲν τῆι χροῶ διαφέρειν, δοκεῖν δέ.

*Μ.τ.φ.: χρησιμοποιούν δε την ὄχρα αντί για το αρρενικόν γιατί κατά την γνώμη τους δεν  
διαφέρουν στην απόχρωση.*

Lap 52.1 to Lap 52.3

ἀλλὰ μίλτου τε καὶ ὄχρας ἔστιν  
ἐνιαχοῦ μέταλλα καὶ κατὰ ταῦτά καθάπερ ἐν Καππαδοκίᾳ, καὶ ὀρύτ-τεται  
πολλή, χαλεπὸν δὲ τοῖς μεταλλεῦσί φασι εἶναι τὸ πνίγεσθαι·

*μ.τ.φ.: ἀλλὰ υπάρχουν σε κάποια μέρη μεταλλεία που περιέχουν και μίλτο και ὄχρα, όπως στην  
Καππαδοκία, όπου εξορύσσονται σε μεγάλες ποσότητες. Ἀλλὰ λέγεται ὅτι υπάρχει κίνδυνος  
ασφυξίας.*

Lap 53.3 to Lap 55.1

γίνεται δὲ καὶ ἐκ τῆς ὄχρας κατακαιομένης ἀλλὰ χείρων,  
τὸ δ' εὕρημα Κυδίου. συνειδε γὰρ ἐκεῖνος, ὡς φασι, κατακαυθέντος  
τινὸς παντοπωλίου τὴν

54 ὄχραν ἰδὼν ἡμίκαυστον καὶ πεφοινημένην. τιθέασι δ' εἰς  
τάς καμίλους χύτρας καινὰς περιπλάσαντες πηλῶ· ὀπτῶσι γὰρ διάπυροι γινο-  
μεναι· ὅσῳ δ' ἂν μᾶλλον πυρωθῶσι, τοσοῦτῳ μᾶλλον  
μελαντέραν καὶ ἀνθρακωδεστέραν ποιούσι. μαρτυρεῖ δ' ἡ γένεσις  
αὐτῆ· δόξειε γὰρ ἂν ὑπὸ πυρὸς ἅπαντα ταῦτα μεταβάλλειν, εἴπερ  
ὁμοίαν ἢ παραπλησίαν δεῖ τὴν 55 ἐνταῦθα τῆι φυσικῆι νομίζειν.

*Μ.τ.φ.: παρασκευάζεται και από την ώχρα με καύση, αλλά είναι κατώτερης ποιότητας. Αυτό είναι ανακάλυψη του Κυνδία, που, όπως λένε, παρατήρησε σε ένα καμένο παντοπωλείο ότι η μισοκαμένη ώχρα είχε γίνει κόκκινη. Βάζουν στα καμίνια καινούριες χύτρες που τις έχουν ντύσει με πηλό, και όταν πυρωθούν ψήνουν (την ώχρα) και όσο περισσότερο θερμαίνεται τόσο πιο βαθύχρωμη και σαν αναμμένο κάρβουνο γίνεται. Αυτή η παρασκευή αποδεικνύει και την προέλευση, γιατί πιστεύεται ότι όλα αυτά μεταβάλλονται από την φωτιά. Αν βέβαια θεωρήσουμε αυτή την τεχνητή μίλτο παρόμοια με η παραπλήσια με την φυσική.*

Ο Διοσκουρίδης αναφέρει στο περί ύλης ιατρικής τα ακόλουθα για την ώχρα που μεταβάλλεται σε μίλτο:

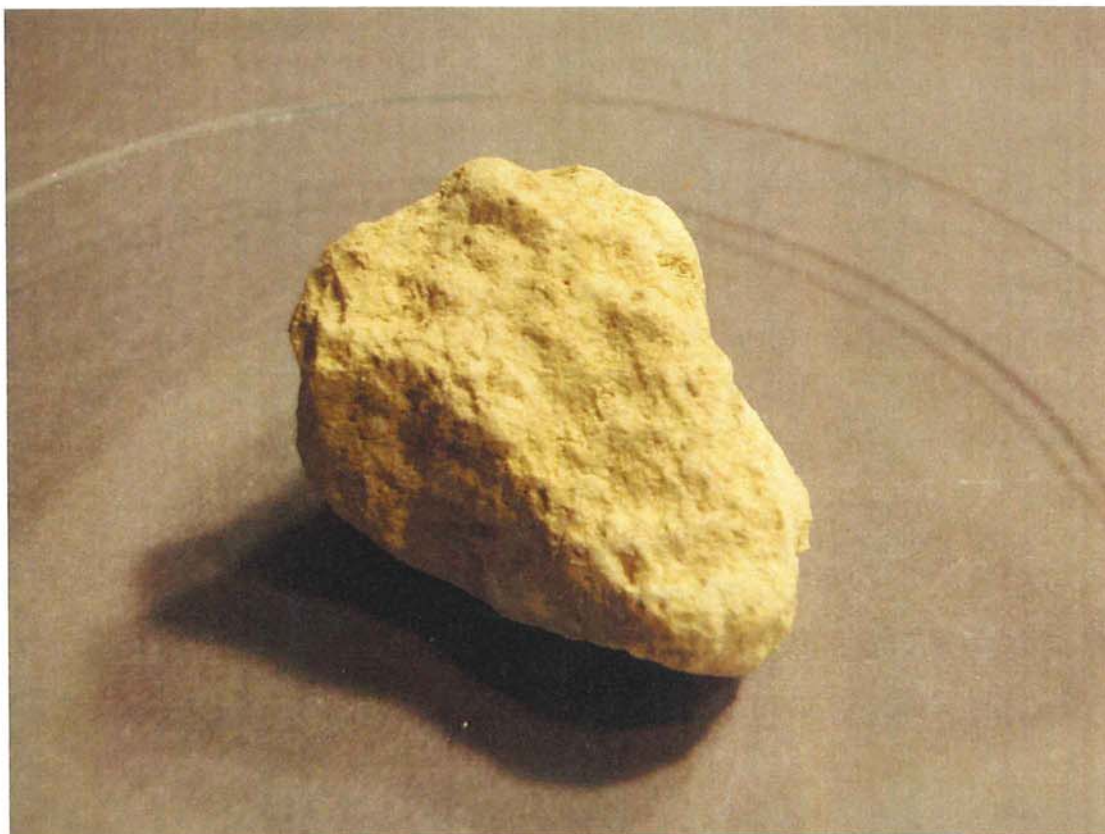
De materia medica 5.96.3.3 to De materia medica 5.96.3.4  
γεννᾶται καὶ ἐν τῇ πρὸς ἑσπέραν Ἰβηρίᾳ τῆς ὄχρας  
καιομένης καὶ μεταβαλλούσης εἰς μίλτον.

*Μ.τ.φ.: γίνεται και στην δυτική Ιβηρία από την ώχρα που καίγεται και μεταβάλλεται σε μίλτο.*

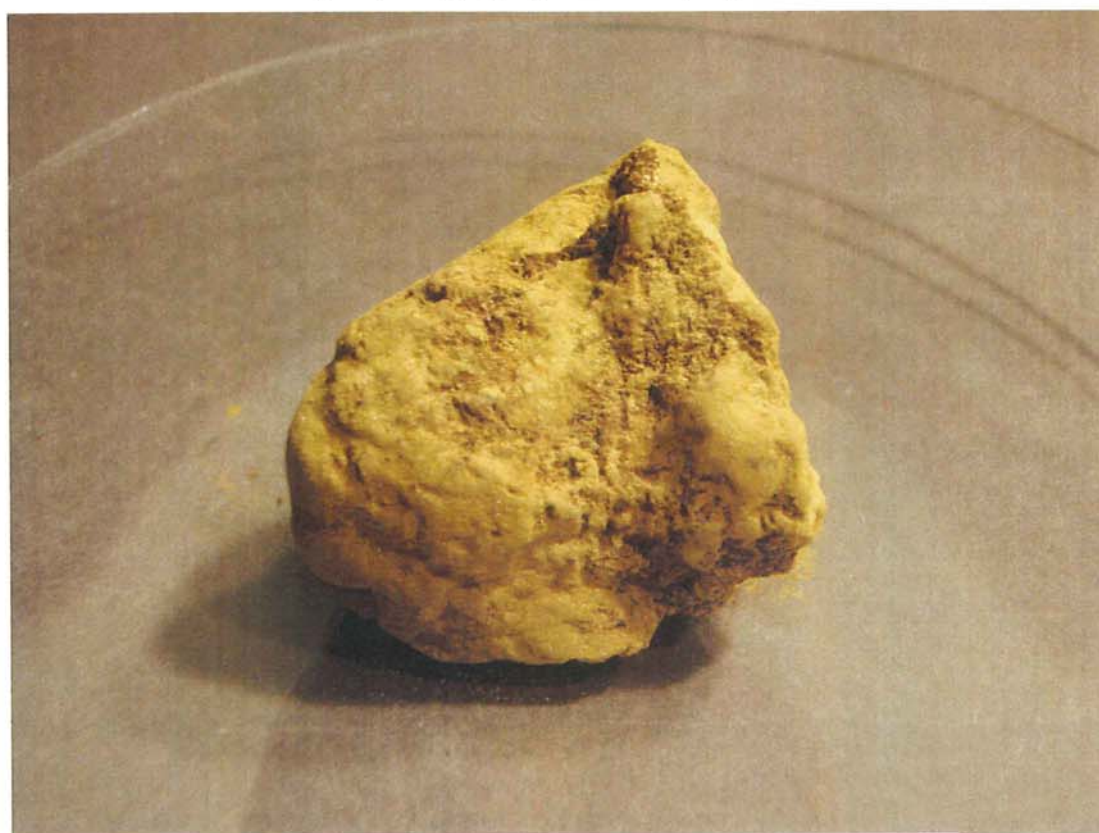
De materia medica 5.103.3.8 to De materia medica 5.103.3.8  
ὄπερ ἢ κεκαυμένη ὄχρα οὐ κέκτηται,  
*μ.τ.φ.: την οποία η καμένη ώχρα δεν έχει.*

### **6.1.2 Αναλύσεις**

Τα δείγματα που συλλέξαμε και αναλύσαμε είναι: δείγμα OCH-1 από τα μεταλλεία του Λαυρίου (Εικ. 6.1), δείγμα OCH-2 από τα μεταλλεία του Λαυρίου (Εικ.6.2), δείγμα OCH-4 από το Τσαβουσίν της Καππαδοκίας (Εικ.6.3), δείγμα KPR-1 από τα μεταλλεία της Σκουριώτισσας της Κύπρου(Εικ.6.4).



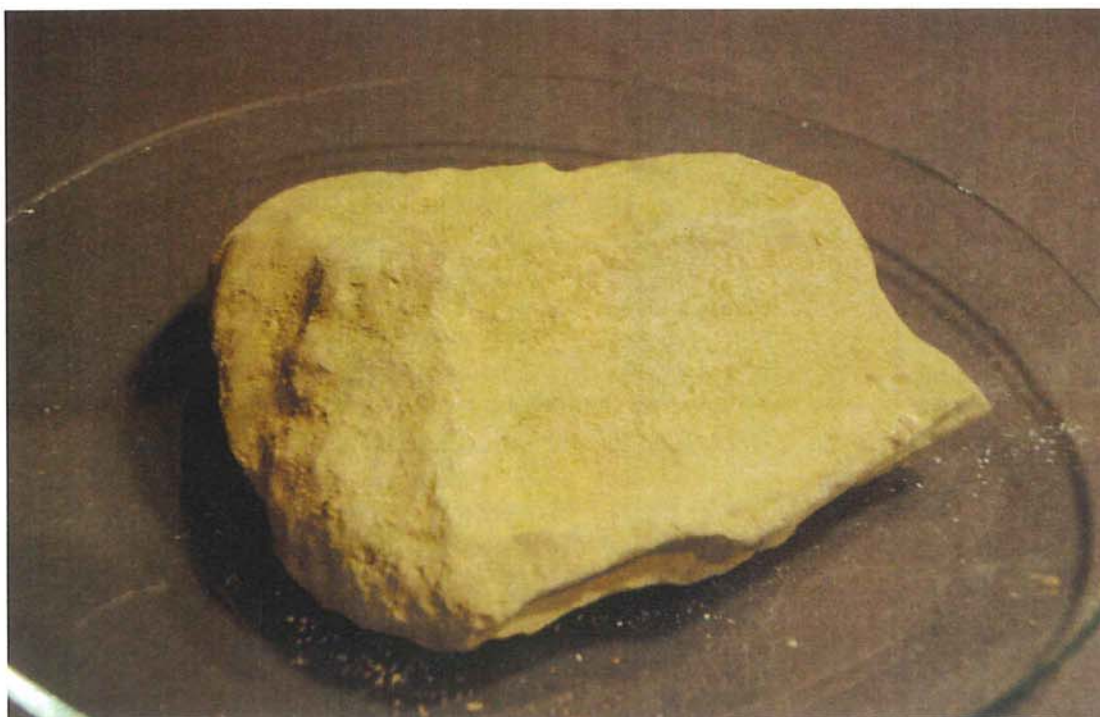
**Εικ.6.1:** Δείγμα ορυκτής ώχρας από το Λαύριο με κωδικό OCH-1.



**Εικ. 6.2:** Δείγμα ορυκτής ώχρας από το Λαύριο με κωδικό OCH-2.



**Εικ. 6.3:** Δείγμα από το Τσαβουσίη της Καππαδοκίας με κωδικό OCH-4.

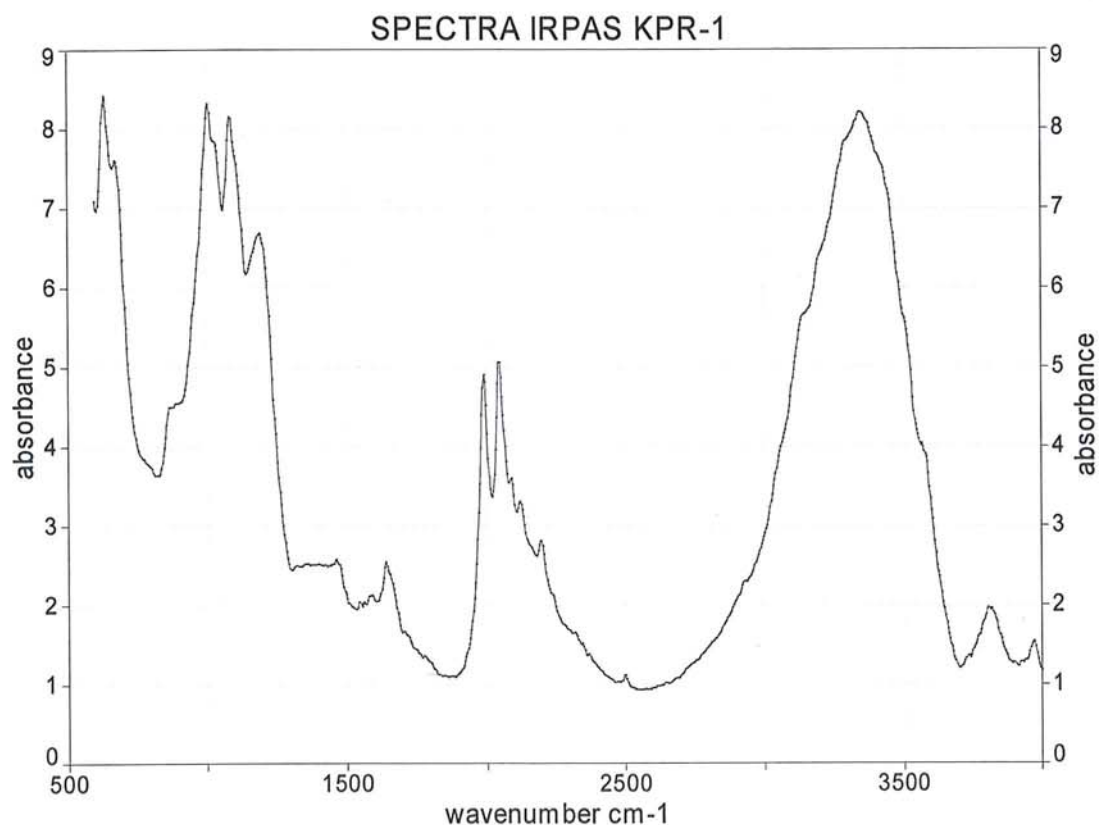


**Εικ. 6.4:** Δείγμα ορυκτής κίτρινης ώχρας από τα μεταλλεία της Σκουριώτισσας της Κύπρου με κωδικό KPR-1.

### 6.1.2.1 Αναλύσεις Φωτοακουστικής Φασματοσκοπίας στο ΥΕ

Οι μετρήσεις φωτοακουστικής φασματοσκοπίας ΥΕ έγιναν από τον καθ. Stevenson του πανεπιστημίου της Βιρτζίνια και η ερμηνεία και ταύτιση τους έγινε από τον γράφοντα.

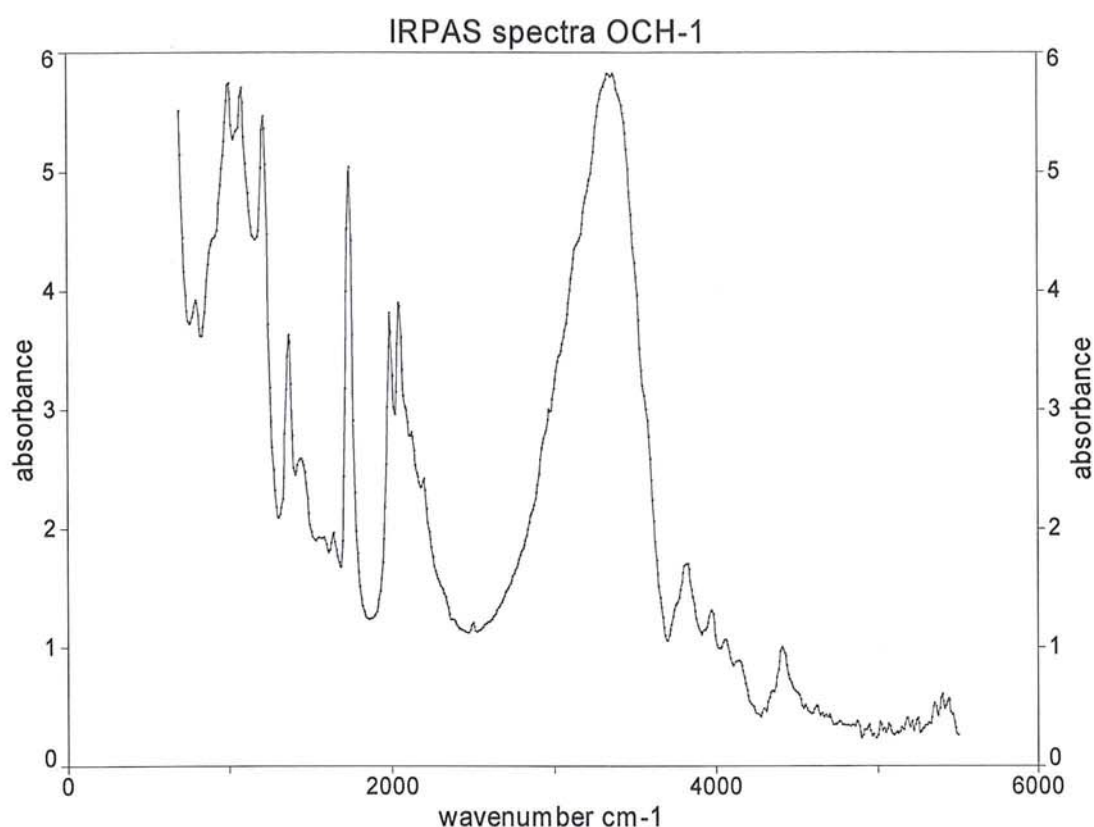
Στο φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος KPR-1 μετρήθηκαν οι παρακάτω τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 632, 675, 1002, 1087, 1188, 1458, 1639, 1990, 2044, 2090, 2121, 2094, 3348, 3811, 3973  $\text{cm}^{-1}$  (Εικ. 6.5).



**Εικ. 6.5:** Φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος KPR-1.

Από την βιβλιογραφία γνωρίζουμε ότι οι κύριες περιοχές δόνησης του ορυκτού Γιαροσίτη στην υπέρυθρη περιοχή του φάσματος είναι οι ακόλουθες: 435  $\text{cm}^{-1}$ , 650  $\text{cm}^{-1}$ , 440  $\text{cm}^{-1}$  μέχρι 675  $\text{cm}^{-1}$ , 900-925  $\text{cm}^{-1}$ , 1000-1190  $\text{cm}^{-1}$ , 1950-2200  $\text{cm}^{-1}$ , 3800-4150  $\text{cm}^{-1}$ , ειδικότερα γύρω στην περιοχή 435  $\text{cm}^{-1}$  παρατηρούνται οι δονήσεις των οξειδίων του σιδήρου Fe-O καθώς και στα 650  $\text{cm}^{-1}$  και στα 900-925  $\text{cm}^{-1}$  (Janice L. Bishop and Enver Murad 2005).

Σύμφωνα με τα παραπάνω μπορούμε να ταυτίσουμε το δείγμα KPR-1 με γιαροσίτη γιατί παρουσιάζει πλήθος τιμών με χαρακτηριστικές δονήσεις στις προαναφερθείσες περιοχές από την βιβλιογραφία, και ειδικά την δόνηση στα 675  $\text{cm}^{-1}$ .

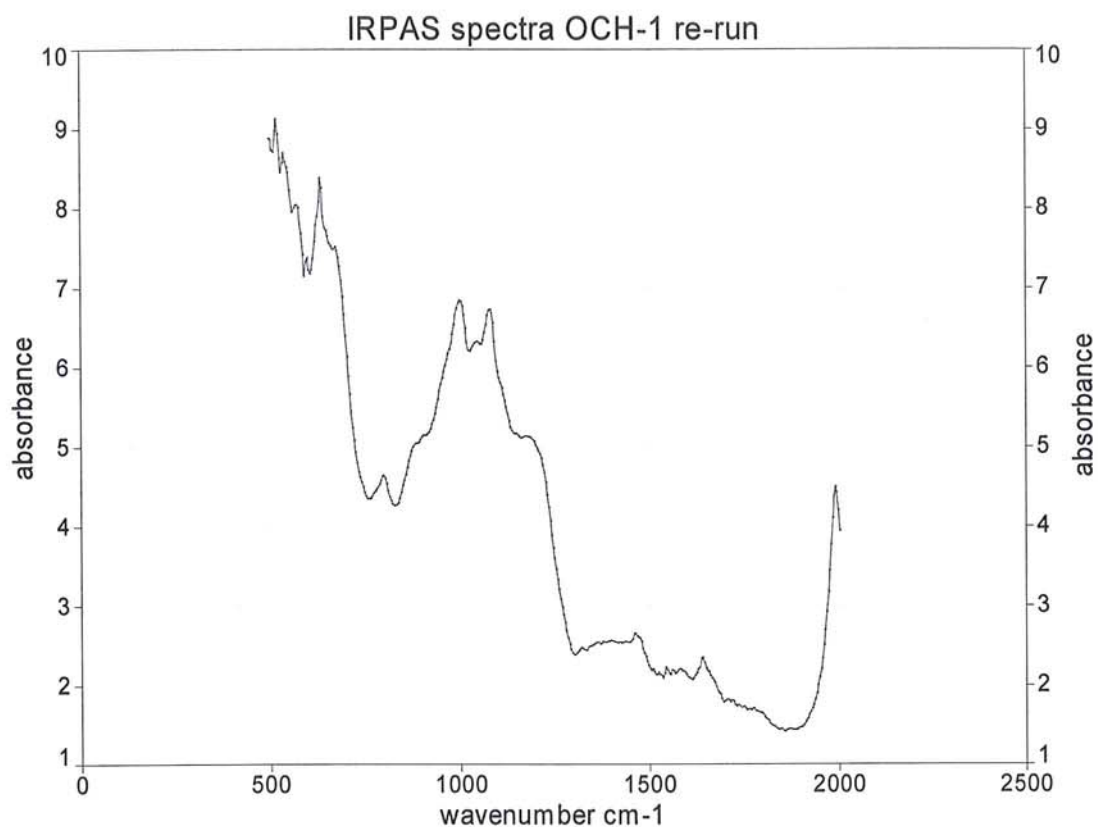


**Εικ. 6.6:** Φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος OCH-1

Στο φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος OCH-1 μετρήθηκαν οι παρακάτω τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 794, 995, 1080, 1211, 1365, 1434, 1442, 1558, 1643, 1743, 1990, 2044, 2121, 2190, 2499, 2970, 3340, 3371, 3818, 3965 cm-1 (Εικ. 6.6).

Από την βιβλιογραφία γνωρίζουμε ότι οι κύριες περιοχές δόνησης του ορυκτού Γιαροσίτη στην υπέρυθρη περιοχή του φάσματος είναι οι ακόλουθες: 435 cm-1, 650 cm-1, 440 cm-1 μέχρι 675 cm-1, 900-925 cm-1, 1000-1190 cm-1, 1950-2200 cm-1, 3800-4150 cm-1, ειδικότερα γύρω στην περιοχή 435 cm-1 παρατηρούνται οι δονήσεις των οξειδίων του σιδήρου Fe-O καθώς και στα 650 cm-1 και στα 900-925 cm-1 (Janice L. Bishop and Enver Murad 2005).

Σύμφωνα με τα παραπάνω μπορούμε να ταυτίσουμε το δείγμα OCH-1 με γιαροσίτη γιατί παρουσιάζει πλήθος τιμών με χαρακτηριστικές δονήσεις στις προαναφερθείσες περιοχές από την βιβλιογραφία.



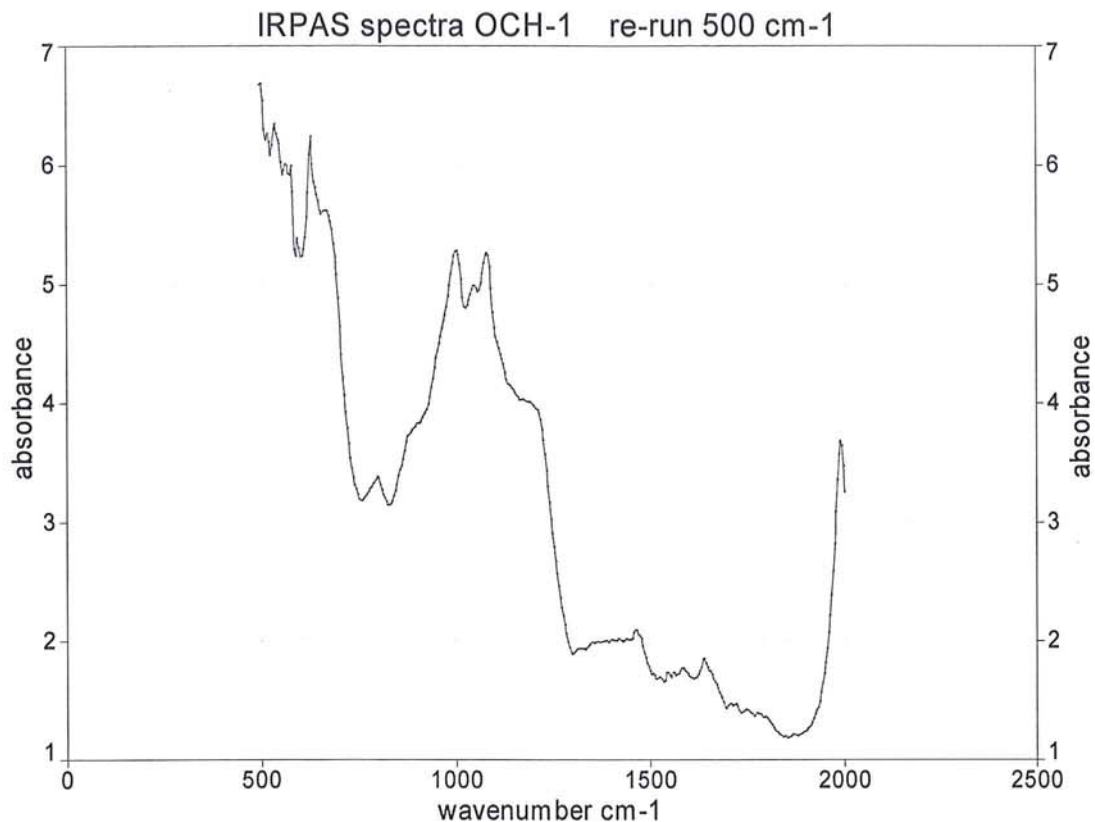
**Εικ.6.7:** Φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος OCH-1 σε επαναμέτρηση στα 500-2000  $\text{cm}^{-1}$ .

Στο φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος OCH-1 επαναμέτρηση στα (500-2000  $\text{cm}^{-1}$ ) μετρήθηκαν οι παρακάτω τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 516, 540, 467, 594, 632, 671, 802, 883, 1002, 1045, 1080, 1180, 1323, 1461, 1542, 1562, 1577, 1639, 1716, 1735, 1747, 1774, 1990  $\text{cm}^{-1}$  (Εικ. 6.7).

Από την βιβλιογραφία γνωρίζουμε ότι οι κύριες περιοχές δόνησης του ορυκτού Γιαροσίτη στην υπέρυθρη περιοχή του φάσματος είναι οι ακόλουθες: 435  $\text{cm}^{-1}$ , 650  $\text{cm}^{-1}$ , 440  $\text{cm}^{-1}$  μέχρι 675  $\text{cm}^{-1}$ , 900-925  $\text{cm}^{-1}$ , 1000-1190  $\text{cm}^{-1}$ , 1950-2200  $\text{cm}^{-1}$ , 3800-4150  $\text{cm}^{-1}$ , ειδικότερα γύρω στην περιοχή 435  $\text{cm}^{-1}$  παρατηρούνται οι δονήσεις των οξειδίων του σιδήρου Fe-O καθώς και στα 650  $\text{cm}^{-1}$  και στα 900-925  $\text{cm}^{-1}$  (Janice L. Bishop and Enver Murad 2005).

Σύμφωνα με τα παραπάνω μπορούμε να ταυτίσουμε το δείγμα OCH-1 στην επαναμέτρηση του με γιαροσίτη, γιατί παρουσιάζει πλήθος τιμών με χαρακτηριστικές δονήσεις στις προαναφερθείσες περιοχές από την βιβλιογραφία.



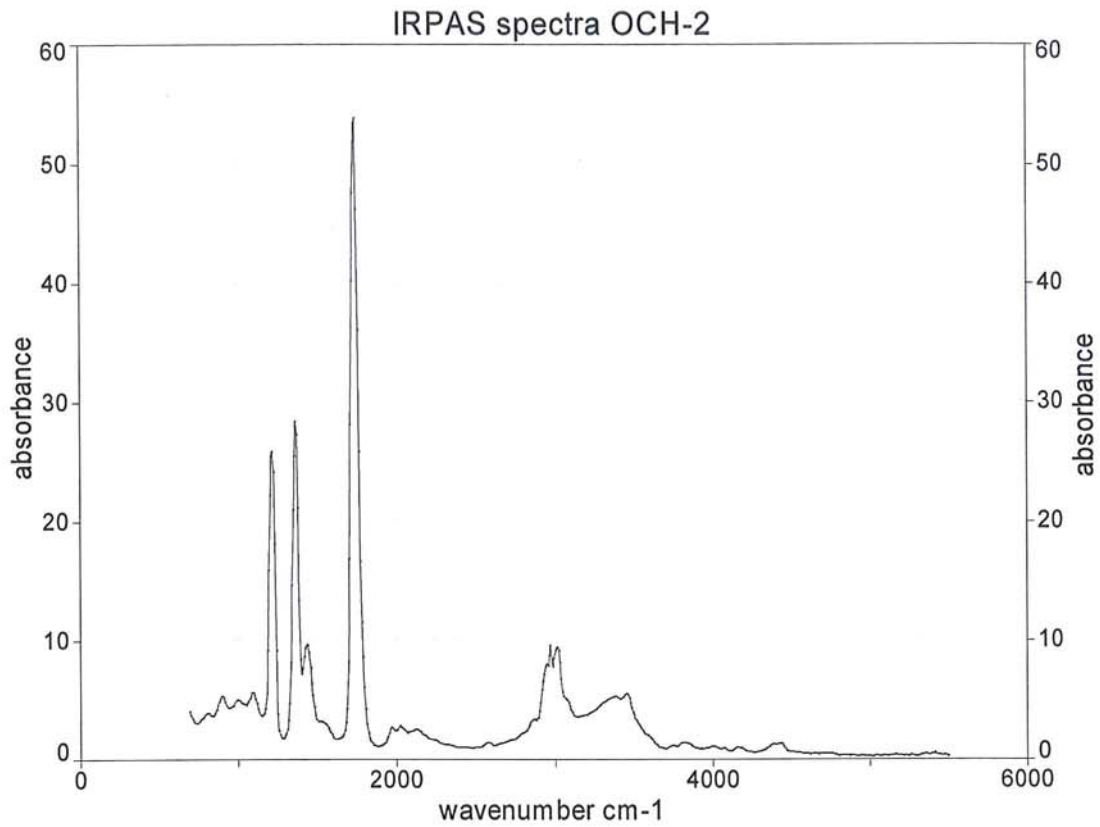


**Εικ. 6.8:** Φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος OCH-1 σε δεύτερη επαναμέτρηση στα 500-2000  $\text{cm}^{-1}$ .

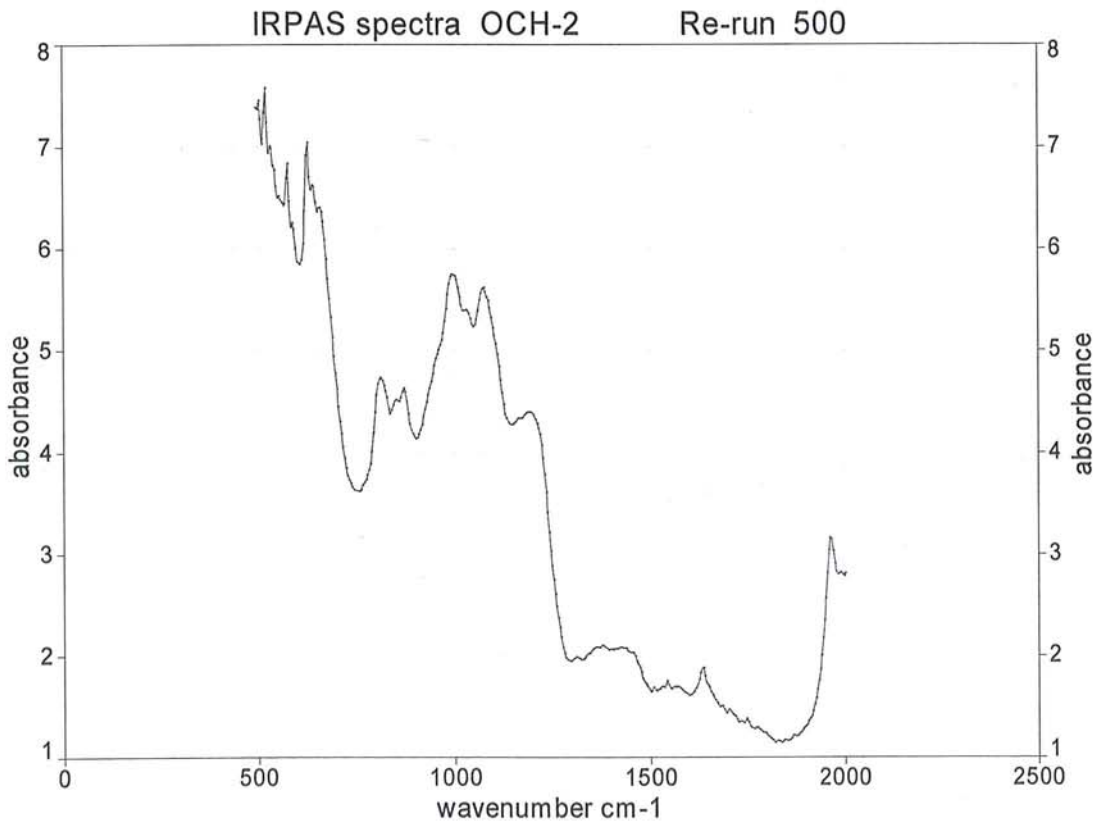
Στο φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος OCH-1 σε δεύτερη επανμέτρηση στα (500-2000  $\text{cm}^{-1}$ ) μετρήθηκαν οι παρακάτω τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 516, 536, 563, 578, 594, 628, 663, 802, 1002, 1053, 1080, 1199, 1465, 1527, 1542, 1562, 1582, 1639, 1720, 1751, 1782, 1797, 1990  $\text{cm}^{-1}$  (Εικ. 6.8).

Από την βιβλιογραφία γνωρίζουμε ότι οι κύριες περιοχές δόνησης του ορυκτού Γιαροσίτη στην υπέρυθρη περιοχή του φάσματος είναι οι ακόλουθες: 435  $\text{cm}^{-1}$ , 650  $\text{cm}^{-1}$ , 440  $\text{cm}^{-1}$  μέχρι 675  $\text{cm}^{-1}$ , 900-925  $\text{cm}^{-1}$ , 1000-1190  $\text{cm}^{-1}$ , 1950-2200  $\text{cm}^{-1}$ , 3800-4150  $\text{cm}^{-1}$ , ειδικότερα γύρω στην περιοχή 435  $\text{cm}^{-1}$  παρατηρούνται οι δονήσεις των οξειδίων του σιδήρου Fe-O καθώς και στα 650  $\text{cm}^{-1}$  και στα 900-925  $\text{cm}^{-1}$  (Janice L. Bishop and Enver Murad 2005).

Σύμφωνα με τα παραπάνω μπορούμε να ταυτίσουμε το δείγμα OCH-1 στην δεύτερη του επαναμέτρηση με γιαροσίτη γιατί παρουσιάζει πλήθος τιμών με χαρακτηριστικές δονήσεις στις προαναφερθείσες περιοχές από την βιβλιογραφία.



**Εικ. 6.9:** Φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος OCH-2.

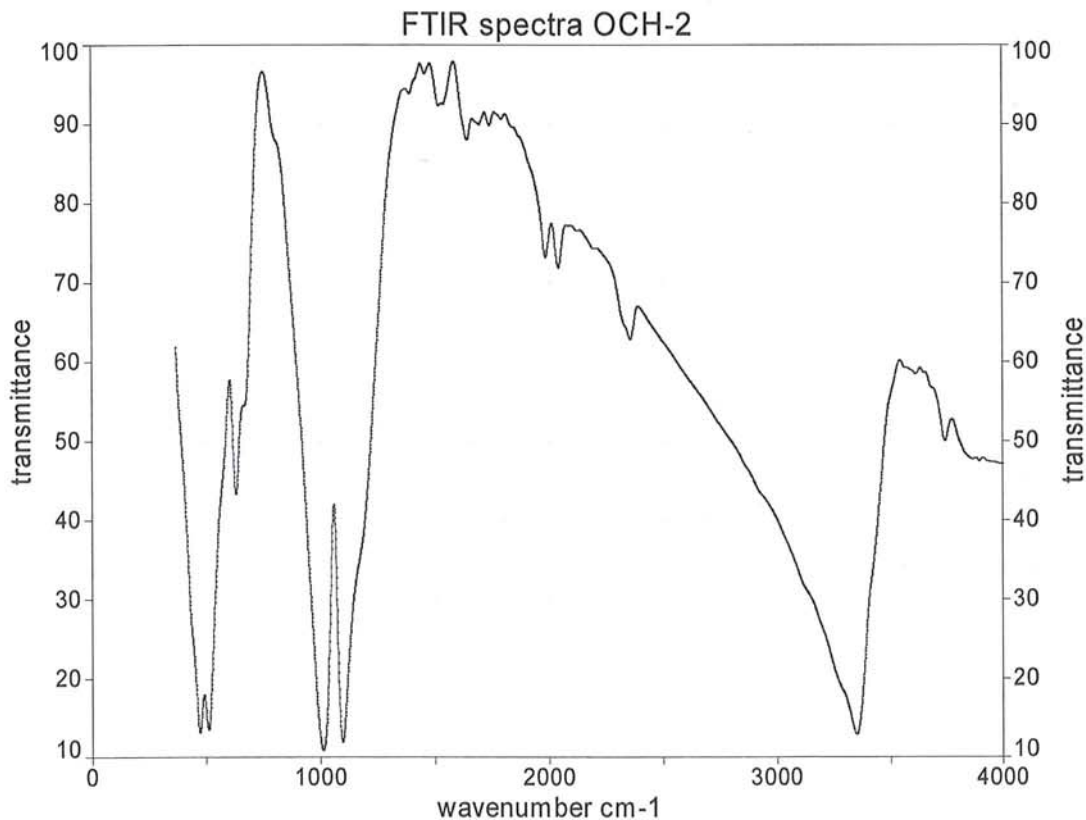


**Εικ. 6.10:** Φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος OCH-2 επανμέτρηση (500-2000 cm-1).

Στο φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος OCH-2 επαναμέτρηση στα (500-2000  $\text{cm}^{-1}$ ) μετρήθηκαν οι παρακάτω τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 505, 520, 532, 578, 628, 644, 810, 852, 871, 1002, 1033, 1076, 1164, 1191, 1307, 1377, 1458, 1508, 1542, 1631, 1685, 1701, 1747, 1774, 1828, 1848, 1866, 1963, 1990  $\text{cm}^{-1}$  (Εικ. 6.9, 6.10).

Από την βιβλιογραφία γνωρίζουμε ότι οι κύριες περιοχές δόνησης του ορυκτού Γιαροσίτη στην υπέρυθη περιοχή του φάσματος είναι οι ακόλουθες: 435  $\text{cm}^{-1}$ , 650  $\text{cm}^{-1}$ , 440  $\text{cm}^{-1}$  μέχρι 675  $\text{cm}^{-1}$ , 900-925  $\text{cm}^{-1}$ , 1000-1190  $\text{cm}^{-1}$ , 1950-2200  $\text{cm}^{-1}$ , 3800-4150  $\text{cm}^{-1}$ , ειδικότερα γύρω στην περιοχή 435  $\text{cm}^{-1}$  παρατηρούνται οι δονήσεις των οξειδίων του σιδήρου Fe-O καθώς και στα 650  $\text{cm}^{-1}$  και στα 900-925  $\text{cm}^{-1}$  (Janice L. Bishop and Enver Murad 2005).

Σύμφωνα με τα παραπάνω μπορούμε να ταυτίσουμε το δείγμα OCH-2 στην επαναμέτρηση του με γιαροσίτη γιατί παρουσιάζει πλήθος τιμών με χαρακτηριστικές δονήσεις στις προαναφερθείσες περιοχές από την βιβλιογραφία.

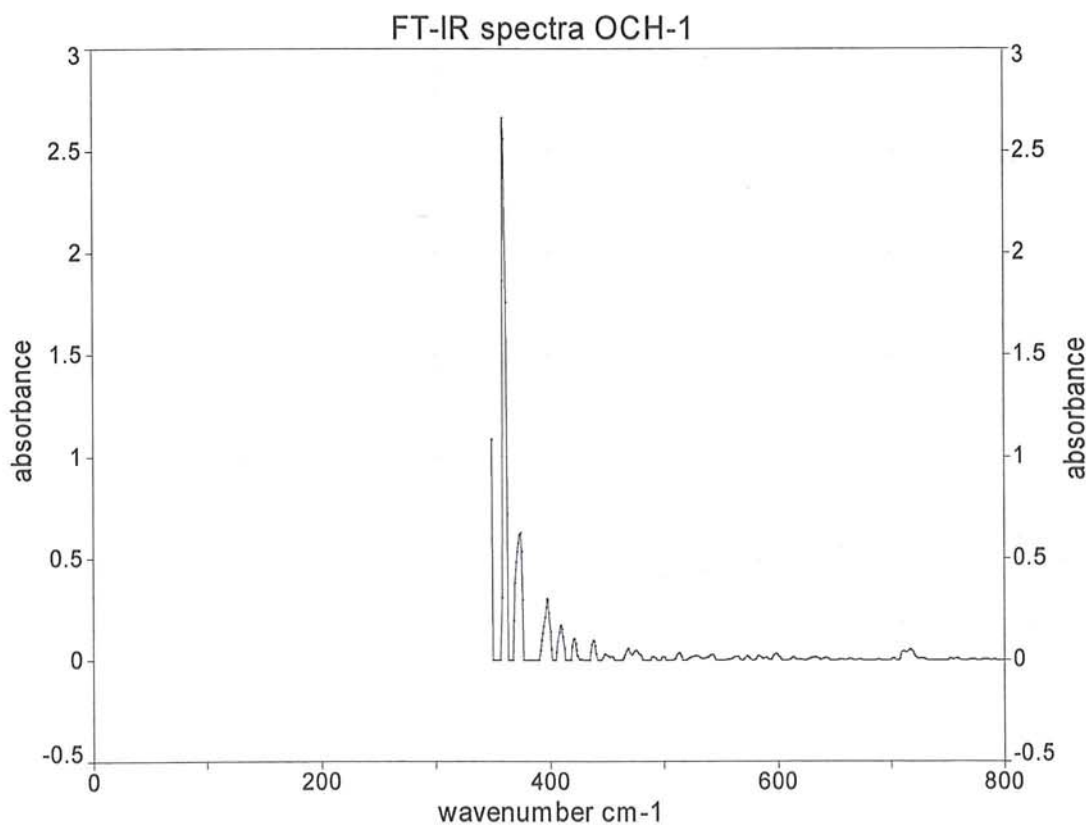


**Εικ. 6.11:** Φάσμα υπέρυθρης φασματοσκοπίας διέλευσης του δείγματος OCH-2 σε παστίλια KBr.

Στο φάσμα υπέρυθρης φασματοσκοπίας διέλευσης του δείγματος OCH-2 σε παστίλια KBr μετρήθηκαν οι εξής τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές (βυθίσματα): 475, 510, 633, 1010, 1099, 1390, 1460, 1521, 1540, 1645, 1700, 1743, 1797, 1989, 2043, 2360, 3352, 3747  $\text{cm}^{-1}$  (Εικ. 6.11).

Από την βιβλιογραφία γνωρίζουμε ότι οι κύριες περιοχές δόνησης του ορυκτού Γιαροσίτη στην υπέρυθρη περιοχή του φάσματος είναι οι ακόλουθες: 435  $\text{cm}^{-1}$ , 650  $\text{cm}^{-1}$ , 440  $\text{cm}^{-1}$  μέχρι 675  $\text{cm}^{-1}$ , 900-925  $\text{cm}^{-1}$ , 1000-1190  $\text{cm}^{-1}$ , 1950-2200  $\text{cm}^{-1}$ , 3800-4150  $\text{cm}^{-1}$ , ειδικότερα γύρω στην περιοχή 435  $\text{cm}^{-1}$  παρατηρούνται οι δονήσεις των οξειδίων του σιδήρου Fe-O καθώς και στα 650  $\text{cm}^{-1}$  και στα 900-925  $\text{cm}^{-1}$  (Janice L. Bishop and Enver Murad 2005).

Σύμφωνα με τα παραπάνω μπορούμε να ταυτίσουμε το δείγμα OCH-2 με γιαροσίτη γιατί παρουσιάζει πλήθος τιμών με χαρακτηριστικές δονήσεις στις προαναφερθείσες περιοχές από την βιβλιογραφία.

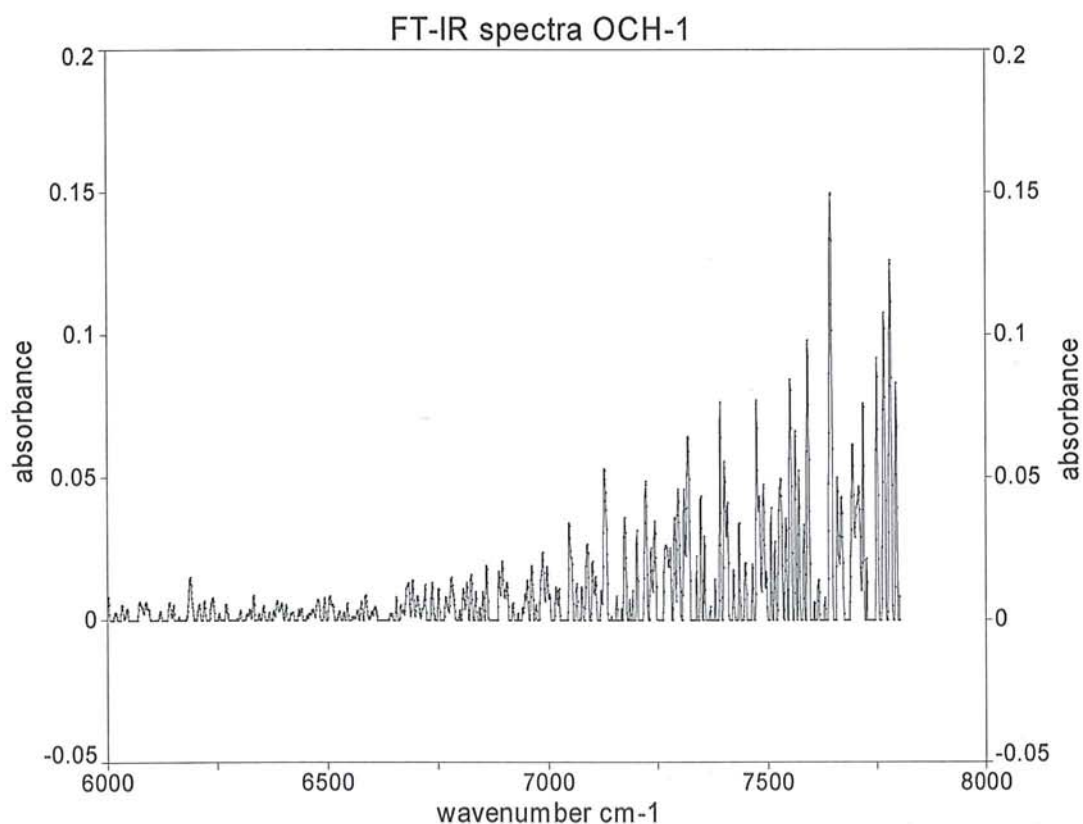


Εικ. 6.12: Φάσμα υπέρυθρης φασματοσκοπίας του δείγματος OCH-1.

Στο φάσμα υπέρυθρης φασματοσκοπίας του δείγματος OCH-1 μετρήθηκαν οι εξής τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 395, 374, 397, 409, 421, 437, 448, 453, 467, 475, 489, 499, 512, 541  $\text{cm}^{-1}$  (Εικ. 6.12).

Από την βιβλιογραφία γνωρίζουμε ότι οι κύριες περιοχές δόνησης του ορυκτού Γιαροσίτη στην υπέρυθρη περιοχή του φάσματος είναι οι ακόλουθες: 435  $\text{cm}^{-1}$ , 650  $\text{cm}^{-1}$ , 440  $\text{cm}^{-1}$  μέχρι 675  $\text{cm}^{-1}$ , 900-925  $\text{cm}^{-1}$ , 1000-1190  $\text{cm}^{-1}$ , 1950-2200  $\text{cm}^{-1}$ , 3800-4150  $\text{cm}^{-1}$ , ειδικότερα γύρω στην περιοχή 435  $\text{cm}^{-1}$  παρατηρούνται οι δονήσεις των οξειδίων του σιδήρου Fe-O καθώς και στα 650  $\text{cm}^{-1}$  και στα 900-925  $\text{cm}^{-1}$  (Janice L. Bishop and Enver Murad 2005).

Σύμφωνα με την παραπάνω βιβλιογραφία μπορούμε να ταυτίσουμε το δείγμα με γιαροσίτη από τις χαρακτηριστικές του δονήσεις στα 437  $\text{cm}^{-1}$ , και στα 448  $\text{cm}^{-1}$ .

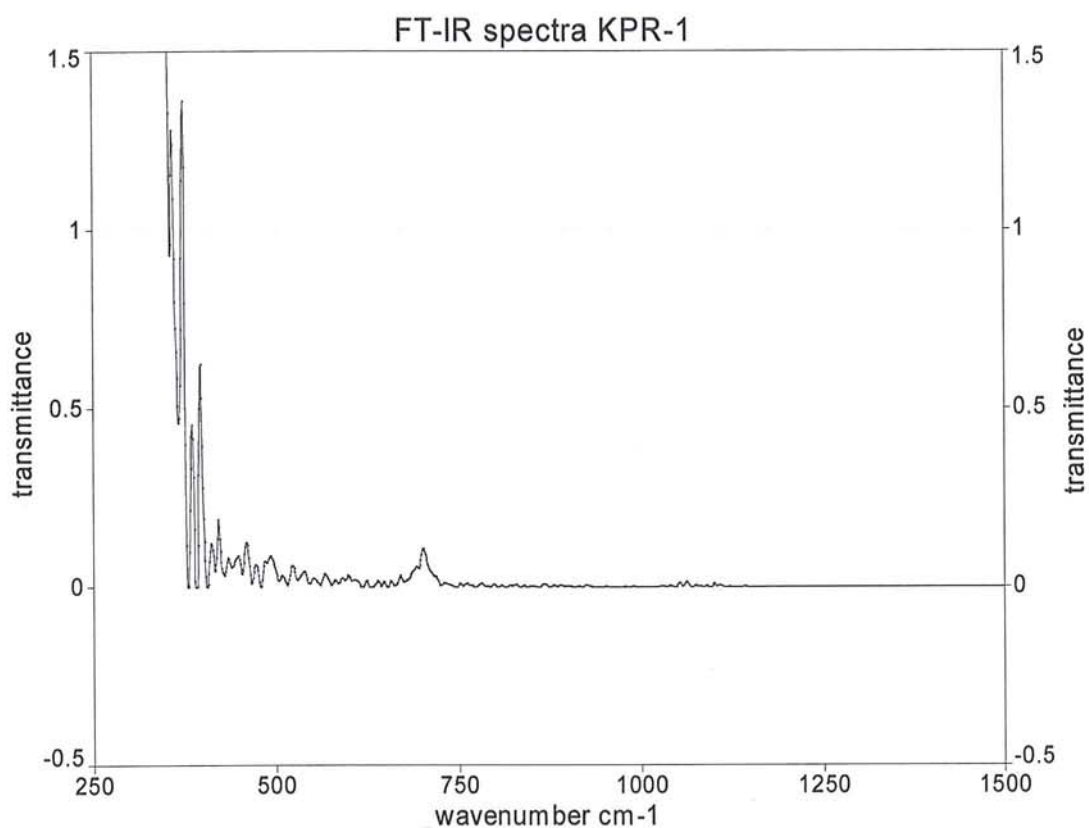


**Εικ. 6.13:** Φάσμα υπέρυθρης φασματοσκοπίας του δείγματος OCH-1.

Στο φάσμα υπέρυθρης φασματοσκοπίας του δείγματος OCH-1 μετρήθηκαν οι εξής τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 6188, 7048, 7129, 7174, 7223, 2320, 2792, 7475, 7551, 7592, 7645, 7694, 7717, 7750, 7766, 7780  $\text{cm}^{-1}$  (Εικ. 6.13).

Από την βιβλιογραφία γνωρίζουμε ότι οι κύριες περιοχές δόνησης του ορυκτού Γιαροσίτη στην υπέρυθρη περιοχή του φάσματος είναι οι ακόλουθες: 435  $\text{cm}^{-1}$ , 650  $\text{cm}^{-1}$ ,

440  $\text{cm}^{-1}$  μέχρι 675  $\text{cm}^{-1}$ , 900-925  $\text{cm}^{-1}$ , 1000-1190  $\text{cm}^{-1}$ , 1950-2200  $\text{cm}^{-1}$ , 3800-4150  $\text{cm}^{-1}$ , ειδικότερα γύρω στην περιοχή 435  $\text{cm}^{-1}$  παρατηρούνται οι δονήσεις των οξειδίων του σιδήρου Fe-O καθώς και στα 650  $\text{cm}^{-1}$  και στα 900-925  $\text{cm}^{-1}$  (Janice L. Bishop and Enver Murad 2005).



**Εικ. 6.14:** Φάσμα υπέρυθρης φασματοσκοπίας διέλευσης του δείγματος KPR-1.

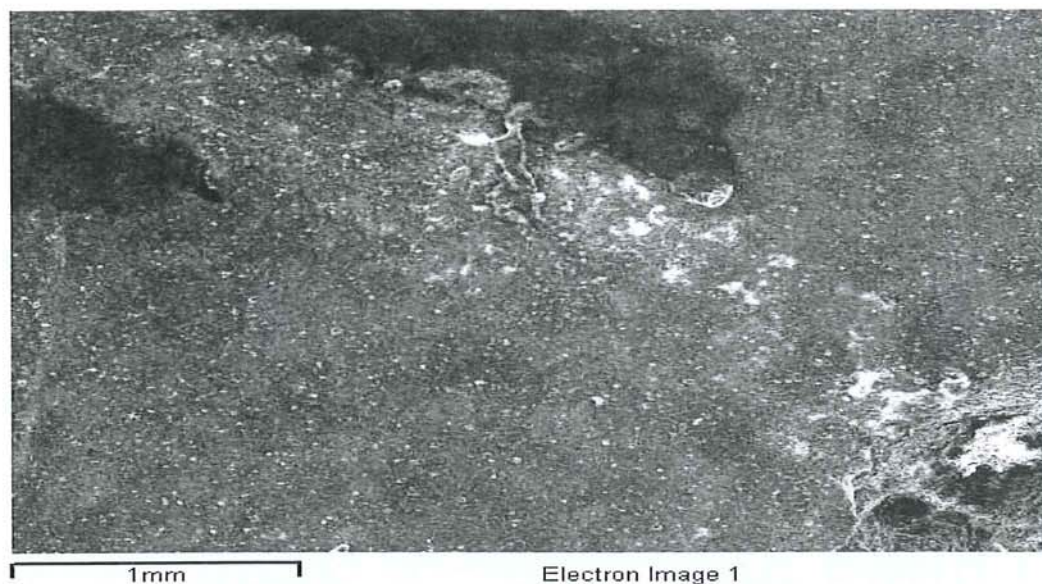
Στο φάσμα υπέρυθρης φασματοσκοπίας διέλευσης του δείγματος KPR-1 μετρήθηκαν οι εξής τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 358, 374, 385, 397, 411, 421, 434, 448, 459, 479, 485, 492, 508, 522, 538, 551, 566, 580, 591, 598, 622, 669, 700, 1052, 1062  $\text{cm}^{-1}$  (Εικ. 6.14).

Από την βιβλιογραφία γνωρίζουμε ότι οι κύριες περιοχές δόνησης του ορυκτού Γιαροσίτη στην υπέρυθρη περιοχή του φάσματος είναι οι ακόλουθες: 435  $\text{cm}^{-1}$ , 650  $\text{cm}^{-1}$ , 440  $\text{cm}^{-1}$  μέχρι 675  $\text{cm}^{-1}$ , 900-925  $\text{cm}^{-1}$ , 1000-1190  $\text{cm}^{-1}$ , 1950-2200  $\text{cm}^{-1}$ , 3800-4150  $\text{cm}^{-1}$ , ειδικότερα γύρω στην περιοχή 435  $\text{cm}^{-1}$  παρατηρούνται οι δονήσεις των οξειδίων του σιδήρου Fe-O καθώς και στα 650  $\text{cm}^{-1}$  και στα 900-925  $\text{cm}^{-1}$  (Janice L. Bishop and Enver Murad 2005).

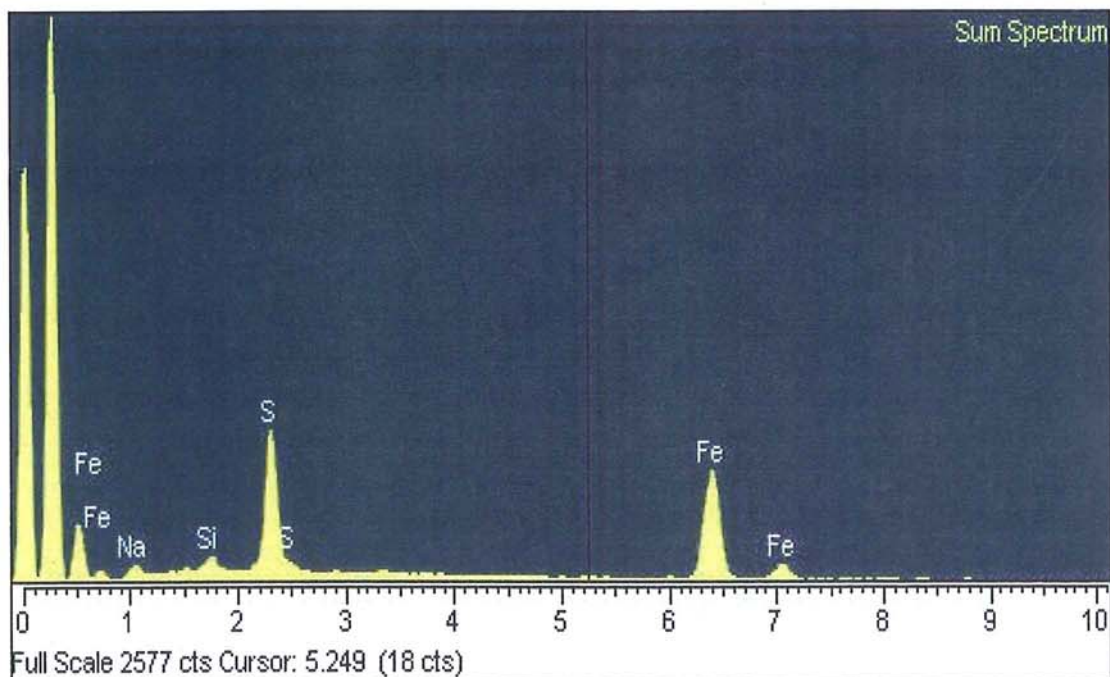
Άρα η χαρακτηριστική δόνηση του δείγματος KPR-1 στα 434  $\text{cm}^{-1}$  και οι δονήσεις στα 440- 650  $\text{cm}^{-1}$  δίνουν σαφή ταύτιση με τον γιαροσίτη.

### 6.1.2.2 Αναλύσεις SEM/EDS

Στα δείγματα OCH-1, OCH-2 καναμε ανάλυση με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης με ζεύξη μικροαναλυτή φθορισμού ακτίνων-X και διαπιστώσαμε την παρουσία στοιχείων που δικαιολογούν την ταύτιση τους με ορυκτά της ομάδος του Γιαροσίτη, δηλ. Θείο, Νάτριο, Σίδηρος και στο OCH-2 κάλιο(Εικ. 6.15 - 6.19)



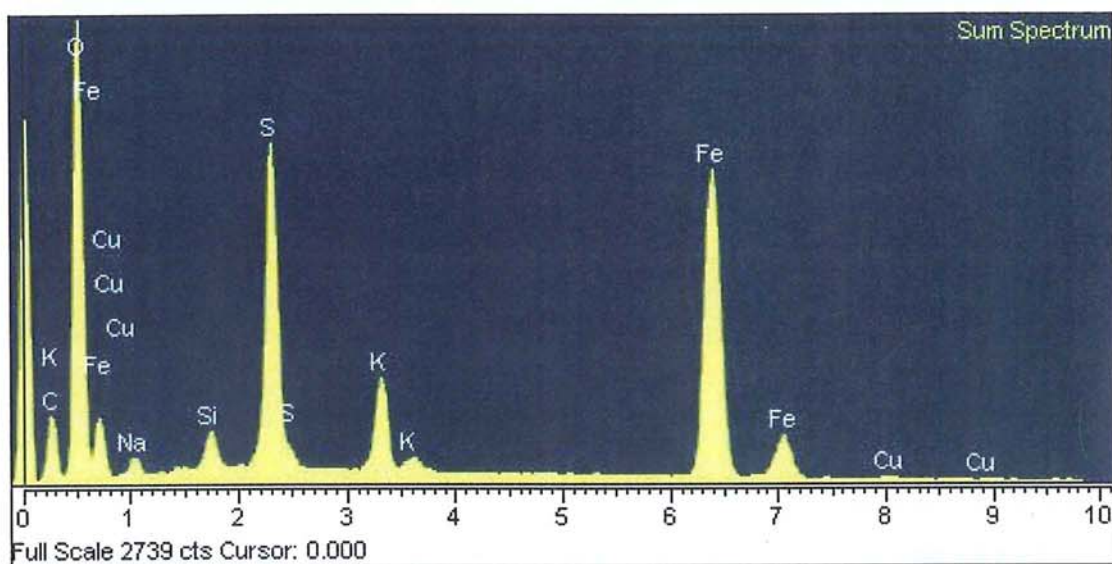
Εικ. 6.15:Φωτομικρογραφία SEM του δείγματος OCH-1



Εικ. 6.16: Φάσμα SEM του δείγματος OCH-1.

**Πίνακας 6.1:** Ανάλυση SEM του δείγματος OCH-1

Element	App	Intensity	Weight%	Weight%	Atomic %
	Conc.	Corrn.		Sigma	
Na K	1.61	0.4317	6.86	0.50	12.63
Si K	1.11	0.6684	3.04	0.27	4.58
S K	11.94	0.8515	25.80	0.48	34.05
Fe K	32.71	0.9358	64.30	0.65	48.73
Totals			100.00		



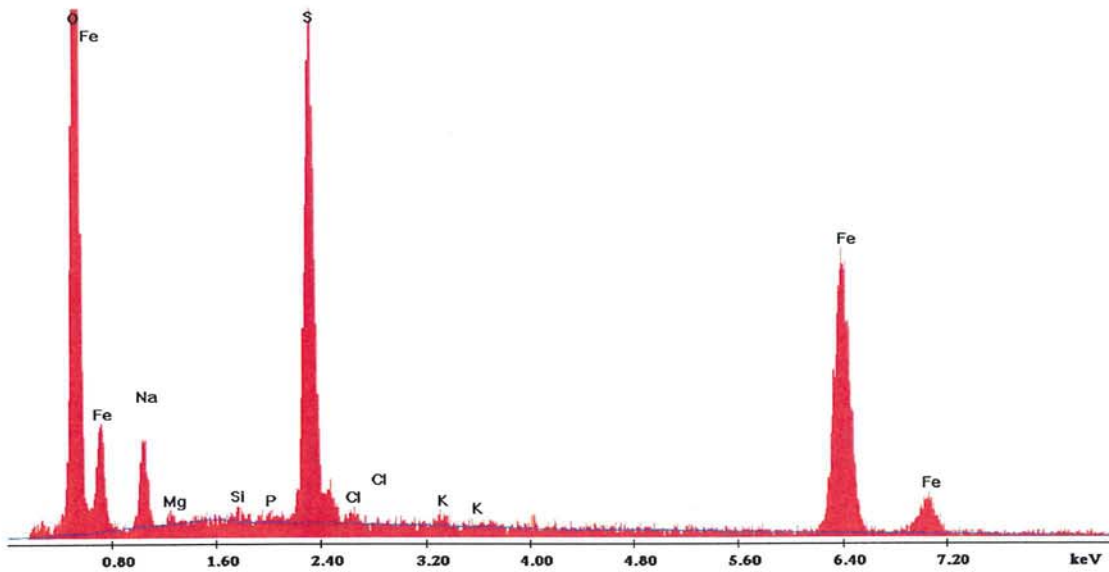
**Εικ. 6.17:** Φάσμα SEM του δείγματος OCH-2.

**Πίνακας 6.2:** Ανάλυση SEM/EDS του δείγματος OCH-2.

Element	App	Intensity	Weight%	Weight%	Atomic	Compd%	Formula	Number
	Conc.	Corrn.		Sigma	%			of ions
Na K	1.24	0.4371	2.10	0.16	2.51	2.83	Na <sub>2</sub> O	0.33
Si K	1.61	0.6968	1.71	0.07	1.68	3.66	SiO <sub>2</sub>	0.22
S K	14.82	0.8692	12.61	0.13	10.80	31.48	SO <sub>3</sub>	1.44
K K	6.34	1.0381	4.51	0.09	3.17	5.44	K <sub>2</sub> O	0.42
Fe K	52.29	0.8900	43.44	0.30	21.37	55.89	FeO	2.84
Cu K	0.62	0.8124	0.57	0.19	0.24	0.71	CuO	0.03
O			35.06	0.27	60.22			8.00
Totals			100.00					
							Cation sum	5.28



Label A: Chlorite (Nrm.%= 38.86, 20.95, 34.83, 1.14, 3.84, 0.28)

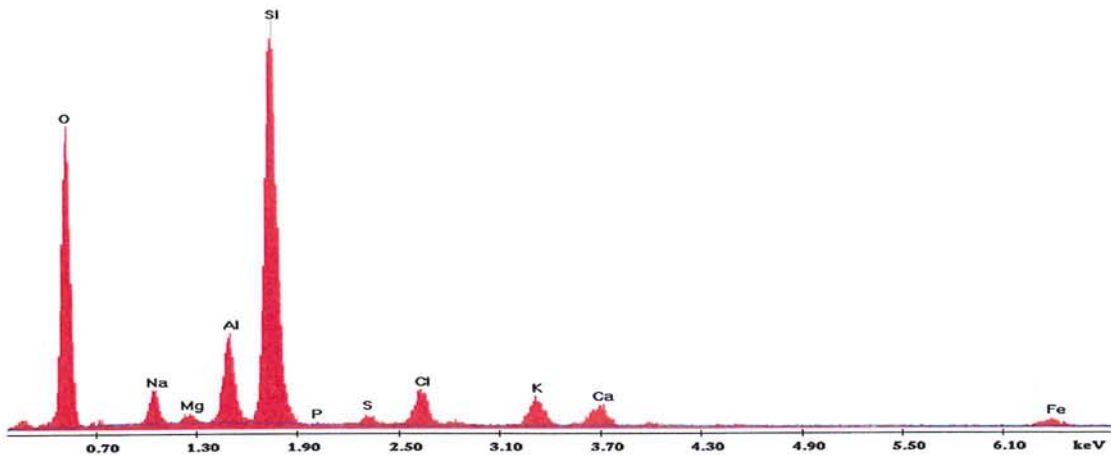


Εικ.6.18: Φάσμα SEM του δείγματος KPR-1.

Πίνακας 6.3: Ανάλυση SEM/EDS του δείγματος KPR-1

Elem	Wt %	Mol %	K-Ratio	Z	A	F
Na <sub>2</sub> O	11.68	17.88	0.0172	0.9868	0.2008	1.0011
MgO	1.16	2.74	0.0018	1.0121	0.2595	1.0020
SiO <sub>2</sub>	1.07	1.68	0.0025	1.0121	0.4949	1.0076
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.97	0.65	0.0026	0.9790	0.6187	1.0131
SO <sub>3</sub>	43.67	51.77	0.1282	1.0049	0.7274	1.0029
Cl <sub>2</sub> O	0.71	0.77	0.0037	0.9587	0.6663	1.0038
K <sub>2</sub> O	0.71	0.71	0.0047	0.9627	0.8223	1.0100
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40.04	23.80	0.2531	0.9041	0.9996	1.0000
Total	100.00	100.00				

Label A: Chlorite (Nrm.5C= 38.86, 20.96, 34.83, 1.14, 3.64, 0.28)

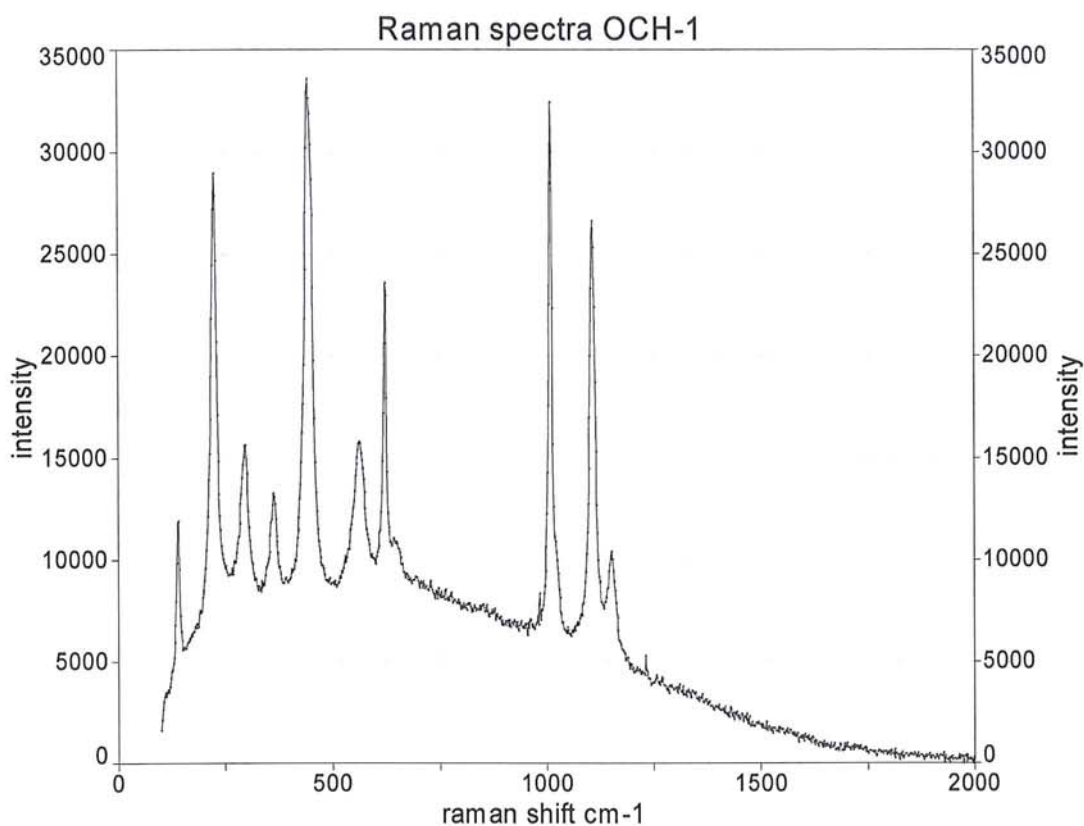


Εικ. 6.19: Φάσμα SEM του δείγματος OCH-4

Πίνακας 6.4: Ανάλυση SEM/EDS του δείγματος OCH-4

Elem	Wt %	Mol %	K-Ratio	Z	A	F
Na <sub>2</sub> O	6.04	6.45	0.0137	0.9643	0.3161	1.0046
MgO	1.46	2.40	0.0037	0.9892	0.4155	1.0088
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.35	8.01	0.0353	0.9606	0.5546	1.0132
SiO <sub>2</sub>	64.44	70.93	0.1835	0.9892	0.6146	1.0020
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.30	0.14	0.0006	0.9570	0.4664	1.0029
SO <sub>3</sub>	2.42	2.00	0.0056	0.9823	0.5808	1.0042
Cl <sub>2</sub> O	4.20	3.20	0.0218	0.9334	0.6778	1.0034
K <sub>2</sub> O	3.41	2.39	0.0217	0.9374	0.8143	1.0036
CaO	2.94	3.47	0.0172	0.9610	0.8527	1.0009
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.44	1.01	0.0149	0.8814	0.9911	1.0000
Total	100.00	100.00				

### 6.1.2.3 Αναλύσεις Raman

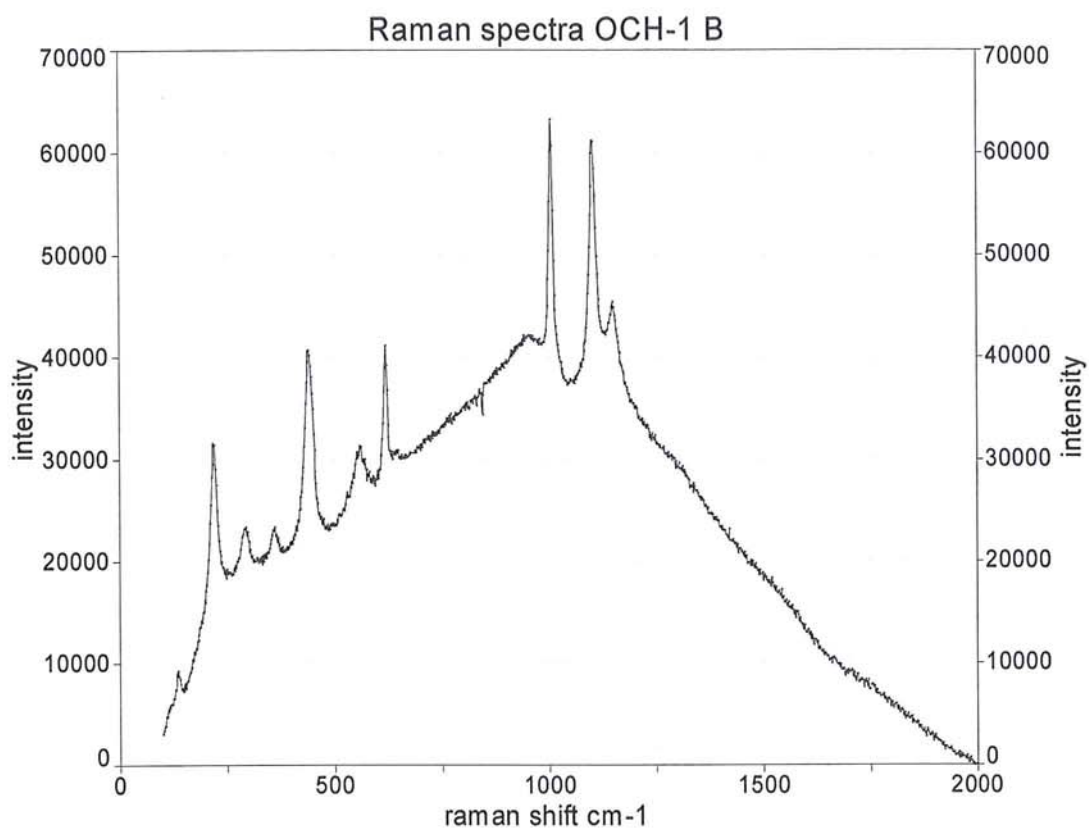


**Εικ. 6.20:** Φάσμα Raman του δείγματος OCH-1.

Στο φάσμα Raman του δείγματος OCH-1 μετρήθηκαν οι εξής τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 137, 220, 294, 361, 441, 562, 619, 1007, 1105, 1150 cm-1 (Εικ. 6.20).

Όπως προκύπτει από την βιβλιογραφία αναφορικά με την ταύτιση του γιαιροσίτη στην φασματοσκοπία Raman η χαρακτηριστική του κορυφή απαντάται στα 298 cm-1 (Frost, Ray L. and Wills, Rachael-Anne and Weier, Matt L. and Martens, Wayde N. 2005)

Σύμφωνα με την βιβλιογραφία που αναφέραμε το δείγμα OCH-1 ταυτίζεται με γιαιροσίτη γιατί έχουμε την χαρακτηριστική κορυφή στα 294cm-1.

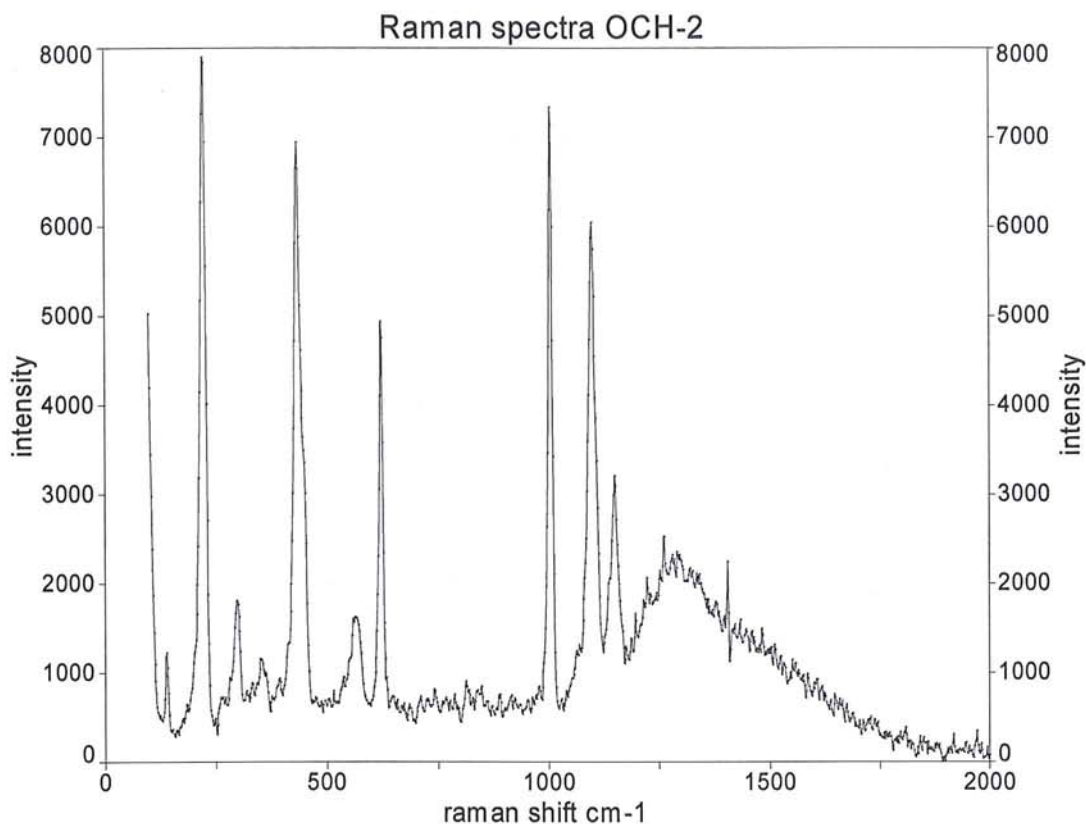


**Εικ. 6.21:** Φάσμα Raman του δείγματος OCH-1 B

Στο φάσμα Raman του δείγματος OCH-1 B μετρήθηκαν οι εξής τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 137, 218, 294, 361, 441, 560, 619, 1007, 1105, 1153 cm-1 (Εικ. 6.21).

Όπως προκύπτει από την βιβλιογραφία αναφορικά με την ταύτιση του γιαροσίτη στην φασματοσκοπία Raman η χαρακτηριστική του κορυφή απαντάται στα 298 cm-1 (Frost, Ray L. and Wills, Rachael-Anne and Weier, Matt L. and Martens, Wayde N. 2005)

Σύμφωνα με την βιβλιογραφία που αναφέραμε το δείγμα OCH-1 B ταυτίζεται με γιαροσίτη γιατί έχουμε την χαρακτηριστική κορυφή στα 294 cm-1.

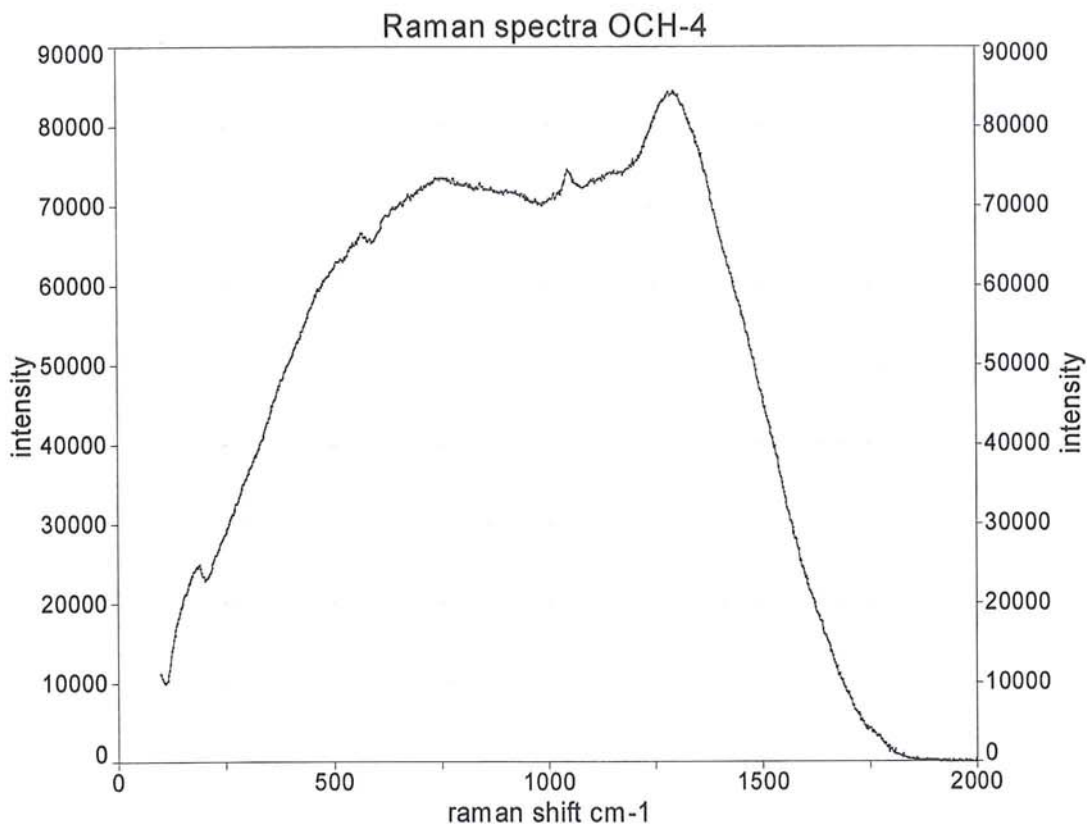


**Εικ. 6.22:** Φάσμα Raman του δείγματος OCH-2.

Στο φάσμα Raman του δείγματος OCH-2 μετρήθηκαν οι εξής τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 140, 222, 296, 354, 434, 516, 568, 621, 740, 813, 848, 1004, 1099, 1151, 1195, 1223, 1262, 1292, 1405  $\text{cm}^{-1}$  (Εικ. 6.22).

Όπως προκύπτει από την βιβλιογραφία αναφορικά με την ταύτιση του γιαιροσίτη στην φασματοσκοπία Raman η χαρακτηριστική του κορυφή απαντάται στα 298  $\text{cm}^{-1}$  (Frost, Ray L. and Wills, Rachael-Anne and Weier, Matt L. and Martens, Wayde N. 2005)

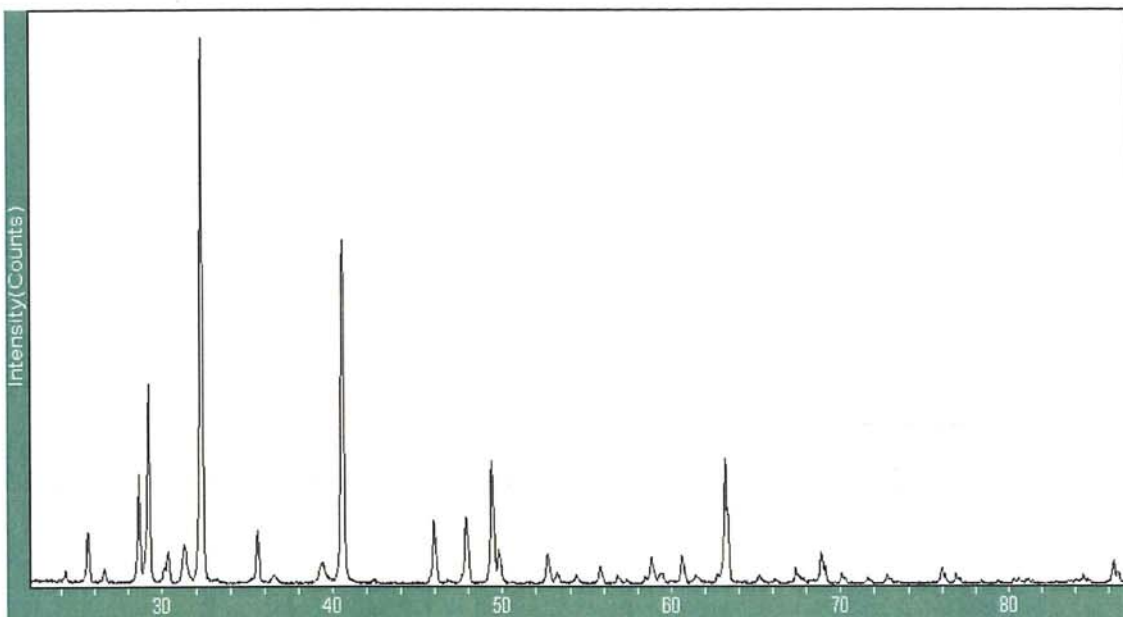
Σύμφωνα με την βιβλιογραφία που αναφέραμε το δείγμα OCH-2 ταυτίζεται με γιαιροσίτη γιατί έχουμε την χαρακτηριστική κορυφή στα 296  $\text{cm}^{-1}$ . (298  $\text{cm}^{-1}$ ).



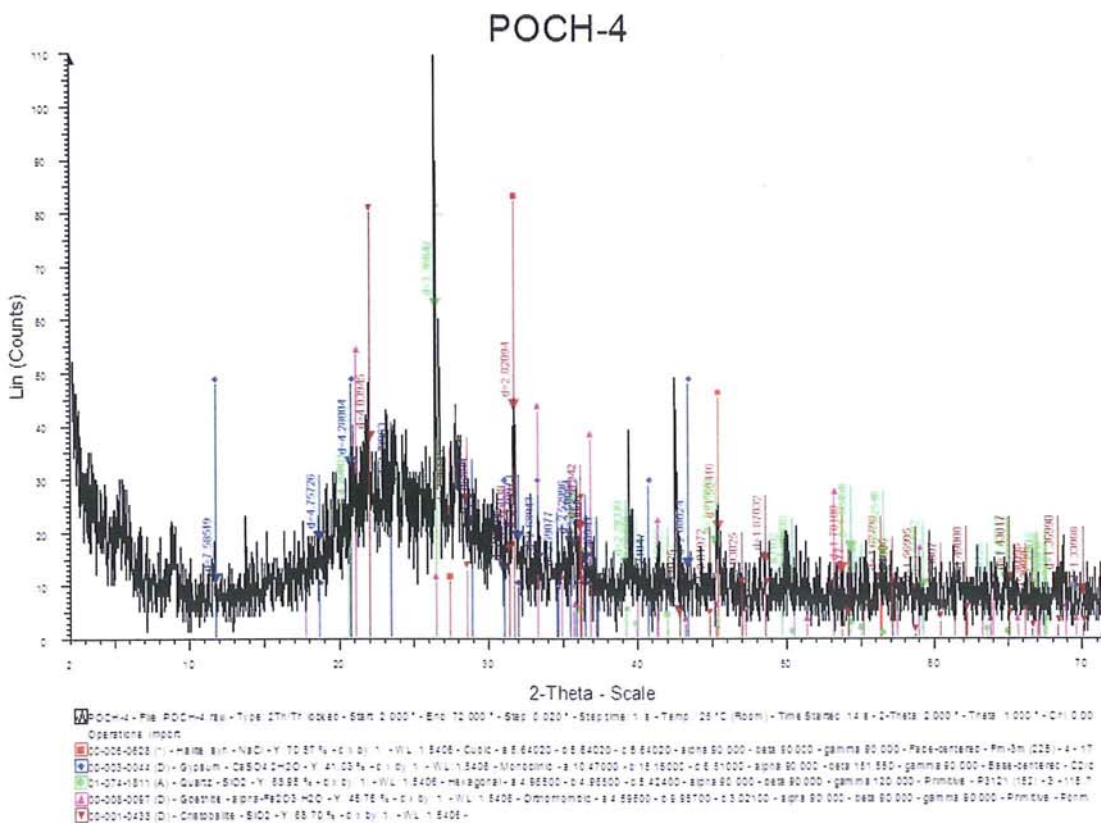
**Εικ.6.23:** Φάσμα Ραμάν του δείγματος με κωδικό OCH-4.

Στο φάσμα ραμάν του δείγματος OCH-4 (Εικ. 6.23) παρατηρήθηκε ισχυρός φθορισμός ο οποίος δεν επέτρεψε την ακριβή ταύτιση του δείγματος. Δεδομένου ότι η περιεκτικότητα σε σίδηρο ήταν αρκετά χαμηλή στο δείγμα όπως προέκυψε από την μικροανάλυση στο SEM/EDS καθώς και η ιδιαίτερα υψηλή περιεκτικότητα σε πυρίτιο μας ωθούν στο συμπέρασμα ότι το υλικό αυτό είναι ακατάλληλο για χρωστική ύλη. Πράγματι στο φάσμα περίθλασης του OCH-4 εμφανίζονται οι ορυκτολογικές φάσεις που περιέχει το δείγμα που δεν δικαιολογούν τον χαρακτηρισμό του ως χρωστική.

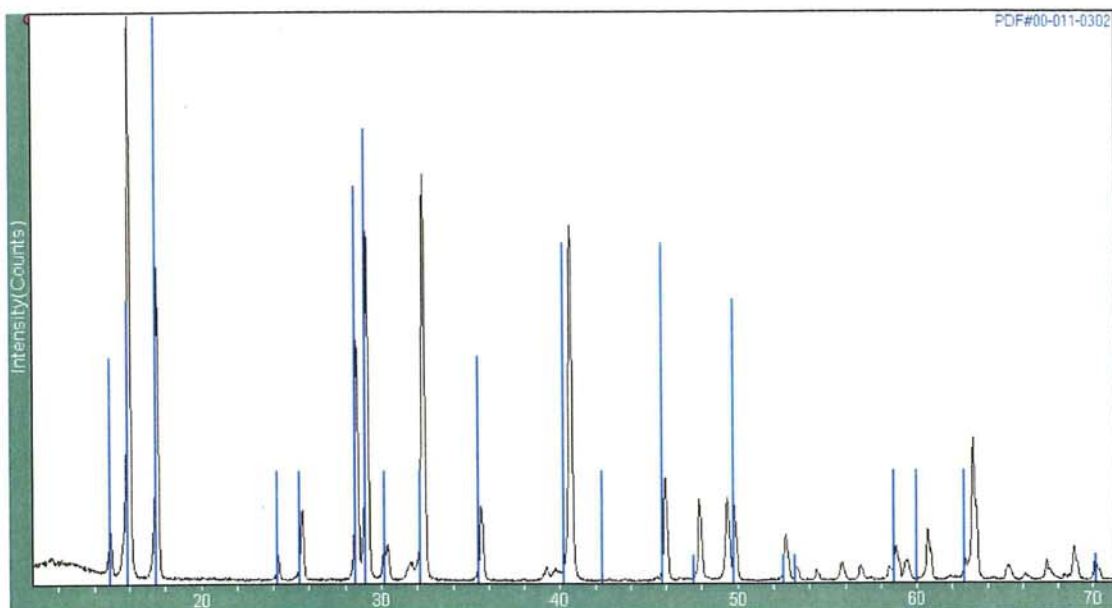
### 6.1.2.4 Αναλύσεις XRD



Εικ. 6.24: Φάσμα περίθλασης ακτίνων-X του δείγματος OCH-1 (11-0302) natrojarosite (NaFe<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>).



Εικ. 6.25: Φάσμα περίθλασης ακτίνων-X του δείγματος OCH-4.



**Εικ. 6.26:** Φάσμα περίθλασης ακτίνων-X του δείγματος KPR-1  
(11-0302)  $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$  Natrojarosite

### 6.1.3 Συζήτηση επι των αποτελεσμάτων των δειγμάτων OCH-1, OCH-2, KPR-1, OCH-4. (ώχρας).

Όταν ο Θεόφραστος αναφέρεται στην ώχρα κατά τον Caley (1956) δημιουργείται ένα πρόβλημα ερμηνείας του υλικού το οποίο περιγράφει. Συγκεκριμένα το χωρίο αναφέρει τα εξής: Θεόφραστος *περί λίθων* (Lap 51.6 to Lap 52.1) καὶ ὄχραν ἀντ' ἀρρενικοῦ διὰ τὸ 52 μηδὲν τῆ χροῶ διαφέρειν, δοκεῖν δέ.

Ο Caley (1965) πολύ σωστά επισημαίνει ότι υπάρχει πρόβλημα στην ερμηνεία του παραπάνω αποσπάσματος το οποίο εκείνος αδυνατεί να αντιμετωπίσει. Αυτό εξηγείται γιατί μεταξύ της συνήθους ώχρας και του θειούχου αρσενικού υπάρχει σαφής διαφοροποίηση όσον αφορά την απόχρωση δεδομένου ότι η ώχρα είναι σκουρότερη του κίτρινου θειούχου αρσενικού.

Το αναλυτικό εύρημα από την αρχαία Αθήνα το οποίο ταυτοποίησε την ύπαρξη του ορυκτού Jarosite ως κίτρινης χρωστικής σε γραπτή διακόσμηση μαρμάρινης στήλης του 4ου αιώνα π.Χ. (Wallert 1995) έδωσε νέα δεδομένα προσέγγισης του παραπάνω προβλήματος.

Πρώτον το προαναφερθέν εύρημα είναι σύγχρονο της εποχής του Θεόφραστου, πράγμα πολύ σημαντικό στην σύγκριση που κάνει μεταξύ των δύο υλικών δηλ. της ώχρας και του θειούχου αρσενικού. Έχουμε σύμφωνα με τον Wallert (1995) την ύπαρξη και χρήση του ορυκτού γιαροσίτη (Jarosite) ως κίτρινης χρωστικής στον 4ο αιώνα π.Χ. στην Αθήνα. Άρα ο Θεόφραστος μπορεί να έχει υπόψη του το συγκεκριμένο χρώμα το οποίο όμως δεν το



διακρίνουν με ιδιαίτερο όνομα αφού πιθανόν το θεωρούν ποικιλία της γνωστής τους *ώχρας*. Και αυτό είναι λογικό γιατί κατά την συλλογή του απαντάται στα ίδια μέρη απ όπου συνέλλεγαν και την κοινή *ώχρα* οι ζωγράφοι του 4ου αιώνα π.Χ. τους οποίους έχει υπόψη του ίδιος ο Θεόφραστος. Όμως σε μία πιο προσεκτική ανάγνωση του *Περί λίθων* θα προσέξουμε ένα σημείο το οποίο μπορεί να μας απαντήσει σε αυτό το πρόβλημα. Η αναφορά της εξόρυξης *ώχρας* στην Κύπρο από τον Θεόφραστο έχει ιδιαίτερη σημασία για την αποσαφήνιση της φύσης αυτής της *ώχρας*. Με αυτό τον προβληματισμό κατά την αποστολή μας στην Κύπρο στο μεταλλείο της Παναγίας της Σκουριώτισσας εντοπίστηκε μεγάλη εμφάνιση μίας ιδιαίτερα λαμπερής *κίτρινης ώχρας* που θα μπορούσε να πληρεί τους περιορισμούς που τίθενται από τον Θεόφραστο όσον αφορά την χρωματική της σύμπτωση με το χρώμα του *αρρениκού* δηλ. της κίτρινης σανδαράχης (Orriment AS2S3).

Αφού συλλέξαμε δείγμα από την Σκουριώτισσα της Κύπρου, αναζητήσαμε παρόμοιο υλικό και στα μεταλλεία του Λαυρίου της Αττικής και στην Καππαδοκία της Τουρκίας. Τα δείγματα που συγκεντρώθηκαν είναι τα ακόλουθα: KPR-1 από την Σκουριώτισσα, OCH-1 από το Λαύριο, OCH-2 από το Λαύριο, OCH-4 από το Τσαβουσίν της Καππαδοκίας.

Από την χημική ανάλυση με χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης με ζεύξη μικροαναλυτή φθορισμού ακτίνων-X των παραπάνω δειγμάτων προέκυψαν ενδιαφέροντα αποτελέσματα: η *ώχρα* OCH-4 από το Τσαβουσίν της Καππαδοκίας δεν πληρεί τους όρους να χρησιμεύει ως χρωστική λόγω της χαμηλής περιεκτικότητας της σε σίδηρο κάτι που πιστοποιείται και με την ανάλυση με περίθλασης ακτίνων-X του ίδιου δείγματος, κατά συνέπεια απορίπτεται από τις πιθανές *ώχρες* που αναφέρει ο Θεόφραστος. Αξίζει να σημειωθεί ότι το φάσμα Raman του δείγματος έδωσε ισχυρό φθορισμό που δεν κατέστησε δυνατή την ταύτιση του. Άρα η περαιτέρω μελέτη του σταματάει γιατί το δείγμα δεν πλοίρει τους περιορισμούς που έχουμε θέσει κατά τον προβληματισμό μας.

Αναφορικά με το δείγμα KPR-1 από τα μεταλλεία της Σκουριώτισσας της Κύπρου αυτό ταυτίστηκε με Νατρογιαροσίτη με περίθλαση ακτίνων-X και στην συνέχεια η χημική του ανάλυση με χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης με ζεύξη μικροαναλυτή φθορισμού ακτίνων-X έδωσε δεδομένα που πιστοποιούν την παρουσία στοιχείων που απατρίζουν το συγκεκριμένο ορυκτό όπως σίδηρος, θείο, κάλιο και λίγο νάτριο. Η φωτοακουστική φασματοσκοπία υπερύθρου του δείγματος μας πιστοποίησε την παραπάνω ανάλυση δίνοντας μας ταύτιση με πρότυπες τιμές φασματοσκοπίας υπερύθρου για το ίδιο ορυκτό. Αυτό επιβεβαιώθηκε και με την χρήση της υπέρυθρης φασματοσκοπίας υπερύθρου διέλευσης για το ίδιο δείγμα.

Όσον αφορά τα δείγματα με κωδικούς OCH-1 και OCH-2 αυτά αναλύθηκαν με χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης με ζεύξη μικροαναλυτή φθορισμού ακτίνων-X και στη συνέχεια το μεν πρώτο μελετήθηκε και με περίθλαση ακτίνων-X όπου ταυτοποιήθηκε ως Νατρογιαροσίτης με την χρήση προτύπου φάσματος από την τράπεζα

δεδομένων Jade. Κατά την φασματοσκοπική τους μελέτη με φασματοσκοπία Raman προέκυψαν και για τα δύο δείγματα ταυτίσεις με τιμές φασμάτων Raman για Νατρογιαροσίτη. Το μεν OCH-1 δέχθηκε και επεξεργασία Baseline για την εξακρίβωση της θέσης των κορυφών του στο φάσμα και καλλίτερης μέτρησης. Στην συνέχεια το δείγμα OCH-2 μελετήθηκε με υπέρυθρη φασματοσκοπία υπερύθρου διέλευσης με χρήση παστίλιας KBr προκειμένου να έχουμε καλές όσον αφορά την ακρίβεια τους τιμές κορυφών στο υπέρυθρο. Τέλος μετρήθηκε με την φωτοακουστική φασματοσκοπία υπερύθρου όπου διαπιστώθηκε σύγκλιση τιμών με την προηγούμενη τεχνική. Το δείγμα OCH-1 μετρήθηκε με υπέρυθρη φασματοσκοπία διέλευσης και με φωτοακουστική φασματοσκοπία υπερύθρου όπου μπορούν τα δεδομένα να συγκριθούν με των άλλων δειγμάτων των KPR-1, OCH-2.

Καταληκτικά σαν συμπέρασμα θέτουμε την πρόταση ταύτισης της *ώχρας* που περιγράφεται από τον Θεόφραστο στο έργο του «Περί Λίθων» με το ορυκτό γιαροσίτης συνδυάζοντας τα αναλυτικά δεδομένα που προαναφέρθηκαν με τα αναλυτικά δεδομένα από τα ανασκαφικά ευρήματα που αναφέρει ο Wallert (1995) στην σχετική του εργασία πάνω σε ανασκαφικά ευρήματα από την αρχαία *Αγορά* των Αθηνών του 4<sup>ου</sup> Αιώνα π.Χ.. Αξίζει εδώ να σημειωθεί ότι ο νατρογιαροσίτης της Κύπρου τυγχάνει εμπορικής εκμετάλλευσης μέχρι τις μέρες μας ως κίτρινη χρωστική κάτι που σίγουρα υποστηρίζει την ερμηνευτική μας προσέγγιση στην *Θεοφράστεια ώχρα* και το χρώμα της.

## 6.2 Αρρενικόν (κωδικός δείγματος ARE-1, ARE-2)

### 6.2.1 Εισαγωγή

Με τον όρο *αρρενικόν* κατά Θεόφραστο αναφερόμαστε στο θειούχο αρσενικό As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (Caley 1956). Ο όρος προέρχεται από την αντίληψη των αρχαίων Ελλήνων για την διάκριση των ορυκτών σε γένη *άρρεν* και *θήλυ*. Το θειούχο αρσενικό είναι χρωστική ουσία με έντονο χαρακτηριστικό κίτρινο χρώμα και ιδιαίτερα δηλητηριώδη χαρακτήρα. Ονοματολογικά μπορούμε να το εντοπίσουμε με τους *κατωτέρω* όρους στις διάφορες ευρωπαϊκές γλώσσες:

Στην ελληνική: αρρενικόν, αρσενικόν, αρσενίκι ή (κίτρινη σανδαράχη)

Στην λατινική: auripigmentum, auripigmento

Αγγλική: orpiment, king's yellow

Γερμανική: Rauschgelb, Operment; Konigsgelb

Γαλλική: orpiment; jaune royal, orpin artificiel

Ισπανική: oropimente

Ιταλική: orpimento

Ρωσσική: ayripigment

Ενώ στις ασιατικές γλώσσες έχουμε τους εξής όρους:

Κινεζική: ci huang ; shi huang (pinyin)

Ιαπωνική: shio, kio, sekio

Στο «*Περί λίθων*» του Θεόφραστου βρίσκουμε τις παρακάτω αναφορές στο *αρρενικό*:

Lap40.3toLap50.1

τὰ δὲ

50- κονίας οἶον σανδαράκη καὶ ἀρρενικὸν καὶ ὅσα ὅμοια τούτοις

*μ.τ.φ.: και ὅσα εἶναι σαν σκόνη ὅπως η σανδαράκη και το αρρενικό και ὅσα μοιάζουν σε αυτά*

Lap 50.4 to Lap 50.5

οἶον καὶ ἡ σανδαράκη καὶ τὸ ἀρρενικὸν καὶ τὰ ἄλλα τὰ

τοιαῦτα.

*Μ.τ.φ.: ὅπως η σανδαράκη και το αρρενικό και τα άλλα που τους μοιάζουν.*

Lap 51.6 to Lap 52.1

καὶ ὄχραν ἀντ' ἀρρениκοῦ διὰ τὸ  
52 μηδὲν τῆ χροῶ διαφέρειν,

*Μ.τ.φ.: και ὄχρα αντί για αρρениκό εξαιτίας του ὅτο δεν διαφέρουν στην ἀπόχρωση.*

Ο Διοσκουρίδης στο «Περὶ ὕλης Ιατρικῆς» αναφέρει για το αρρениκό τα ἀκόλουθα:

De materia medica 5.104.1.1 to De materia medica 5.104.1.6

5.104.1 ἀρσениκὸν κατὰ τὰ αὐτὰ γεννᾶται μετὰλλα τῆ σαν-  
δαράκη. ἄριστον δὲ ἡγητέον τὸ πλακῶδες καὶ χρυσίζον τῆ χροῶ,  
τάς τε πλάκας λεπιζομένας ἔχον καὶ ὡς ἀν ἐπικειμένας ἀλλήλαις,  
ἔτι δὲ ἀμιγεῖς ἑτέρας φύσεως. τοιοῦτο δ' ἐστὶ τὸ γεννώμενον ἐν  
Μυσία τῆ ἐν Ἑλλησπόντῳ. ἔστι δ' αὐτοῦ εἶδη δύο· τὸ μὲν οἶον  
προεῖρηται, τὸ δὲ βωλῶδες, <ὄχροειδὲς> τῆ χροῶ,

*Μ.τ.φ.: το αρσениκό παράγεται στα ἴδια μεταλλεία με την σανδαράκη. Πρέπει να θεωρούμε καλύτερο αὐτό που αποτελείται ἀπο πλάκες και εἶναι χρυσαφί στο χροῶ και ἔχει τις πλάκες του σαν λέπια και σαν κολλημένες τη μία πανω στη ἄλλη. Επιπλέον και ἀπρόσμεικτες ἀπό ἄλλα σώματα. Τέτοιο εἶναι αὐτό που βγαίνει στην Μυσία του Ἑλλησπόντου. Υπάρχουν δύο εἶδη του: το ἓνα εἶναι αὐτό που ἔχει περιγραφεί, ἐνῶ το ἄλλο ἔχει την μορφή της βόλων, μοιάζει με την ὄχρα στο χροῶ.,*

De materia medica 3.89.2.6 to De materia medica 3.89.2.6

σὺν ἀρσениκῷ ἢ σανδαράκη

De materia medica 5.105.1.4 to De materia medica 5.105.1.4

δύναμιν δὲ ἔχει καὶ ὄπτησιν τὴν αὐτὴν τῷ ἀρσениκῷ.

*μ.τ.φ.: ἔχει τις ἰδιες ιδιότητες και ψήνεται ὅπως το αρσениκό.*

Euporista 1.75.2.5 to Euporista 1.75.2.5

χάρτης κεκαυμένος σὺν ἀρσениκῷ ὀλίγῳ,

*Μ.τ.φ.: χαρτί καμένο και λίγο αρσениκό,*

Euporista 1.78.2.4 to Euporista 1.78.2.4  
ἀγριελαίας φύλλα ὁμοίως· ἀρσενικοῦ μέρος α΄,  
Μ.τ.φ.: φύλλα αγριελιάς το ίδιο, αρσενικού μέρος 1,

Euporista 1.79.1.4 to Euporista 1.79.1.4  
ἀλόης μέρος α΄, ξηρά· ἢ ἀρσενικοῦ δ΄, χάρτου κεκαυμένου  
μ.τ.φ.: ἓνα μέρος αλόης, ξερά. Ἡ ἀρσενικοῦ τέσσερα (εννοεῖται μέρος), χαρτί καμένο

Euporista 1.89.1.8 to Euporista 1.89.1.8  
ἀρσενικὸν ἢ σανδαράκη

Euporista 1.113.1.9 to Euporista 1.113.1.10  
λιθάργυρος, ἀρσενικόν, θεῖον, ἴσα μετ΄  
ἐλαίου  
μ.τ.φ.: λιθάργυρο, αρσενικό, θειάφι, σε ἴσες ποσότητες με λάδι

Euporista 1.123.2.7 to Euporista 1.123.2.8  
ἀρσενικὸν σὺν ὄξει,  
Μ.τ.φ.: αρσενικό μαζί με ζύδι

Euporista 1.204.22  
αρσενικού χρυσίζοντος,  
μ.τ.φ.: αρσενικού που έχει χρυσή όψη,

Άλλοι αρχαίοι συγγραφείς που κάνουν μνεία του *αρρениκού* εκτός του Θεοφράστου είναι:  
Ο Αρριανός στον «Περίπλου της Ερυθράς Θαλάσσης» 56, 7 και στον «Περίπλου του Ευξείνου Πόντου» 19,7.  
Ο Γάϊος Πλίνιος Σεκούνδος στο έργο του «*Historia Naturalis*» στο βιβλίο 33, 22 και στο βιβλίο 35, 13-31.  
Ο Βιτρούβιος στο έργο του «*De re Architectura*» Vii, 7.  
Ο Πεδάνιος Διοσκορίδης στο έργο του «Περί Ύλης Ιατρικής» V, 120.  
Ο Γαληνός στο II. 1, θ, 30.

Τον μεσαίωνα έχουμε πλήθος αναφορών για το θειούχο αρσενικό κυρίως σε έργα που σχετίζονται με την Αλχημεία, όμως εδώ θα περιοριστούμε να αναφέρουμε όσα σχετίζονται με την ζωγραφική.

Ο μοναχός Theophilus, «On Divers Arts», book 1, 1,14. book 2, 28.

Ο Cennino Cennini, «Le Livre de l' Art», XLVII.

Ο Georgius Agricolla, «De re Metallica», III, 1.

Στα μέσα του 18ου αιώνα ο μοναχός Διονύσιος του Φουρνά στο βιβλίο του «Ερμηνεία της Ζωγραφικής Τέχνης» αναφέρει: Κεφ.66: *“το ψιμίθι της εικόνας και το τζιγκιάρι και το λαζούρι και η λάκκα και το αρσενίκι, αυτά δεν δουλεύονται εις τον τοίχον...”* τονίζει δηλαδή την ασυμβατότητα του υλικού με τα υλικά της τοιχογραφίας.

Την τοξικότητα των ενώσεων του αρσενικού γνωρίζουν τόσο ο Διοσκουρίδης όσο και ο Γαληνός. Το αρσενικό και πολλά από τα παράγωγά του είναι πολύ ισχυρά δηλητήρια, κατατάσσονται δε σαν «τοξικά» και επικίνδυνα για το περιβάλλον στην Οδηγία της Ευρωπαϊκής Ένωσης 67/548/EEC. Επίσης το αρσενικό και τα παράγωγά του κατατάσσονται στην ομάδα 1 των ουσιών που ενοχοποιούνται για καρκινογένεσεις.

Ο Cennino Cennini προειδοποιεί για τους κινδύνους κατά την χρήση του. Η τοξικότητα του αρσενικού εξαρτάται από τη χημική και φυσική του μορφή, τον χρόνο έκθεσης και τον τρόπο που εισάγεται στον ανθρώπινο οργανισμό. Δόσεις μεταξύ 70 και 180 mg/l είναι θανατηφόρες.

Η ασθένεια που προκαλείται από την συστηματική πόση νερού που περιέχει αρσενικό σε ποσότητες μεγαλύτερες από τα προβλεπόμενα όρια καλείται «αρσενίκωσις».

Η δηλητηρίαση με αρσενικό μπορεί να οδηγήσει σε μια σειρά προβλημάτων όπως καρκίνο του δέρματος, κεράτωση των ποδιών κ.ά ακόμα δε και σε θάνατο, επιδρώντας στα σημαντικότερα μεταβολικά ένζυμα που με την σειρά τους οδηγούν σε κατάρρευση τα όργανα όλων των συστημάτων. Η Παγκόσμια Οργάνωση Υγείας προτείνει σαν όριο επικινδυνότητας τα 10 mg/l αρσενικού στο πόσιμο νερό. Η κύρια οδός εισόδου στο ανθρώπινο σώμα είναι το πεπτικό και το αναπνευστικό σύστημα. Το αρσενικό μπορεί να απομακρυνθεί από το πόσιμο νερό με καθίζηση των ορυκτών του σιδήρου με οξειδωση και φιλτράρισμα.

## 6.2.2 Αναλύσεις

**Πίνακας 6.5:** Αναλύσεις των δειγμάτων ARE-1, ARE-2 (Εικ. 6.27 & 6.28).

Κωδικός δείγματος	SEM/EDS	XRD	RAMAN	IRPAS
ARE-1	x	X	-	X
ARE-2	X	X	X	X



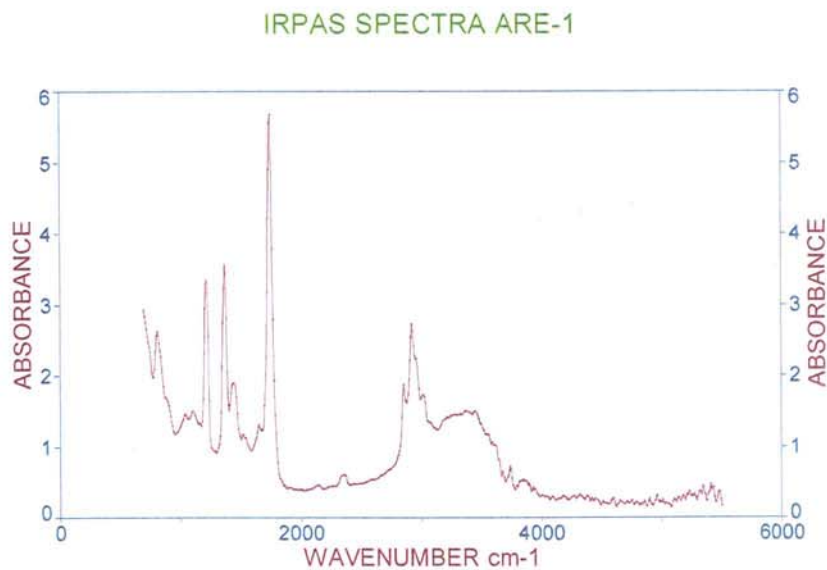
**Εικ.6.27:** Δείγμα ορυκτής κίτρινης σανδαράχης από την Ρωσία με κωδικό ARE-1



**Εικ.6.28:** Δείγμα ορυκτής κίτρινης σανδαράχης από τον Καύκασο από το μεταλλείο Ελμπρουζίσκου, με κωδικό ARE- 2.

#### 6.2.2.1 Αναλύσεις Φωτοακουστικής Φασματοσκοπίας στο ΥΕ

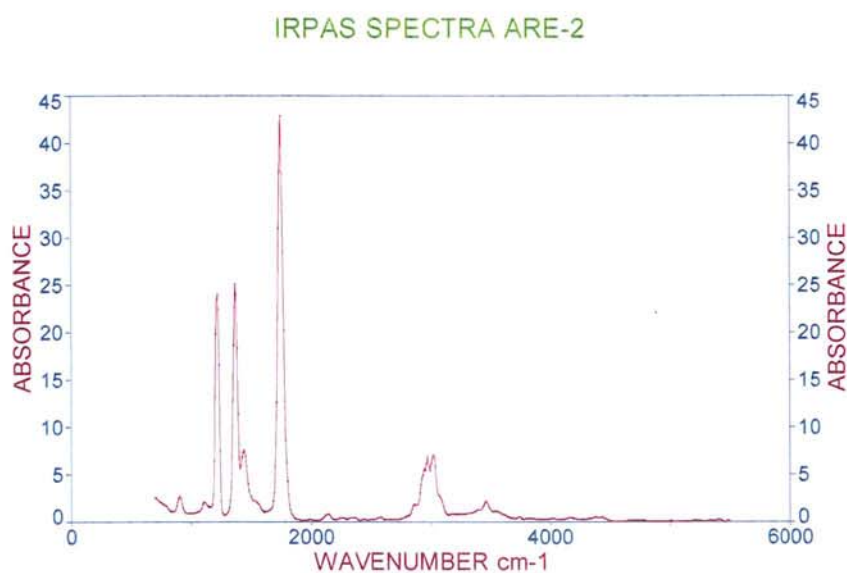
Στο φάσμα Υπέρυθρης Φωτοακουστικής Φασματοσκοπίας του δείγματος ARE-1 παρατηρήθηκαν οι εξής τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 810, 1041, 1103, 1218, 1365, 1442, 1512, 1650, 1643, 2136, 2337, 2360, 2854, 2923, 2962, 3008, 3386, 3440, 3548, 3672, 3741, 3841  $\text{cm}^{-1}$  (Εικ. 6.29).



**Εικ.6.29:** Φάσμα Υπέρυθρης Φωτοακουστικής Φασματοσκοπίας του δείγματος ARE-1.



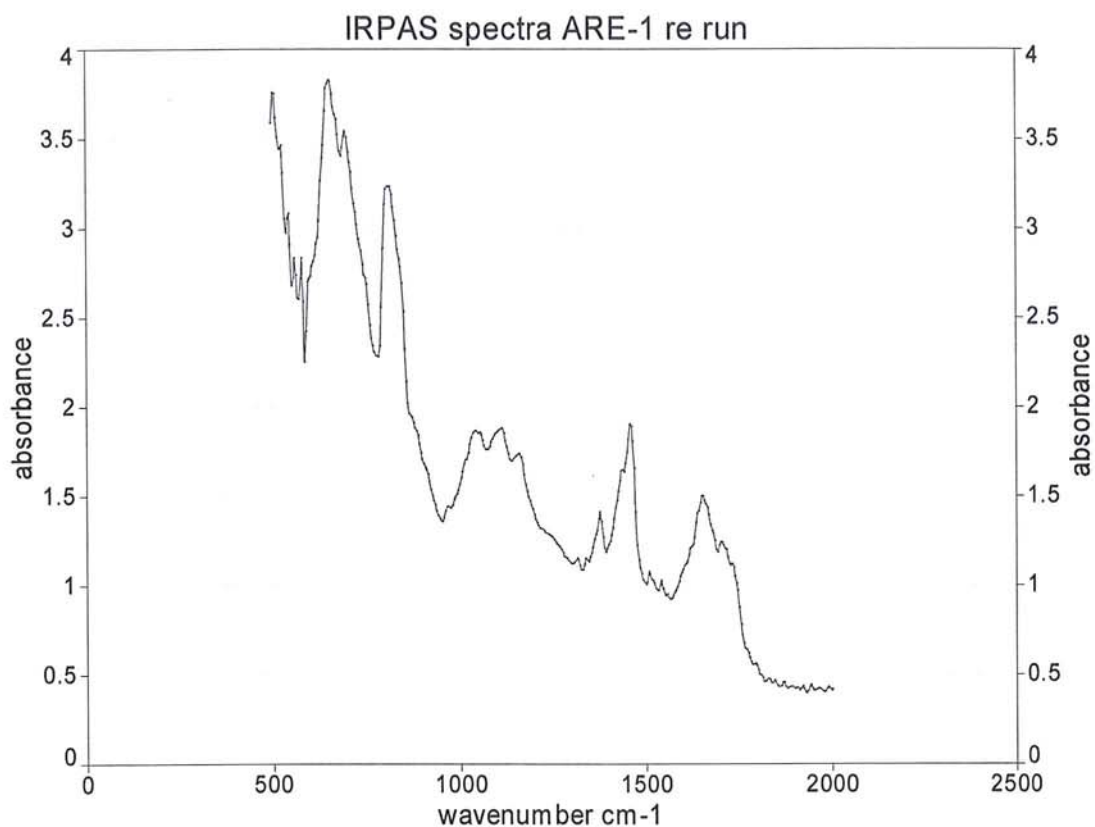
Σύμφωνα με την βιβλιογραφία στην περιοχή του μέσου υπερέυθρου δεν είναι δυνατή η ταύτιση του θειούχου αρσενικού γιατί οι τιμές για τις χαρακτηριστικές κορυφές που το ταυτίζουν είναι 305 cm<sup>-1</sup> και 183 cm<sup>-1</sup> και ως εκ τούτου καθίταται αδύνατη η ταύτιση του με το πρότυπο από την βιβλιογραφία (Elizabeth West Fitzhugh 1997).



**Εικ. 6.30:** Φάσμα Υπέρυθρης Φωτοακουστικής Φασματοσκοπίας του δείγματος ARE-2.

Στο φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος ARE-2 μετρήθηκαν οι εξής τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 902, 1103, 1218, 1365, 1434, 1743, 2121, 2244, 2337, 2568, 2862, 2970, 3008, 3463, 3564, 3741 cm<sup>-1</sup> (Εικ. 6.30).

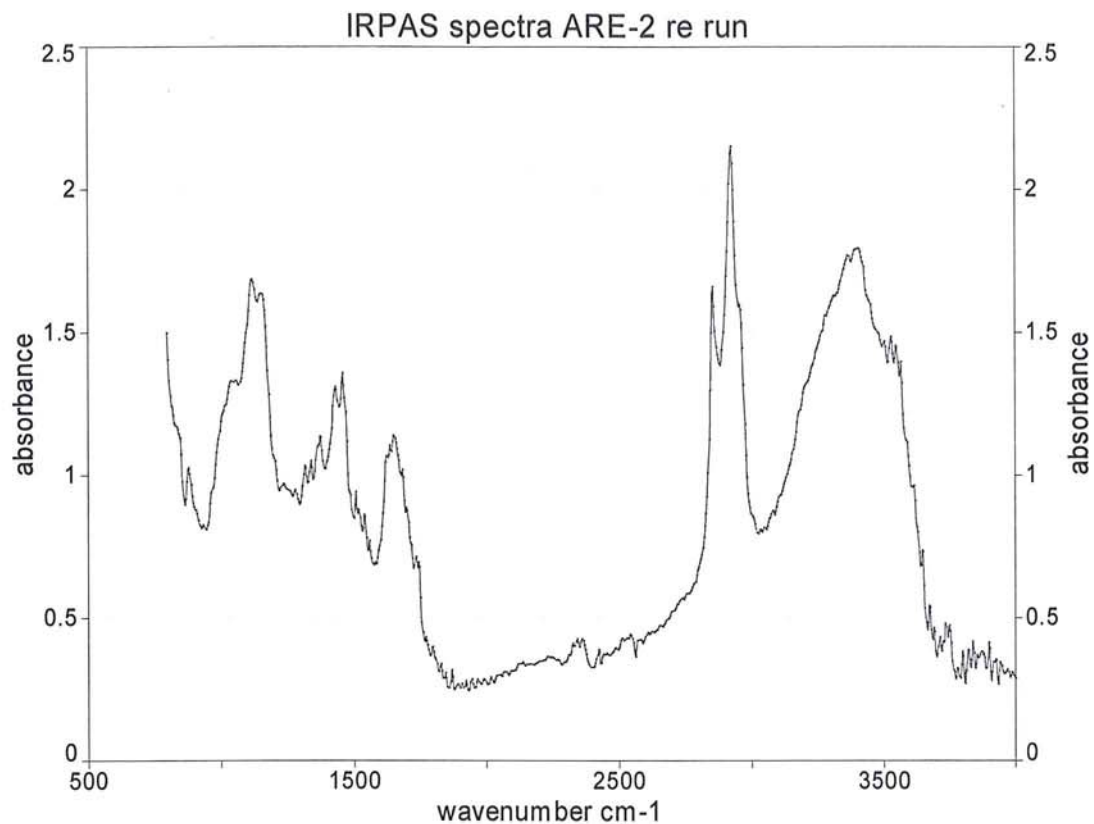
Σύμφωνα με την βιβλιογραφία στην περιοχή του μέσου υπερέυθρου δεν είναι δυνατή η ταύτιση του θειούχου αρσενικού γιατί οι τιμές για τις χαρακτηριστικές κορυφές που το ταυτίζουν είναι 305 cm<sup>-1</sup> και 183 cm<sup>-1</sup> και ως εκ τούτου καθίταται αδύνατη η ταύτιση του με το πρότυπο από την βιβλιογραφία (Elizabeth West Fitzhugh 1997).



**Εικ. 6.31:** Φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος ARE-1 σε επαναμέτρηση του δείγματος στην περιοχή 500- 2000  $\text{cm}^{-1}$ .

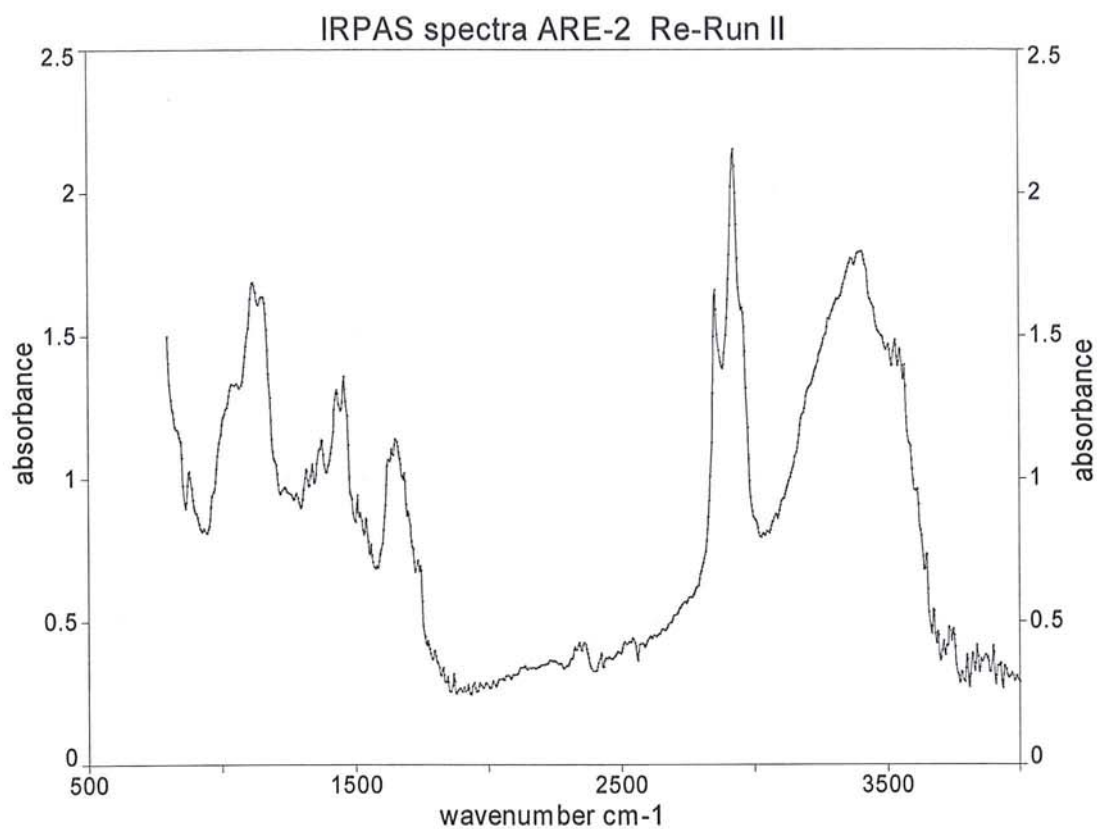
Στο φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος ARE-1 σε επαναμέτρηση του δείγματος στην περιοχή 500- 2000  $\text{cm}^{-1}$  μετρήθηκαν οι εξής τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 501, 524, 543, 559, 578, 651, 694, 810, 964, 1041, 1114, 1157, 1315, 1338, 1377, 1434, 1458, 1508, 1542, 1650, 1701, 1731, 1793  $\text{cm}^{-1}$  (Εικ. 6.31).

Σύμφωνα με την βιβλιογραφία στην περιοχή του μέσου υπερίθρου δεν είναι δυνατή η ταύτιση του θειούχου αρσενικού γιατί οι τιμές για τις χαρακτηριστικές κορυφές που το ταυτίζουν είναι 305  $\text{cm}^{-1}$  και 183  $\text{cm}^{-1}$  και ως εκ τούτου καθίεται αδύνατη η ταύτιση του με το πρότυπο από την βιβλιογραφία (Elizabeth West Fitzhugh 1997).



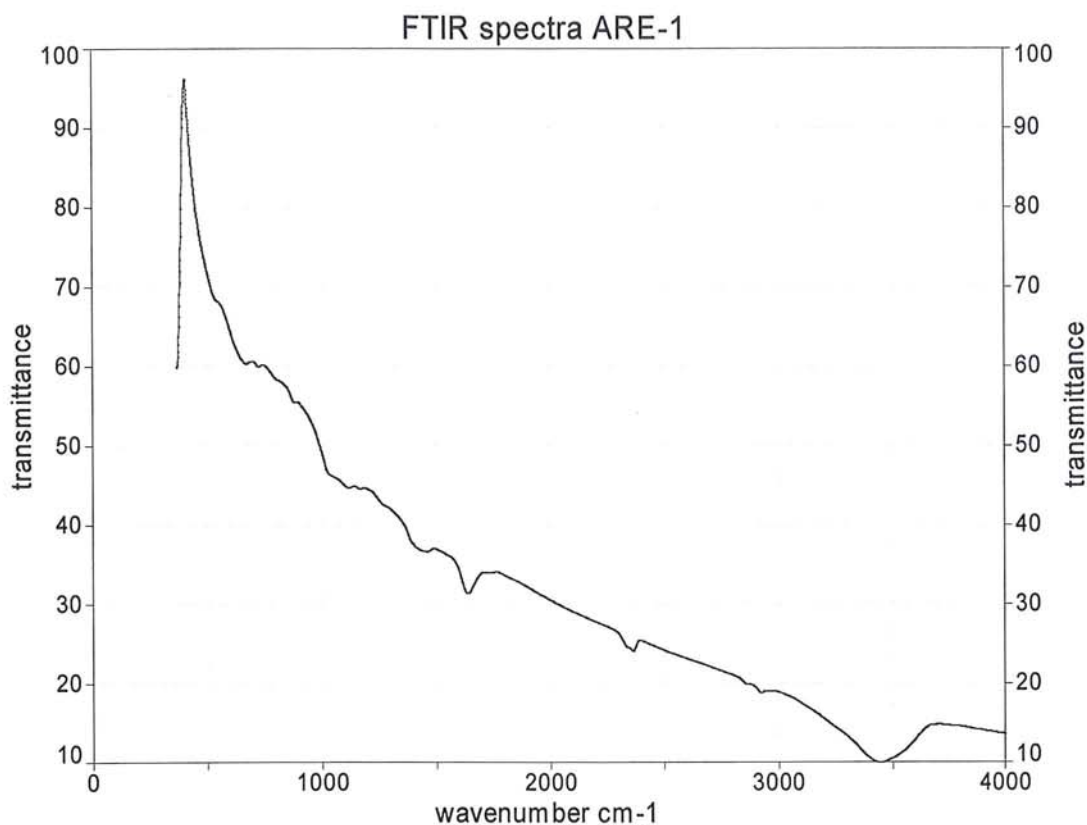
**Εικ. 6.32:** Φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος ARE-2 σε επαναμέτρηση του δείγματος μέχρι 4000 cm-1.

Στο φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος ARE-2 σε επαναμέτρηση του δείγματος μετρήθηκαν οι εξής τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 875, 1041, 1114, 1141, 1315, 1338, 1377, 1434, 1458, 1508, 1539, 1558, 1635, 1650, 1731, 1866, 2333, 2360, 3430, 2854, 2923, 2958, 3363, 3388, 3444, 3544, 3649, 3672, 3745 cm-1 (Εικ. 6.32).



**Εικ. 6.33:** Φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος ARE-2 σε δεύτερη επαναμέτρηση του δείγματος μέχρι 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Στο φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος ARE-2 σε δεύτερη επαναμέτρηση του δείγματος μετρήθηκαν οι παρακάτω τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 879, 1045, 1114, 1149, 1315, 1338, 1377, 1431, 1458, 1508, 1542, 1558, 1650, 1731, 1866, 2325, 2341, 2360, 2422, 2854, 2923, 3367, 3398, 3525, 3544, 3564, 3645, 3672, 3737  $\text{cm}^{-1}$  (Εικ. 6.33).



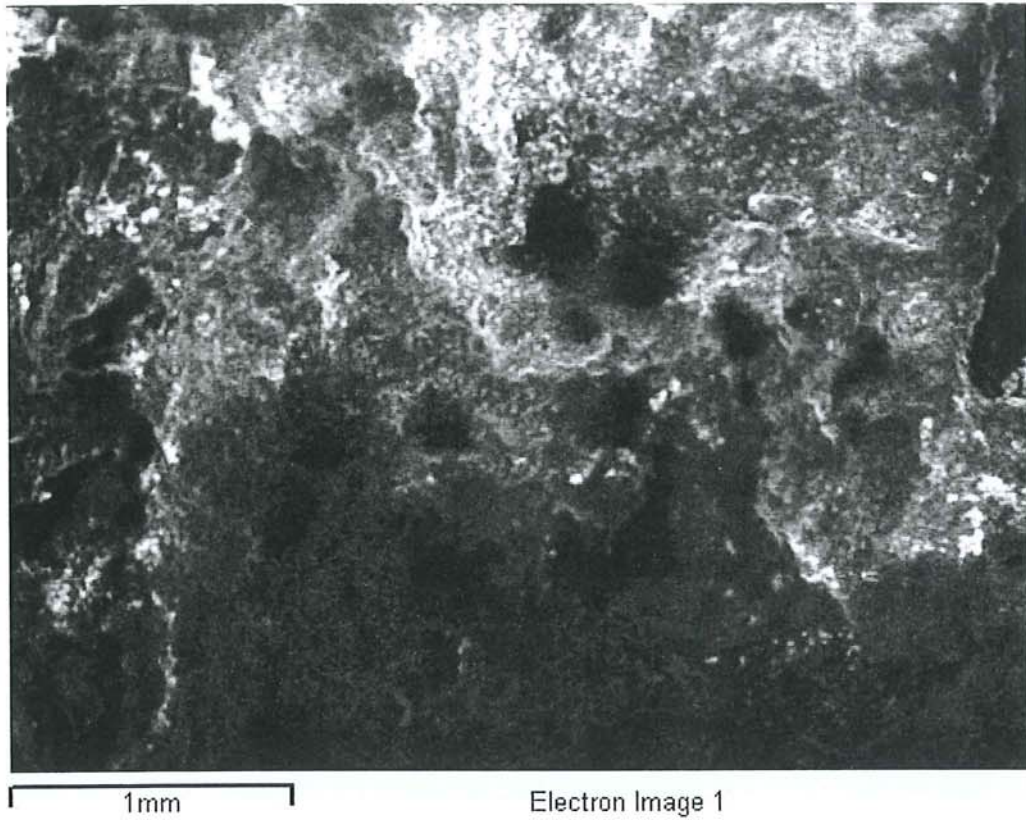
**Εικ. 6.34:** Φάσμα υπέρυθρης φασματοσκοπίας διέλευσης του δείγματος ARE-1 σε παστίλια KBr.

Στο φάσμα υπέρυθρης φασματοσκοπίας διέλευσης του δείγματος ARE-1 σε παστίλια KBr μετρήθηκαν οι εξής τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές (βυθίσματα): 668, 727, 879, 1110, 1431, 1635, 2360, 2918, 3454 cm-1 (Εικ. 6.34).

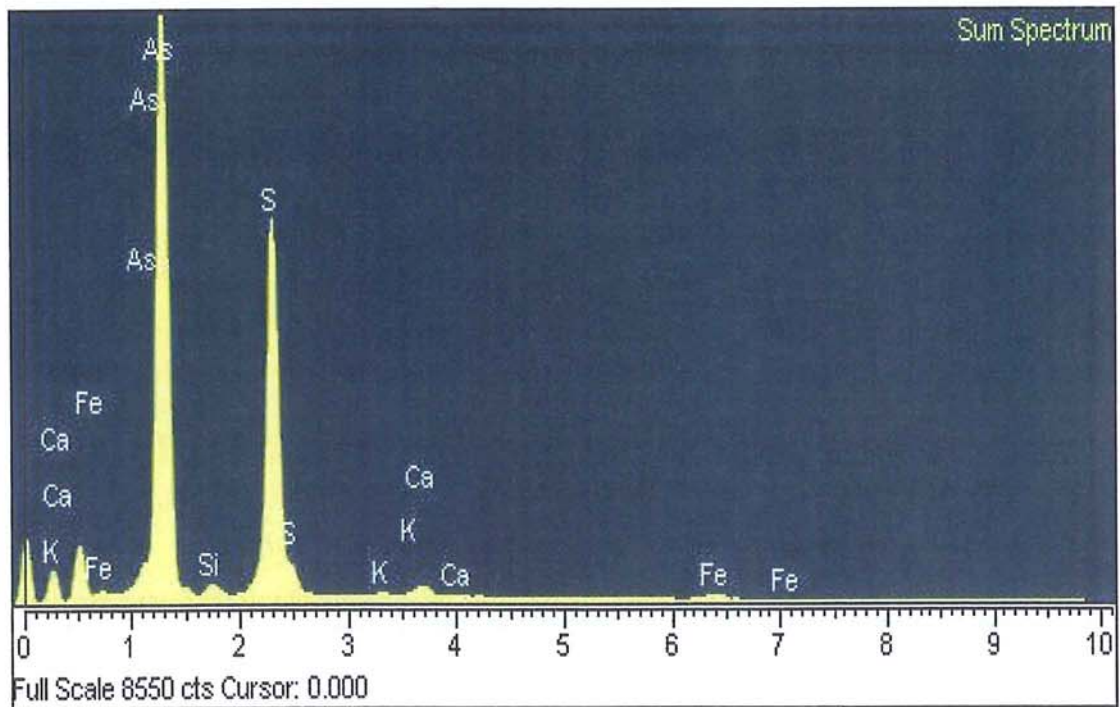
Σύμφωνα με την βιβλιογραφία στην περιοχή του μέσου υπερόθρου δεν είναι δυνατή η ταύτιση του θειούχου αρσενικού γιατί οι τιμές για τις χαρακτηριστικές κορυφές που το ταυτίζουν είναι 305 cm-1 και 183 cm-1 και ως εκ τούτου καθίταται αδύνατη η ταύτιση του με το πρότυπο από την βιβλιογραφία (Elizabeth West Fitzhugh 1997).

#### 6.2.2.2. Αναλύσεις SEM/EDS

Με την εφαρμογή της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης με ζεύξη μικροαναλυτή φθορισμού ακτίνων-X που έγιναν στο Δημόκριτο σε συνεργασία με τον Δρα Γιάννη Μπασιάκο διαπιστώσαμε την παρουσία Θείου και αρσενικού στα δείγματα με κωδικούς ARE-1 (Εικ. 6.35, 6.36) (πιν.6.6) και ARE-2 (Εικ.6.37, 6.38) (πιν.6.7).



Εικ. 6.35: Μικροφωτογραφία SEM του δείγματος ARE-1.



Εικ. 6.36: Φάσμα SEM του δείγματος ARE-1.

**Πίνακας 6.6:** Ανάλυση SEM /EDS του δείγματος ARE-1

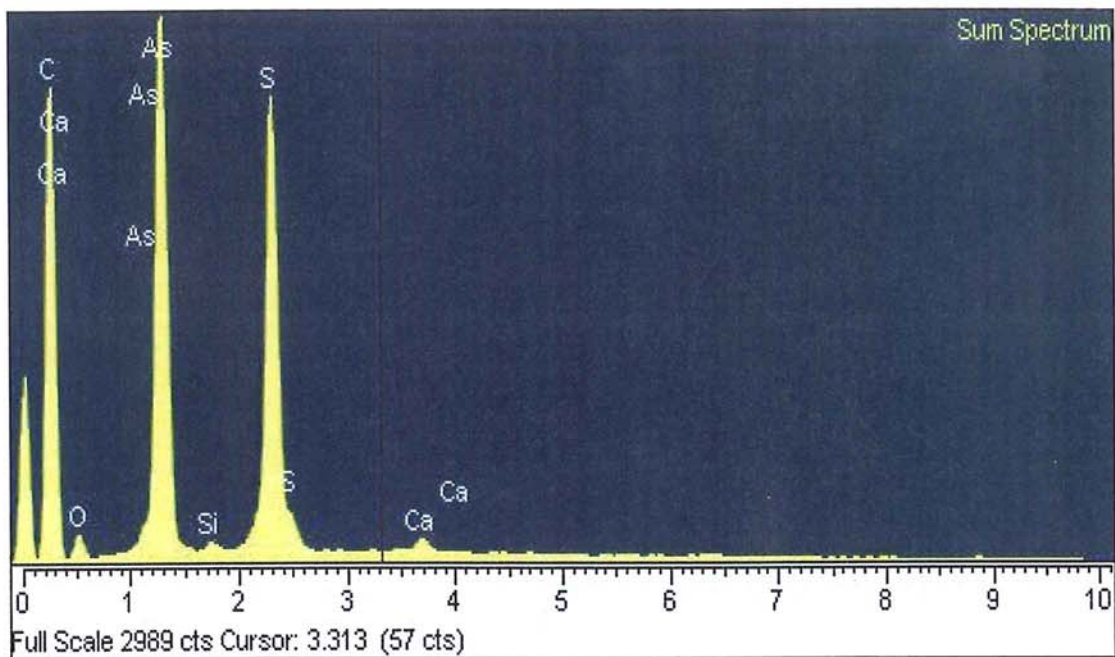
Element	App	Intensity	Weight%	Weight%	Atomic %
	Conc.	Conn.		Sigma	
Si K	0.71	0.4967	1.63	0.09	2.85
S K	22.34	0.7077	35.79	0.18	54.90
K K	0.35	0.8817	0.45	0.07	0.57
Ca K	0.87	0.9067	1.09	0.07	1.33
Fe K	1.04	0.9463	1.24	0.13	1.09
As L	85.24	1.6156	59.80	0.20	39.25
Totals			100.00		



1mm

Electron Image 1

**Εικ. 6.37:** Μικροφωτογραφία SEM του δείγματος ARE-2.



Εικ. 6.38: Φάσμα SEM/EDS του δείγματος ARE-2.

Πίνακας 6.7: Ανάλυση SEM/EDS του δείγματος ARE-2

Element	App	Intensity	Weight%	Weight%	Atomic %	Compd%	Formula	Number
	Conc.	Corrn.		Sigma				of ions
Si K	0.44	0.5686	0.55	0.07	0.52	1.18	SiO <sub>2</sub>	0.06
S K	21.14	0.7656	19.85	0.16	16.34	49.57	SO <sub>3</sub>	1.87
Ca K	0.85	0.9372	0.65	0.07	0.43	0.91	CaO	0.05
As L	62.45	1.2266	36.61	0.21	12.89	48.33	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.48
O			42.33	0.21	69.82			8.00
Totals			100.00					
							Cation sum	3.46

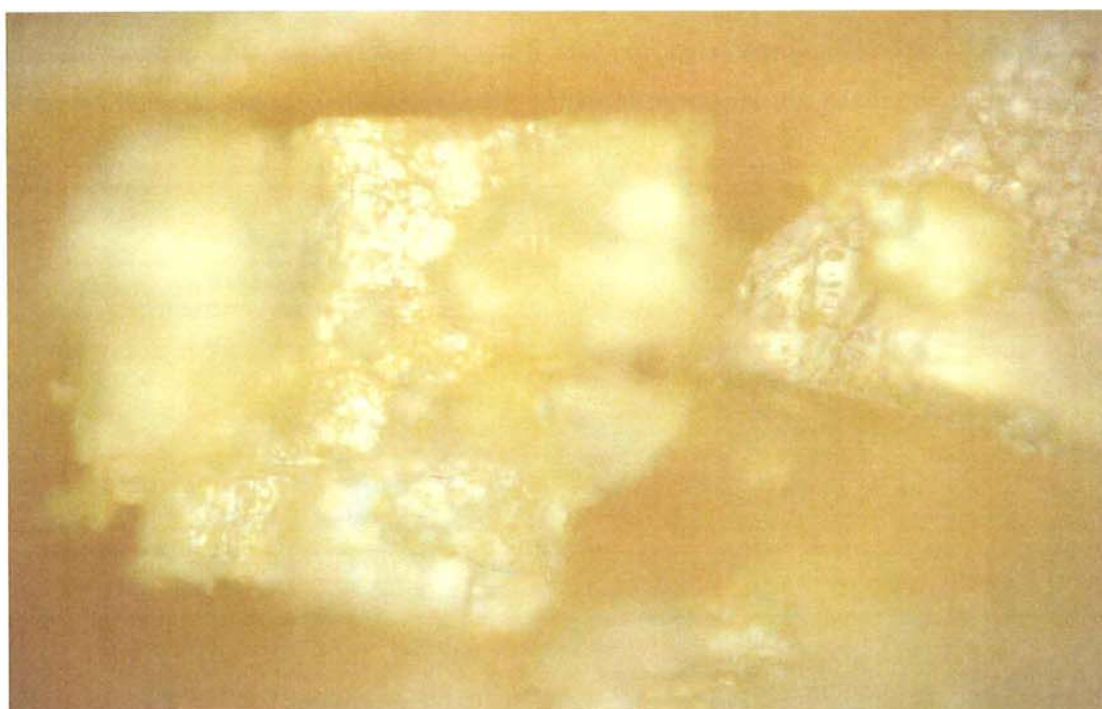


### 6.2.2.3 Αναλύσεις Raman

Στο φάσμα Raman του δείγματος ARE-2 (Εικ.6.39 α) μετρήθηκαν οι εξής τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 137, 155, 181, 203, 292, 311, 356, 382  $\text{cm}^{-1}$  (Εικ. 6.39,β).

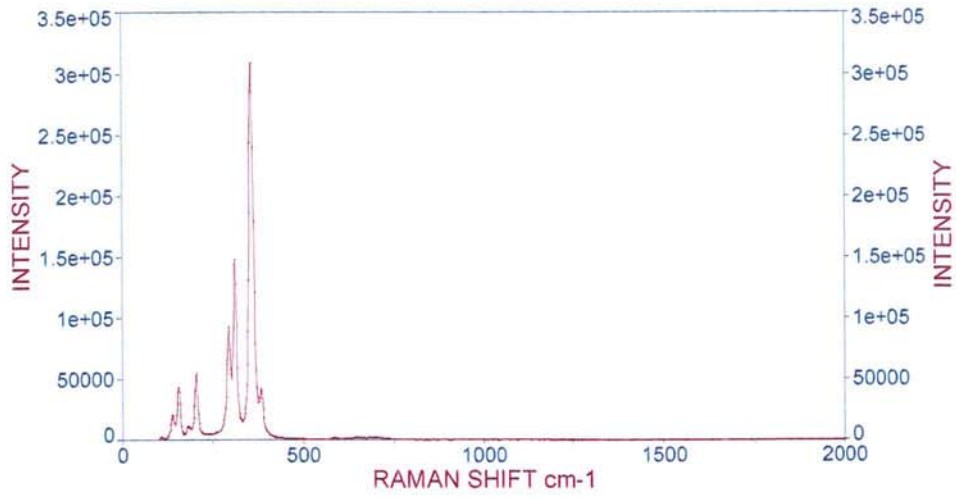
Σύμφωνα με την βιβλιογραφία έχουμε τις εξής χαρακτηριστικές κορυφές Raman για το Orpiment: 139,160, 183, 202, 305, 348, 354, 361, 381, 393  $\text{cm}^{-1}$  (Elizabeth West Fitzhugh 1997)

Κατόπιν παραβολής των τιμών του φάσματος Ραμάν με κωδικό ARE-2 με τις τιμές της βιβλιογραφίας έχουμε σύμπτωση στις παρακάτω τιμές: 137, 155, 181, 203, 311, 356, 382  $\text{cm}^{-1}$  κατά συνέπεια το δείγμα ταυτίζεται με Orpiment. Το φάσμα Raman της εικ. 6.40 ( φάσμα αναφοράς) παρουσιάζει μεγάλη σύμπτωση επίσης με το φάσμα Raman της εικ. 6.39β.

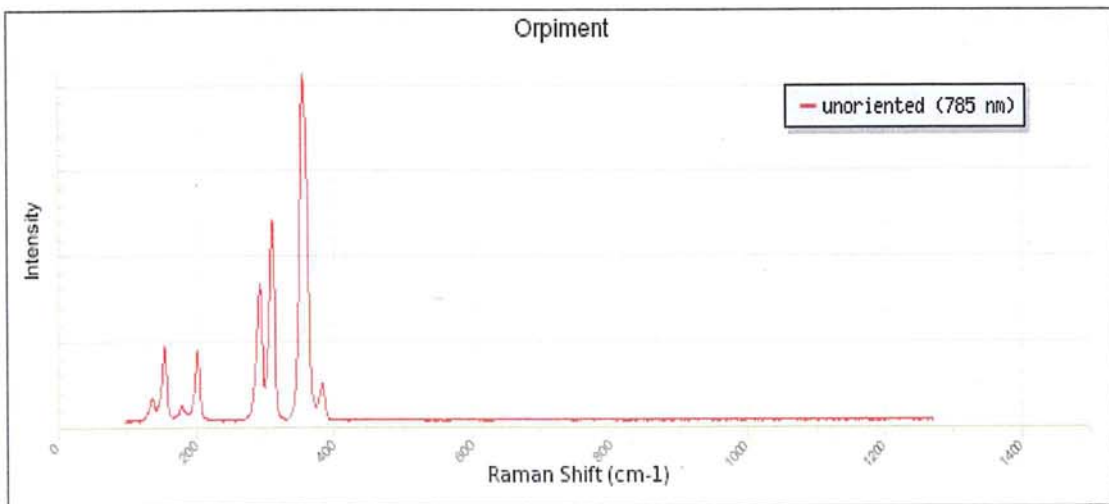


**Εικ. 6.39α:** Μικροφωτογραφία (20X) του δείγματος ARE-2 της περιοχής που λήφθηκε το φάσμα Ραμάν.

### RAMAN SPECTRA ARE-2

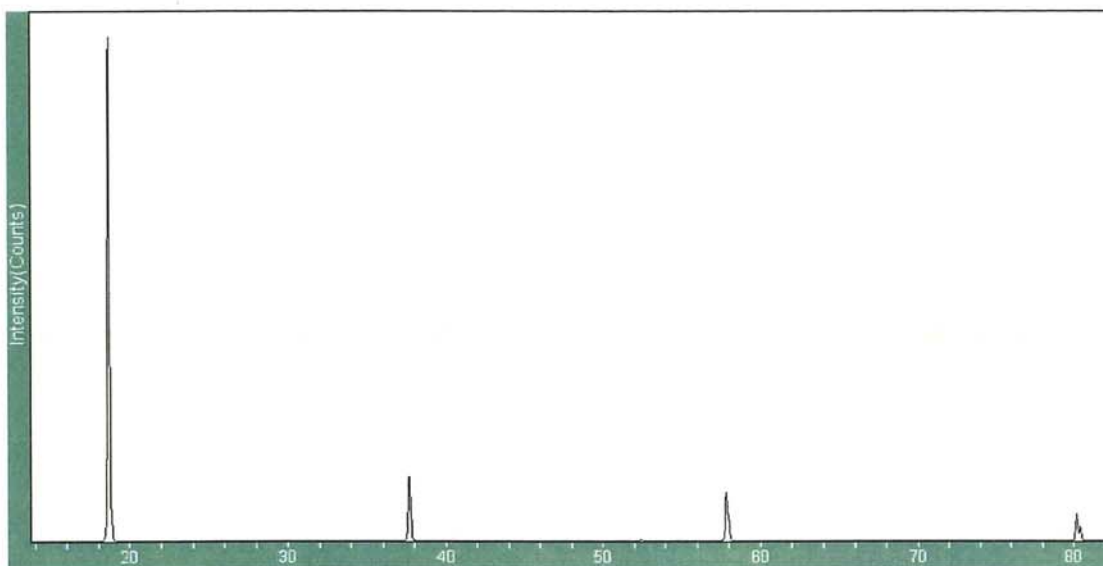


**Εικ. 6.39β:** Φάσμα Ραμάν του δείγματος ARE-2 το οποίο ταυτίστηκε με το ορυκτό Orpiment με παραβολή του δείγματος προτύπου RRUFF ID:R060105 της εικ. 6.40

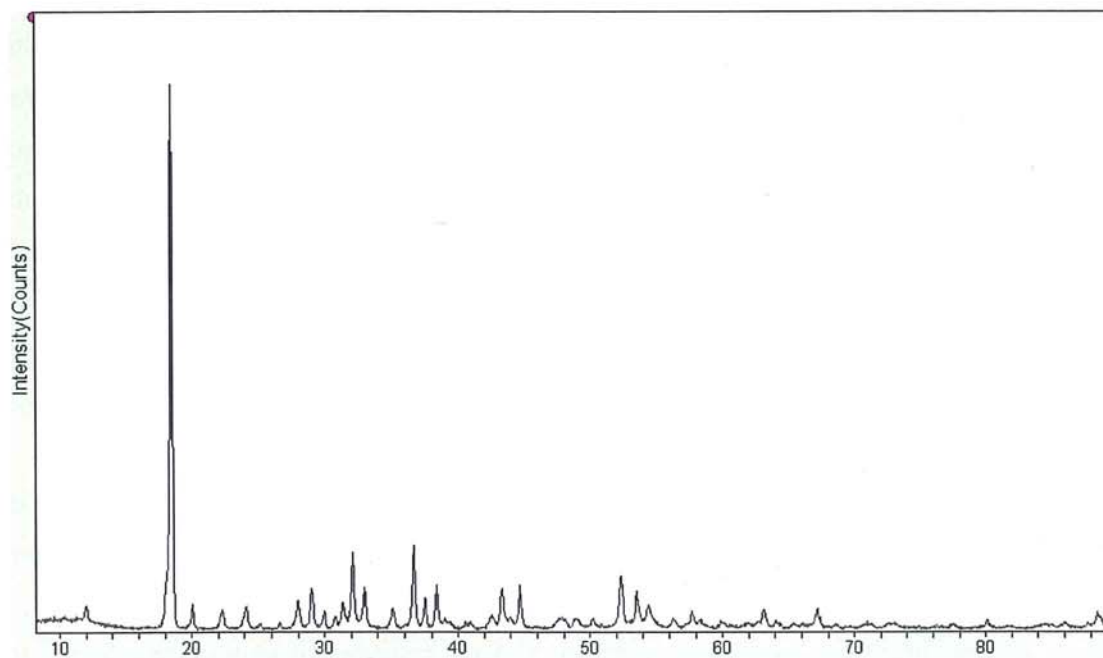


**Εικ. 6.40:** Πρότυπο φάσμα Ραμάν από την Βάση RRUF με κωδικό RRUFF ID:R060105.

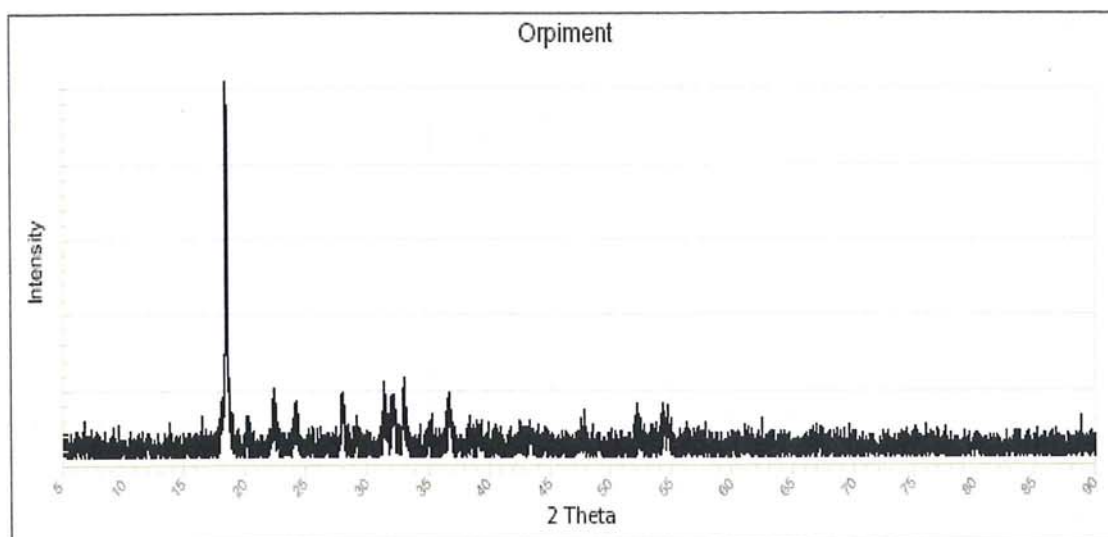
#### 6.2.2.4 Αναλύσεις XRD



**Εικ. 6.41:** Φάσμα Περίθλασης ακτίνων-X του δείγματος ARE-1 (άξονας X:2θ/ άξονα Ψ: ένταση) το δείγμα ταυτίζεται με Orpiment 44-1419 As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> από την βάση προτύπων φασμάτων Jade.



**Εικ. 6.42:** Φάσμα Περίθλασης ακτίνων-X του δείγματος ARE-2 το οποίο ταυτίζεται με Orpiment 44-1419 As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> από την βάση προτύπων φασμάτων Jade.



**Εικ. 6.43:** Φάσμα περίθλασης ακτίνων-Χ από πρότυπο δείγμα ορπιμεντ με κωδικό RRUFF ID: R060105.1

### 6.2.3 Συζήτηση επι των αποτελεσμάτων των δειγμάτων ARE-1, ARE-2 (αρρενικόν)

Δεχόμενοι την ταύτιση του όρου αρρενικόν στο *Περί λίθων* του Θεόφραστου με το σουλφίδιο του αρσενικού που προτείνει ο Caley (1956) προβήκαμε στην μελέτη δύο δειγμάτων ορυκτού κίτρινου θείουχου αρσενικού (orpiment) του δείγματος ARE-1 και του δείγματος ARE-2. Το μεν πρώτο προέρχεται από τα μεταλλεία Ελμπρουζίσκου στον Καύκασο στην πλευρά της Ρωσσίας, ενώ το δεύτερο προέρχεται από την περιοχή Nikitonka Deposit της σημερινής Ουκρανίας. Με δεδομένο ότι ο Θεόφραστος στο έργο του δεν κάνει αναφορά σε θέση εξόρυξης του αρρενικού επιδιώχθηκε τα δείγματα να προέρχονται από περιοχές που θα μπορούσαν κατά την εποχή του να είναι προσβάσιμες για τους δρόμους του εμπορίου. Η περιοχή της παρευξείνιας ακτής της Ουκρανίας ήταν άλλωστε διάσπαρτη από ελληνικές πόλεις όπως το Παντικάπαιον, η Νικόπολη κ.α.

Όσον αφορά τα αναλυτικά δεδομένα στο δείγμα ARE-1 έγινε ανάλυση με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης με ζεύξη με μικροαναλυτή φθορισμού ακτίνων-Χ όπου πιστοποιήθηκε η χημική του σύσταση. Η καθοριστική ταυτοποίηση του δείγματος ARE-1 έγινε με την χρήση της περίθλασης ακτίνων-Χ όπου προέκυψε ο χαρακτηρισμός του με παραβολή προτύπου από την βάση δεδομένων Jade ορυκτού orpiment  $\text{As}_2\text{S}_3$ . Στην μέτρηση του δείγματος ARE-1 με υπέρυθρη φασματοσκοπία διέλευσης με χρήση παστίλιας  $\text{KBr}$  δεν μας έδωσε αποτελέσματα συγκρίσιμα με τα δεδομένα από την βιβλιογραφία λόγω του ότι οι τιμές που ταυτίζουν το θειούχο αρσενικό στο υπέρυθρο βρίσκονται έξω από το εύρος των περιοχών διερεύνησης των οργάνων που είχαμε στην διάθεση κατά την παρούσα έρευνα. Με την ίδια λογική κινηθήκαμε και στην χρήση της φωτοακουστικής υπέρυθρης

φασματοσκοπίας της οποίας το όριο ήταν τα 500  $\text{cm}^{-1}$  ως κατώτατο που όμως βρίσκεται πολύ μακριά από το 350  $\text{cm}^{-1}$  που θα μας ταύτιζε το δείγμα στο υπέρυθρο. Έτσι ερευνήθηκε η πιθανότητα να προκύψει ταύτιση μεταξύ των δύο δειγμάτων σε άλλες περιοχές του υπέρυθρου έχοντας πια ως δεδομένο την γνώση της χημικής σύστασης των δειγμάτων που μετρούσαμε.

Όσον αφορά το δείγμα ARE- 2 έγινε η χημική του ανάλυση με χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης με ζεύξη μικροαναλυτή φθορισμού ακτίνων-X όπου διαπιστώθηκε η παρουσία αρσενικού και θείου βασικών συστατικών του Όρπιμεντ. Στην συνέχεια έγινε μέτρηση του δείγματος με φασματοσκοπία Raman όπου διαπιστώθηκε ταύτιση με τια αναφερόμενες τιμές της βιβλιογραφίας καθώς και σύγκριση της φασματικής του καμύλης με πρότυπο φάσμα Ραμάν από ορυκτό θειούχο αρσενικό από την βάση δεδομένων RRUFF-PROJECT.

Στην μελέτη του δείγματος ARE-2 με την μέθοδο της υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας έγιναν εκτός από την αρχική μέτρηση και δύο επαναμετρήσεις για την διαπίστωση της επαναληψιμότητας της μεθόδου και της αξιοποίησης των δεδομένων που λάβαμε για συσχέτισμό τους με το δείγμα ARE-1 με το οποίο προέκυψε σύγκλιση τιμών ικανή να δώσει την δυνατότητα χρήσης της μεθόδου για ταύτιση του συγκεκριμένου υλικού με αυτήν την τεχνική.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

### - Κόκκινες Χρωστικές

#### 7.1 Κιννάβαρι Ιβηρίας (κωδικός δείγματος CIN-1)

Κιννάβαρι Κολχίδος (κωδικός δείγματος CIN-2)

Κιννάβαρι Εφέσου

##### 7.1.1. Εισαγωγή

Ο Θεόφραστος στο έργο του «Περί λίθων» αναφέρει στο 58 κεφάλαιο τα σχετικά με το κιννάβαρι το οποίο μας εξηγεί ότι εξορύσσεται σε διάφορους τόπους όπως η Ιβηρία, η Κολχίδα και βόρεια της Εφέσου.

Lap 58.1 to Lap 58.2

γίνεται δὲ καὶ κιννάβαρι τὸ μὲν αὐτοφυῆς τὸ δὲ κατ' ἐργασίαν.  
αὐτοφυῆς μὲν τὸ περὶ Ἰβηρίαν σκληρὸν σφόδρα καὶ λιθῶδες,

*Μ.τ.φ.: υπάρχει και κιννάβαρι φυσικό και τεχνητό. Το μεν φυσικό βρίσκεται στην Ιβηρία και είναι σκληρό πολύ και σαν πέτρα.*

Lap 58.2 to Lap 58.4

καὶ τὸ ἐν Κόλχοις. τοῦτο δὲ φασιν εἶναι <ἐπι> κρημνῶν,  
ὃ καταβάλλουσι τοξεύοντες.

*Μ.τ.φ.: όπως και της Κολχίδος . αυτό λένε βρίσκεται σε γκρεμούς και το ρίχνουν χτυπώντας το με βέλη.*

Lap 58.4 to Lap 58.6

τὸ δὲ κατ' ἐργασίαν ὑπὲρ Ἐφέσου μικρὸν <ἐν Κιλβιανοῖς (?)>  
ἐξ ἑνὸς τόπου μόνον. ἔστι δ' ἄμμος ἣν συλλέγουσι λαμπυρίζουσαν  
καθάπερ ὁ κόκκος·

*Μ.τ.φ.: το δε τεχνητό μόνο σε ένα μέρος γίνεται κοντά (βόρεια ) στην Έφεσο στην περιοχή των  
Κιλβιανών (?) είναι σαν άμμος που την μαζεύουν και λαμπυρίζει όπως ο κόκκος.*

Ο Διοσκουρίδης στο ἔργο του περί ὕλης Ἰατρικῆς αναφέρει για το κιννάβαρι τα εξής:

De materia medica 5.76.1.1 to De materia medica 5.76.1.2

5.76.1 ὁ δὲ κεκαυμένος χαλκός ἔστι καλὸς ὁ ἐρυθρὸς καὶ  
ἐν τῇ τρίψει κινναβαρίζων,

*Μ.τ.φ.: ο καμένος χαλκός είναι καλός ὁ κόκκινος και ὅταν τριφτεῖ μοιάζει με κιννάβαρι  
(εννοῖται στο χρώμα).*

De materia medica 5.94.1.1 to De materia medica 5.94.1.5

κιννάβαρι οἶονταί τινες τὸ αὐτὸ ὑπάρχειν τῷ καλου-  
μένῳ μινίῳ πλανώμενοι· τὸ μὲν γὰρ μίνιον σκευάζεται ἐν  
Σπανίᾳ ἐκ λίθου τινὸς μεμειγμένου τῇ ἀργυρίτιδι ψάμμῳ,  
ὅστις ἄλλως μὲν οὐ γινώσκεται, ἐν δὲ τῇ χώνῃ μεταβάλλει εἰς  
εὐανθέστατον καὶ φλογωδέστατον χρώμα.

*Μ.τ.φ.: μερικοί πιστεύουν ὅτι το κιννάβαρι είναι το ἴδιο με το αποκαλούμενο μίνιο, σφάλοντας.  
Γιατί το μίνιο παρασκευάζεται στην Ισπανία ἀπὸ κάποιο ορυκτὸ αναμειγμένο με αργυρούχο  
άμμο, το ορυκτὸ αὐτὸ δεν αναγνωρίζεται ἀλλιῶς, ἀλλὰ στο χωνευτήρι παίρνει ἕνα πολὺ ζωηρὸ  
και φλογερὸ χρώμα.*

De materia medica 5.94.2.2 to De materia medica 5.94.2.5

τὸ δὲ κιννάβαρι κομίζεται μὲν ἀπὸ τῆς  
Λιβύης, πιπράσκειται δὲ πολλοῦ καὶ τοσοῦτον, ὡς μόλις ἐξαρκεῖν  
τοῖς ζωγράφοις εἰς τὴν ἐν ταῖς γραμμαῖς ποικιλίαν. ἔστι δὲ καὶ  
βαθύχρονον, ὅθεν ἐνόμισάν τινες αὐτὸ αἶμα εἶναι δρακόντιον.

*Μ.τ.φ.: το κιννάβαρι, εξάλλου έρχεται από την Λιβύη και πωλείται ακριβά, και μάλιστα τόσο, ώστε μόλις που αρκεί στους ζωγράφους για την διακόσμηση των γραμμών. Έχει και βαθύ χρώμα και γι' αυτό μερικοί νόμισαν ότι είναι αίμα φιδιού.*

De materia medica 5.94.3.1 to De materia medica 5.94.3.1

δύναμιν δέ έχει τὸ κιννάβαρι τὴν αὐτὴν τῶ αἱματίτη,

*Μ.τ.φ.: το κιννάβαρι έχει την ίδια δράση με τον αιματίτη,*

De materia medica 5.95.1.3 to De materia medica 5.95.2.3

θέντες γὰρ ἐπὶ λοπάδος κεραμεῶς κόγχον σιδηροῦν ἔχοντα κιννά-  
βαρι, περικαθάπτουσιν ἄμβικα περιαλείψαντες πηλῶ, εἴθ'  
ὑποκαίουσιν ἄνθραξιν· ἡ γὰρ προσίζουσα τῶ ἄμβικι αἰθάλη  
5.95.2 ἀποψηχθεῖσα ὑδράργυρος γίνεται. εὐρίσκεται δὲ καὶ ἐν τῶ  
μεταλλεύεσθαι τὸν ἄργυρον πρὸς ταῖς στέγαις κατὰ σταλαγ-  
μοὺς συνεστῶσα.

*Μ.τ.φ.: αφού τοποθετήσουν σε μια κεραμική λεκάνη ένα σιδερένιο κουτάλι το οποίο έχει κιννάβαρι, του φοράνε από πάνω έναν ἄμβυκα, αφού το αλείψουν με πηλό,κι έπειτα το καίνε στην φωτιά , γιατί η αιθάλη που κάθεται πάνω στο ποτήρι, αν κρυώσει, γίνεται υδράργυρος. Βρίσκεται και κατά την επεξεργασία του αργύρου στις στέγες των μεταλλουργείων μαζεμένος σε σταγόνες.*

De materia medica 5.105.1.2 to De materia medica 5.105.1.4

καὶ καθαρὰν, κινναβαρίζουσιν τὴν  
χρῶαν, ἔτι δὲ θειώδη ἀποφορὰν ἔχουσιν.

δύναμιν δὲ ἔχει καὶ ὄπτησιν τὴν αὐτὴν τῶ ἀρσενικῶ.

*Μ.τ.φ.: και καθαρή, που έχει το χρώμα της κιννάβαρης, και επιπλέον έχει μυρωδιά θειαφιού, έχει και τις ιδιότητες και ψήνεται με τον ίδιο τρόπο με το αρσενικό.*

De materia medica 5.126.5.2 to De materia medica 5.126.5.3

αἱματίτης βαθύτερον καὶ τῶ κινναβάρει ἔοικός.

*Μ.τ.φ.: αιματίτης σκουρόχρωμος και που να μοιάζει με κιννάβαρι.*

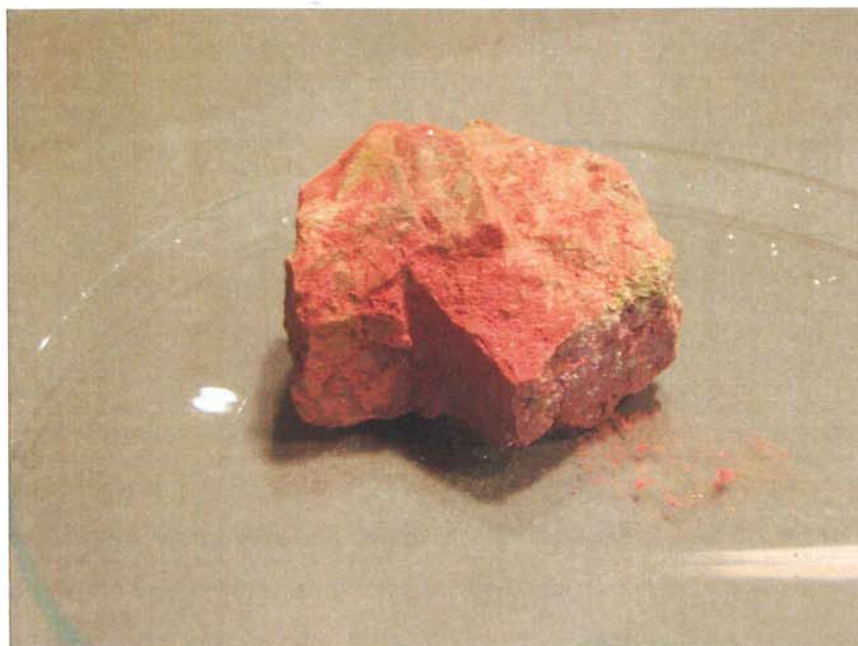


### 7.1.2 Αναλύσεις

Τα δείγματα με κωδικούς CIN-1 (Εικ.7.1), CIN-2 (Εικ.7.2) αναλύθηκαν με περίθλαση ακτίνων-Χ, με υπέρυθη φωτοακουστική φασματοσκοπία υπέρυθρο, με φασματοσκοπία Ραμάν, και με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης με ζεύξη μικροαναλυτή φθορισμού ακτίνων-Χ.



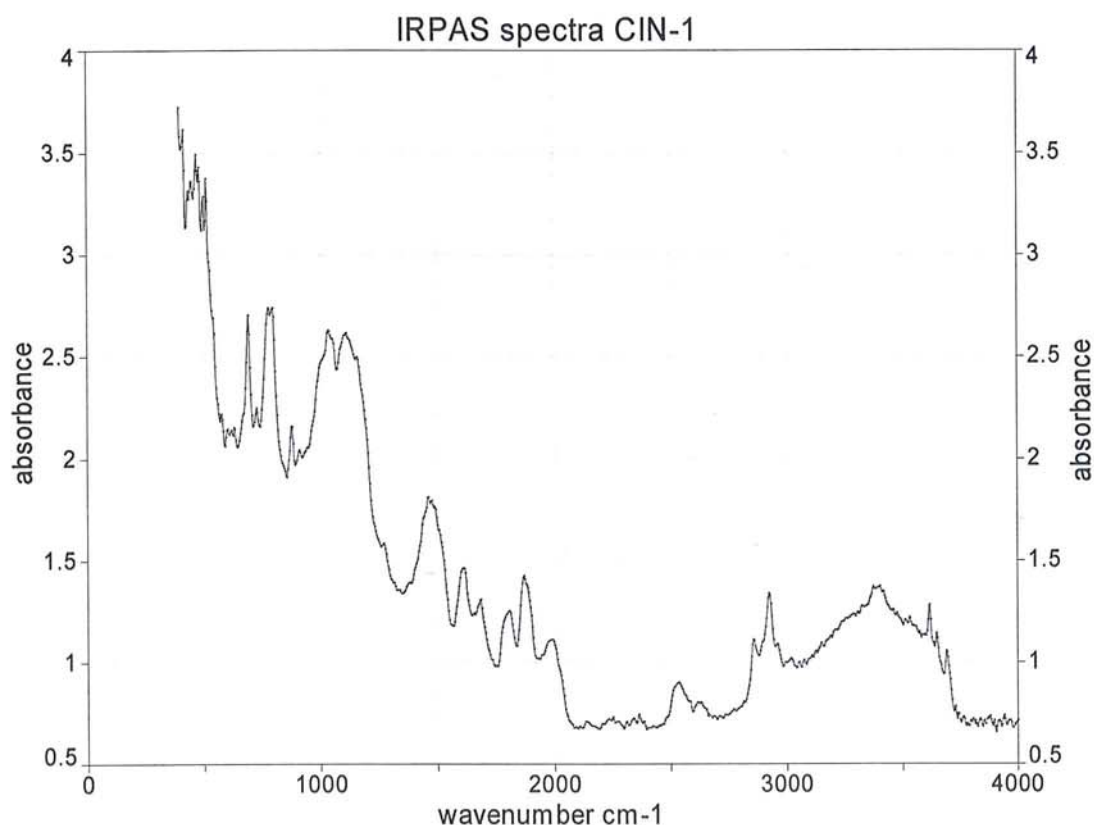
**Εικ. 7.1:** Δείγμα ορυκτού κινναβαρίτη από τα μεταλλεία του Αλμάντεν της Ισπανίας με κωδικό CIN-1.



**Εικ. 7.2:** Δείγμα ορυκτού κινναβαρίτη από το μεταλλείο Ελμπρουσίσκου του Καυκάσου (Ρωσσία) με κωδικό CIN-2.

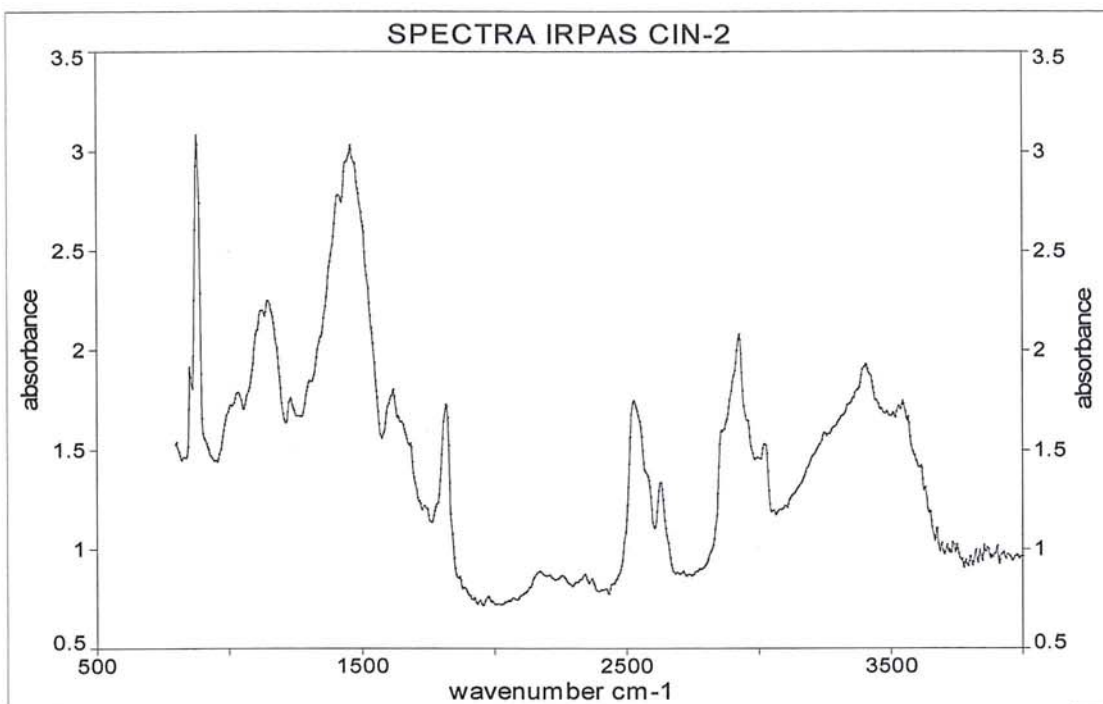
### 7.1.2.1 Αναλύσεις Φωτοακουστικής Φασματοσκοπίας στο ΥΕ

Στο φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος CIN-1 μετρήθηκαν οι εξής τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 416, 470, 513, 694, 779, 798, 883, 1041, 1107, 1461, 1612, 1685, 1809, 1870, 1986, 2252, 2364, 2430, 2630, 2858, 2927, 2958, 3375, 3620, 3649, 3691  $\text{cm}^{-1}$  (Εικ. 7.3)



**Εικ. 7.3:** Φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος CIN-1.

Από την βιβλιογραφία βρήκαμε ότι το ορυκτό κιννάβαρι (Cinnabar  $\text{HgS}$ ) λόγω της μεγάλης τιμής διάθλασης του δεν μπορεί να καταγραφεί σε φάσμα υπέρυθρου με τις συνήθεις φασματοσκοπικές μεθόδους λήψης (Van Asperen De Boer 1969). Παρ' όλα αυτά φάσματα υπέρυθρου για κιννάβαρι καθώς και για συνθετικό βερμύλιο έχουν δημοσιευθεί από τους Karr και Kovach (1969). Οι τιμές που δίνονται είναι οι ακόλουθες 340  $\text{cm}^{-1}$ , 123  $\text{cm}^{-1}$ , 277  $\text{cm}^{-1}$ , 87  $\text{cm}^{-1}$ , 38  $\text{cm}^{-1}$  (Karr και Kovach 1969).

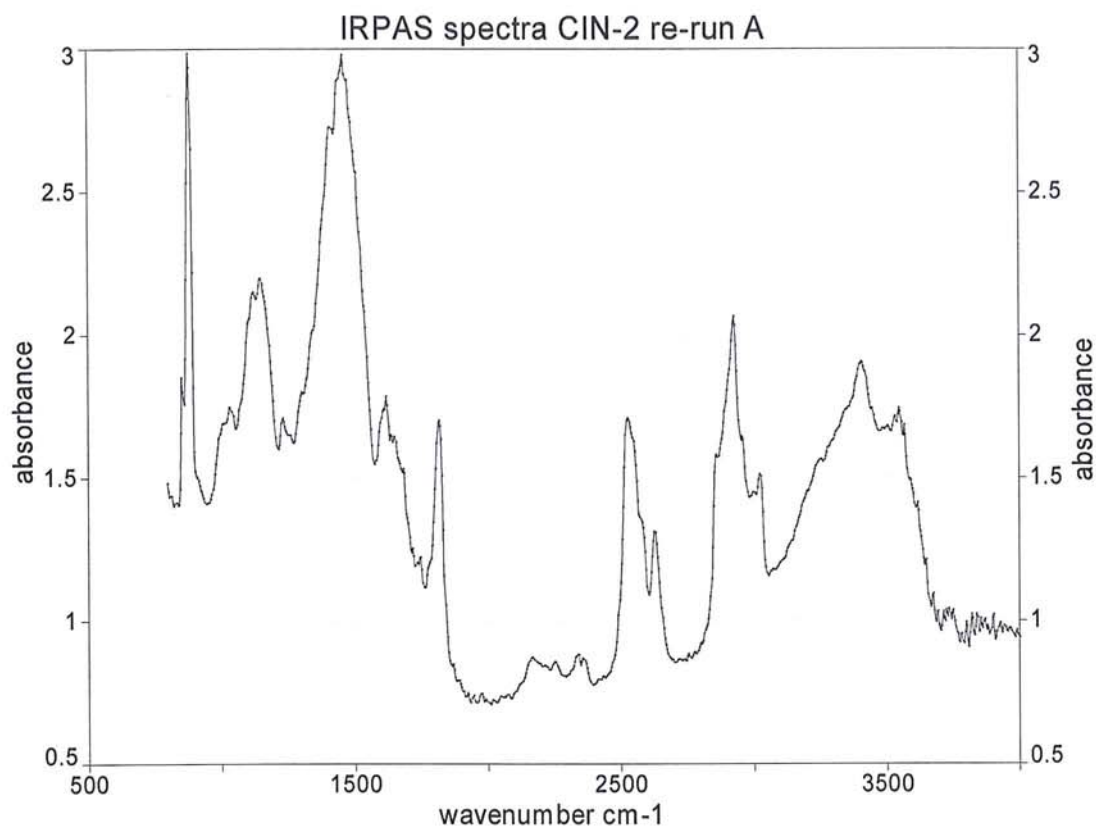


**Εικ. 7.4:** Φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος CIN-2.

Στο φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος CIN-2 μετρήθηκαν οι εξής τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 779, 902, 1095, 1218, 1365, 1434, 1743, 2121, 2252, 2576, 2862, 2970, 3008, 3456  $\text{cm}^{-1}$  (Εικ. 7.4).

Από την βιβλιογραφία βρήκαμε ότι το ορυκτό κιννάβαρι (Cinnabar  $\text{HgS}$ ) λόγω της μεγάλης τιμής διάθλασης του δεν μπορεί να καταγραφεί σε φάσμα υπέρυθρου με τις συνήθεις φασματοσκοπικές μεθόδους λήψης (Van Asperen De Boer 1969). Παρ'όλα αυτά φάσματα υπέρυθρου για κιννάβαρι καθώς και για συνθετικό βερμύλιο έχουν δημοσιευθεί από τους Karr και Kovach (1969). Οι τιμές που δίνονται είναι οι ακόλουθες 340  $\text{cm}^{-1}$ , 123  $\text{cm}^{-1}$ , 277  $\text{cm}^{-1}$ , 87  $\text{cm}^{-1}$ , 38  $\text{cm}^{-1}$  (Karr και Kovach 1969).

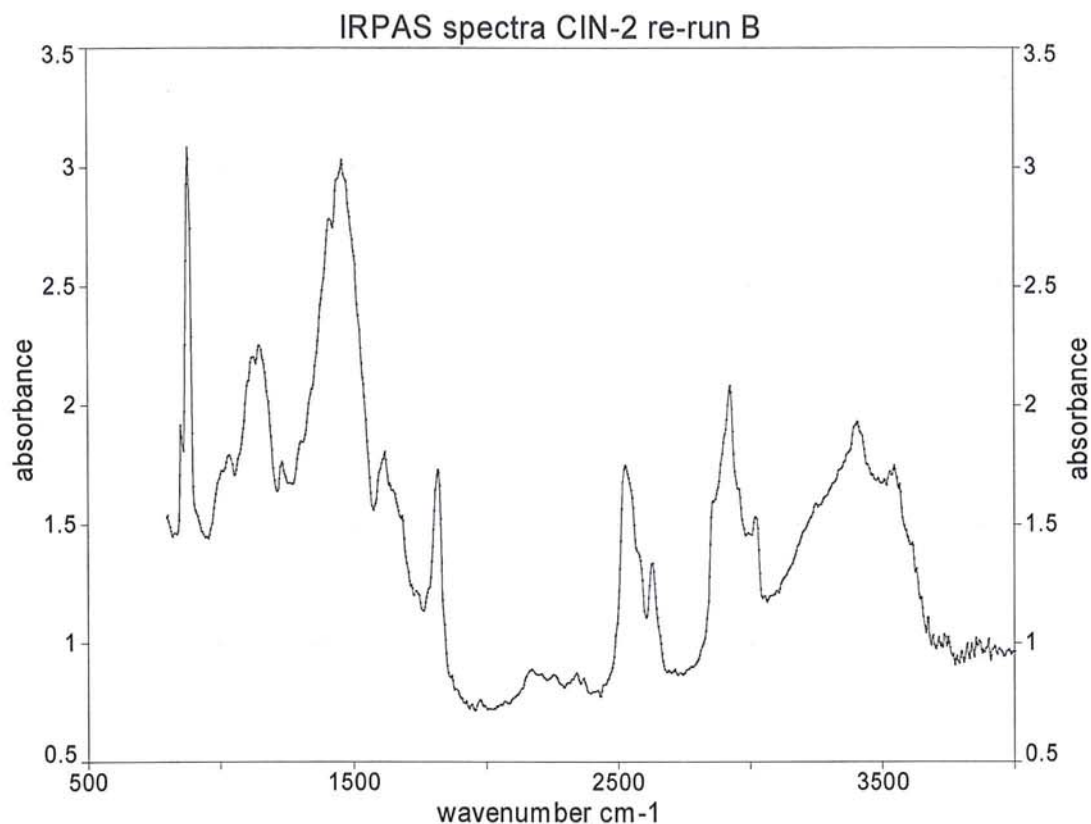
Μεταξύ των δύο μετρήσεων υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας των δειγμάτων CIN-1 και CIN-2 οι ταύτιση που προκύπτει είναι ικανοποιητική και ικανή να χρησιμοποιηθεί περαιτέρω στην ταυτοποίηση χρωστικών.



**Εικ. 7.5:** Φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος CIN-2 πρώτη επαναμέτρηση.

Στο φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος CIN-2 κατά την πρώτη επαναμέτρηση μετρήθηκαν οι εξής τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 879, 1029, 1118, 1149, 1230, 1411, 1458, 1620, 1647, 1743, 1816, 2163, 2256, 2337, 2356, 2522, 2630, 2858, 2923, 3020, 3402, 3548, 3614, 3676  $\text{cm}^{-1}$  (Εικ. 7.5).

Από την βιβλιογραφία βρήκαμε ότι το ορυκτό κιννάβαρι (Cinnabar  $\text{HgS}$ ) λόγω της μεγάλης τιμής διάθλασης του δεν μπορεί να καταγραφεί σε φάσμα υπέρυθρου με τις συνήθεις φασματοσκοπικές μεθόδους λήψης (Van Asperen De Boer 1969). Παρ' όλα αυτά φάσματα υπέρυθρου για κιννάβαρι καθώς και για συνθετικό βερμύλιο έχουν δημοσιευθεί από τους Karr και Kovach (1969). Οι τιμές που δίνονται είναι οι ακόλουθες 340  $\text{cm}^{-1}$ , 123  $\text{cm}^{-1}$ , 277  $\text{cm}^{-1}$ , 87  $\text{cm}^{-1}$ , 38  $\text{cm}^{-1}$  (Karr και Kovach 1969).

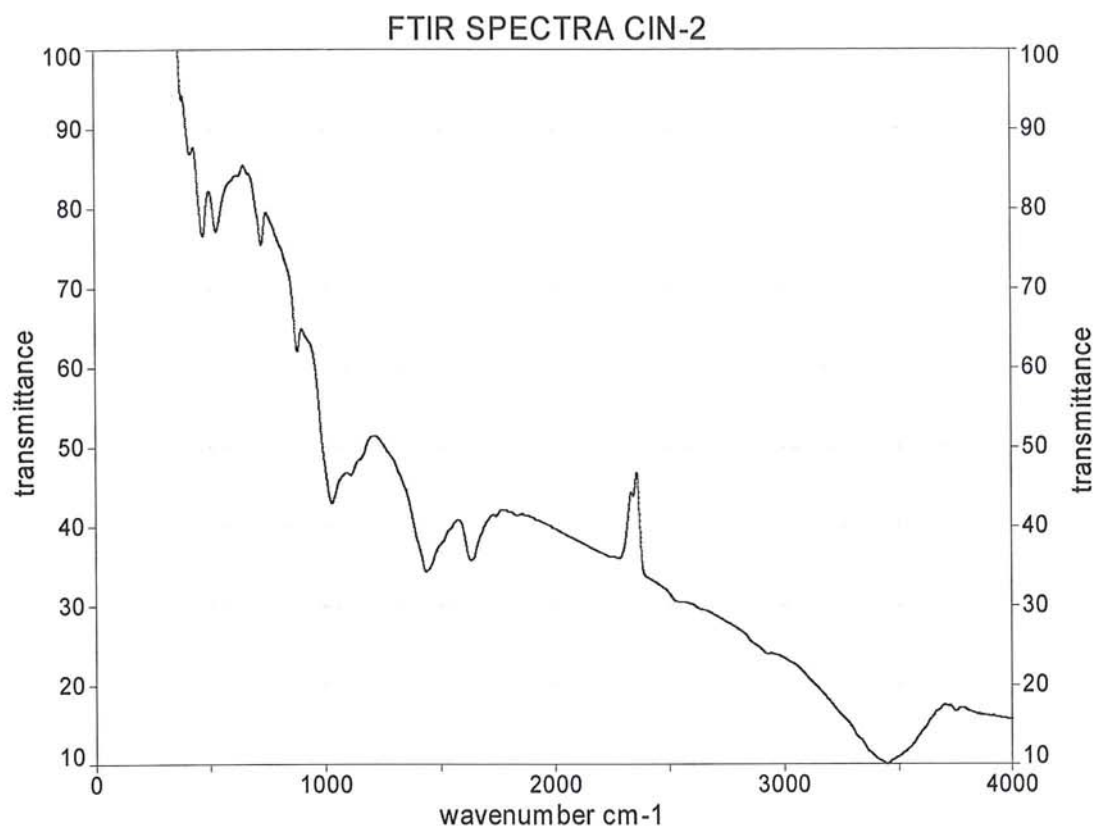


**Εικ. 7.6:** Φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος CIN-2 δεύτερη επαναμέτρηση.

Στο φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος CIN-2 κατά την δεύτερη επαναμέτρηση μετρήθηκαν οι εξής τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 852, 879, 1033, 1118, 1149, 1230, 1411, 1458, 1616, 1816, 1974, 2163, 2256, 2341, 2368, 2526, 2630, 2858, 2923, 3024, 2347, 3402, 3544, 3610, 3629, 3672  $\text{cm}^{-1}$  (Εικ. 7.6).

Από την βιβλιογραφία βρήκαμε ότι το ορυκτό κιννάβαρι (Cinnabar  $\text{HgS}$ ) λόγω της μεγάλης τιμής διάθλασης του δεν μπορεί να καταγραφεί σε φάσμα υπέρυθρου με τις συνήθεις φασματοσκοπικές μεθόδους λήψης (Van Asperen De Boer 1969). Παρ'όλα αυτά φάσματα υπέρυθρου για κιννάβαρι καθώς και για συνθετικό βερμύλιο έχουν δημοσιευθεί από τους Karr και Kovach (1969). Οι τιμές που δίνονται είναι οι ακόλουθες 340  $\text{cm}^{-1}$ , 123  $\text{cm}^{-1}$ , 277  $\text{cm}^{-1}$ , 87  $\text{cm}^{-1}$ , 38  $\text{cm}^{-1}$  (Karr και Kovach 1969).

Μεταξύ των δύο επαναμετρήσεων υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας των δειγμάτων CIN-1 και CIN-2 οι ταύτιση που προκύπτει είναι ικανοποιητική και ικανή να χρησιμοποιηθεί περαιτέρω στην ταυτοποίηση χρωστικών.



**Εικ. 7.7:** Φάσμα υπέρυθρης φασματοσκοπίας διέλευσης του δείγματος CIN-2 σε παστίλια KBr.

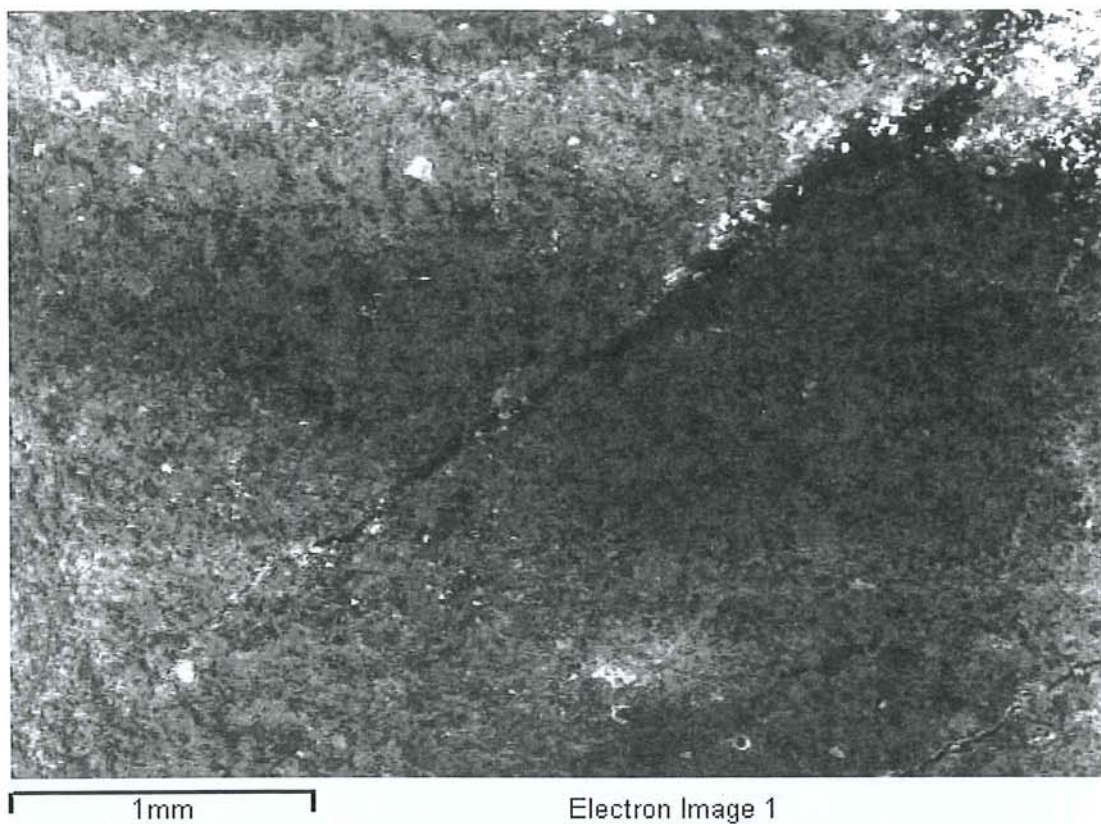
Στο φάσμα υπέρυθρης φασματοσκοπίας διέλευσης του δείγματος CIN-2 σε παστίλια KBr μετρήθηκαν οι εξής τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές (βυθίσματα): 416, 532, 727, 880, 1029, 1110, 1437, 1637, 2278, 2396, 2536, 2930, 3454, 3754 cm-1 (Εικ. 7.7).

Από την βιβλιογραφία βρήκαμε ότι το ορυκτό κιννάβαρι (Cinnabar HgS) λόγω της μεγάλης τιμής διάθλασης του δεν μπορεί να καταγραφεί σε φάσμα υπερύθρου με τις συνήθεις φασματοσκοπικές μεθόδους λήψης (Van Asperen De Boer 1969). Παρ' όλα αυτά φάσματα υπερύθρου για κιννάβαρι καθώς και για συνθετικό βερμύλιο έχουν δημοσιευθεί από τους Karr και Kovach (1969). Οι τιμές που δίνονται είναι οι ακόλουθες 340 cm-1, 123 cm-1, 277 cm-1, 87 cm-1, 38 cm-1 (Karr και Kovach 1969).

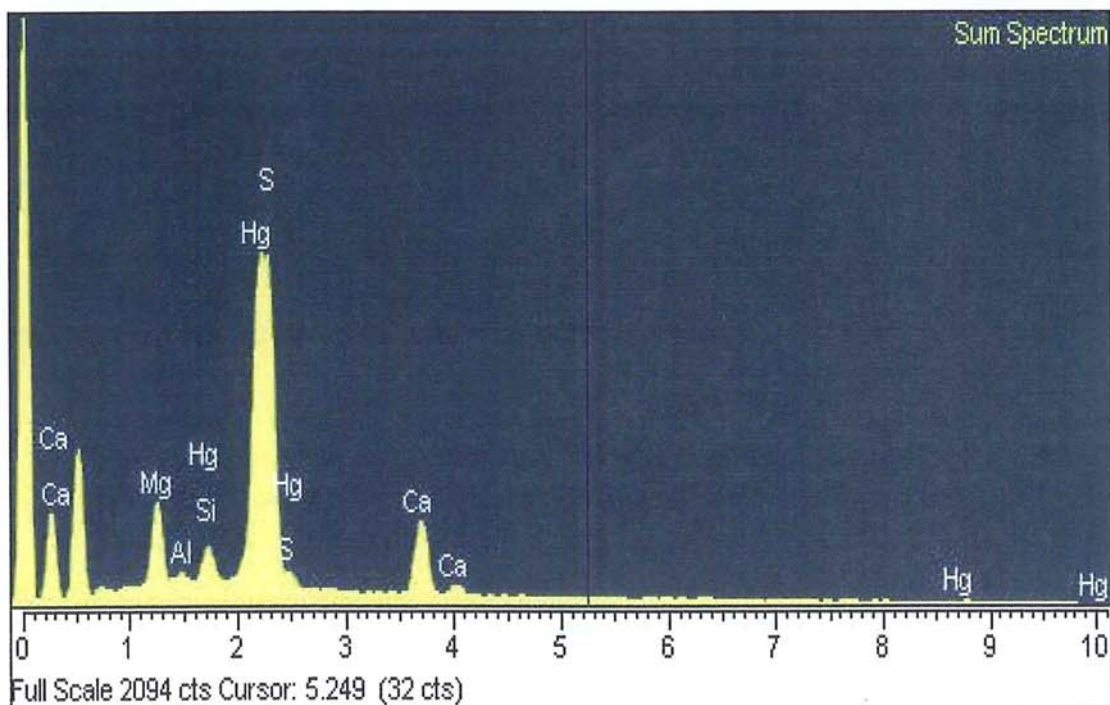
#### 7.1.2.2 Αναλύσεις SEM/EDS

Τα δείγματα CIN-1 από τα μεταλλεία του Αλμάντεν της Ισπανίας και CIN-2 από το μεταλλείο Ελμπρουζίσκου στον Καύκασο αναλύθηκαν με την μέθοδο της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας Σάρωσης με ζεύξη μικροαναλυτή φθορισμού ακτίνων-X στο εργαστήριο

Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας του ΤΕΙ Αθήνας σε συνεργασία με τον υπεύθυνο κ. Καραμπότσο Αθ. (Εικ.7.8 – 7.11) και (πιν.7,1), (πιν.7,2).



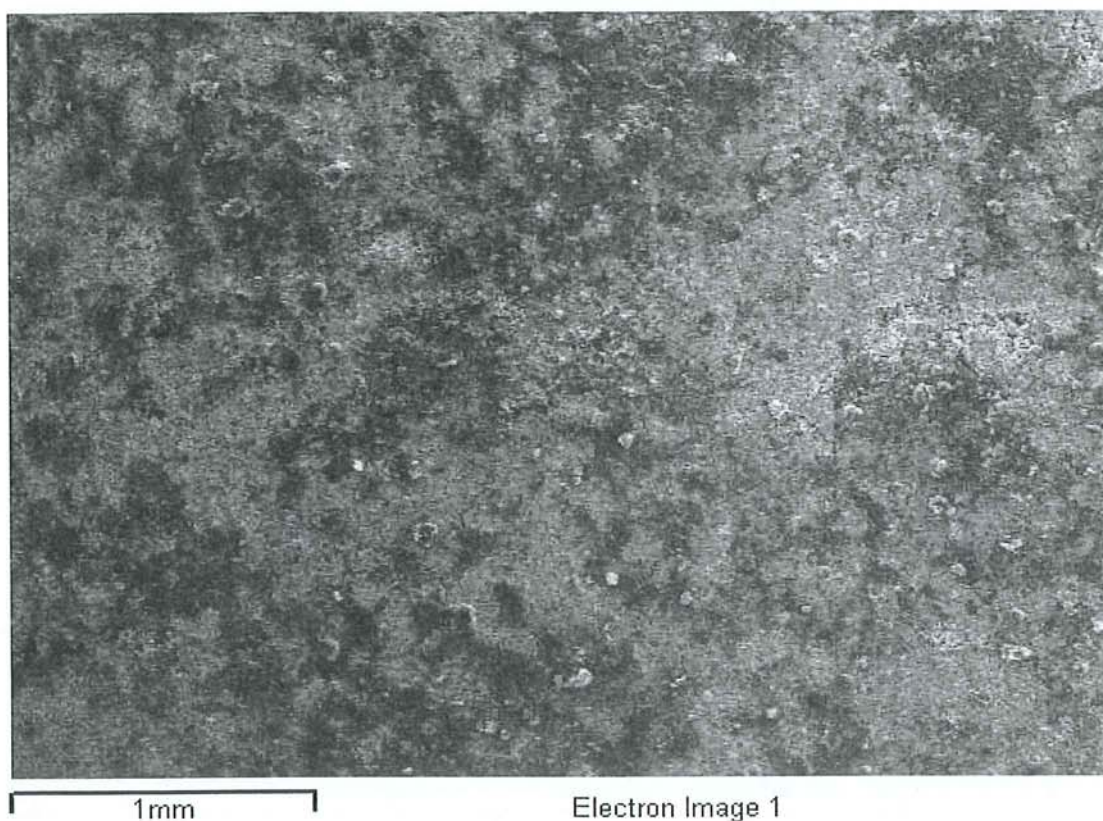
**Εικ. 7.8:** Μικροφωτογραφία του δείγματος CIN-1



**Εικ. 7.9:** Φάσμα του δείγματος CIN-1

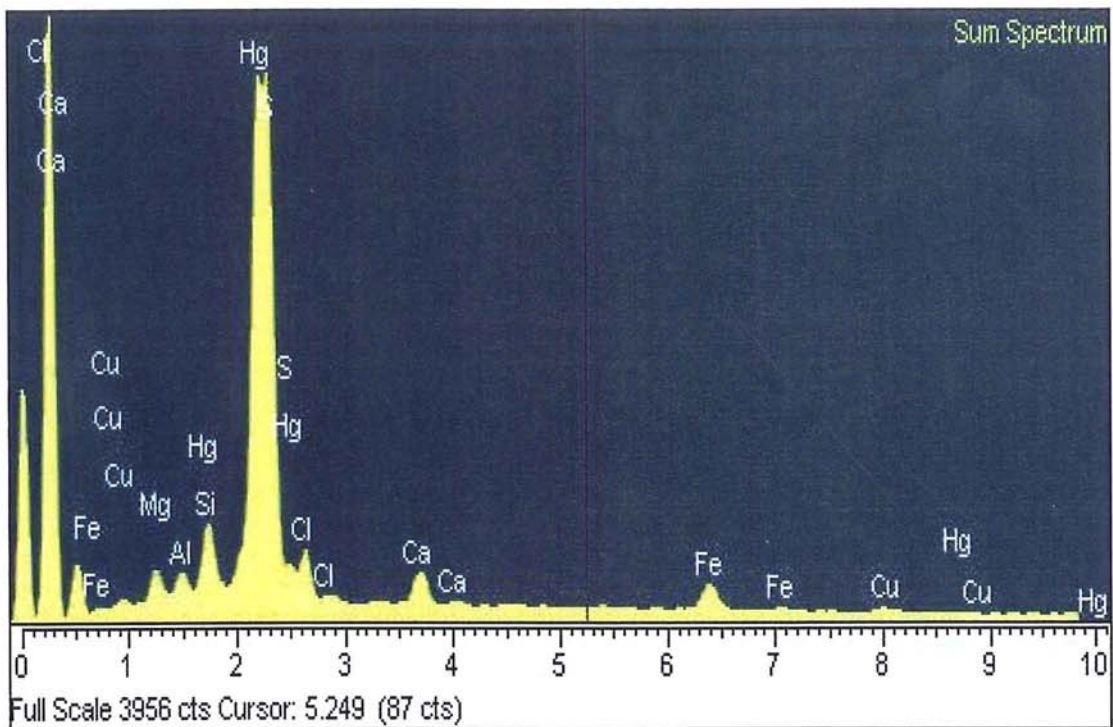
**Πίνακας 7.1:** Ανάλυση SEM/EDS του δείγματος CIN-1

Element	App	Intensity	Weight%	Weight%	Atomic %
	Conc.	Corrn.		Sigma	
Mg K	4.27	0.7697	7.70	0.24	22.85
Al K	0.36	0.8128	0.62	0.17	1.66
Si K	0.99	0.9692	1.42	0.16	3.66
S K	8.00	0.8837	12.56	0.40	28.27
Ca K	6.42	0.8228	10.83	0.30	19.50
Hg M	48.63	1.0085	66.88	0.55	24.07
Totals			100.00		



**Εικ. 7.10:** Μικροφωτογραφία από SEM του δείγματος CIN-2





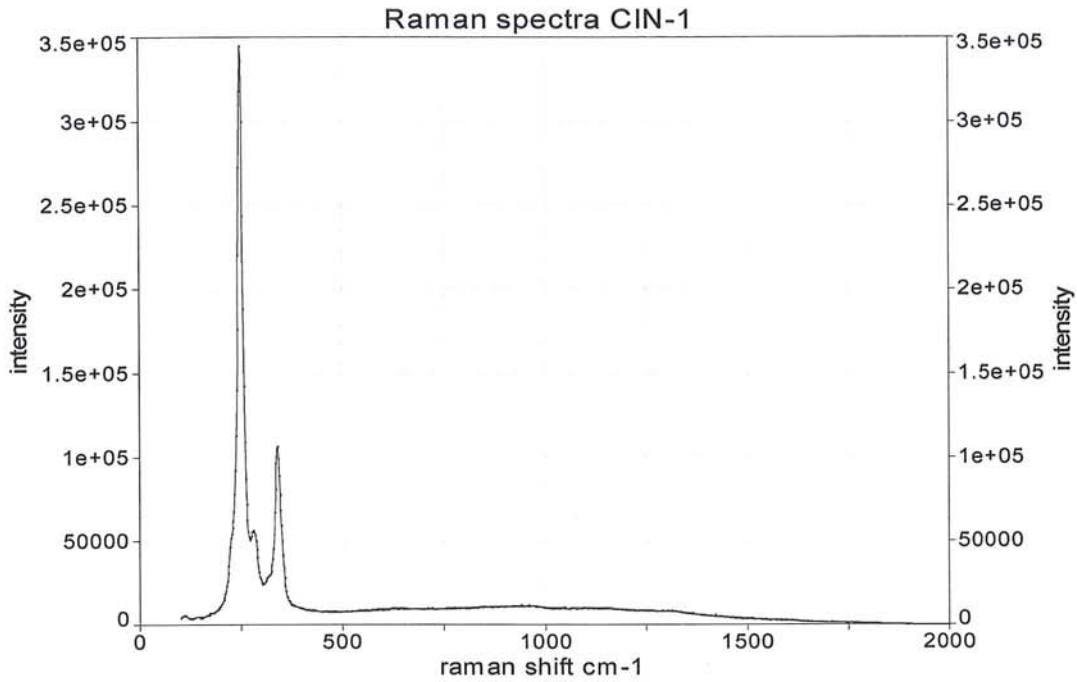
Εικ. 7.11: Φάσμα SEM του δείγματος CIN-2.

Πίνακας 7.2: Ανάλυση SEM/EDS του δείγματος CIN-2

Element	App	Intensity	Weight%	Weight%	Atomic %
	Conc.	Corrn.		Sigma	
Mg K	0.94	0.7294	1.95	0.10	6.31
Al K	0.61	0.8433	1.10	0.09	3.20
Si K	1.52	0.9955	2.31	0.10	6.49
S K	7.77	0.8921	13.22	0.26	32.47
Cl K	1.69	0.5285	4.85	0.18	10.78
Ca K	1.79	0.8134	3.34	0.14	6.57
Fe K	2.91	1.0019	4.42	0.23	6.23
Cu K	0.75	1.0415	1.09	0.30	1.36
Hg M	45.57	1.0212	67.73	0.43	26.60
Totals			100.00		

### 7.1.2.3 Αναλύσεις Raman

Στο φάσμα Raman του δείγματος με κωδικό CIN-1 μετρήθηκαν οι εξής τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 250, 281, 341 $\text{cm}^{-1}$  (Εικ. 7.12).

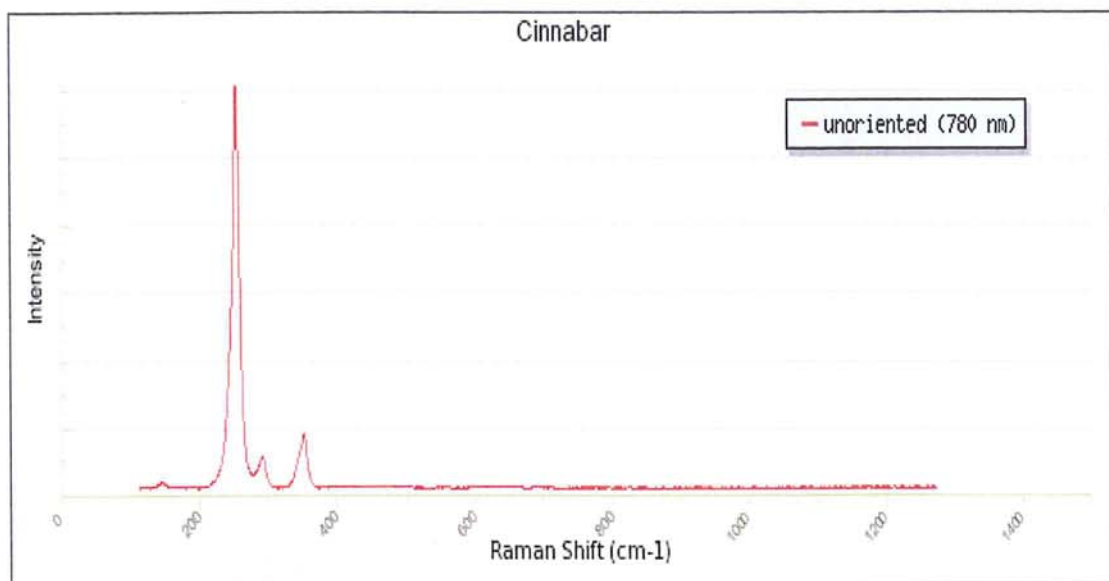


Εικ. 7.12: Φάσμα Raman του δείγματος με κωδικό CIN-1.

Από την βιβλιογραφία γνωρίζουμε ότι η ταύτιση του θειούχου υδράργυρου στην φασματοσκοπία Raman γίνεται με τις παρακάτω τιμές: 252, 282, 343  $\text{cm}^{-1}$  R. Zallen, G. Lucovsky, W. Taylor, A. Pinczuk and E. Burstein, Phys. Rev. B, 1 (1970) και τους M.J. Peters, L.E. McNeil and K. Dy (1996).

Στο φάσμα Raman του δείγματος με κωδικό CIN-1 έχουμε τις εξής αντιστοιχίσεις με τις τιμές από την παραπάνω βιβλιογραφία: 250  $\text{cm}^{-1}$  με 252  $\text{cm}^{-1}$  , 281  $\text{cm}^{-1}$  με 282  $\text{cm}^{-1}$  , 341  $\text{cm}^{-1}$  με 343  $\text{cm}^{-1}$ . Το δείγμα ταυτίζεται πλήρως με κιννάβαρι (HgS).

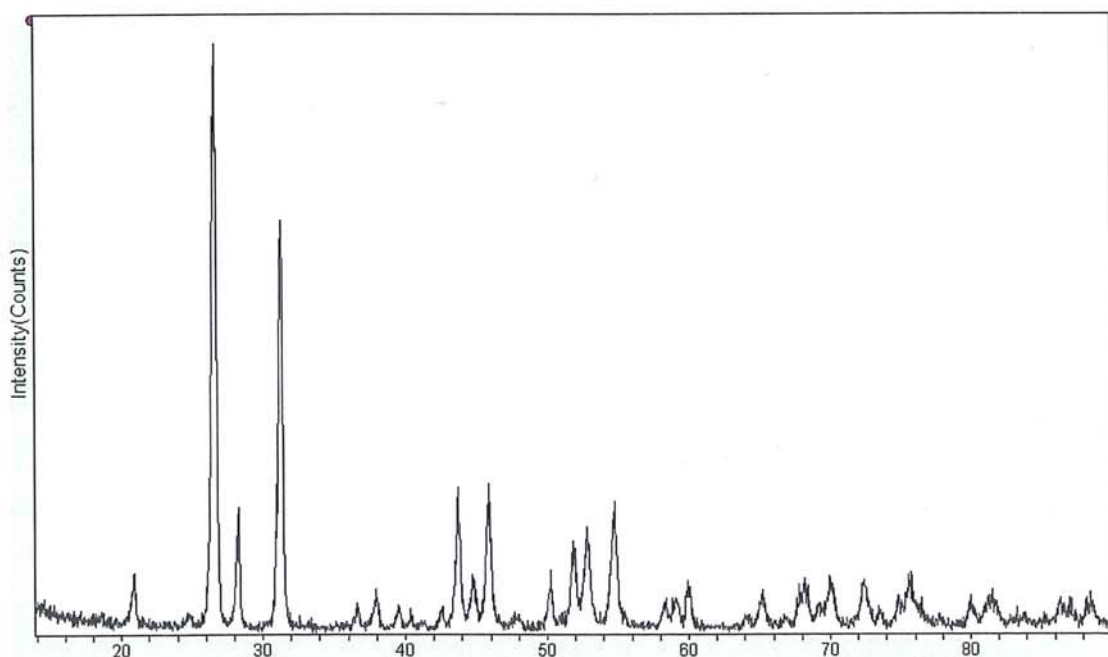
Παραθέτουμε το παρακάτω φάσμα Raman από την τράπεζα δεδομένων του RRUFF spectra project από το πανεπιστήμιο της Αριζόνα (εικ. 7.13).



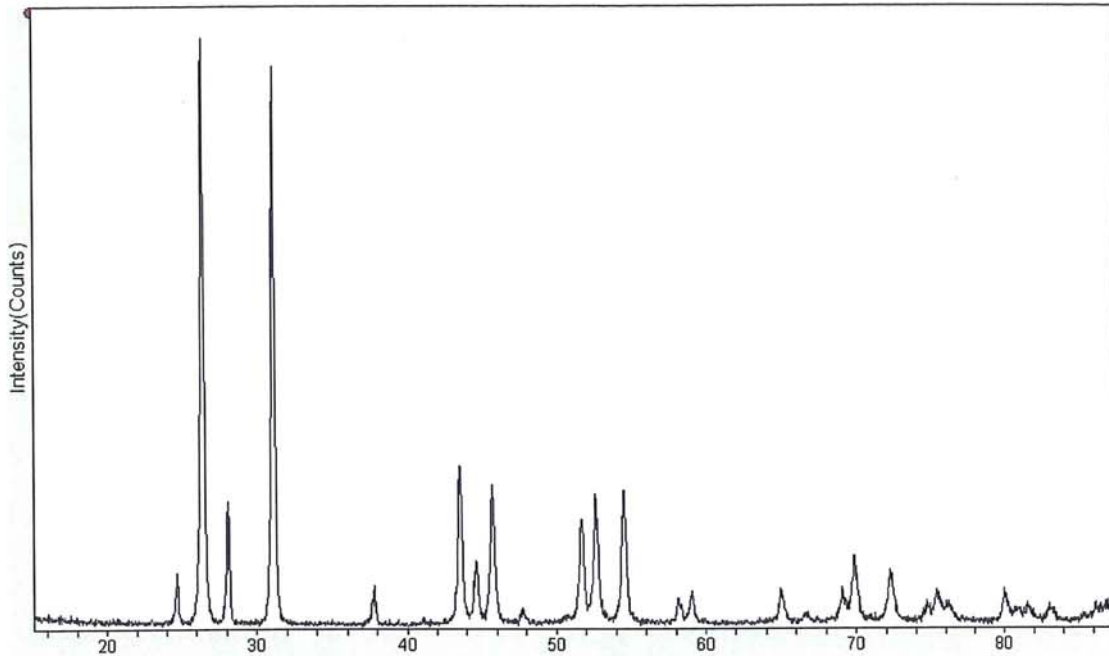
**Εικ. 7.13:** Φάσμα Ραμάν δείγματος Cinnabar με κωδικό RRUFF ID: R050072.2

#### 7.1.2.4 Αναλύσεις XRD

Οι λήψεις των φασμάτων περίθλασης ακτίνων-X έγιναν στο Ινστιτούτο Επιστήμης Υλικών του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» σε συνεργασία με τον Δρα Βασίλη Ψυχάρη ενώ η ερμηνεία τους και ταύτιση τους έγιναν από τον γράφοντα με χρήση των προγραμμάτων EVA και Jade.



**Εικ. 7.14:** Φάσμα περίθλασης ακτίνων-X του δείγματος CIN-1. άξονας X:2θ, άξονας Ψ: ένταση, το δείγμα ταυτίζεται με θειούχο υδράργυρο HgS (6-0256 cinnabar) και χαλαζία SiO<sub>2</sub> (33-1161) με παραβολή προτύπων δειγμάτων της τράπεζας Jade.



**Εικ. 7.15:** Φάσμα περίθλασης ακτίνων-Χ του δείγματος CIN-2. άξονας X:2θ, άξονας Ψ: ένταση, το δείγμα ταυτίζεται με θειούχο υδράργυρο HgS (6-0256 cinnabar) με παραβολή προτύπου δείγματος της τράπεζας Jade.

### 7.1.3 Συζήτηση επι των αποτελεσμάτων των δειγμάτων CIN-1, CIN-2 (κιννάβαρι)

Δεχόμενοι την ερμηνεία για τον όρο *κιννάβαρι* στο «Περί λίθων» του Θεόφραστου του Caley (1956) ο οποίος το ταυτίζει με το ορυκτό θειούχο υδράργυρο (κινναβαρίτη HgS) προβήκαμε στην αναλυτική προσέγγιση δύο δειγμάτων του CIN-1 και του CIN-2 τα οποία αντίστοιχα προέρχονται το μεν πρώτο από τα μεταλλεία υδραργύρου του Αλμάντεν της Ισπανίας και το δεύτερο από τα μεταλλεία Talakhiani της σημερινής Γεωργίας στον Καύκασο.

Συγκεκριμένα το δείγμα CIN-1 ταυτοποιήθηκε με περίθλαση ακτίνων-Χ ως κινναβαρίτης. Στην συνέχεια λάβαμε φάσμα υπέρυθρης φωτοσκουστικής φασματοσκοπίας το οποίο αποτελεί φάσμα αναφοράς για χρήση ταυτοποίησης στο μέλλον άλλων χρωστικών με ερυθρό χρώμα. Ταυτοποιήθηκε με φασματοσκοπία ραμάν όπου διαπιστώθηκε πολύ καλή σύμπτωση με τις τιμές της βιβλιογραφίας όσο και με φάσμα ραμάν από πρότυπο δείγμα κινναβαρίτη από την τράπεζα δεδομένων RRUFF-PROJECT. Στην συνέχεια έγινε ανάλυση του ίδιου δείγματος με χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης με ζεύξη μικροαναλυτή φθορισμού ακτίνων-Χ όπου λάβαμε την ποσοστιαία αναλογία σε οξείδια % κατά βάρος.

Όσον αφορά το δείγμα CIN-2 ταυτοποιήθηκε με περίθλαση ακτίνων-Χ ως κινναβαρίτης. Στην συνέχεια λάβαμε φάσμα υπέρυθρης φωτοσκουστικής φασματοσκοπίας

καθώς και δύο επαναμετρήσεις σε διαφορετικές περιοχές του φάσματος με δεδομένο ότι από την βιβλιογραφία η περίπτωση του κιννάβαρι δεν δίνει φάσμα ταύτισης στο υπέρυθρο και είναι πολύ σημαντικό το ότι τα συγκεκριμένα φάσματα αποτελούν πρότυπα αναφοράς για μελλοντική χρήση.

Έγινε και επιβεβαίωση των μετρήσεων των τιμών της υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας με μέτρηση του ίδιου δείγματος από κιννάβαρι με υπέρυθρη φασματοσκοπία διέλευσης με χρήση παστίλιας KBr όπου είχαμε ικανοποιητικά αποτελέσματα.

Η λήψη φασμάτων των παραπάνω δειγμάτων από κιννάβαρι σε περιοχές του υπέρυθρου που δεν αναφέρονται στην μέχρι τώρα βιβλιογραφία αποτελεί καινοτομία. Η σύγκριση των δύο φασμάτων κιννάβαρις έδωσε σύμπτωση τιμών στις κορυφές που εμφανίζουν καθιστώντας τα φάσματα αναφοράς. Αυτό έχει ιδιαίτερη σημασία στην μελλοντική χρήση των τιμών αυτών των φασμάτων αναφοράς για ταυτίσεις χρωστικών υλών.

## 7.2 Μίλτος σιδηρίων (κωδικός δείγματος MIL-1, MIL-2)

### 7.2.1 Εισαγωγή

Με τον όρο *μίλτο* ο Θεόφραστος αναφέρεται στις ερυθρές γαιώδεις χρωστικές του σιδήρου. Το απόσπασμα από το χωρίο 52 που ακολουθεί από το «Περί λίθων» το καθιστά σαφές. Με τον όρο *σιδηρεία* ο Θεόφραστος εννοεί τα μεταλλεία σιδήρου, και αυτό γιατί με αντίστοιχους όρους αναφέρεται στα μεταλλεία χρυσού με τον όρο *χρυσεία* και στα μεταλλεία αργύρου με τον όρο *αργυρεία*.

Theophrastii Eresii DeLapidus 52.5 to Lap 52.6

ἐπειδὴ καὶ τὰ σιδηρεῖα ἔχει μίλτον.

*Μ.τ.φ.: γιατί και στα μεταλλεία σιδήρου υπάρχει μίλτος.*



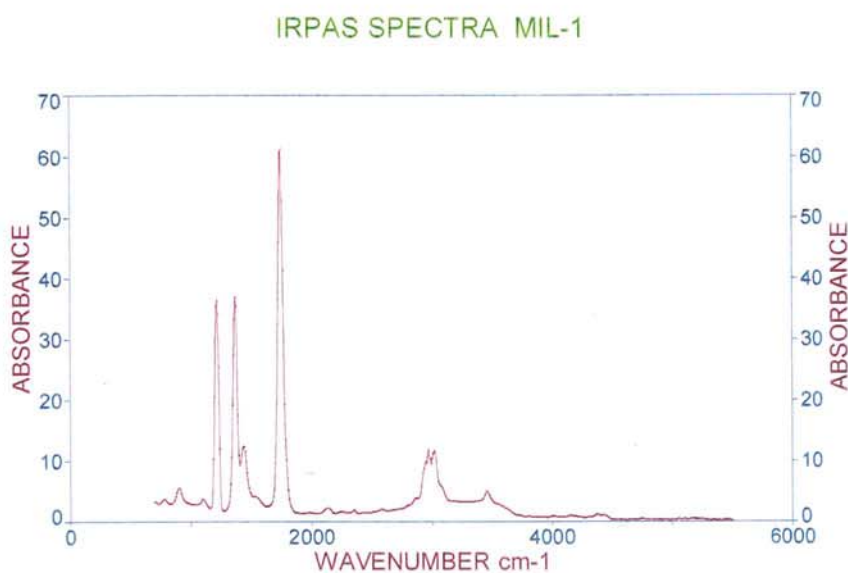
**Εικ. 7.16:** Δείγμα ορυκτής κόκκινης χρωστικής από το Λαύριο με κωδικό MIL-1.

## 7.2.2 Αναλύσεις

Τα δείγματα με κωδικούς MIL-1, MIL-2, αναλύθηκαν με υπέρυθρη φωτοακουστική φασματοσκοπία, με φασματοσκοπία Ραμάν, με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης με ζεύξη μικροαναλυτή φθορισμού ακτίνων-Χ.

### 7.2.2.1 Αναλύσεις Φωτοακουστικής Φασματοσκοπίας στο ΥΕ

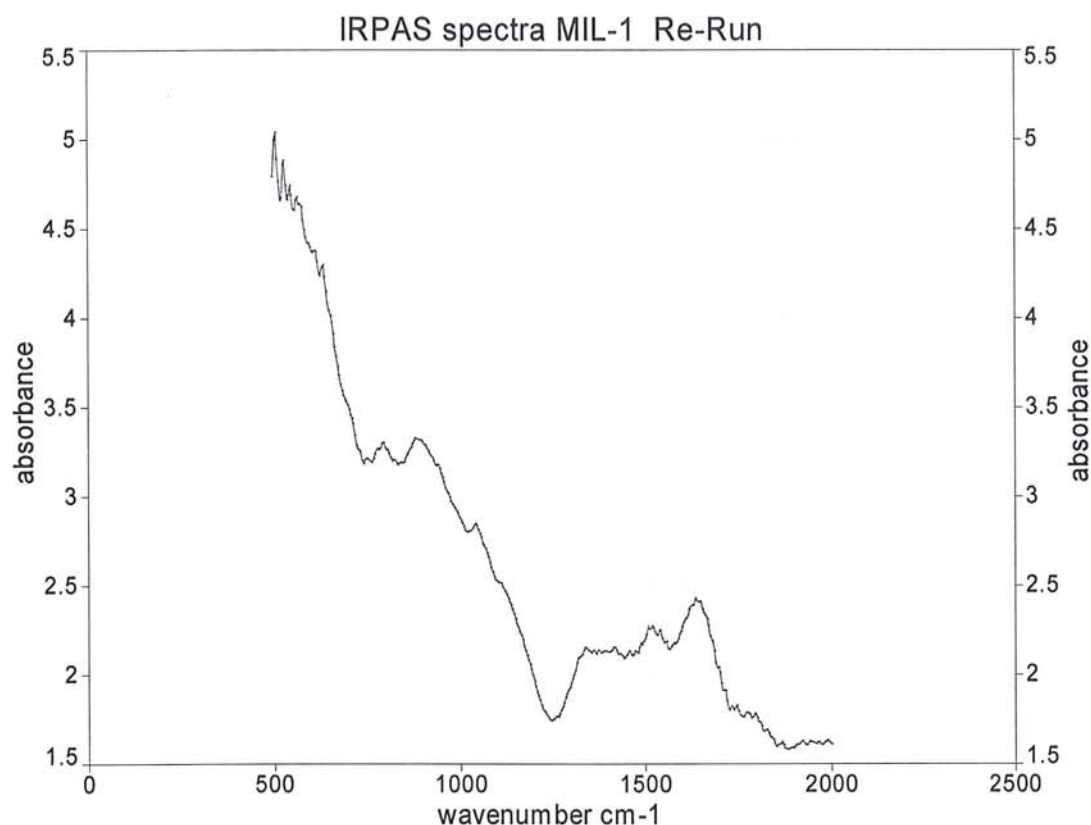
Στο φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος MIL-1 παρατηρήθηκαν οι εξής τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 786, 897, 1110, 1218, 1365, 1434, 1743, 2129, 2337, 2854, 2970, 3016, 3463  $\text{cm}^{-1}$  (Εικ. 7.17).



**Εικ.7.17:** Φάσμα Υπέρυθρης Φωτοακουστικής Φασματοσκοπίας του δείγματος MIL-1.

Από την βιβλιογραφία γνωρίζουμε για την περιοχή του υπερόθρου τιμές για κόκκινες σιδηρούχες γαίες τα παρακάτω: 540, 643, 694, 796, 913, 1008, 1032, 1111, 1162, 1437, 1507, 1635, 2851, 2922, 3225, 3616, 3693  $\text{cm}^{-1}$  Natural red earth (4050). UT Testing Centre.

Σύμφωνα με τα παραπάνω παρατηρείται ταύτιση με τις τιμές από την παραπάνω βιβλιογραφία στις εξής τιμές: 1110, 1434, 2854  $\text{cm}^{-1}$ .



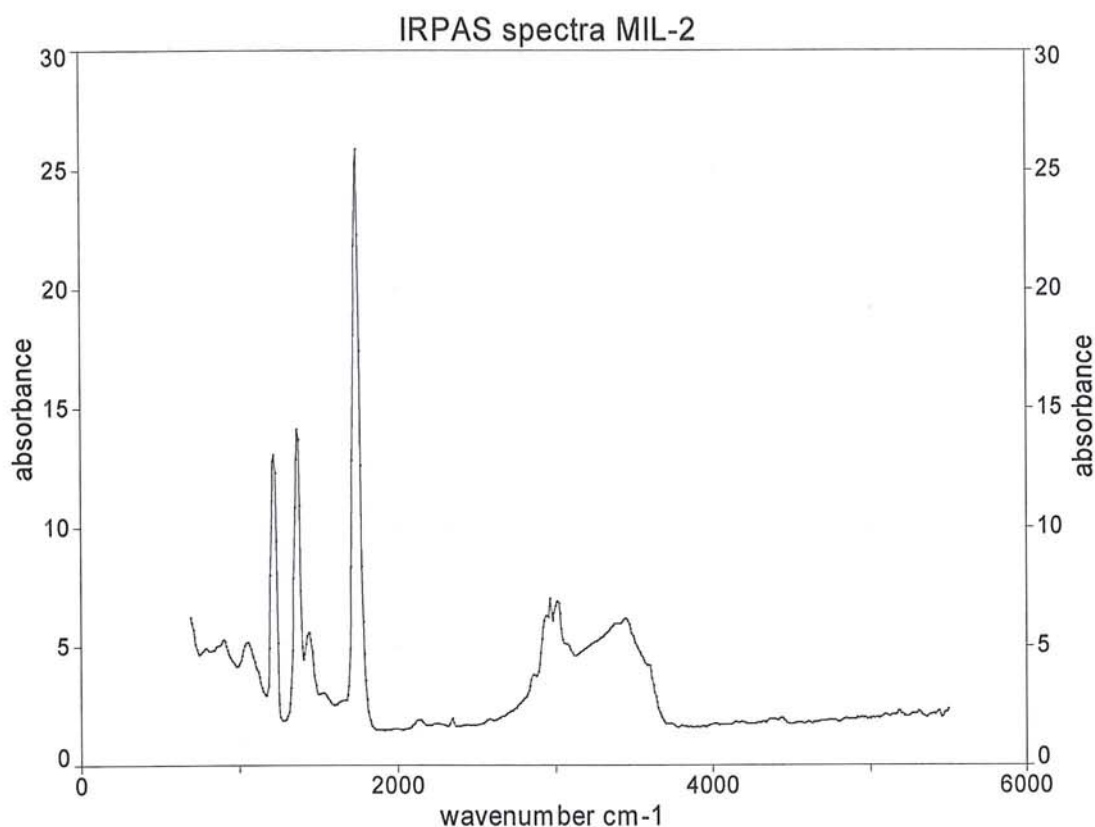
**Εικ. 7.18:** Φάσμα Υπέρυθρης Φωτοακουστικής Φασματοσκοπίας του δείγματος MIL-1.επαναμέτρηση του δείγματος στην περιοχή 500-2000 cm-1.

Στο φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος MIL-1 στην επαναμέτρηση του δείγματος στην περιοχή 500-2000 cm-1. παρατηρήθηκαν οι εξής τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 501, 513, 532, 551, 578, 624, 798, 891, 1049, 1353, 1407, 1527, 1635, 1654 cm-1 (Εικ 7.18).

Από την βιβλιογραφία επίσης γνωρίζουμε για την περιοχή του υπέρυθρου τιμές για κόκκινες σιδηρούχες γαίες τα παρακάτω: 540, 643, 694, 796, 913, 1008, 1032, 1111, 1162, 1437, 1507, 1635, 2851, 2922, 3225, 3616, 3693 cm-1 Natural red earth (4050). UT Testing Centre. Και επίσης ένα άλλο πρότυπο δείγμα από την ίδια βάση με τις παρακάτω τιμές: 539, 689, 752, 791, 913, 1010, 1032, 1100, 1291, 1448, 1635, 3444, 3617, 3692 cm-1 UT Testing Centre.

Επίσης γνωρίζουμε ότι σε μετρήσεις που έγιναν σε δείγματα υδροξειδίων του σιδήρου παρουσιάζονται οι παρακάτω τιμές για τις αντίστοιχες περιοχές απορρόφησης στο υπέρυθρο κατά την Kate Helwig (2007): 610, 671, 795, 1049, 1101, 1620, 3621, 3696, 3404 cm-1.

Σύμφωνα με τα παραπάνω παρατηρείται αντιστοίχιση στις εξής τιμές: 532, 798, 1049, 1635 cm-1.



**Εικ. 7.19:** Φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος MIL-2.

Στο φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος MIL-2 μετρήθηκαν οι παρακάτω τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 786, 902, 1049, 1218, 1365, 1434, 1743, 2136, 2345, 2854, 2970, 3008, 3379, 3448, 3587, 3602 cm-1 (Εικ 7.19).

Από την βιβλιογραφία επίσης γνωρίζουμε για την περιοχή του υπερύθρου τιμές για κόκκινες σιδηρούχες γαίες τα παρακάτω: 540, 643, 694, 796, 913, 1008, 1032, 1111, 1162, 1437, 1507, 1635, 2851, 2922, 3225, 3616, 3693 cm-1 Natural red earth (4050). UT Testing Centre. Και επίσης ένα άλλο πρότυπο δείγμα από την ίδια βάση με τις παρακάτω τιμές: 539, 689, 752, 791, 913, 1010, 1032, 1100, 1291, 1448, 1635, 3444, 3617, 3692 cm-1 UT Testing Centre.

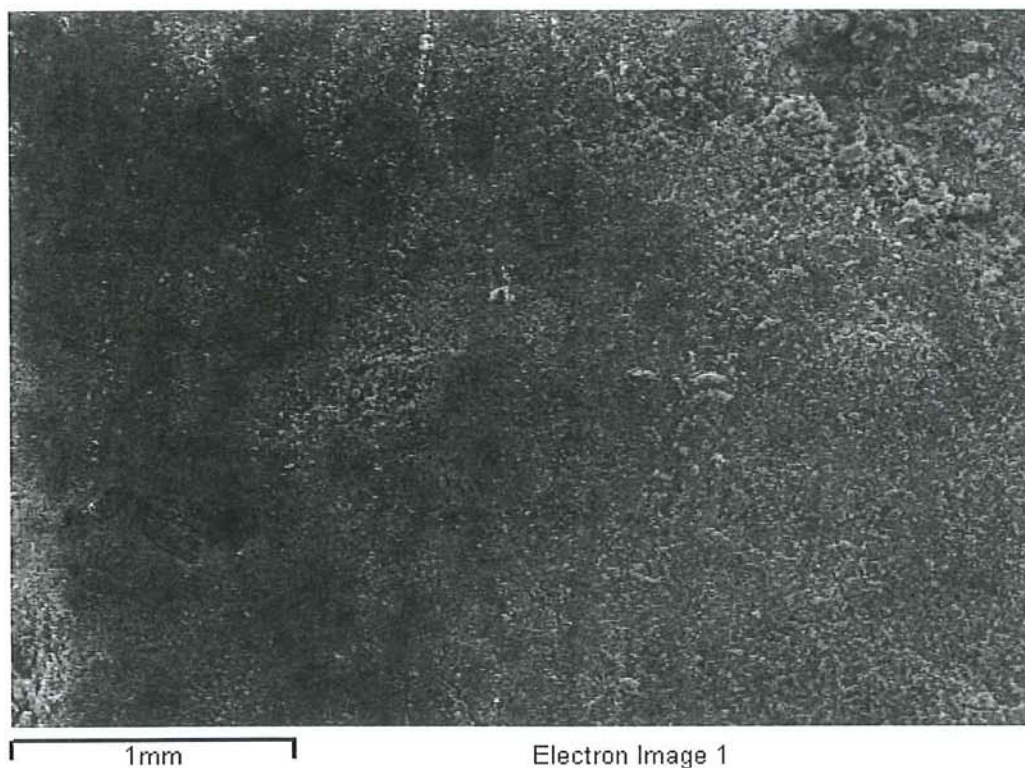
Επίσης γνωρίζουμε ότι σε μετρήσεις που έγιναν σε δείγματα υδροξειδίων του σιδήρου παρουσιάζονται οι παρακάτω τιμές για τις αντίστοιχες περιοχές απορρόφησης στο υπέρυθρο κατά την Kate Helwig (2007): 610, 671, 795, 1049, 1101, 1620, 3621, 3696, 3404 cm-1.

Σύμφωνα με τα παραπάνω από την βιβλιογραφία μπορούμε να προχωρήσουμε σε ταύτιση με αιματίτη του δείγματος MIL-2 στις εξής τιμές: 786, 1049, 1434, 2854, 3379, 3448 cm-1.

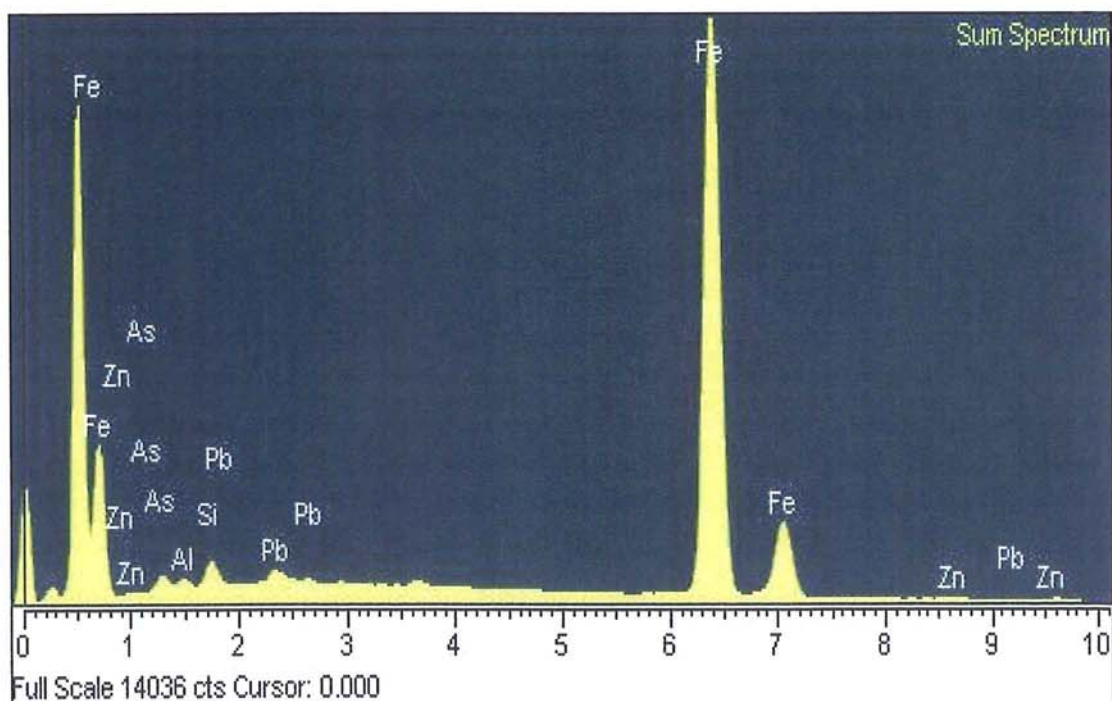


### 7.2.2.2 Αναλύσεις SEM/EDS

Οι αναλύσεις του δείγματος με κωδικό MIL-1(Εικ.7.20),(Εικ.7.21) και (πιν.7,3) με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης έγιναν στο Ινστιτούτο επιστήμης υλικών του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος σε συνεργασία του Δρος Μπασιάκου με τον γράφοντα.



Εικ. 7.20: Μικροφωτογραφία SEM του δείγματος MIL-1.



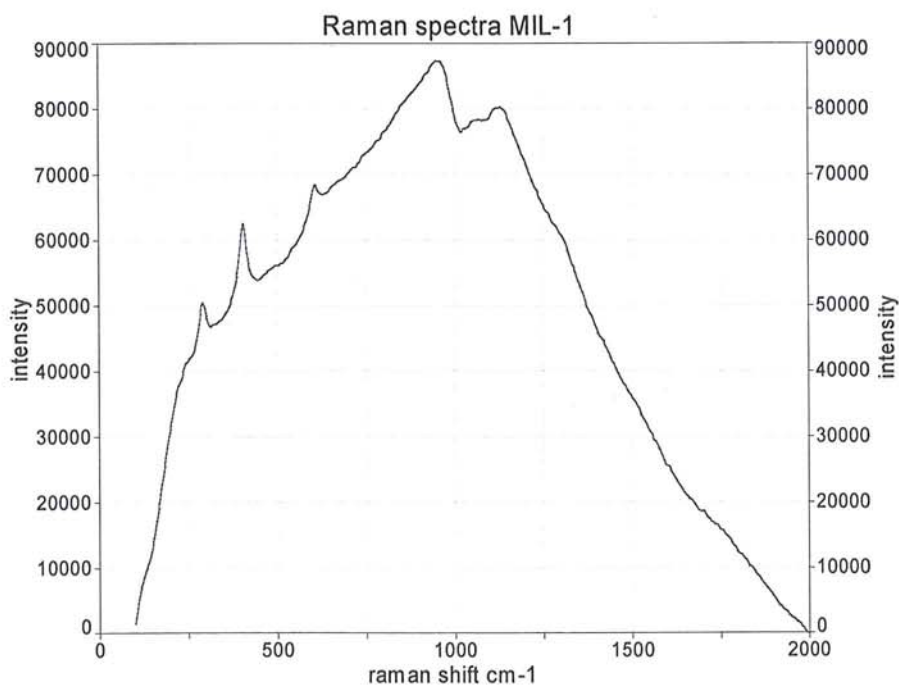
Εικ. 7.21: Φάσμα SEM του δείγματος MIL-1

**Πίνακας 7.3:** Ανάλυση SEM/EDS του δείγματος MIL-1

Element	App Conc.	Intensity Corr.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic %
Al K	0.28	0.4453	0.66	0.06	1.36
Si K	0.91	0.5690	1.70	0.05	3.37
Fe K	87.90	0.9974	93.53	0.19	93.01
Zn K	0.00	0.8756	0.00	0.00	0.00
As L	1.22	0.5263	2.46	0.13	1.83
Pb M	1.17	0.7563	1.64	0.13	0.44
Totals			100.00		

### 7.2.2.3 Αναλύσεις Raman

Στο φάσμα Raman του δείγματος με κωδικό MIL-1 παρά τον ισχυρό φθορισμό του μετρήθηκαν οι παρακάτω τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 292, 406, 608, 953, 1126 cm<sup>-1</sup> (Εικ. 7.22).

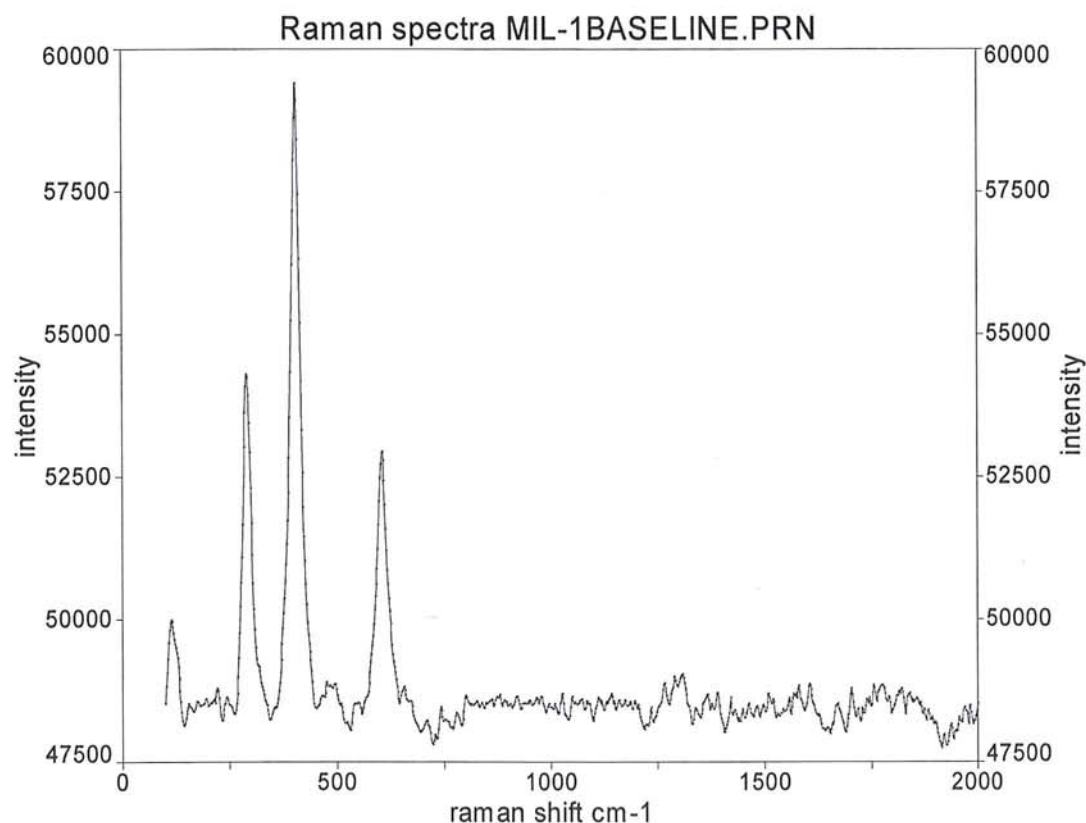


**Εικ. 7.22:** Φάσμα Raman του δείγματος MIL-1.

Από την βιβλιογραφία γνωρίζουμε ότι για τον αιματίτη σε φασματοσκοπία Raman έχουμε τις εξής τιμές 291cm<sup>-1</sup>, 407 cm<sup>-1</sup>, 608 cm<sup>-1</sup> ( UCL RAMAN PIGMENTS DATA BANK).

Σύμφωνα με τα παραπάνω το δείγμα με τον κωδικό MIL-1 ταυτίζεται με αιματίτη γιατί έχουμε αντιστοιχίση με την βιβλιογραφία στις εξής τιμές 292 cm<sup>-1</sup>, 406 cm<sup>-1</sup>, 608 cm<sup>-1</sup>.

Στο φάσμα Raman του δείγματος MIL-1 με επεξεργασία Baseline μετρήθηκαν οι εξής τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 116, 291, 406, 606, 1265, 1289, 1304 cm<sup>-1</sup> (Εικ. 7.23).



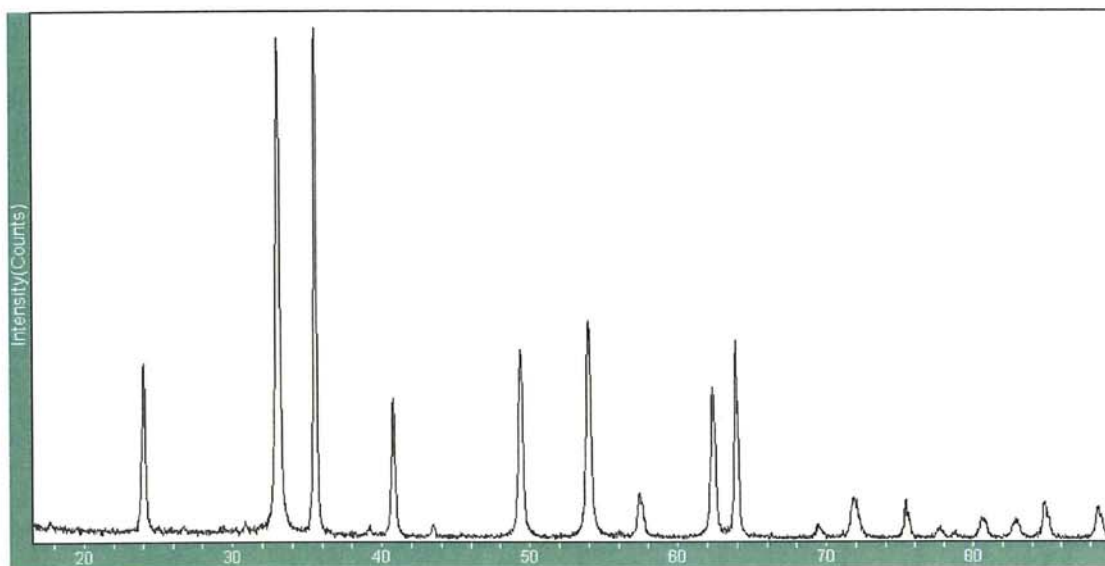
**Εικ. 7.23:** φάσμα Raman του δείγματος MIL-1 με επεξεργασία Baseline.

Από την βιβλιογραφία γνωρίζουμε ότι για τον αιματίτη σε φασματοσκοπία Raman έχουμε τις εξής τιμές 291cm<sup>-1</sup>, 407 cm<sup>-1</sup>, 608 cm<sup>-1</sup> ( UCL RAMAN PIGMENTS DATA BANK).

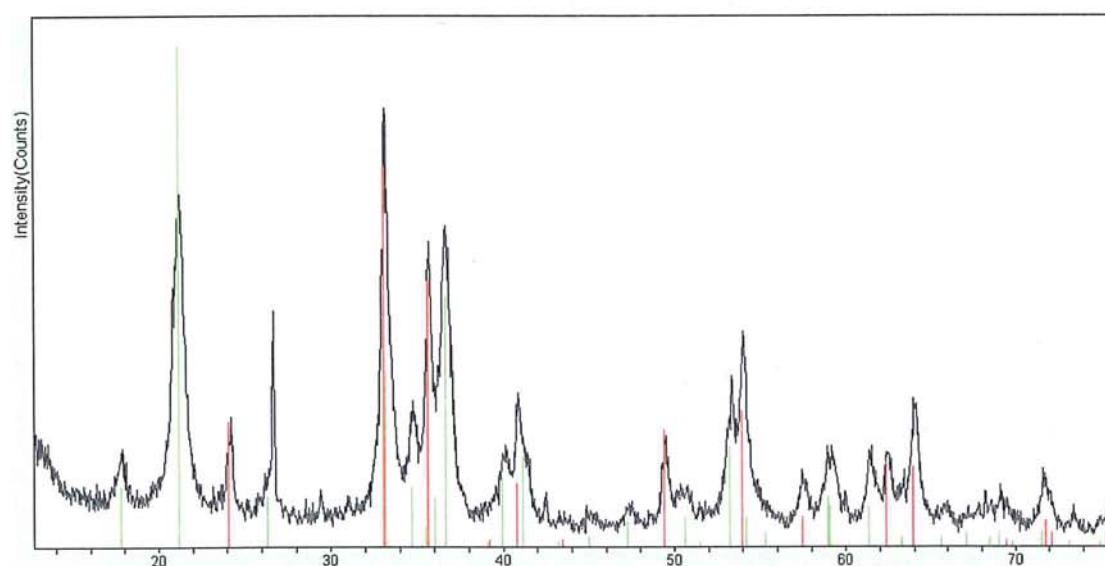
Στο επεξεργασμένο φάσμα ραμάν με την τεχνική Baseline αποκαλύπτονται καλλίτερα οι κορυφές που ταυτίζουν το δείγμα μας με τον αιματίτη της βιβλιογραφίας με τα συγκεκριμένα ζεύγη τιμών: 291 cm<sup>-1</sup> με 291 cm<sup>-1</sup>, 406 cm<sup>-1</sup> με 407 cm<sup>-1</sup>, 606 cm<sup>-1</sup> με 608 cm<sup>-1</sup>.

#### 7.2.2.4 Αναλύσεις XRD

Οι μετρήσεις των φασμάτων των δειγμάτων MIL-1 (Εικ.7.24) και MIL-2 (Εικ.7.25) περίθλασης ακτίνων-Χ έγιναν στο Ινστιτούτο Επιστήμης Υλικών του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος σε συνεργασία με τον Δρα Ψυχάρι Β. ενώ η ταυτοποίηση των φασμάτων έγινε από τον γράφοντα με χρήση των προγραμμάτων EVA, Jade.



Εικ..7.24: Φάσμα Περίθλασης ακτίνων-Χ του δείγματος MIL-1, ταυτίζεται με Hematite. 24-0072



Εικ. 7.25: Φάσμα περίθλασης ακτίνων-Χ του δείγματος MIL-2 το οποίο ταυτίζεται με   
 FeO(OH) 29-0713 και   
 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Hematite 24-0072

### 7.2.3 Συζήτηση επι των αποτελεσμάτων των δειγμάτων MIL-1, MIL-2 (μίλτος σιδηρείων)

Στην περίπτωση δειγμάτων με τον κωδικό MIL-1, MIL-2, μελετήσαμε την *μίλτο των σιδηρείων* που αναφέρει ο Θεόφραστος στο «Περί λίθων».

Οι τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν ήταν οι ακόλουθες: περίθλαση ακτίνων-χ, ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης με ζεύξη μικροαναλυτή φθορισμού ακτίνων-X, υπέρυθη φωτοακουστική φασματοσκοπία, καθώς και φασματοσκοπία Ραμάν.

Συγκεκριμένα προέκυψαν τα ακόλουθα: το δείγμα MIL-2 ταυτίστηκε με περίθλαση ακτίνων-X ως αιματίτης και επιπρόσθετα μικρό ποσοστό χαλαζία. Επίσης με την μέθοδο της υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας λήφθηκε φάσμα που το ταυτίζει με αιματίτη με τιμές από την βιβλιογραφία.

Όσον αφορά το δείγμα MIL-1 ταυτοποιήθηκε ως αιματίτης με περίθλαση ακτίνων-X. αναλύθηκε με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης με ζεύξη μικροαναλυτή φθορισμού ακτίνων-X όπου διαπιστώθηκε εκτός της αναμενόμενης παρουσίας σιδήρου και μικρή συγκέντρωση μολύβδου στο δείγμα της τάξης του 1,64 % κατά βάρος μετρημένο σε οξειδία. Αυτό δικαιολογείται γιατί το δείγμα προέρχεται από τα αρχαία μεταλλεία αργύρου του Λαυρίου της Αττικής όπου έχουμε μεταλλοφορία μολύβδου. Στην συνέχεια ταυτοποιήθηκε με την μέθοδο της υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας σε διάφορες περιοχές του φάσματος με συνεχείς επαναμετρήσεις έως ότου να προσδιορισθεί η παρουσία των τιμών που χαρακτηρίζουν τον αιματίτη.

Στην συνέχεια μετρήθηκε με την μέθοδο φασματοσκοπίας Raman όπου διαπιστώθηκε ισχυρός φθορισμός κατά την αρχική μέτρηση και έτσι το ληφθέν φάσμα δέχθηκε επεξεργασία Baseline από όπου έγινε και η ασφαλής του ταύτιση με αιματίτη με τις χαρακτηριστικές τιμές από την βιβλιογραφία.

Αξίζει να σημειωθεί ότι η χρήση της υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας αποτελεί καινοτομία στην εφαρμογή της συγκεκριμένης τεχνικής για ταυτοποίηση χρωστικών και μας δίνει την δυνατότητα για μελλοντικές συγκρίσεις μεταξύ των δειγμάτων που προαναφέραμε και άγνωστων χρωστικών με παρόμοιο χρώμα.

### 7.3 Μίλτος Κέας (κωδικοί δειγμάτων ΚΕΑ-1,ΚΕΑ-2,ΚΕΑ-3,ΚΕΑ-4,ΚΕΑ-5)

#### 7.3.1 Εισαγωγή

Ο Θεόφραστος αναφέρεται στην *μίλτο* της Κέας με έναν ιδιαίτερο τρόπο τονίζοντας την ποιοτική της υπεροχή. Το απόσπασμα του περί λίθων που ακολουθεί δίνει τον όρο *βελτίστη* για την *μίλτο* της Κέας. Τα δείγματα που αναλύθηκαν είναι τα ακόλουθα ΚΕΑ-1(Εικ.7.27), ΚΕΑ-2(Εικ.7.28), ΚΕΑ-3(Εικ. 7.29), ΚΕΑ-4,(Εικ.7.30) ΚΕΑ-5.

Theophrastii Eresii De Lapidus 52.4-Lap 52.5

βελτίστη δὲ δοκεῖ μίλτος ἢ Κεία εἶναι·

*Μ.τ.φ.: πιστεύουν ότι η καλύτερη μίλτος προέρχεται από την Κέα.*



Εικ. 7.27: Δείγμα από την Κέα με κωδικό ΚΕΑ-1.



Εικ. 7.28: Δείγμα από την Κέα με κωδικό ΚΕΑ-2.



**Εικ. 7.29:** Δείγμα από την Κέα με κωδικό ΚΕΑ-3.



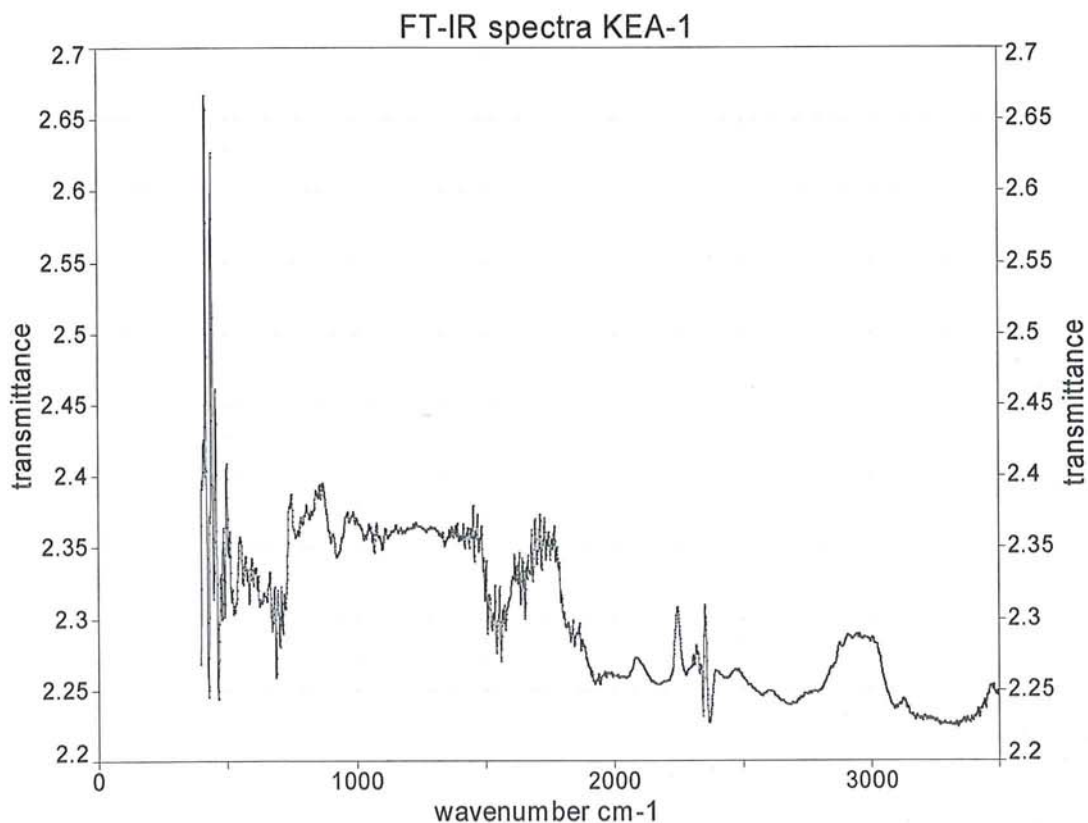
**Εικ. 7.30:** Δείγμα από την Κέα με κωδικό ΚΕΑ-4.

### 7.3.2 Αναλύσεις

Οι αναλύσεις των δειγμάτων από την Κέα περιλαμβάνουν μια ευρεία ομάδα αναλυτικών τεχνικών, όπως Φωτοακουστική Φασματοσκοπία στο ΥΕ, Υπέρυθρη φασματοσκοπία διέλευσης σε παστίλια KBr, ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης με ζεύξη μικροαναλυτή ακτίνων-X και περίθλαση ακτίνων-X.

#### 7.3.2.1 Αναλύσεις Φωτοακουστικής και Φασματοσκοπίας διέλευσης στο ΥΕ

Στο φάσμα υπέρυθρης φασματοσκοπίας διέλευσης του ΚΕΑ-1 μετρήθηκαν οι εξής τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 419, 441, 457, 476, 486, 500, 549, 595, 667, 750, 808, 868, 909, 987, 1034, 1049, 1077, 1111, 1152, 1230, 1415, 1455, 1470, 1538, 1556, 1614, 1633, 1713, 2087, 2245, 2318, 2352, 2396, 2876, 2942, 3007, 3123, 3464  $\text{cm}^{-1}$  (Εικ. 7.31).

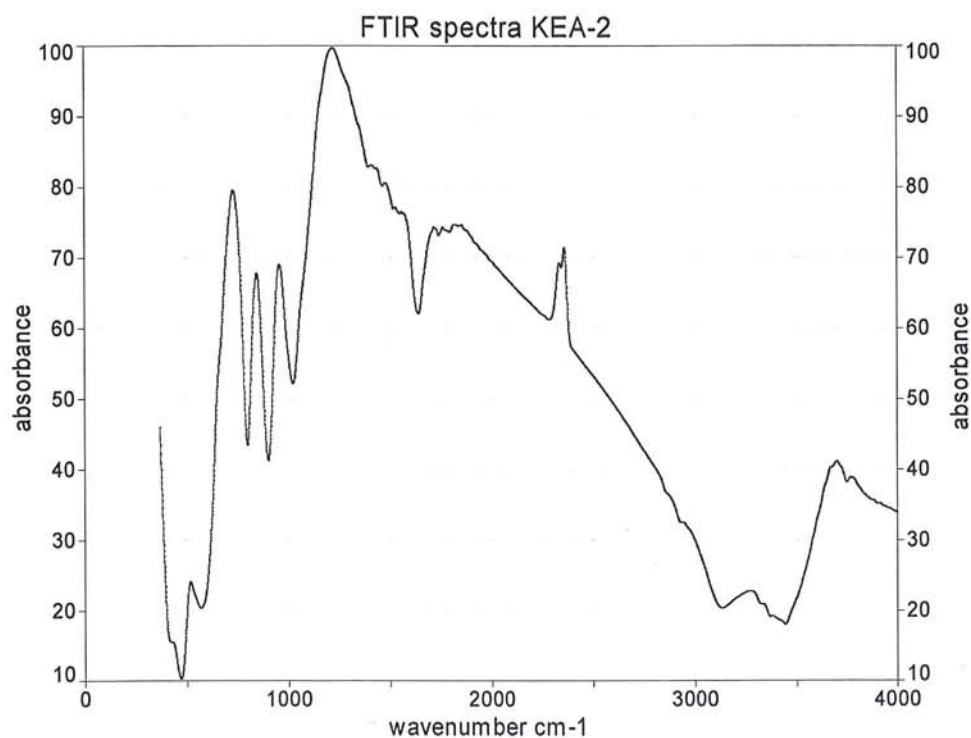


Εικ. 7.31: Φάσμα υπέρυθρης φασματοσκοπίας διέλευσης του δείγματος ΚΕΑ-1.

Από την βιβλιογραφία γνωρίζουμε ότι για την περιοχή του υπέρυθρου εμφανίζεται μία χαρακτηριστική κορυφή στα 1034  $\text{cm}^{-1}$  του ορυκτού γκαϊσίτη, επίσης στα 805  $\text{cm}^{-1}$  και στα 908  $\text{cm}^{-1}$  και επίσης στα 1115  $\text{cm}^{-1}$ , 598  $\text{cm}^{-1}$ , 539  $\text{cm}^{-1}$ , 478  $\text{cm}^{-1}$ . Κατά την Kate Helwig (2007).



Σύμφωνα με τα παραπάνω έχουμε την εξής αντιστοιχία μεταξύ των τιμών του φάσματος με κωδικό ΚΕΑ-1 και των τιμών της βιβλιογραφίας: 476 cm<sup>-1</sup> με 478 cm<sup>-1</sup>, 549 cm<sup>-1</sup> με 539 cm<sup>-1</sup>, 595 cm<sup>-1</sup> με 598 cm<sup>-1</sup>, 808 cm<sup>-1</sup> με 805 cm<sup>-1</sup>, 909 cm<sup>-1</sup> με 908 cm<sup>-1</sup>, 1034 cm<sup>-1</sup> με 1034 cm<sup>-1</sup>, 1111 cm<sup>-1</sup> με 1115 cm<sup>-1</sup>, και στην περιοχή των 1400 cm<sup>-1</sup> έχουμε τις δονήσεις των ανθρακικών (UT Testing Centre). Κατά συνέπεια πρόκειται για γκαϊτίτη και ασβεστίτη.

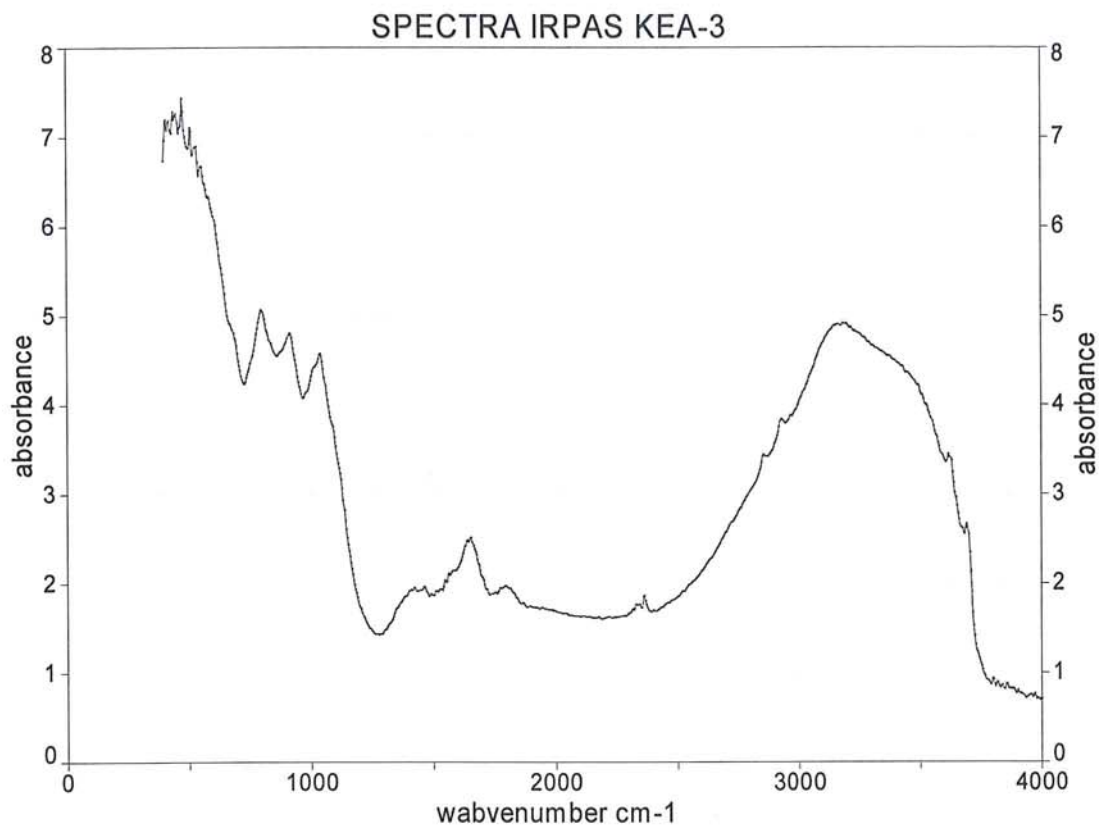


**Εικ. 7.32:** Φάσμα Υπέρυθρης φασματοσκοπίας διέλευσης του δείγματος ΚΕΑ-2 σε παστίλια KBr.

Στο φάσμα υπέρυθρης φασματοσκοπίας διέλευσης του δείγματος ΚΕΑ-2 σε παστίλια KBr μετρήθηκαν οι εξής τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 416, 472, 571, 801, 900, 1030, 1395, 1465, 1520, 1551, 1639, 2290, 2392, 2858, 2930, 3133, 3321, 3361, 3446, 3750 cm<sup>-1</sup> (Εικ. 7.32).

Από την βιβλιογραφία επίσης γνωρίζουμε για την περιοχή του υπερύθρου τιμές για κόκκινες σιδηρούχες γαίες τα παρακάτω: 540, 643, 694, 796, 913, 1008, 1032, 1111, 1162, 1437, 1507, 1635, 2851, 2922, 3225, 3616, 3693 cm<sup>-1</sup> *Natural red earth* (4050). UT Testing Centre. Και επίσης ένα άλλο πρότυπο δείγμα από την ίδια βάση με τις παρακάτω τιμές: 539, 689, 752, 791, 913, 1010, 1032, 1100, 1291, 1448, 1635, 3444, 3617, 3692 cm<sup>-1</sup> UT Testing Centre.

Το φάσμα του δείγματος ΚΕΑ-2 αντιστοιχεί με τιμές της παραπάνω βιβλιογραφίας στις εξής θέσεις: 1030, 1639, 3930 cm<sup>-1</sup>.



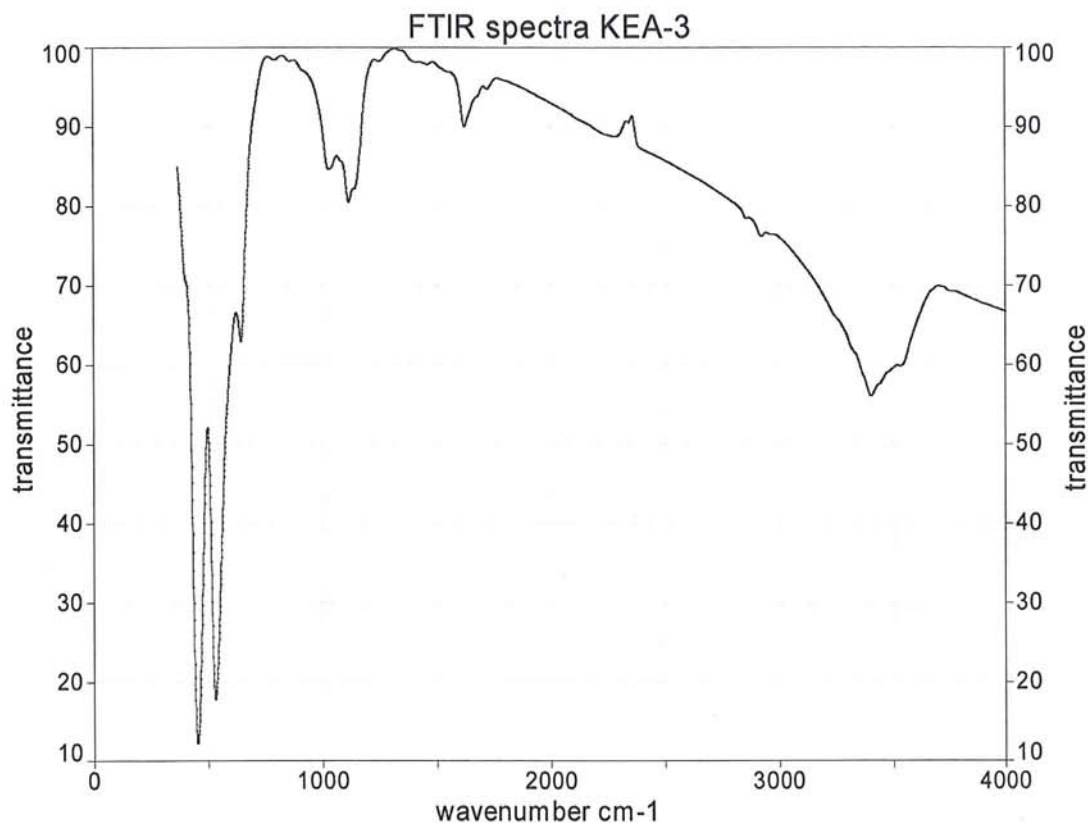
**Εικ. 7.33:** Φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος KEA-3.

Στο φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος KEA-3 μετρήθηκαν οι παρακάτω τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 794, 914, 1010, 1033, 1434, 1458, 1508, 1523, 1542, 1562, 1627, 1639, 1650, 1693, 1870, 2927, 3200, 3336, 3618  $\text{cm}^{-1}$  (Εικ. 7.33).

Από την βιβλιογραφία γνωρίζουμε ότι για την παρουσία μίνιου  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  στην περιοχή του υπέρυθρου έχουμε τις εξής τιμές: 1021, 1100, 1262, 1424, 1555, 1634, 2923, 3437  $\text{cm}^{-1}$  {Ivo Leito (ivo.leito[at]ut.ee), UT Testing Centre.} Από την βιβλιογραφία επίσης γνωρίζουμε για την περιοχή του υπέρυθρου τιμές για κόκκινες σιδηρούχες γαίες τα παρακάτω: 540, 643, 694, 796, 913, 1008, 1032, 1111, 1162, 1437, 1507, 1635, 2851, 2922, 3225, 3616, 3693  $\text{cm}^{-1}$  Natural red earth (4050). UT Testing Centre. Και επίσης ένα άλλο πρότυπο δείγμα σιδηρούχας κόκκινης χρωστικής από την ίδια βάση με τις παρακάτω τιμές: 539, 689, 752, 791, 913, 1010, 1032, 1100, 1291, 1448, 1635, 3444, 3617, 3692  $\text{cm}^{-1}$  κατά την βάση δεδομένων της UT Testing Centre.

Σύμφωνα με τα παραπάνω έχουμε παρουσία αιματίτη γιατί στο φάσμα μας παρατηρήθηκαν οι παρακάτω τιμές: 1010, 1033, 1434, 1508, 1639, 2927, 3618  $\text{cm}^{-1}$ .

Ακολούθως για την παρουσία μίνιου παρατηρήθηκαν οι παρακάτω τιμές: 1434, 1562, 1639, 2927  $\text{cm}^{-1}$ .



**Εικ. 7.34:** Φάσμα υπέρυθρης φασματοσκοπίας διέλευσης του δείγματος KEA-3 με παστίλια KBr.

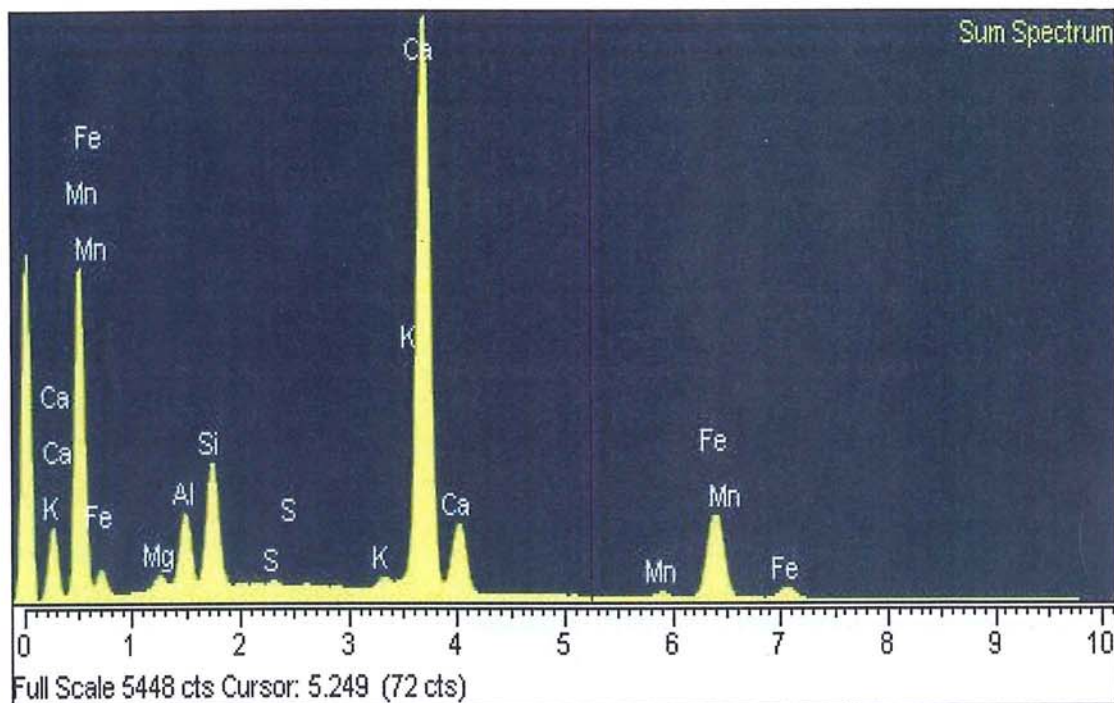
Στο φάσμα υπέρυθρης φασματοσκοπίας διέλευσης του δείγματος KEA-3 με παστίλια KBr μετρήθηκαν οι παρακάτω τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 455, 532, 645, 1032, 1113, 1146, 1625, 1727, 2297, 2853, 2932, 3400, 3540, 3543  $\text{cm}^{-1}$  (Εικ. 7.34).

Από την βιβλιογραφία γνωρίζουμε ότι το μίνιο παρουσιάζει ισχυρές κορυφές στις έξι θέσεις 445  $\text{cm}^{-1}$ , 530,  $\text{cm}^{-1}$  (Elisabeth west Fitzhugh 1986).

Σύμφωνα με τα παραπάνω η μεγάλη ένταση των απορροφήσεων στην περιοχή των 455 και 530 στο δείγμα KEA-3 πιστοποιεί την παρουσία μίνιου εκτός του αιματίτη που ταυτοποιήθηκε στην αρχική μέτρηση. Ο λόγος άλλωστε που έγινε αυτή η ανάλυση ήταν για να διερευνήσουμε την περιοχή του υπέρυθρου κάτω των 600  $\text{cm}^{-1}$  περιοχή που σύμφωνα με την βιβλιογραφία δίνει την ασφαλέστερη ταύτιση για το μίνιο.

### 7.3.2.2 Αναλύσεις SEM/EDS

Οι αναλύσεις των δειγμάτων ΚΕΑ-1 (Εικ.7.35)(πιν.7.4),(πιν.7.5), , ΚΕΑ-2(Εικ.7.37)(πιν.7.6), ΚΕΑ-3 (Εικ.7.36) (πιν.7.7)και ΚΕΑ-4 (πιν. 7.8) με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης με ζεύξη μικροαναλυτή ακτίνων φθορισμού ακτίνων-Χ έγιναν στο Ινστιτούτο Επιστήμης Υλικών του ΕΚΕΦΕ “Δημόκριτος” σε συνεργασία του γράφοντα με τον Δρα Γιάννη Μπασιάκο.



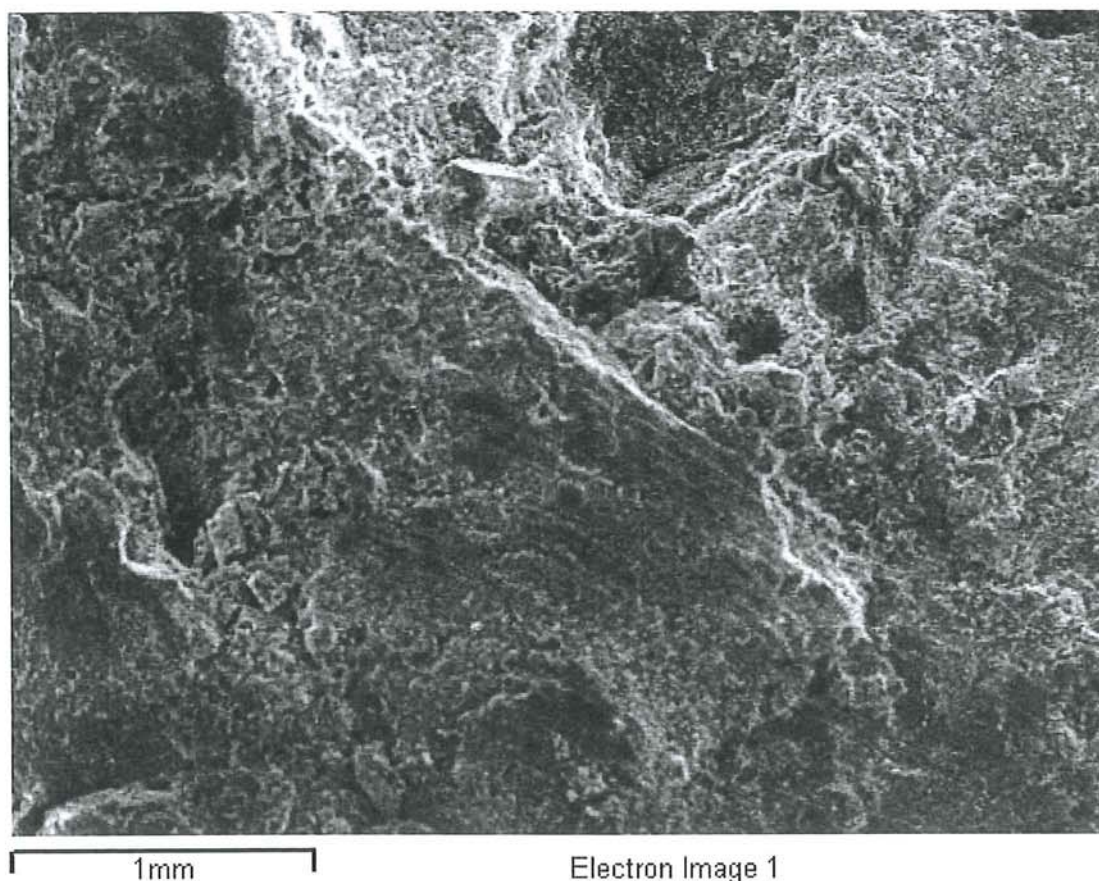
Εικ. 7.35: Φάσμα SEM του δείγματος ΚΕΑ-1.

Πίνακας 7.4: Ανάλυση SEM/EDS του δείγματος ΚΕΑ-1

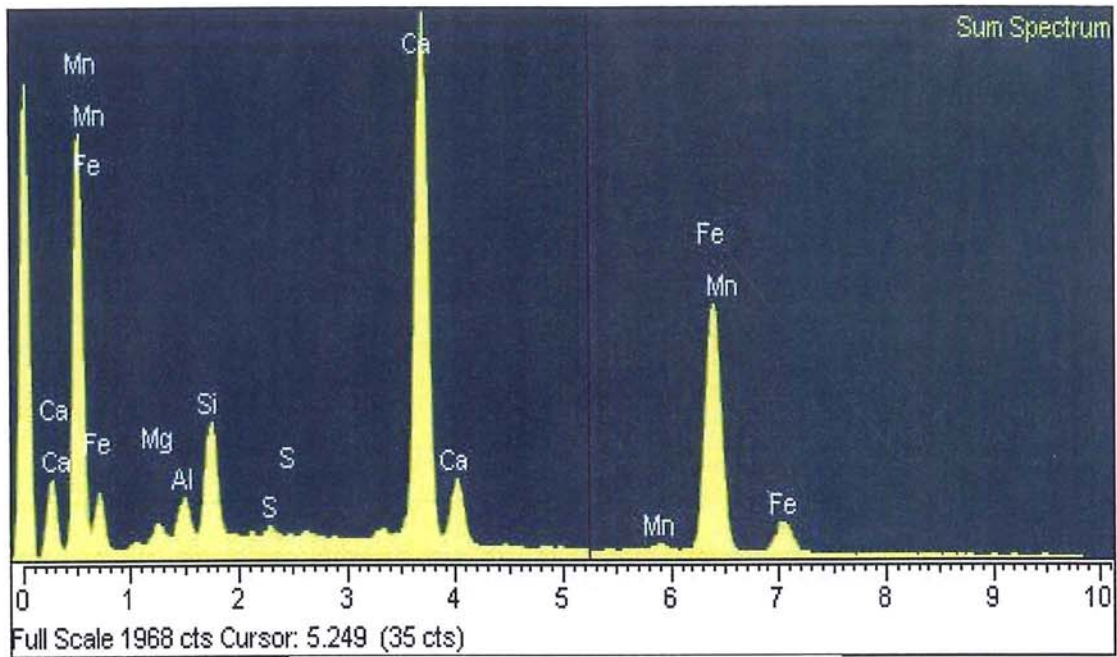
Στοιχεία σε οξείδια % κατά βάρος	
Na <sub>2</sub> O	0,68
MgO	1,60
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,94
SiO <sub>2</sub>	11,45
SO <sub>3</sub>	0,68
K <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,94
CaO	51,62
MnO	0,99
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25,09

**Πίνακας 7.5:** Επαναληπτική ανάλυση SEM/EDS του δείγματος ΚΕΑ-1.

Element	App Conc.	Intensity Corr.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic %
Mg K	0.49	0.5520	1.20	0.12	1.96
Al K	2.99	0.6742	6.00	0.12	8.82
Si K	5.59	0.7435	10.16	0.14	14.36
S K	0.20	0.8547	0.32	0.08	0.39
K K	0.57	1.1889	0.65	0.08	0.66
Ca K	44.43	1.0657	56.37	0.30	55.81
Mn K	0.69	0.8138	1.15	0.16	0.83
Fe K	15.17	0.8492	24.15	0.30	17.16
Totals			100.00		



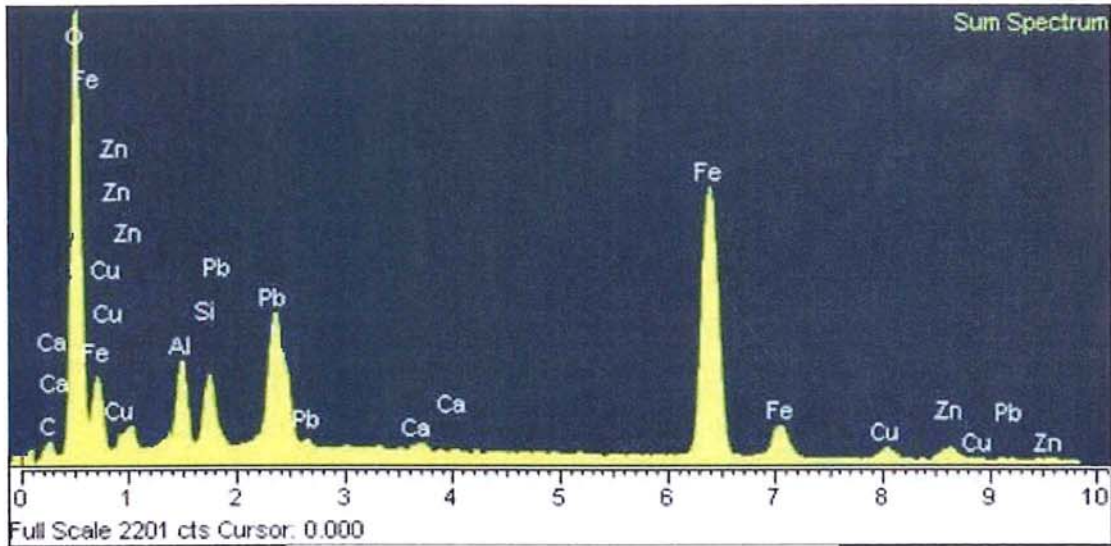
**Εικ. 7.36:** Μικροφωτογραφία SEM του δείγματος ΚΕΑ -3



Εικ. 7.37: Φάσμα SEM του δείγματος KEA-2.

Πίνακας 7.6: Ανάλυση SEM/EDS του δείγματος KEA-2.

Element	App Conc.	Intensity Corr.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic %
Mg K	0.54	0.4522	1.48	0.19	2.67
Al K	1.35	0.5696	2.95	0.17	4.78
Si K	4.30	0.6791	7.91	0.19	12.31
S K	0.38	0.8317	0.57	0.11	0.77
Ca K	31.91	1.0881	36.58	0.35	39.91
Mn K	0.77	0.8640	1.11	0.22	0.88
Fe K	35.48	0.8959	49.40	0.43	38.68
Totals			100.00		



Εικ. 7.38: Φάσμα SEM του δείγματος KEA-3.

Πίνακας 7.7: Ανάλυση SEM/EDS του δείγματος KEA-3

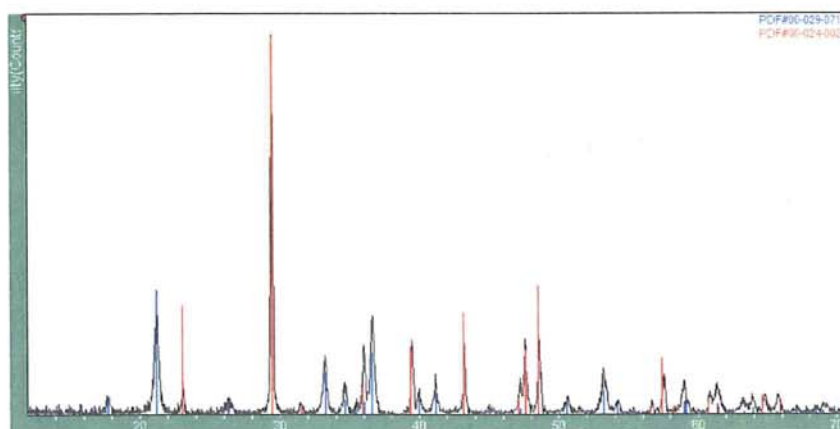
Element	App Conc.	Intensity Corr.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic %	Compd%	Formula	Number of ions
C K	1.07	0.3927	3.01	0.62	5.47	7.38	CO <sub>2</sub>	0.77
Al K	3.38	0.5564	4.48	0.14	5.42	8.46	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.77
Si K	2.95	0.6487	4.35	0.11	3.89	7.16	SiO <sub>2</sub>	0.55
Ca K	0.47	0.9811	0.46	0.07	0.29	0.50	CaO	0.04
Fe K	44.83	0.9354	36.64	0.56	20.66	45.47	FeO	2.92
Cu K	3.23	0.8716	2.73	0.25	1.40	3.42	CuO	0.20
Zn K	4.60	0.8823	3.84	0.33	1.92	4.78	ZnO	0.27
Pb M	16.67	0.7799	15.76	0.37	2.48	16.98	PbO	0.35
O			28.69	0.84	56.52			8.00
Totals			100.00					
							Cation sum	6.15

**Πίνακας 7.8:** Ανάλυση SEM/EDS elements by oxides % Wt. του δείγματος ΚΕΑ-4

Στοιχεία σε οξείδια % κατά βάρος	
Mg O	0,4
SiO <sub>2</sub>	4,9
SO <sub>2</sub>	17,5
Cl O <sub>2</sub>	1,5
K <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,6
CaO	4,3
Ti O <sub>2</sub>	0,6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	54,4
CuO	0,3
ZnO	1
PbO	14,3
Total.	100

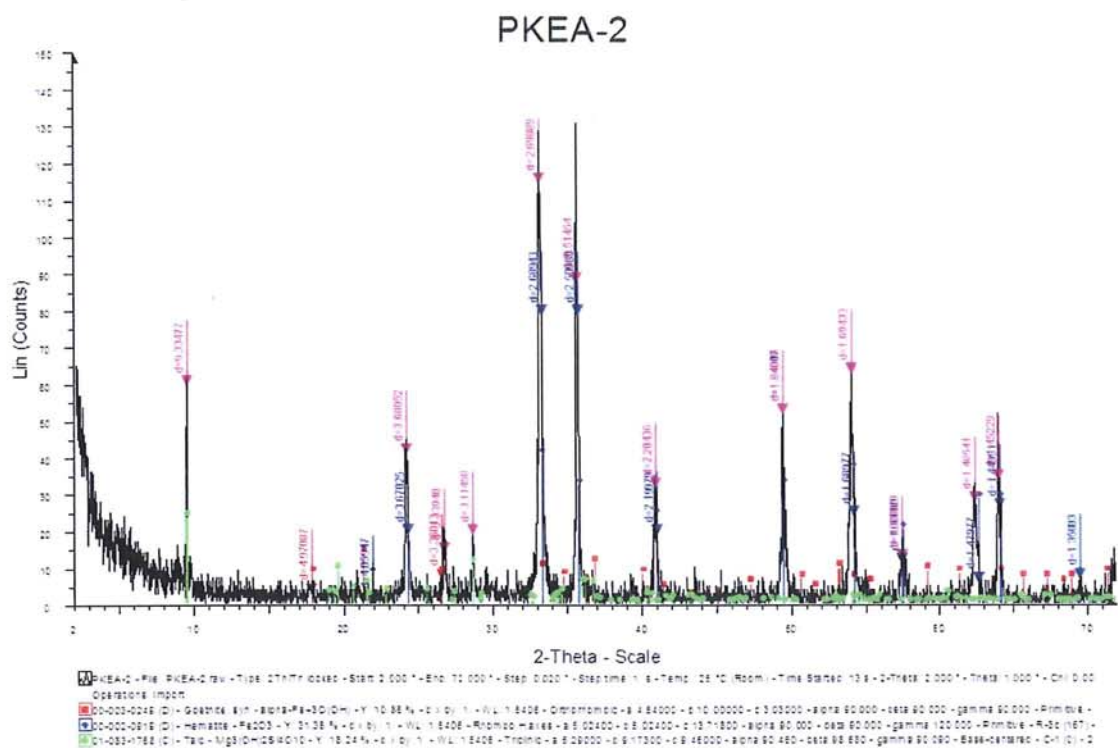
### 7.3.2.3 Αναλύσεις XRD

Οι αναλύσεις των δειγμάτων ΚΕΑ-1 (Εκ. 7.38), ΚΕΑ-2 (Εικ.7. 39) και ΚΕΑ-3 (Εικ.7.40) και το δείγμα ΚΕΑ-4 (Εικ. 7.41) με περίθλαση ακτίνων-Χ έγιναν στο εργαστήριο XRD του Ινστιτούτου Επιστήμης Υλικών του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» σε συνεργασία με τον Δρα Βασίλη Ψυχάρη και η ερμηνεία των φασμάτων έγινε από τον γράφοντα με χρήση των προγραμμάτων EVA και Jade. Ενώ τα δείγματα με κωδικούς ΚΕΑ-2 (Εικ.7.39), ΚΕΑ-5 (Εικ.7.42) έγιναν σε συνεργασία με την καθ. Θ. Περάκη και τον γράφοντα.

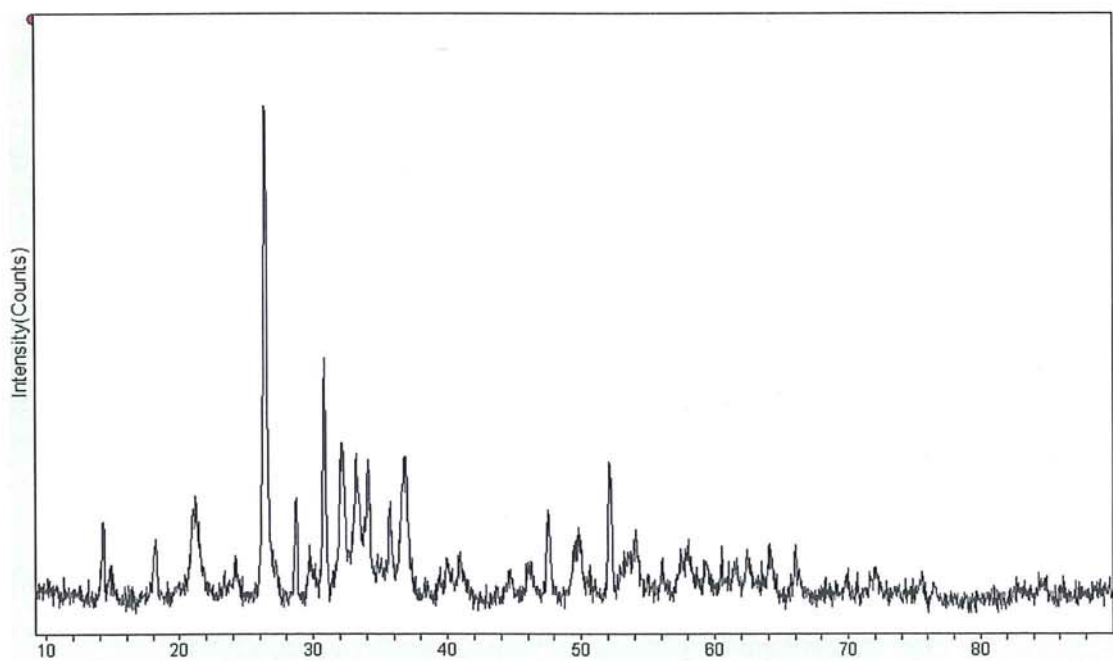


**Εικ.7.38:** Φάσμα Περίθλασης ακτίνων-Χ του δείγματος ΚΕΑ-1. Το δείγμα ταυτίστηκε ως Goethite (κόκκινες κορυφές) και Calcite (οι μπλε κορυφές).

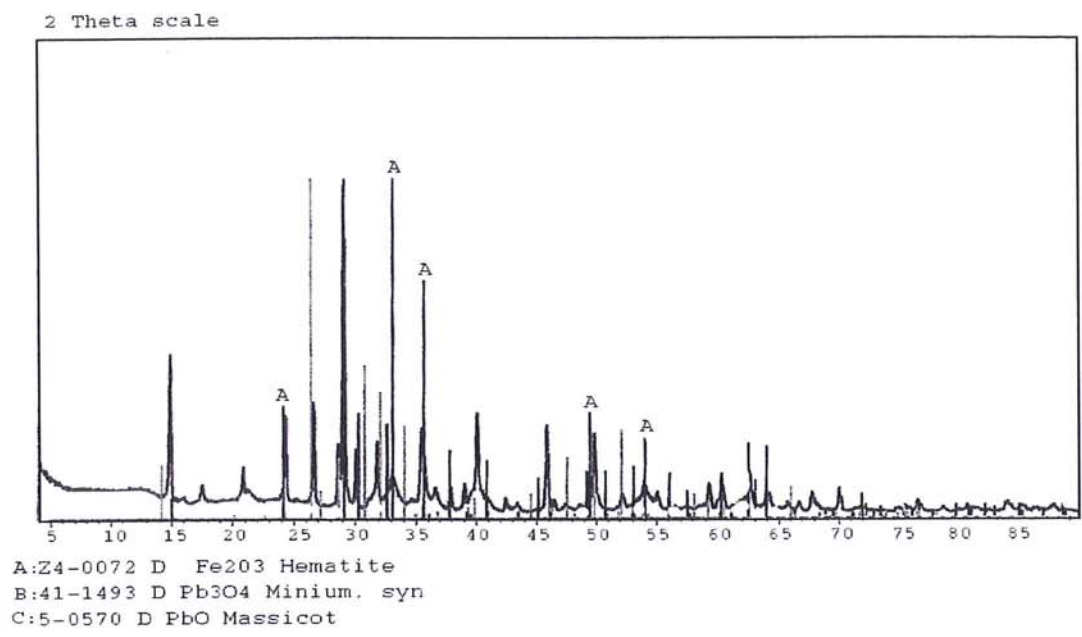




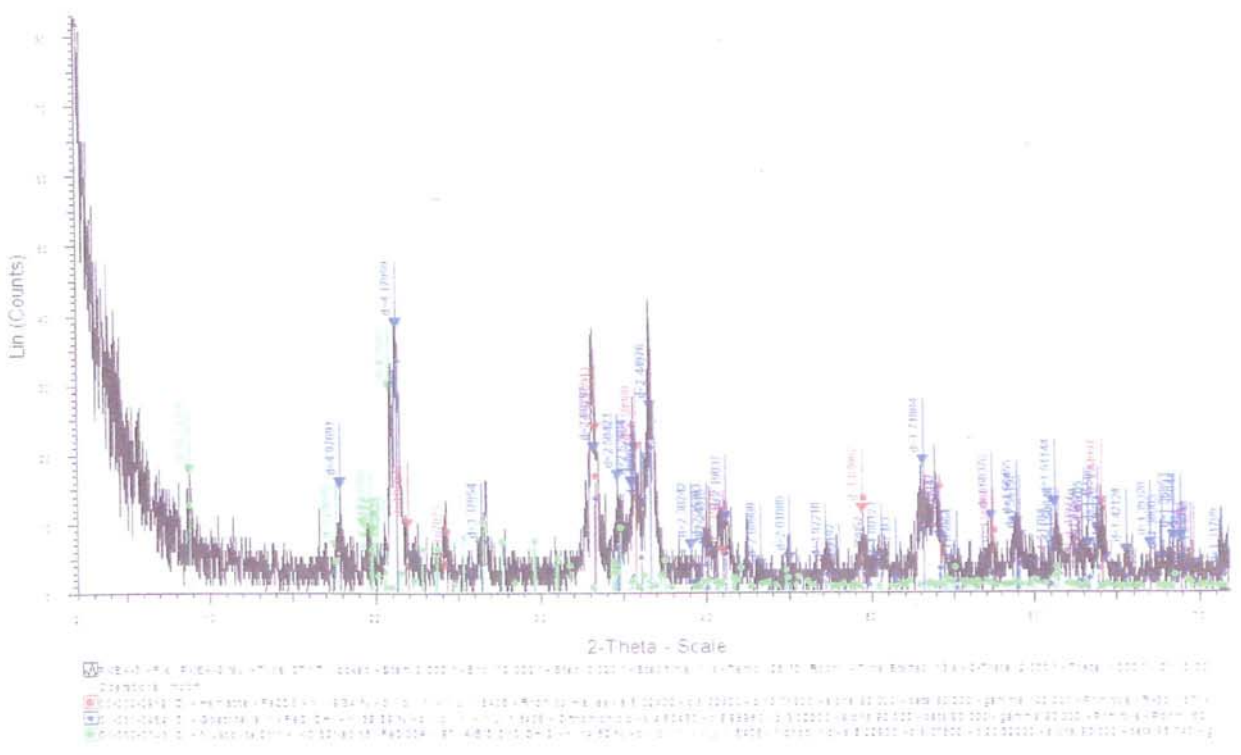
Εικ. 7.39: Φάσμα περίθλασης ακτίνων-X του δείγματος KEA-2



Εικ. 7.40: Φάσμα περίθλασης ακτίνων-X του δείγματος KEA-3. Ταυτίστηκε Minium Pb3O4 (8-0019), Hematite Fe2O3 (33-0664), Goethite (29-0713), Gibbsite Al(OH)3 (7-03924).



**Εικ. 7.41:** Φάσμα περίθλασης ακτίνων-Χ του δείγματος ΚΕΑ-4



**Εικ. 7.42:** Φάσμα περίθλασης ακτίνων-Χ του δείγματος ΚΕΑ-5.

### 7.3.3 Συζήτηση επι των αποτελεσμάτων των δειγμάτων ΚΕΑ-1, ΚΕΑ-2, ΚΕΑ-3, ΚΕΑ-3, ΚΕΑ-4, ΚΕΑ-5 (μίλτος η Κεία).

Έχοντας ως δεδομένο την έρευνα των Photos-Jones, E., Cottier, A, Hall, A.J. και Mendoni, L.G. (1997) για την περίπτωση της *μίλτου* της νήσου Κέας προβήκαμε σε αποστολή στο νησί όπου συλλέξαμε τα παρακάτω δείγματα ΚΕΑ-1, ΚΕΑ-2, ΚΕΑ-3, ΚΕΑ-4, ΚΕΑ-5 τα οποία μελετήθηκαν με τις εξής τεχνικές ανάλυσης: περίθλαση ακτίνων-χ, ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης με ζεύξη μικροαναλυτή φθορισμού ακτίνων-Χ, φασματοσκοπία υπέρυθρου διέλευσης με χρήση παστίλιας KBr, υπέρυθρη φωτοακουστική φασματοσκοπία.

Συγκεκριμένα ανέκυσαν τα εξής: το δείγμα με κωδικό ΚΕΑ-1 ταυτίστηκε με την χρήση περίθλασης ακτίνων-Χ ως γκαιτίτης και ασβεστίτης, ενώ με δύο μετρήσεις που έγιναν στο ίδιο δείγμα με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης με ζεύξη μικροαναλυτή φθορισμού ακτίνων-Χ διαπιστώθηκε η ακριβής χημική του σύσταση. Καθώς και με την μέθοδο της υπέρυθρης φασματοσκοπίας διέλευσης όπου είχαμε την ταύτιση του με τις τιμές για τον γκαιτίτη και τα ανθρακικά άλατα που περιείχε.

Ανταποκρίνεται σε όχρα η οποία θα μπορούσε να αποτελέσει την βάση για δημιουργία μίλτου μετά από θερμική επεξεργασία κάτι που άλλωστε περιγράφεται από τον Θεόφραστο στο «*Περί λίθων*». Το δείγμα με κωδικό ΚΕΑ-5 ταυτοποιήθηκε με περίθλαση ακτίνων-Χ ως αιματίτης και γκαιτίτης. Στην συνέχεια το δείγμα ΚΕΑ-2 μετρήθηκε με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης με ζεύξη μικροαναλυτή φθορισμού ακτίνων- Χ και ταυτοποιήθηκε με περίθλαση ακτίνων-Χ ως αιματίτης και γκαιτίτης. Με την μέθοδο υπέρυθρης φασματοσκοπίας διέλευσης επιπλέον ταυτοποιήθηκε η παρουσία του αιματίτη στο δείγμα. Στα δείγματα ΚΕΑ-3 και ΚΕΑ-4 διαπιστώθηκε η παρουσία μολύβδου μαζί με τα αναμενόμενα ποσοστά σιδήρου. Συγκεκριμένα τα δείγματα ταυτοποιήθηκαν και με την χρήση περίθλασης ακτίνων-Χ όπου διαπιστώθηκε ότι η ακριβής ένωση του μολύβδου σε αυτά ότι ήταν το *μίνιο*, κάτι το οποίο επιβεβαιώθηκε και στο φάσμα περίθλασης του δείγματος ΚΕΑ-3. Η περαιτέρω μελέτη του δείγματος ΚΕΑ-3 με υπέρυθρη φασματοσκοπία διέλευσης ταυτοποιήθηκε η παρουσία επιτεταρτοξειδίου του μολύβδου. Επίσης το δείγμα ΚΕΑ-3 μετρήθηκε και με την μέθοδο της υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας όπου διαπιστώθηκε η παρουσία αιματίτη.

Προτείνουμε την πιθανότητα της ταύτισης της *μίλτου* της Κέας με ένα φυσικό μείγμα αιματίτη με μίνιο το οποίο θα μπορούσε να αποτελεί κάτι σπάνιο και άρα ακριβό ως υλικό για παραγωγή χρωστικών στην αρχαιότητα. Ίσως ο λόγος που ο Θεόφραστος το διακρίνει από όλα τα ομοειδή του χρώματα δηλ. όλες τις αιματιτικές όχρες να ήταν η παρουσία του μολύβδου.

## 7.4 Μίλτος Σινώπης (κωδικός δείγματος SNP-1, SNP-2 R, SNP-2W, SNP-3, SNP-4).

### 7.4.1 Εισαγωγή

Ο θεόφραστος στο «Περί λίθων» αναφέρεται στην Σινωπική μίλτο την οποία διευκρινίζει ότι την μεταφέρουν από την Καππαδοκία και έχει τρία διαφορετικά χρώματα η μάλλον πιο σωστά αποχρώσεις.

Η σημασία του αποσπάσματος που ακολουθεί είναι ότι τονίζεται η ανάγκη ανάμειξης των χρωμάτων, κάτι το οποίο απασχολεί ακόμα την επιστημονική κοινότητα. Στην περίπτωση όμως αυτής της μίλτου που κατονομάζει αυτάρκη δεν χρειάζεται καμία ανάμειξη άρα έχουμε την πληροφορία ότι είναι ένα προϊόν έτοιμο από την φύση του για την χρήση του στην ζωγραφική.

Theophrastii Eressii De Lapidus 52.1 to Lap 53.3

καὶ ἦν καλοῦσι Σινωπικὴν. αὕτη

53 δ' ἐστὶν ἡ Καππαδοκικὴ, κατάγεται δ' εἰς Σινώπην. ἔστι δὲ αὐτῆς γένη τρία, ἡ μὲν ἐρυθρὰ σφόδρα, ἡ δὲ ἔκλευκος, ἡ δὲ μέση. ταύτην αὐτάρκη καλοῦμεν διὰ τὸ μὴ μίγνυσθαι, τὰς δ' ἑτέρας μίγνύουσι.

*Μ.τ.φ.: και αυτή που ονομάζεται σινωπική . Αυτή παράγεται στην Καππαδοκία αλλά μεταφέρεται στην Σινώπη. Υπάρχουν τρία είδη μίλτου. Το ένα είναι κατακόκκινο, το άλλο ανοιχτό και (κόκκινο) το δε τρίτο με ενδιάμεση απόχρωση και λέγεται αυτάρκης γιατί δεν χρειάζεται να αναμειχθεί, ενώ τα άλλα δύο χρειάζονται ανάμειξη.*

Theophrastii Eressii De Lapidus Lap 52.1 to Lap 52.3

ἀλλὰ μίλτου τε καὶ ὄχρας ἐστὶν ἐνιαχοῦ μέταλλα καὶ κατὰ ταῦτὰ καθάπερ ἐν Καππαδοκίᾳ, καὶ ὀρύττεται πολλή.

*Μ.τ.φ.: αλλά υπάρχουν σε πολλά μέρη μεταλλεία μίλτου και όχρας, όπως στην Καππαδοκία, όπου εξορύσσονται σε μεγάλες ποσότητες.*

Ο Διοσκουρίδης αναφέρεται στην μίλτο της Σινώπης και την παρομοιάζει με κιννάβαρι στο χρώμα, αλλά διευκρινίζει παρακάτω ότι παρασκευάζεται με καύση της πέτρας που λέγεται μαγνήτης αφήνοντας να εννοηθεί ότι πρόκειται για οξειδίο του σιδήρου.

De materia medica 5.126.5.2 to De materia medica 5.126.5.4

καὶ τῷ κινναβάρει ἑοικός.

εὐρίσκεται δὲ ἐν τῇ Σινωπικῇ μίλτῳ, καὶ ἐκ τῆς μαγνήτι-  
δος δὲ πέτρας καιομένης ἐφ' ἱκανὸν κατασκευάζεται,

*Περὶ ὕλης Ἰατρικῆς 5. 126,5,2 εως 5. 126,5,4*

*Μτφ.: μοιάζει με το κιννάβαρι και συναντάται στην Σινωπική μίλτο, και από την πέτρα που ονομάζεται μαγνήτης εάν καεί είναι δυνατόν να παρασκευαστεί.*

De materia medica 5.96.1.1 to De materia medica 5.96.1.5

-μίλτος Σινωπική κρατίστη ἢ πυκνὴ καὶ βαρεῖα, ἥπατί-  
ζουσα, ἄλιθος, ὁμόχρους, πολύχυλος ἐν τῇ ἀνέσει. συλλέγεται  
δὲ ἐν τῇ Καππαδοκίᾳ ἐν σπηλαίοις τισί, διυλιζομένη τε φέ-  
ρεται εἰς Σινώπην καὶ πιπράσκειται, ὅθεν καὶ τὴν προσω-  
μίαν ἔσχηκεν.

*Περὶ ὕλης ἰατρικῆς 5. 96.1.1 εως 5.96.1.5.*

*Μτφ.: Η καλύτερη μίλτος της Σινώπης είναι πυκνή και βαρειά, έχει το χρώμα του συκωτιού, δεν έχει περαδάκια, είναι ομοιόχωμος, διαλύεται εύκολα, την μαζεύουν στην Καππαδοκία σε κάποια σπήλαια, και αφού την πλύνουν την μεταφέρουν στην Σινώπη και πουλιέται, απ όπου πήρε και το όνομα της.*

De materia medica 5.96.2.1 to De materia medica 5.96.2.2

δύναμιν δὲ ἔχει <στυπτικὴν>, ἀναξηραντικὴν, ἐμπλαστικὴν,  
διὸ καὶ ἐμπλάστροις τραυματικαῖς μείγνυται καὶ τροχίσκοις

*Περὶ ὕλης ἰατρικῆς 5. 96.2.1 εως 5.96.2.2*

*Μτφ.: ἔχει δύναμη στυπτική, ξηραντική, κατάλληλη για ἐμπλαστρα, γιαντό και αναμειγνύεται στα ἐμπλαστρα για τα τραύματα και στα δισκία*

De materia medica 5.96.3.1 to De materia medica 5.96.3.4

5.96.3 ἡ δὲ τεκτονικὴ <μίλτος> ἦττων ἐστὶ κατὰ πάντα τῆς

Σινωπικῆς, ἀρίστη δὲ ἡ Αἰγυπτιακὴ καὶ Καρχηδονικὴ, ἄλιθος,  
εὐθρυβής· γεννᾶται καὶ ἐν τῇ πρὸς ἑσπέραν Ἰβηρίᾳ τῆς ὄχρας  
καιομένης καὶ μεταβαλλούσης εἰς μίλτον.

Περί ύλης ιατρικής 5. 96.3.1 εως 5.96.3.4

Μτφ.: Η τεκτονική μίλτος είναι κατώτερη σε όλα από την Σινωπική, η Αιγυπτιακή και η Καρχηδονιακή είναι άριστη, δεν έχει πετραδάκια,, τρίβεται εύκολα, και παράγεται και στην δυτική Ιβηρία όταν καεί η ώχρα και μεταβληθεί σε μίλτο.

#### 7.4.2 Αναλύσεις



Εικ. 7.43: Το δείγμα με κωδικό SNP-1 από την θέση Ταβουσίν της Καππαδοκίας.



Εικ. 7.44: Τα δείγματα SNP-2 W ( η λευκή περιοχή ) και SNP-2 R ( η κόκκινη περιοχή).



**Εικ. 7.45:** Δείγματα από την Καππαδοκία με κωδικούς SNP-3 (ρόδινη περιοχή) και SNP-4 (η σκούρα κόκκινη περιοχή).

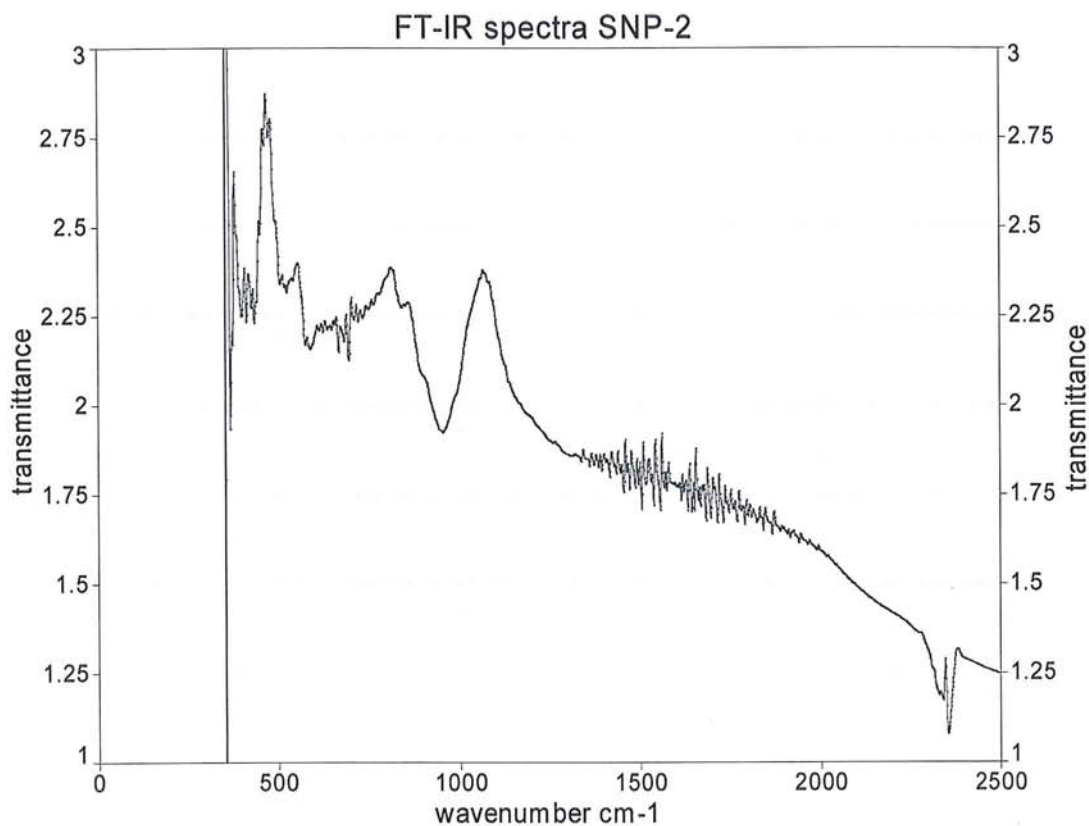
#### 7.4.2.1 Αναλύσεις Φωτοακουστικής και διέλευσης Φασματοσκοπίας στο ΥΕ

Η μελέτη των δειγμάτων SNP-2R, SNP-2W με φασματοσκοπία Υπερύθρου διέλευσης Fourier Transform IR (FT-IR) φασματόμετρο εταιρίας (Perkin Elmer GX-1) έγινε σε εύρος περιοχής από  $370\text{ cm}^{-1}$  έως  $4000\text{ cm}^{-1}$  με χρήση πελετών KBr στα εργαστήρια του Τμήματος Μηχανικών Μεταλλείων του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου σε συνεργασία κατά την αξιολόγηση των ληφθέντων φασμάτων με την καθ. Περράκη Θ. καθώς και το δείγμα SNP-4 το οποίο μετρήθηκε και επαναμετρήθηκε με την μέθοδο της φωτοακουστικής φασματοσκοπίας υπερύθρου από τον καθ. Stevenson του πανεπιστημίου της Βιρτζίνια.

Στο φάσμα υπερύθρου φασματοσκοπίας διέλευσης του δείγματος SNP-2 (red) μετρήθηκαν οι εξής τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 355, 379, 407, 418, 447, 458, 468, 479, 555, 661, 673, 700, 813, 861, 1063, 1454, 1509, 1542, 1560, 1654, 1685, 1719, 2346  $\text{cm}^{-1}$ .

Από την βιβλιογραφία γνωρίζουμε ότι στην περιοχή των  $400\text{ cm}^{-1}$  και  $420\text{ cm}^{-1}$  στην περιοχή του υπερύθρου παρουσιάζονται δονήσεις του δεσμού Fe-O καθώς και στα γύρω στα

460  $\text{cm}^{-1}$  και γύρω στα 533  $\text{cm}^{-1}$  εμφανίζεται χαρακτηριστική δόνηση του αιματίτη (Kate Helwig 2007) (Εικ. 7.46)

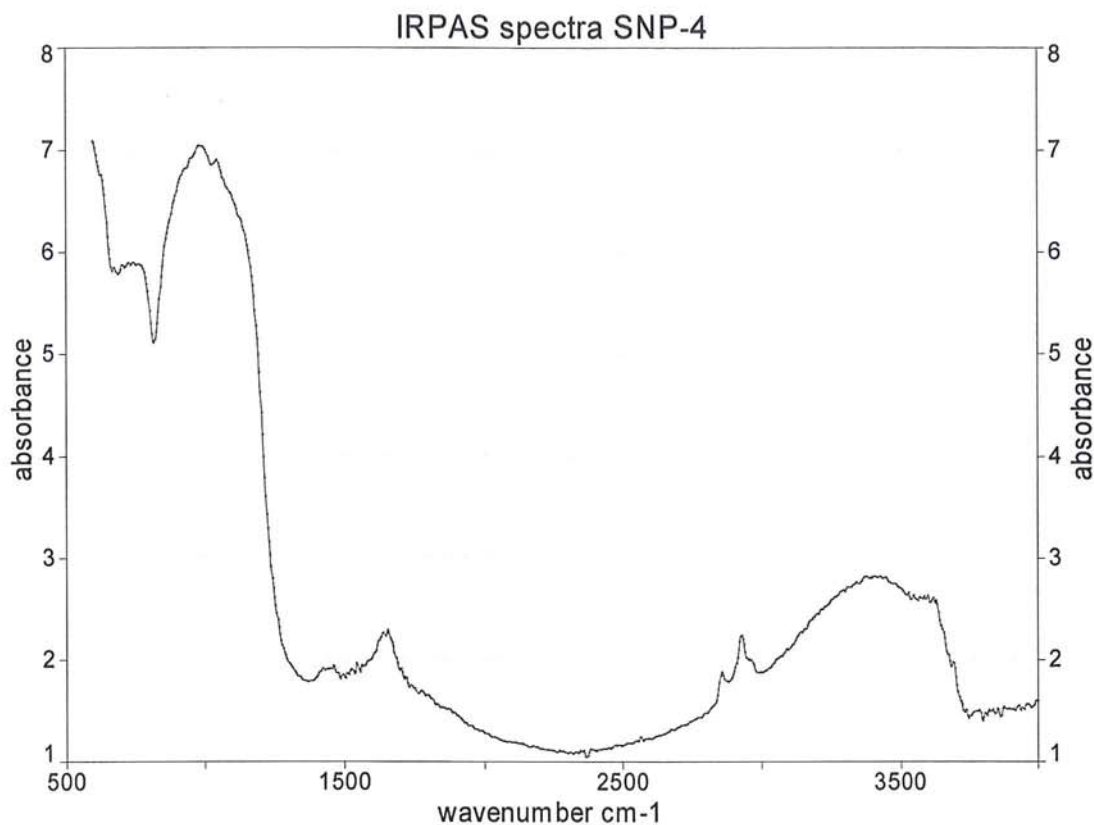


**Εικ 7.46:** Φάσμα υπέρυθρης φασματοσκοπίας διέλευσης του δείγματος SNP-2 της κόκκινης περιοχής.

Σύμφωνα με τα παραπάνω έχουμε ταύτιση με αιματίτη από την παρουσία των παρακάτω κορυφών: 418, 407, 447, 458, 468 και 555  $\text{cm}^{-1}$  όπου παρατηρούνται οι χαρακτηριστικές δονήσεις του αιματίτη στο υπέρυθρο.

Στο φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος SNP-4 παρατηρήθηκαν οι παρακάτω τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 632, 675, 705, 725, 744, 749, 771, 918, 925, 952, 983, 1033, 1419, 1438, 1458, 1492, 1508, 1523, 1542, 1562, 1635, 1654, 2854, 2927, 3406 3629, 3691  $\text{cm}^{-1}$  (Εικ. 7.47).





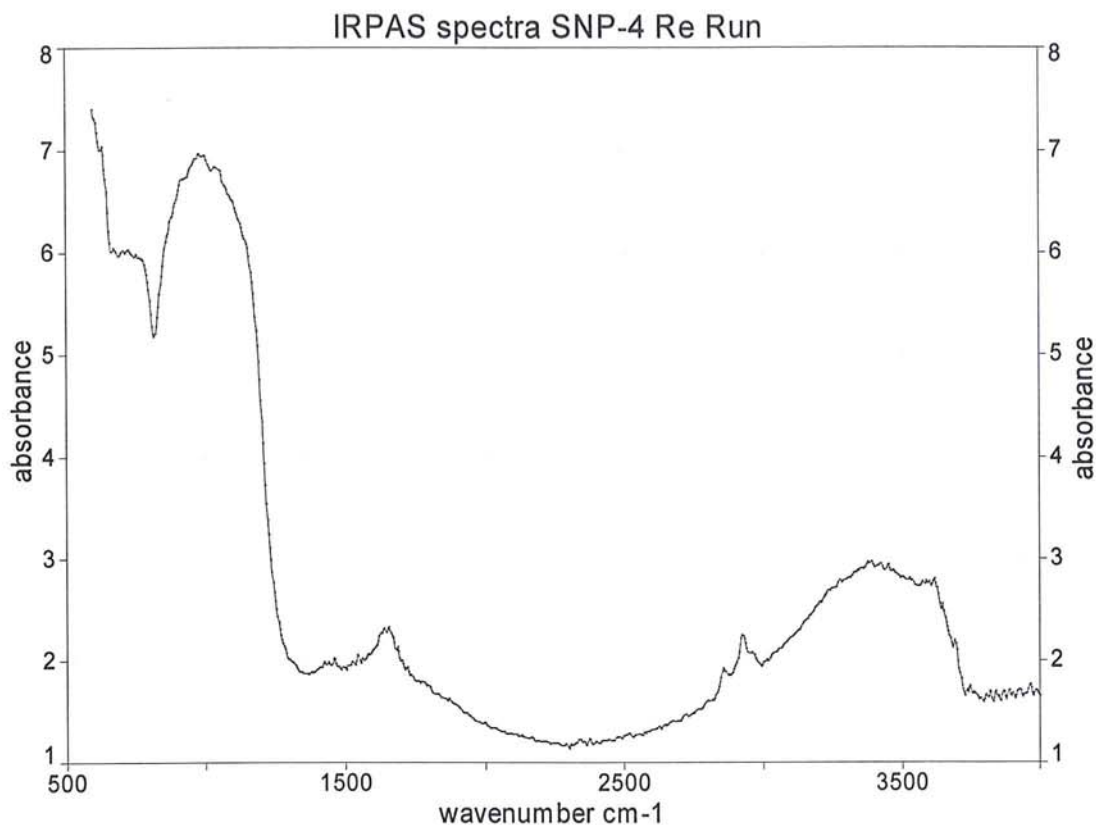
**Εικ. 7.47:** Φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος SNP-4.

Από την βιβλιογραφία γνωρίζουμε για την περιοχή του υπέρυθρου τιμές για κόκκινες σιδηρούχες γαίες τα παρακάτω: 540, 643, 694, 796, 913, 1008, 1032, 1111, 1162, 1437, 1507, 1635, 2851, 2922, 3225, 3616, 3693 cm<sup>-1</sup> Natural red earth (4050). UT Testing Centre.

Και επίσης ένα άλλο πρότυπο δείγμα από την ίδια βάση με τις παρακάτω τιμές: 539, 689, 752, 791, 913, 1010, 1032, 1100, 1291, 1448, 1635, 3444, 3617, 3692 cm<sup>-1</sup> UT Testing Centre.

Σύμφωνα με τα παραπάνω έχουμε αντιστοίχιση με τις τιμές από το φάσμα του δείγματος με κωδικό SNP-4 με την βιβλιογραφία στις παρακάτω τιμές: 759, 918, 1033, 1438, 1508, 1635, 3691 cm<sup>-1</sup>.

Στο φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος SNP-4 στην επαναμέτρηση του παρατηρήθηκαν οι παρακάτω τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 632, 671, 705, 725, 752, 775, 918, 979, 999, 1033, 1056, 1423, 1438, 1458, 1492, 1508, 1528, 1542, 1639, 1654, 2854, 2927, 3386, 3450, 3618, 3691 cm<sup>-1</sup> Εικ. 7.48).



**Εικ. 7.48:** Φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος SNP-4 επαναμέτρηση.

Από την βιβλιογραφία γνωρίζουμε για την περιοχή του υπέρυθρου τιμές για κόκκινες σιδηρούχες γαίες τα παρακάτω: 540, 643, 694, 796, 913, 1008, 1032, 1111, 1162, 1437, 1507, 1635, 2851, 2922, 3225, 3616, 3693 cm-1 Natural red earth (4050) Ivo Leito (ivo.leito[at]ut.ee), UT Testing Centre. Και επίσης ένα άλλο πρότυπο δείγμα από την ίδια βάση με τις παρακάτω τιμές: 539, 689, 752, 791, 913, 1010, 1032, 1100, 1291, 1448, 1635, 3444, 3617, 3692 cm-1 UT Testing Centre.

Σύμφωνα με τα παραπάνω έχουμε αντιστοίχιση με τις τιμές από το φάσμα του δείγματος με κωδικό SNP-4 στην επαναμέτρηση του, με την βιβλιογραφία στις παρακάτω τιμές: 752, 918, 1033, 1438, 1508, 1639, 3450, 3618, 3691 cm-1.

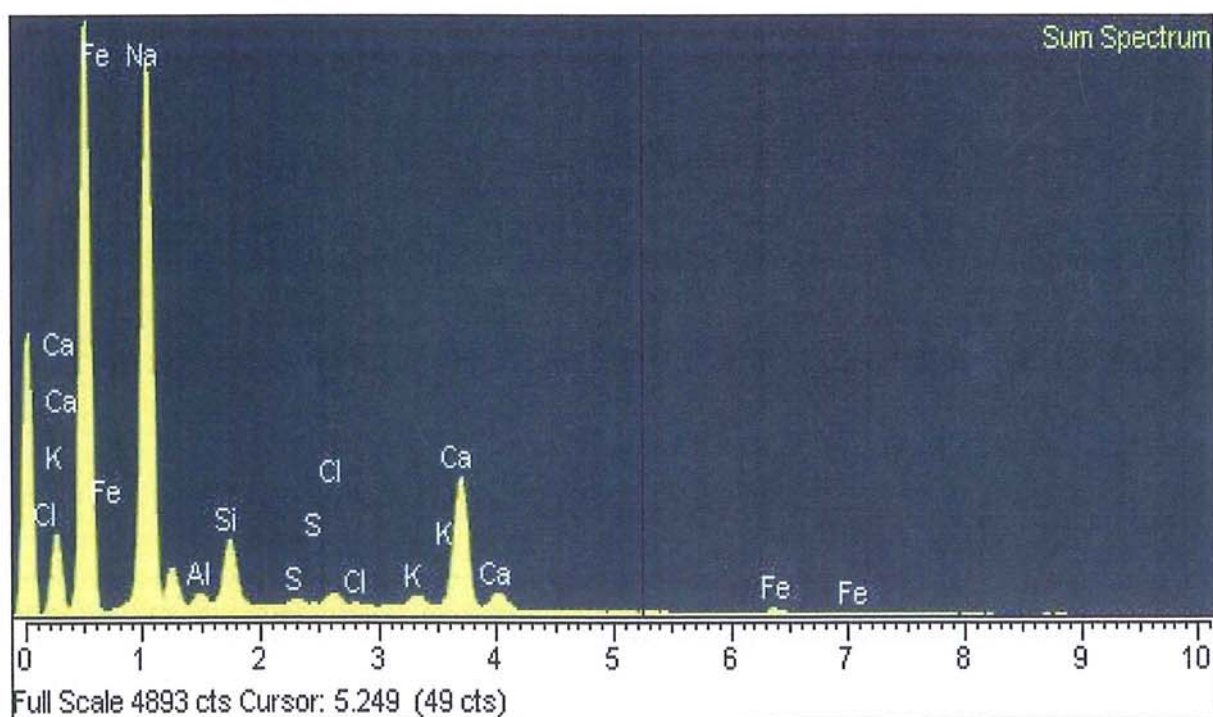
#### 7.4.2.2 Αναλύσεις SEM/EDS

Η μελέτη με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης με ζεύξη μικροαναλυτή φθορισμού ακτίνων-X στα δείγματα SNP-1, SNP-2R, SNP-2W, SNP-3, SNP-4 έγινε στο Ινστιτούτο Επιστήμης Υλικών του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος», με χρήση οργάνου της εταιρίας Philips (FEI)

e- spect. EDAX, PV7760. (SEM/EDX-ray EDSpectroscopy), με σύστημα EDAX ZAF correction % σε συνεργασία με τον Δρα Γιάννη Μπασσιάκο.

**Πίνακας 7.9:** Ανάλυση SEM/EDS του δείγματος SNP-1

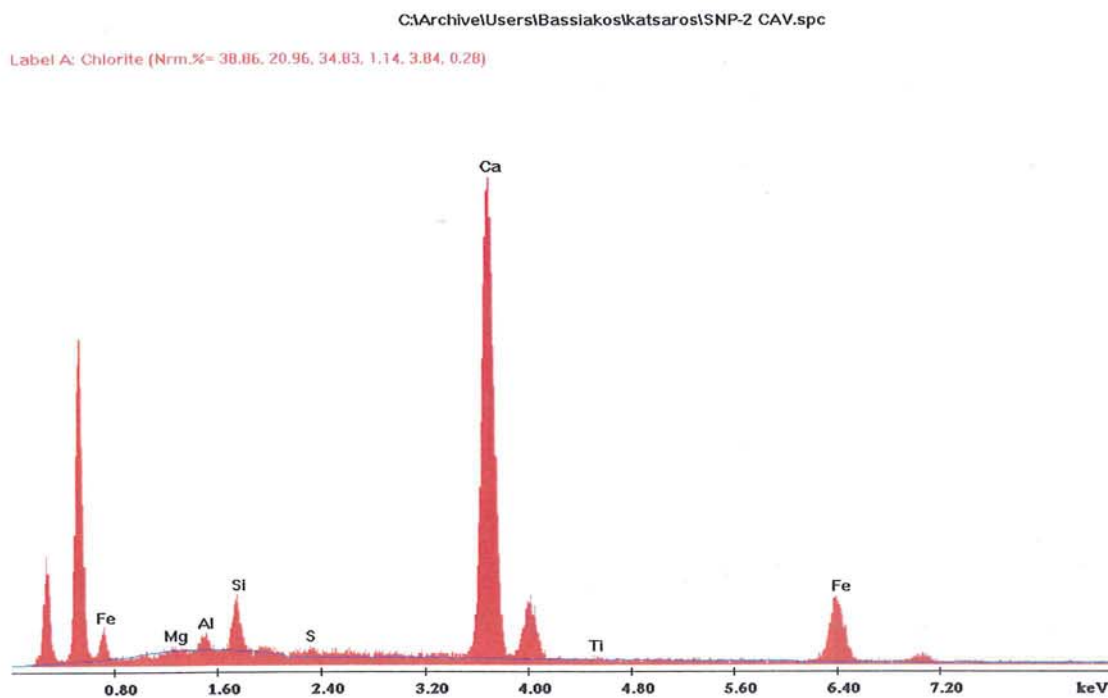
Element	App Conc.	Intensity Corr.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic %
Mg K	0.37	0.6732	1.17	0.16	1.76
Al K	2.20	0.7910	5.89	0.18	8.00
Si K	6.39	0.8347	16.21	0.23	21.16
Ca K	35.86	1.0483	72.50	0.38	66.30
Fe K	1.62	0.8123	4.23	0.33	2.77
Totals			100.00		



**Εικ. 7.49:** Φάσμα SEM του δείγματος SNP-2 W (της λευκής περιοχής).

**Πίνακας 7.10:** Ανάλυση SEM/EDS του δείγματος SNP-2 W (της λευκής περιοχής ).

Element	App Conc	Intensity Corr.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic %
MgK	0.37	0.6732	1,80	0.16	1.76
Al K	0.62	0.5109	2.16	0.18	2.09
Si K	3.55	0.6210	13.03	0.20	9.50
S K	0.35	0.7510	0.82	0.13	0.68
Cl K	0.68	0.7111	1.69	0.14	1.25
K K	0.92	1.0330	1.55	0.13	1.06
Ca K	11.83	0.9774	75.23	0.24	14.09
Fe K	0.79	0.8481	2.64	0.23	0.78
Totals			100.00		



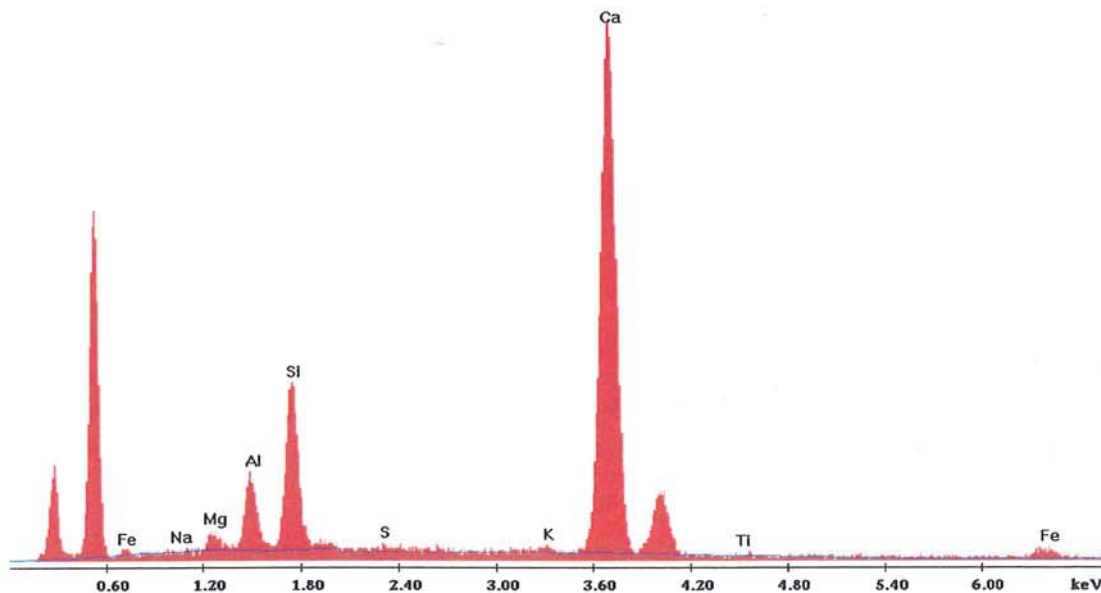
**Εικ. 7.50:** Φάσμα SEM του δείγματος SNP-2 R (της κόκκινης περιοχής).

**Πίνακας 7.11:** Ανάλυση του δείγματος με κωδικό SNP-2R ( της κόκκινης περιοχής)

Elem	Wt%	Mol%	K-Ratio	Z	A	F
MgO	0.77	1.30	0.0014	1.0108	0.2965	1.0029
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.26	2.16	0.0071	0.9815	0.4169	1.0052
SiO <sub>2</sub>	9.10	10.23	0.0233	1.0106	0.5375	1.0073
SO <sub>3</sub>	2.05	1.73	0.0062	1.0033	0.7349	1.0226
CaO	61.91	74.52	0.4238	0.9864	0.9634	1.0078
TiO <sub>2</sub>	0.90	0.76	0.0040	0.9031	0.8036	1.0119
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21.99	9.30	0.1301	0.9042	0.9351	1.0000
Total	100.00	100.00				

C:\Archive\Users\Bassiakos\katsaros\SNP-2a CAV.spc

Label A: Chlorite (Nrm.%= 38.86, 20.96, 34.83, 1.14, 3.84, 0.28)



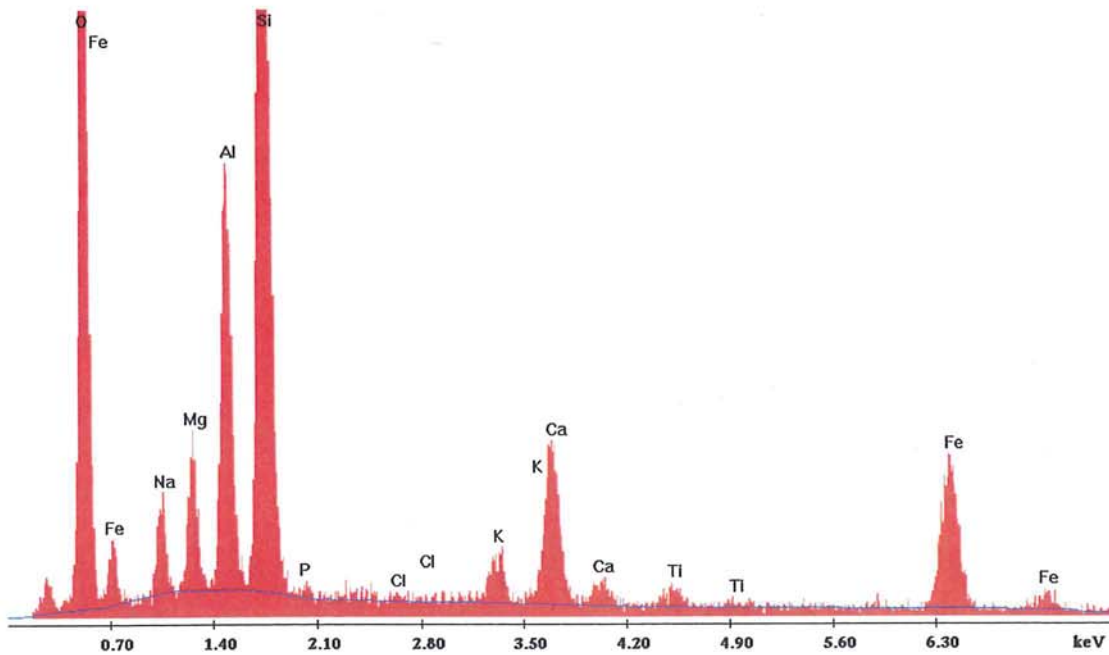
**Εικ. 7.51:** Φάσμα SEM του δείγματος SNP-3.

**Πίνακας 7.12:** Ανάλυση SEM/EDS του δείγματος SNP-3.

Elem						
Na2O	0.37	0.36	0.0007	0.9718	0.2496	1.0028
MgO	3.05	4.60	0.0067	0.9968	0.3656	1.0052
Al2O3	10.19	6.08	0.0257	0.9680	0.4894	1.0075
SiO2	24.67	24.96	0.0663	0.9967	0.5735	1.0064
SO3	1.15	0.88	0.0033	0.9896	0.6983	1.0187
K2O	0.56	0.36	0.0044	0.9478	0.9116	1.0845
CaO	56.47	61.22	0.3710	0.9709	0.9456	1.0013
TiO2	0.52	0.40	0.0023	0.8896	0.8092	1.0017
Fe2O3	3.01	1.15	0.0176	0.8902	0.9389	1.0000
Total	100.00	100.00				

C:\Archive\Users\Bassiakos\katsarost\SNP-8.spc

Label A: Chlorite (Nrm.%= 38.86, 20.96, 34.83, 1.14, 3.84, 0.28)



**Εικ. 7.52:** Φάσμα SEM του δείγματος SNP-4.

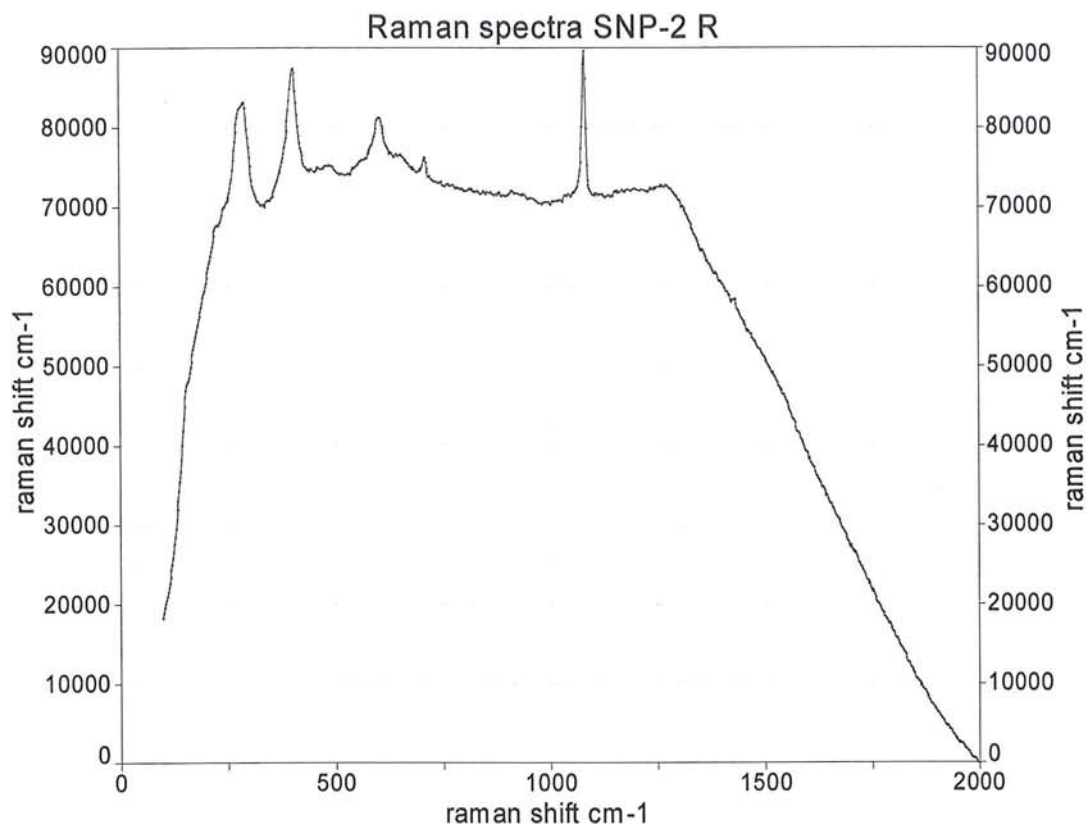
**Πίνακας 7.13:** Ανάλυση SEM/EDS του δείγματος με κωδικό SNP-4.

Elem	τ%	Mol%	K-Ratio	Z	A	F
Na <sub>2</sub> O	4.74	5.24	0.0095	0.9697	0.2787	1.0040
MgO	5.95	10.13	0.0136	0.9947	0.3789	1.0068
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.86	11.35	0.0422	0.9660	0.4851	1.0088
SiO <sub>2</sub>	51.51	58.83	0.1280	0.9947	0.5339	1.0011
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.85	0.41	0.0017	0.9623	0.4637	1.0016
Cl <sub>2</sub> O	0.20	0.16	0.0010	0.9394	0.6820	1.0046
K <sub>2</sub> O	1.57	1.14	0.0104	0.9434	0.8382	1.0098
CaO	5.55	6.80	0.0340	0.9669	0.8820	1.0056
TiO <sub>2</sub>	1.06	0.91	0.0053	0.8865	0.9317	1.0114
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.71	5.03	0.0722	0.8868	0.9935	1.000
Total	100.00	100.00				

#### 7.4.2.3. Αναλύσεις Raman

Η μέθοδος Raman χρησιμοποιήθηκε με το όργανο Rockhound που αναφέραμε πιο πάνω, και μετρήθηκαν τα δείγματα SNP-2R, SNP-2W. Πρόκειται για δείγματα ορυκτών που συλλέχθηκαν στην Καππαδοκία της Τουρκίας στην Θέση Τσαβουσίν. Τα δείγματα δεν υπέστησαν κάποια προετοιμασία εκτός από λειοτρίβιση σε ιγδίο από αχάτη. Το δείγμα SNP-2 το διακρίναμε σε δύο διαφορετικά δείγματα, ένα λευκό SNP-2 W και ένα κόκκινο SNP-2R, το range του οργάνου ήταν 35 μ. και οι σαρώσεις 8.

Στο φάσμα Raman του SNP-2 R στην κόκκινη περιοχή του δείγματος μετρήθηκαν οι παρακάτω κορυφές με τις εξής τιμές: 287, 404, 605, 709, 1084 cm<sup>-1</sup> (Εικ. 7.53)



**Εικ. 7.53:** Φάσμα Raman του δείγματος με κωδικό SNP-2 R.

Από την βιβλιογραφία για Raman γνωρίζουμε ότι για τον ασβεστίτη έχουμε 1088  $\text{cm}^{-1}$  και 282  $\text{cm}^{-1}$  ( UCL Raman pigments data bank).

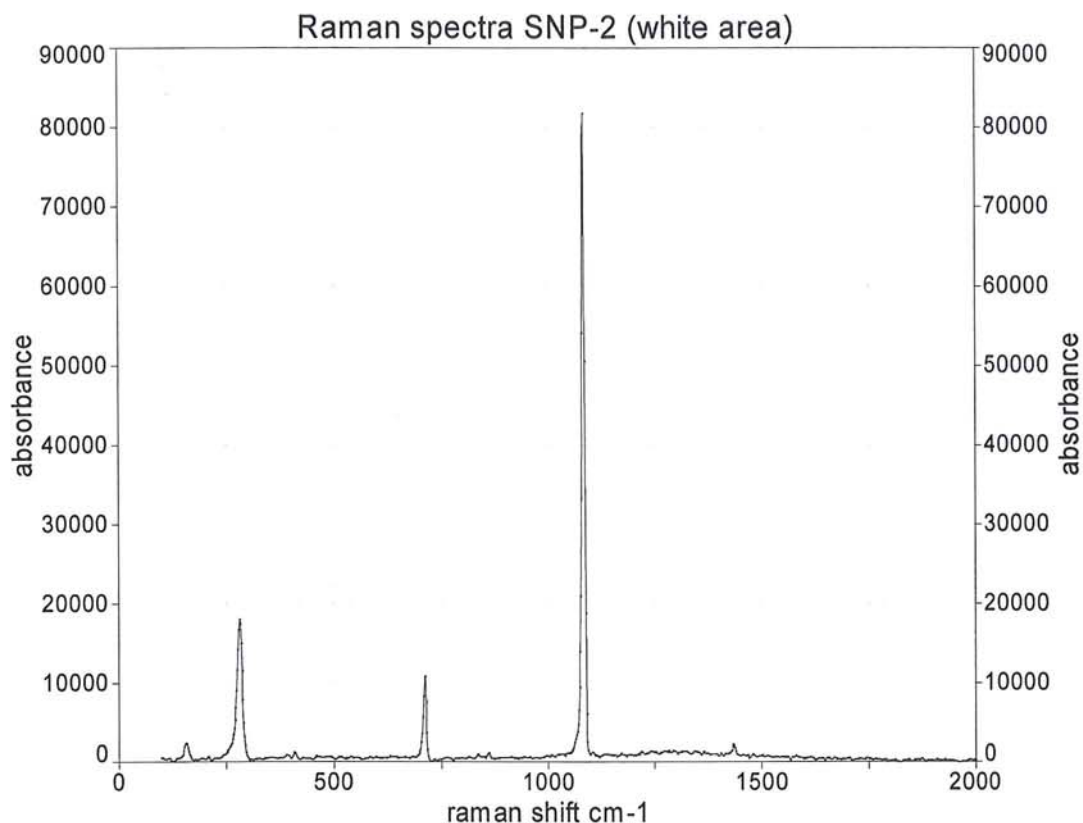
Επίσης για τον αιματίτη έχουμε τις εξής τιμές 291 $\text{cm}^{-1}$ , 407  $\text{cm}^{-1}$ , 608  $\text{cm}^{-1}$  ( UCL raman pigments data bank).

Σύμφωνα με τα παραπάνω το δείγμα SNP-2 R περιέχει αιματίτη γιατί έχουμε αντιστοίχιση στις παρακάτω τιμές: 287  $\text{cm}^{-1}$  με το 291  $\text{cm}^{-1}$ (UCL), 404  $\text{cm}^{-1}$  με 407 (UCL), 605  $\text{cm}^{-1}$  με 608 $\text{cm}^{-1}$ (UCL),

Παρατηρούμε ότι υπάρχει και ασβεστίτης στο δείγμα SNP-2 R γιατί έχουμε την αντιστοίχιση με τις παρακάτω τιμές: 1084  $\text{cm}^{-1}$  με 1088  $\text{cm}^{-1}$ (UCL) και 287  $\text{cm}^{-1}$  με 282  $\text{cm}^{-1}$ , ειδικά σε αυτή την περίπτωση έχουμε επικάλυψη κορυφών μεταξύ του ασβεστίτη και του αιματίτη γιατί είναι πολύ κοντά οι τιμές τους 291  $\text{cm}^{-1}$  (hematite) και 282 $\text{cm}^{-1}$  (calcite).

Στο φάσμα Raman του δείγματος SNP-2 της λευκής περιοχής του δείγματος παρατηρήσαμε τις εξής κορυφές: 155, 282, 711, 1086, 1435  $\text{cm}^{-1}$  (Εικ 7.54).





**Εικ 7.54:** Φάσμα Raman του δείγματος με κωδικό SNP-2 W της λευκής περιοχής του δείγματος με επεξεργασία Baseline.

Από την βιβλιογραφία (Raman Pigments spectra UCL) γνωρίζουμε ότι ο ασβεστίτης παρουσιάζει φάσμα Raman με τις εξής χαρακτηριστικές κορυφές : 157, 282, 1088 cm<sup>-1</sup>, αξίζει να σημειωθεί ότι η κορυφή των 1088 είναι η πιο μεγάλης έντασης.

Κατόπιν παραβολής με τα δεδομένα από την βιβλιογραφία προκύπτουν οι παρακάτω αντιστοιχίες: 155 cm<sup>-1</sup> με το 157 cm<sup>-1</sup> (Raman Pigments spectra UCL) , 282 cm<sup>-1</sup> με το 282 cm<sup>-1</sup> (Raman Pigments spectra UCL) , 1086 cm<sup>-1</sup> με το 1088 cm<sup>-1</sup> (Raman Pigments spectra UCL). Από τα παραπάνω προκύπτει ότι το δείγμα SNP-2 η λευκή περιοχή του ταυτίζεται με ασβεστίτη.

#### 7.4.2.4 Αναλύσεις XRD

Η φασματοσκοπία περίθλασης ακτίνων-X εφαρμόστηκε στα δείγματα SNP-2W, SNP-2R, και χρησιμοποιήθηκε περιθλασίμετρο Siemens D-5000 diffractometer, με φίλτρο Ni και πηγή CuKα<sub>1</sub> (λ=1.5405 Å) σε συνθήκες λειτουργείας 40 kV, 30 mA στο εργαστήριο περίθλασης ακτίνων-X του Τμήματος Μηχανικών Μεταλλείων του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου σε



#### 7.4.3 Συζήτηση επι των αποτελεσμάτων των δειγμάτων SNP-1, SNP-2, SNP-3, SNP-4 (μίλτος Σινώπης)

Δεχόμενοι την ερμηνευτική προσέγγιση για την *μίλτο της Σινώπης* την άποψη του Caley (1956) ότι πρόκειται για αιματίτη κινηθήκαμε εξ αρχής στην κατεύθυνση της διερεύνησης της προέλευσης του υλικού αυτού σε επίπεδο γεωγραφικό. Ο ίδιος ο Θεόφραστος τονίζει ότι αν και λέγεται *σινωπική* η *μίλτος* είναι προϊόν που εξορύσσεται στην Καππαδοκία. Τα δείγματα που συλλέξαμε από την Καππαδοκία της Τουρκίας από τις θέσεις στο Τσαβουσίν κοντά στον πόλη Άβαννο που διαρέεται από τον Άλυ ποταμό (Kilitz Irmak) μελετήθηκαν με τις παρακάτω αναλυτικές τεχνικές: ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης με ζεύξη μικροαναλυτή φθορισμού ακτίνων-X, φασματομετρία με περίθλαση ακτίνων-X, υπέρυθρη φωτοακουστική φασματοσκοπία, φασματοσκοπία υπέρυθρου διέλευσης με χρήση παστίλιας KBr, φασματοσκοπία Raman.

Πιο συγκεκριμένα διαπιστώσαμε τα εξής από την μελέτη με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης με ζεύξη μικροαναλυτή φθορισμού ακτίνων-X των δειγμάτων SNP-1, SNP-3, SNP-4 ότι η ποσοστιαία αναλογία του σιδήρου στο δείγμα έχει άμεσο αντίκτυπο στην χρωματική του ένταση. Με την φασματοσκοπία Ραμάν διαπιστώσαμε στα δείγματα SNP-2 στην λευκή περιοχή του δείγματος την παρουσία ασβεστίτη κάτι που επιβεβαιώθηκε και από τα αποτελέσματα της ανάλυσης με περίθλαση ακτίνων-X για το ίδιο δείγμα. Με την φασματοσκοπία ραμάν επίσης διαπιστώσαμε την παρουσία αιματίτη στην περιοχή την κόκκινη του δείγματος SNP-2 κάτι το οποίο επιβεβαιώθηκε και με περίθλαση ακτίνων-X στο ίδιο δείγμα. Επιπλέον το SNP-2 μελετήθηκε και με φασματοσκοπία υπέρυθρου διέλευσης με χρήση παστίλιας KBr όπου διαπιστώθηκε ταύτιση του με τις τιμές του αιματίτη στην περιοχή του υπέρυθρου.

Τέλος απομονώσαμε κόκκινη ύλη από το προαναφερθέν δείγμα και το θέσαμε ως δείγμα SNP-4 το οποίο μελετήσαμε με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης με ζεύξη μικροαναλυτή φθορισμού ακτίνων-X και στην συνέχεια με υπέρυθρη φωτοακουστική φασματοσκοπία υπέρυθρου όπου ταυτίστηκε με πρότυπο από την βιβλιογραφία δείγματος κόκκινης ώχρας σιδήρου, στην συνέχεια επαναμετρήσαμε το ίδιο δείγμα με την προαναφερθείσα τεχνική και λάβαμε πρόσθετες τιμές καλλίτερης προσέγγισης με τις τιμές προτύπου αιματίτη.

Η διακύμανση στην τονικότητα και στην απόχρωση των προαναφερθέντων δειγμάτων εξαρτάται από το ποσοστό της παρουσίας στο δείγμα ασβεστίτη κάτι το οποίο είχε ορθώς επισημάνει και ο καθηγητής ορυκτολογίας Κατερινόπουλος (1993) σε σχολιασμό του στο κείμενο του Θεόφραστου «*Περί λίθων*».

Βέβαια καθόλη την διάρκεια των ερευνών, συνεχίζοντας αόκνως την προσπάθεια ταύτισης της Καππαδοκίας της εποχής του Θεοφράστου και αφότου είχαμε ήδη επιστρέψει

από την αποστολή μας στην Τουρκία, διαπιστώσαμε ότι αυτή δεν συμπίπτει γεωγραφικά με την καλούμενη σήμερα περιοχή με αυτήν την ονομασία.

Αναμένεται λοιπόν στο μέλλον να διερευνηθεί το ακριβές σημείο το οποίο εννοεί ο Θεόφραστος όταν αναφέρεται στην *Σινωπική μίλτο*.

## 7.5 Μίλτος Λήμνου (κωδικοί δείγμάτων LMN, LMN-1-LMN-2, LMN-3, LMN-10)

### 7.5.1 Εισαγωγή

Ο Θεόφραστος στο «*Περί λίθων*» κάνει μια πολύ μικρή αναφορά στην *μίλτο της Λήμνου* γιατί αναφέρεται αποκλειστικά στο χρώμα της που είναι χρήσιμο σαν χρωστική στην ζωγραφική. Δεν κατονομάζει καθόλου την *λημνία γη* την οποία εκτενώς περιγράφει ο Διοσκουρίδης στο «*Περί ύλης ιατρικής*» στο 5ο βιβλίο. Ακολουθεί η αναφορά του *Θεοφράστειου κειμένου* που μέσα από την βραχύτητα του, αφήνει τεράστια περιθώρια ερευνητικών προσεγγίσεων.

Theophrastii Eressii De Lapidus 52.1

52\* ἀλλὰ καὶ ἡ Λημνία

Στο παραπάνω απόσπασμα από το *Περί λίθων* στο χωρίο 52 μόνο το όνομα της *λημνίας μίλτου* αναφέρεται.

Αντίθετα ο Διοσκουρίδης κάνει εκτεταμένη αναφορά στην *Λημνία γη* όπου περιγράφει τον τόπο της εμφάνισής της. Όμως όπως προαναφέραμε ο Θεόφραστος του οποίου η αναφορά μας ενδιαφέρει στην παρούσα μελέτη περιορίζεται στην *Λημνία μίλτο* και όχι στην *Λημνία γη*. Έτσι η πληροφορία του Διοσκουρίδη για την *Λημνία γη* έχει ενδιαφέρον μόνο ως προς την δυνατότητα που μας δίνει στο να την διαχωρίσουμε από την *Λημνία μίλτο* και να αντιληφθούμε καλλίτερα την φύση της.

De materia medica 5.97.1.1 to De materia medica 5.97.2.3

ἡ Λημνία λεγομένη γῆ ἔστιν ἕκ τινος ὑπονόμου  
ἀνθρώδους ἀναφερομένη καὶ μειγνυμένη αἵματι αἰγείῳ, ἦν οἱ  
ἐκεῖ ἄνθρωποι ἀναπλάσσοντες καὶ σφραγιζόμενοι εἰκόνοι αἰγὸς  
σφραγῖδα καλοῦσιν.

*Μτφ.: Η γη που ονομάζουν λημνία βγαίνει από ένα υπόνομο σε μέγεθος ανθρώπου και ανακατεύεται με αίμα αίγας, την οποία αφού την ζυμώσουν και την σφραγίσουν με παράσταση αίγας την ονομάζουν σφραγίδα.*

De materia medica 5.97.2

δύναμιν δὲ ἔχει ἀντίδοτον θανασίμων ἐξόχως πινομένη σὺν οἴνῳ, καὶ προλημφθεῖσα <δὲ> ἐξεμεῖσθαι ἀναγκάζει τὰ δηλητήρια. ἀρμόζει δὲ καὶ πρὸς τὰς τῶν θανασίμων ἰοβόλων πληγὰς καὶ δήξεις· μίγνυται δὲ καὶ ἀντιδότοις. χρῶνται δὲ τινες καὶ εἰς τελετὰς αὐτῇ.

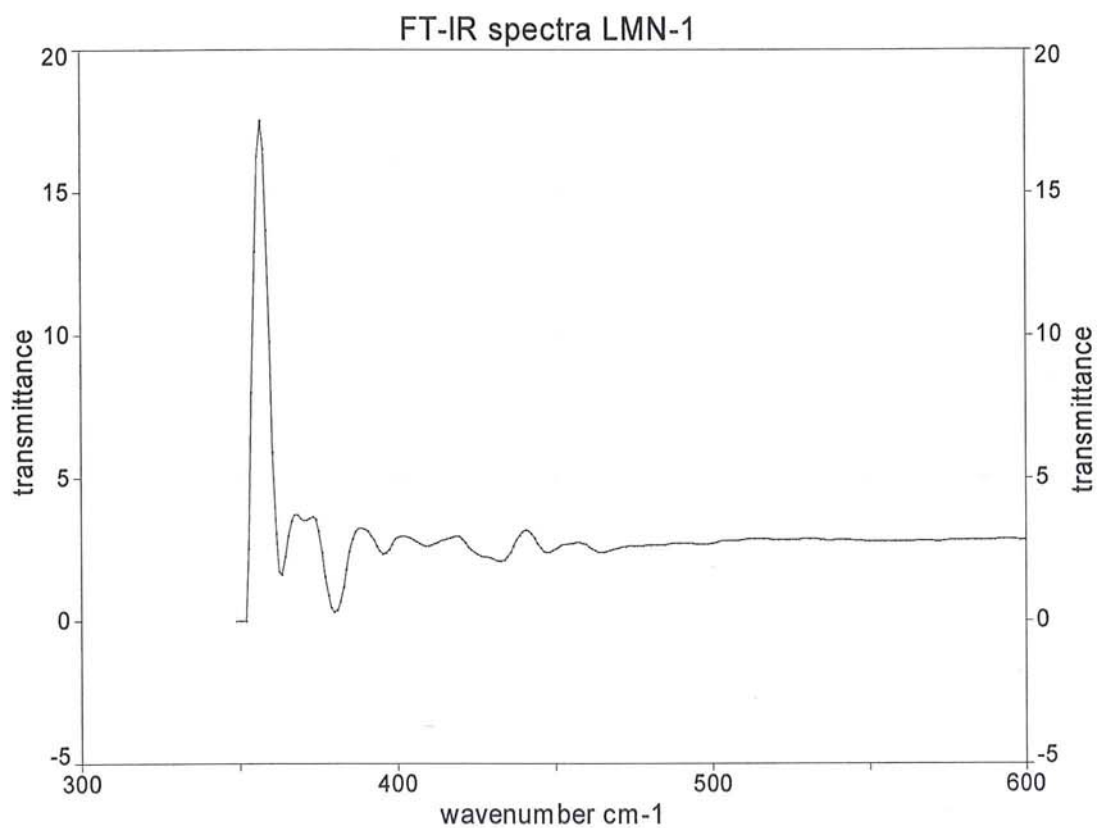
Μτφ.: ἔχει την ιδιότητα να είναι καλό αντίδοτο στα θανατηφόρα δηλητήρια, όταν πίνεται μαζί με κρασί, ενώ, αν ληφθεί από πρίν, αναγκάζει να κάνουν εμετό τα δηλητήρια. Ενδείκνυται και στα τσιμπήματα και στα δαγκώματα των θανατηφόρων και δηλητηριωδών ζώων, προστίθεται και στα αντίδοτα. Μερικοί την χρησιμοποιούν και στις τελετές.

### 7.5.2 Αναλύσεις

Τα δείγματα από την Λήμνο μελετήθηκαν με μια σύνθετη αναλυτική προσέγγιση, αρχικά χρησιμοποιήθηκαν οι μέθοδοι της φωτοακουστικής φασματοσκοπίας υπερύθρου σε συνεργασία με τον καθ. Stevenson, υποστηρικτικά εφαρμόστηκε η φασματοσκοπία υπερύθρου διέλευσης σε συνεργασία με τον Καθ. Κ Γκανέτσο του ΤΕΙ Λαμίας, στην συνέχεια μετρήθηκαν με φασματοσκοπία Raman από τον Travis Thompson της εταιρίας Deltanu , με χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης με ζεύξη μικροαναλυτή φθορισμού ακτίνων-X στο Ινστιτούτο επιστήμης υλικών του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» σε συνεργασία με τον Δρα Γ. Μπασιάκο και στο ΤΕΙ Αθηνών με τον υπεύθυνο κ. Αθ. Καραμπότσο. Επίσης έγιναν μετρήσεις με περίθλαση ακτίνων-X στο Ινστιτούτο επιστήμης υλικών του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» σε συνεργασία με τον Δρα Β. Ψυχάρη και τον γράφοντα και τέλος έγιναν αναλύσεις με την μέθοδο ICP/MS στο εργαστήριο της εταιρίας ACMELAB στο Βανκούβερ του Καναδά.

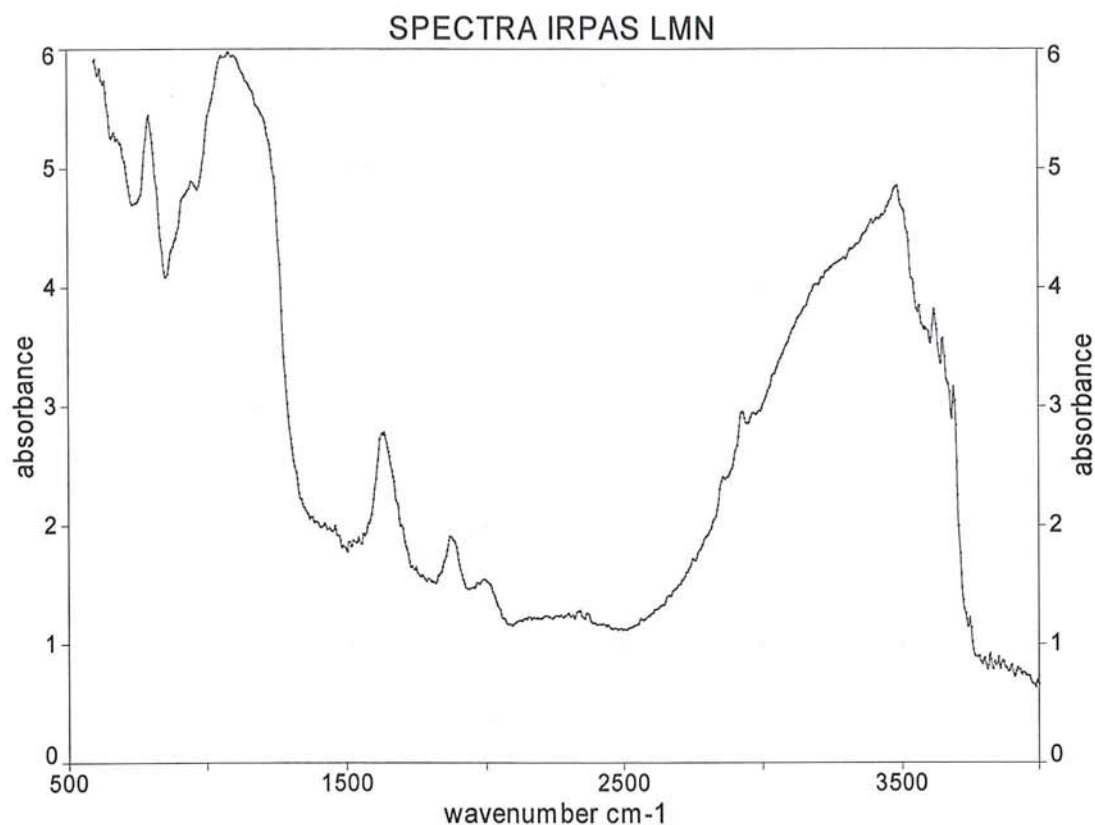
### 7.5.2.1 Αναλύσεις Φωτοακουστικής και διέλευσης Φασματοσκοπίας στο ΥΕ

Στο φάσμα υπέρυθρης φασματοσκοπίας διέλευσης του δείγματος LMN-1 μετρήθηκαν οι εξής τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 356, 368, 373, 388, 402, 418, 440, 458, 472  $\text{cm}^{-1}$  (Εικ. 7.57).



**Εικ. 7.57:** φάσμα υπέρυθρης φασματοσκοπίας διέλευσης του δείγματος LMN-1.

Από την βιβλιογραφία γνωρίζουμε ότι στην περιοχή των 400  $\text{cm}^{-1}$  και 420  $\text{cm}^{-1}$  στην περιοχή του υπέρυθρου παρουσιάζονται δονήσεις του δεσμού Fe-O καθώς και στα γύρω στα 460  $\text{cm}^{-1}$  εμφανίζεται μια χαρακτηριστική δόνηση του αιματίτη (Kate Helwig 2007).

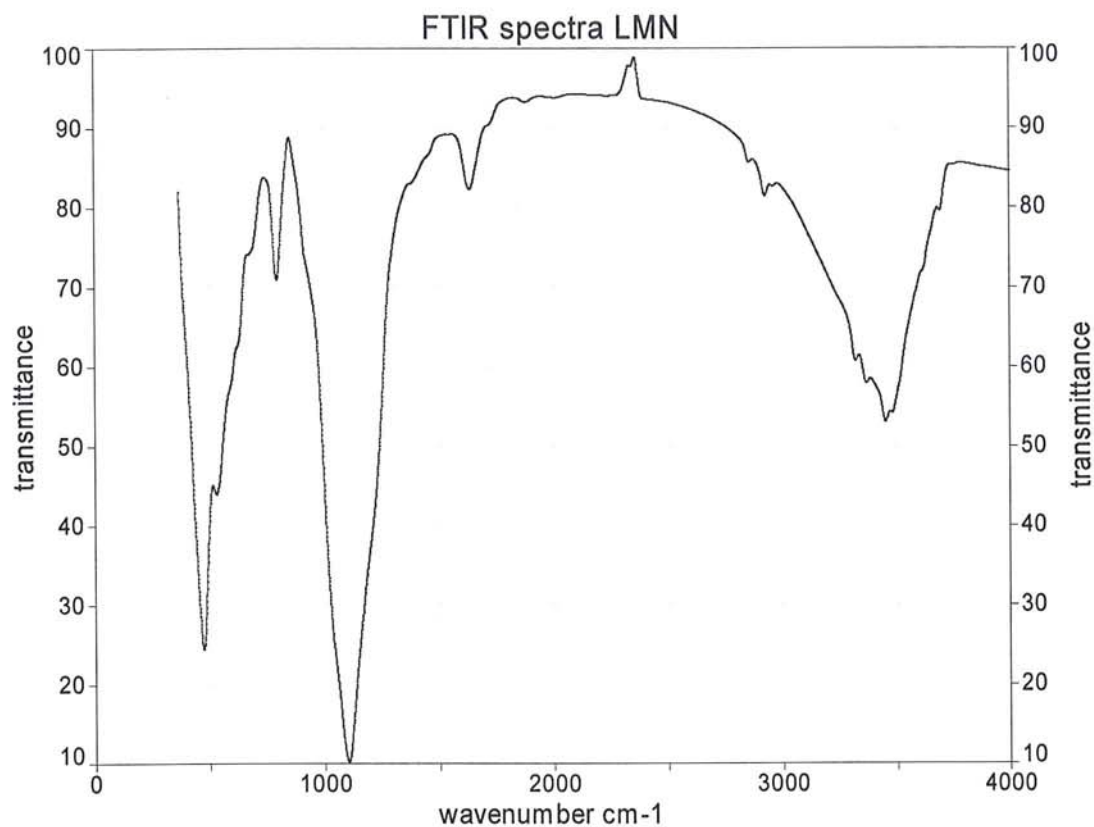


**Εικ. 7.58:** Φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος LMN.

Στο φάσμα της υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος LMN παρατηρήθηκαν οι παρακάτω τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές απορρόφησης: 617, 632, 667, 794, 948, 1049, 1080, 1107, 1627, 1874, 1986, 2337, 2372, 2858, 2923, 3398, 3483, 3618, 3652, 3691  $\text{cm}^{-1}$  (Εικ. 7.58).

Από την βιβλιογραφία γνωρίζουμε ότι σε μετρήσεις που έγιναν σε δείγματα υδροξειδίων του σιδήρου παρουσιάζονται οι παρακάτω τιμές για τις αντίστοιχες περιοχές απορρόφησης στο υπέρυθρο κατά την Kate Helwig (2007): 610, 671, 795, 1049, 1101, 1620, 3621, 3696, 3404  $\text{cm}^{-1}$ .

Κατά την παραβολή των τιμών μας με αυτές της βιβλιογραφίας προκύπτουν τα εξής: 617  $\text{cm}^{-1}$  με 610  $\text{cm}^{-1}$  το οποίο αντιστοιχεί στην δόνηση του Fe-O (Kate Helwig 2007). Στα 667  $\text{cm}^{-1}$  με 671 (Kate Helwig 2007). Στα 794  $\text{cm}^{-1}$  με 795  $\text{cm}^{-1}$  (Kate Helwig 2007). Στα 1049  $\text{cm}^{-1}$  με 1049  $\text{cm}^{-1}$  που αντιστοιχεί την παρουσία πυριτικών ενώσεων στον αιματίτη (Kate Helwig 2007). Στα 1107  $\text{cm}^{-1}$  με το αντίστοιχο 1101  $\text{cm}^{-1}$  (Kate Helwig 2007). Στα 1627  $\text{cm}^{-1}$  με το 1620  $\text{cm}^{-1}$  (Kate Helwig 2007). Στα 3398, 3618, 3691  $\text{cm}^{-1}$  με τα αντίστοιχα τους στα 3404, 2621, 3696  $\text{cm}^{-1}$  που είναι οι περιοχές δόνησης των υδροξυλίων (O-H) (Kate Helwig 2007).



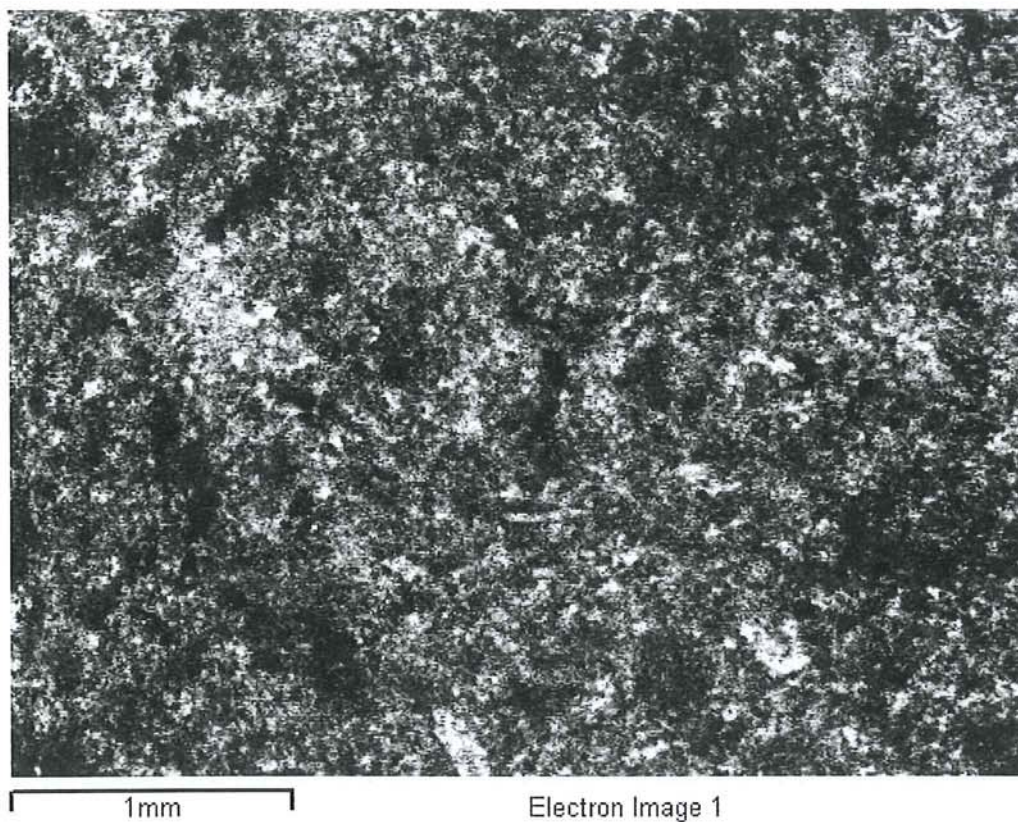
**Εικ. 7.59:** Φάσμα υπέρυθρης φασματοσκοπίας διέλευσης του δείγματος LMN με παστίλια KBr.

Στο φάσμα υπέρυθρου του LMN παρατηρήσαμε τις παρακάτω τιμές για τις αντίστοιχες περιοχές του φάσματος (βυθίσματα): 472, 534, 795, 1101, 1637, 2854, 2926, 3321, 3364, 3449, 3485, 3692  $\text{cm}^{-1}$  (Εικ.7.59).

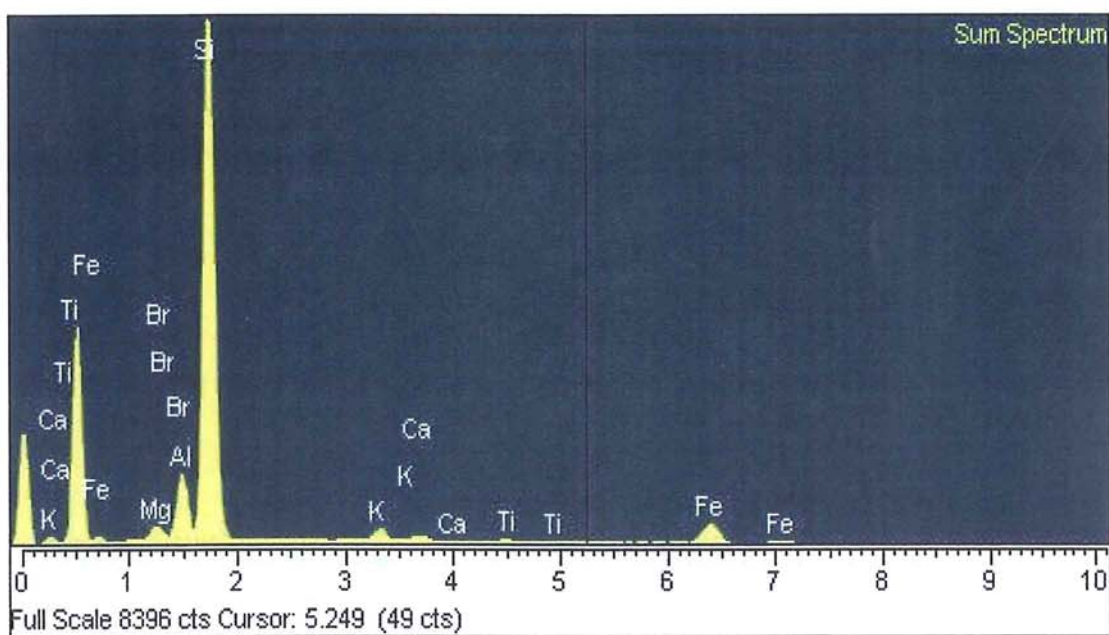
Στα 472  $\text{cm}^{-1}$  του φάσματος μας (LMN) έχουμε αντιστοιχία με τα 471  $\text{cm}^{-1}$  που παρουσιάζεται η δόνηση του Fe-O (Kate Helwig 2007). Στα 534  $\text{cm}^{-1}$  αντιστοιχεί με το 539  $\text{cm}^{-1}$  χαρακτηριστική δόνηση για τον αιματίτη (Kate Helwig 2007). Και το 795  $\text{cm}^{-1}$  με το 795  $\text{cm}^{-1}$  όπου παρουσιάζεται η χαρακτηριστική δόνηση του Fe-O (Kate Helwig 2007). Στα 1101  $\text{cm}^{-1}$  με τα 1101 όπου ιθανολογείται η παρουσία θειικών ενώσεων (Kate Helwig 2007). Στα 3692  $\text{cm}^{-1}$  με το 3696  $\text{cm}^{-1}$  όπου παρατηρείται δόνηση του (O-H) (Kate Helwig 2007).



### 7.5.2.2 Αναλύσεις SEM/EDS



**Εικ.7.60:** Μικροφωτογραφία SEM του δείγματος LMN.



**Εικ 7.61:** Φάσμα SEM του δείγματος LMN.

**Πίνακας 7.14:** Ανάλυση SEM/EDS του δείγματος LMN.

Element	App	Intensity	Weight%	Weight%	Atomic %
	Conc.	Corrn.		Sigma	
Mg K	1.12	0.9702	1.59	0.09	2.02
Al K	3.64	1.0372	4.85	0.86	5.55
Si K	49.46	0.9214	74.25	1.56	81.61
K K	1.60	0.8756	2.53	0.13	1.99
Ca K	0.68	0.8748	1.07	0.11	0.82
Ti K	0.32	0.7980	0.55	0.11	0.35
Fe K	6.65	0.8598	10.69	0.35	5.91
Br L	3.10	0.9599	4.47	1.77	1.73
Totals			100.00		

**Πίνακας 7.15:** Ανάλυση SEM/EDS του δείγματος LMN-G-2

Elements by oxides	LMN-G-2
NaO	0,8
MgO	2,6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,2
SiO <sub>2</sub>	64,9
K	4,5
Ca O	2,3
TiO <sub>2</sub>	1,1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,7
%100 Wt.	100

**Πίνακας 7.16:** Ανάλυση SEM/EDS του δείγματος LMN-G-4 3,5 m

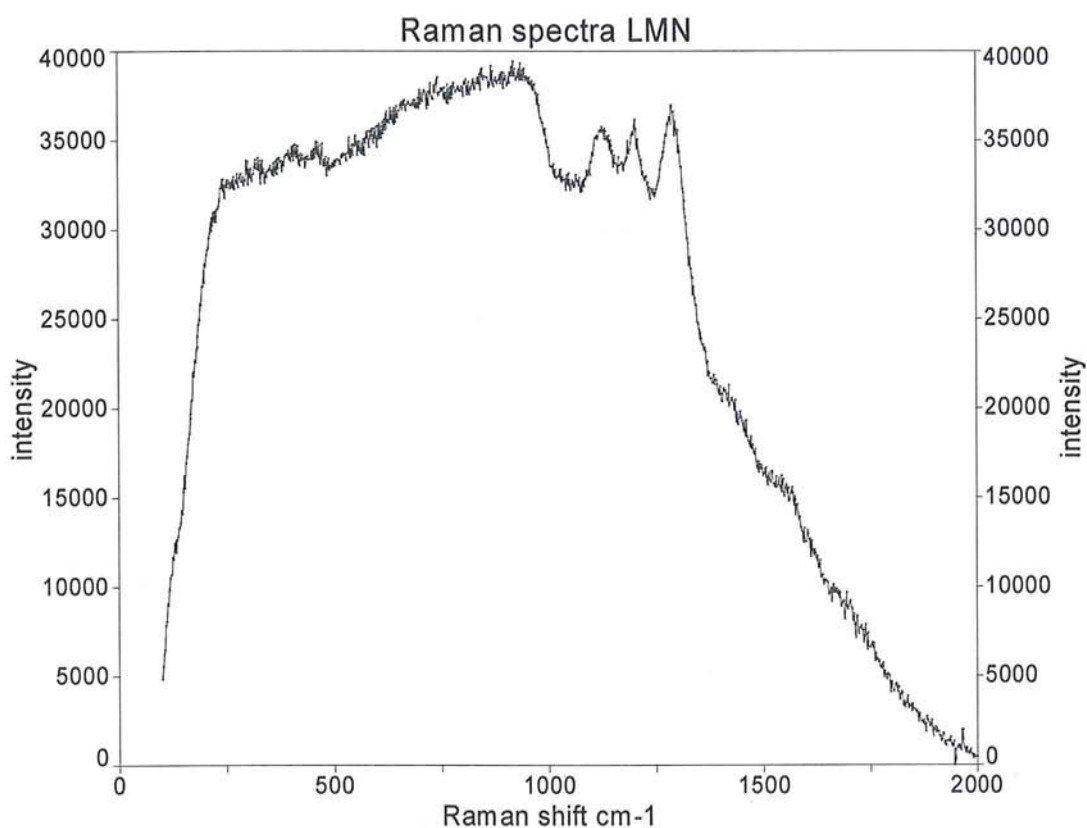
Elements by oxides	LMN-G-4 3,5 m
NaO	0,9
MgO	2,6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,1
SiO <sub>2</sub>	70,9
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,3
SO <sub>3</sub>	1,2
K <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,0
Ca O	1,8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,3
%100 Wt.	100

**Πίνακας 7.17:** Ανάλυση SEM/EDS του δείγματος LMN-10

Elements by oxides	LMN-10 Αγιος Χαράλαμπος Λήμνου
NaO	2,7
MgO	3,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,4
SiO <sub>2</sub>	73,1
SO <sub>3</sub>	0,4
Cl	0,4
K <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,8
CaO	2,6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,6
%100 Wt.	100

### 7.5.2.3 Αναλύσεις Raman

Στο φάσμα Raman του δείγματος LMN μπορούμε να διακρίνουμε παρά τον ισχυρό φθορισμό τις παρακάτω τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές του φάσματος μας: 298, 408, 411, 1129, 1205, 1289 (Eik. 7.62).



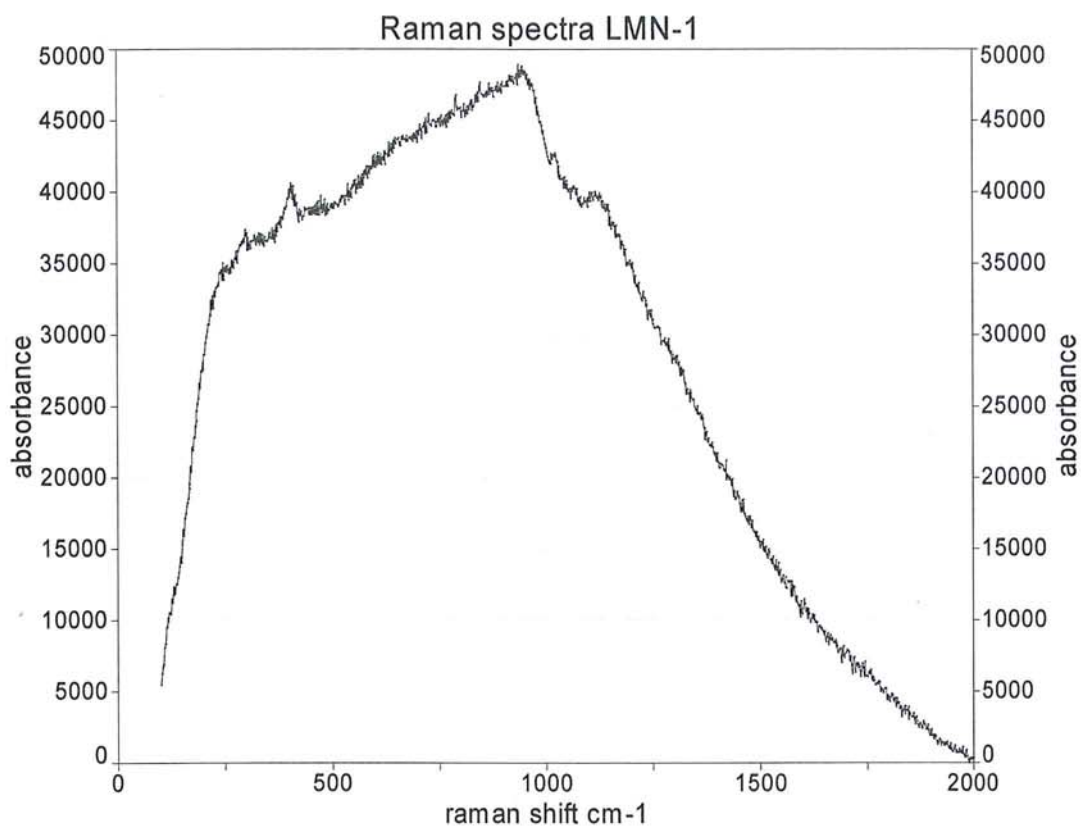
**Εικ. 7.62:** Φάσμα Raman του δείγματος LMN όπου παρατηρείται έντονος φθορισμός.

Από την βιβλιογραφία γνωρίζουμε ότι οι παρακάτω τιμές: 291, 407, 412  $\text{cm}^{-1}$  αναποκρίνονται στο φάσμα του αιματίτη για το Raman (Kate Helwig 2007).

Το φάσμα Raman με κωδικό LMN παρουσιάζει παρά τον φθορισμό τις εξής κορυφές που αντιστοιχούν με τις παραπάνω από την βιβλιογραφία : 298, 408, 411  $\text{cm}^{-1}$ .

Επισημαίνουμε ότι εάν συνυπάρχουν ορυκτά της αργίλου το φάσμα Raman κυριαρχείται από την ύπαρξη τους και δεν καθίσταται εφικτή η ταύτιση του δείγματος εάν αυτό είναι σιδηρούχο (Kate Helwig 2007).

Στο φάσμα Raman του δείγματος LMN-1 παρατηρούνται παρά τον ισχυρό φθορισμό οι παρακάτω τιμές: 246, 298, 408  $\text{cm}^{-1}$  (Eικ. 7.63).

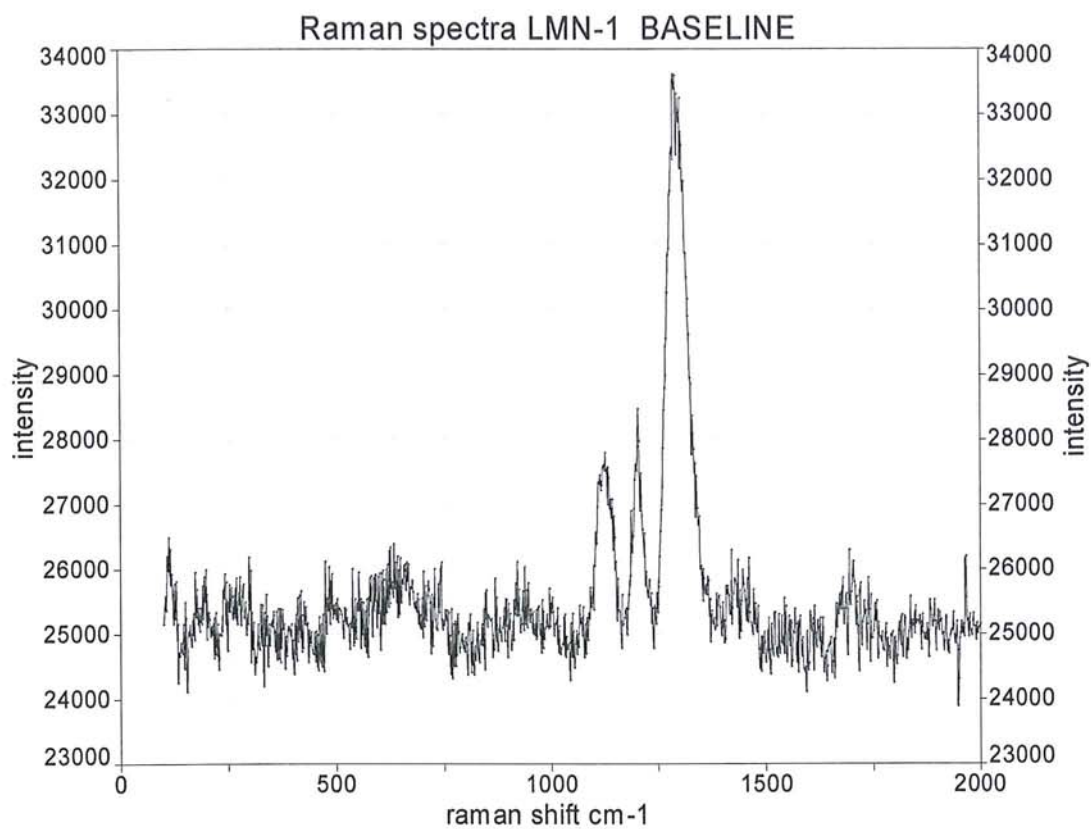


**Εικ. 7.63:** Φάσμα Raman του δείγματος LMN-1.

Από την βιβλιογραφία γνωρίζουμε ότι το φάσμα Raman του αιματίτη χαρακτηρίζεται από τις παρακάτω τιμές: 291, 407  $\text{cm}^{-1}$  (Kate Helwig 2007).

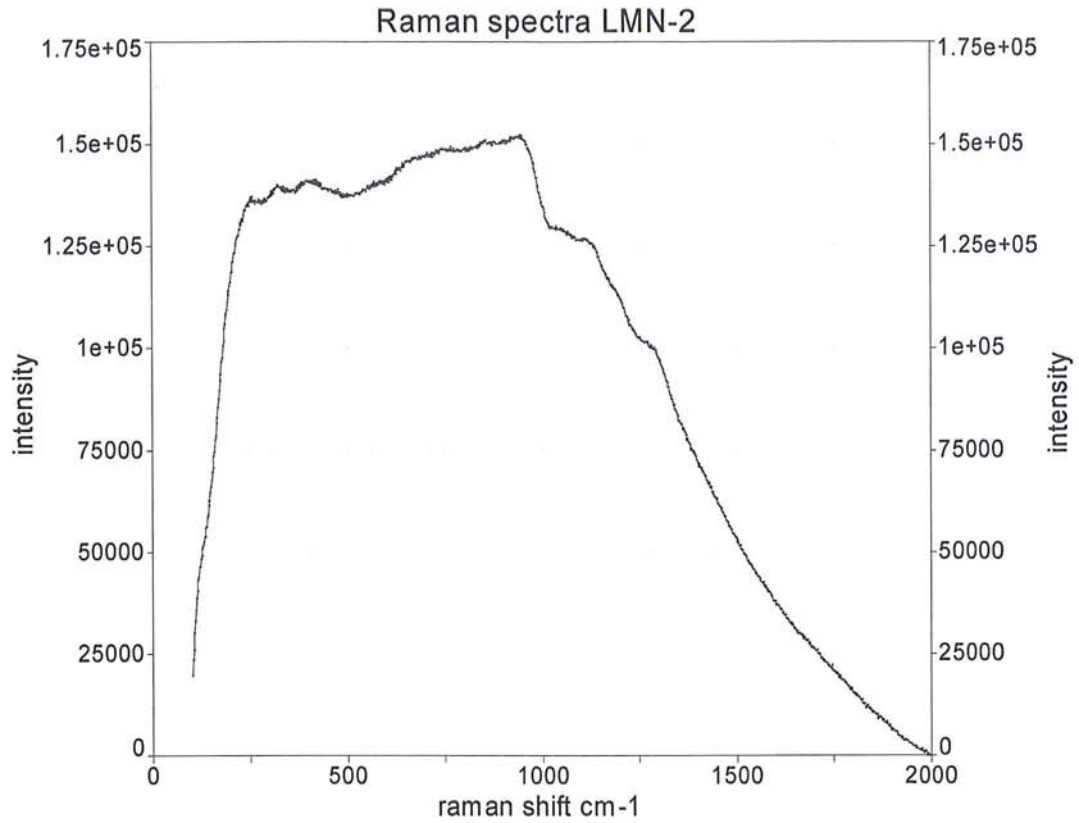
Στο φάσμα Raman με κωδικό LMN-1 παρατηρούμε τις εξής αντιστοιχίες με την παραπάνω βιβλιογραφία : 298  $\text{cm}^{-1}$  με 291 $\text{cm}^{-1}$  και 408  $\text{cm}^{-1}$  με 407  $\text{cm}^{-1}$ .

Στο φάσμα Raman του δείγματος LMN-1 Baseline μετρήθηκαν οι εξής τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές : 112, 150, 198, 298, 419, 476, 537, 552, 623, 703, 743, 845, 921, 1127, 1205, 1291, 1304, 1421, 1541, 1693, 1968  $\text{cm}^{-1}$  (Εικ. 7.64).



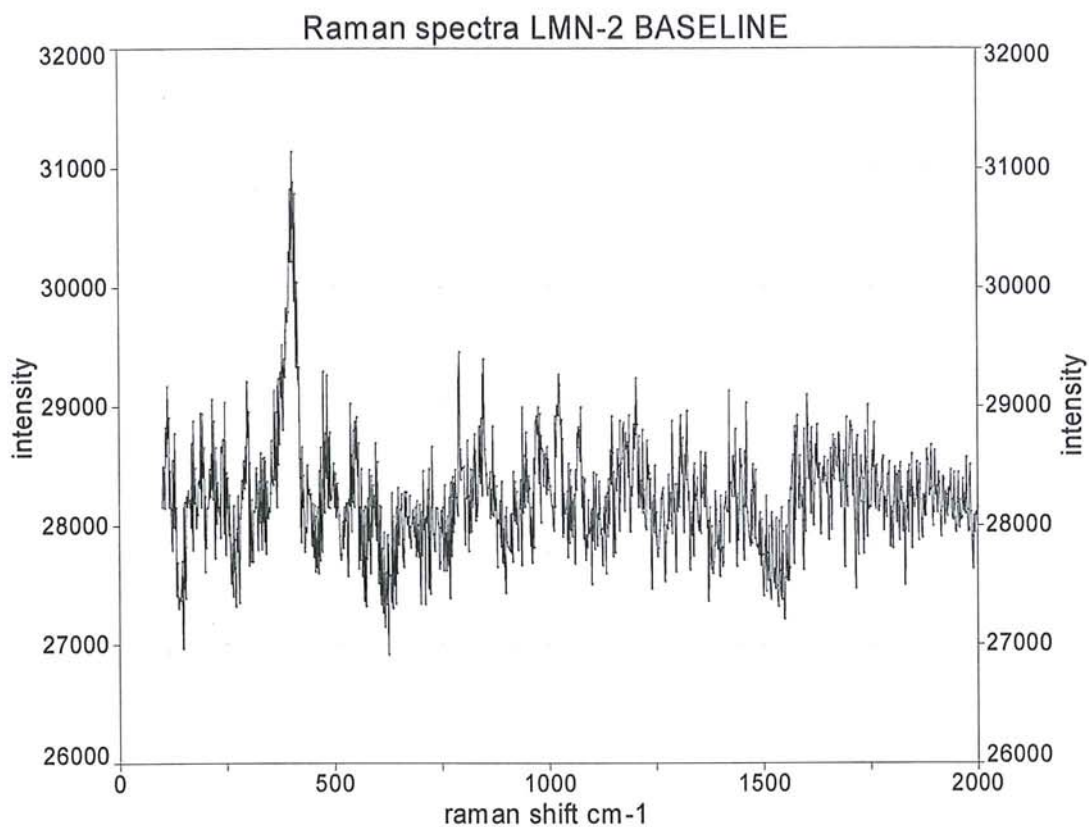
**Εικ. 7.64:** Φάσμα Raman του δείγματος LMN-1 με επεξεργασία Baseline.

Στο φάσμα Raman με κωδικό LMN-1 παρατηρούμε τις εξής αντιστοιχίες με την παραπάνω βιβλιογραφία :  $298 \text{ cm}^{-1}$  με  $291 \text{ cm}^{-1}$  και  $419 \text{ cm}^{-1}$  με  $407 \text{ cm}^{-1}$  όπου παρατηρούμε αντιστοίχιση με τα δεδομένα της βιβλιογραφίας για τον αιματίτη στην περιοχή του Raman, αλλά επιπρόσθετα έχουμε και κορυφές που πιθανόν σχετίζονται με πυριτικές ενώσεις.



**Εικ. 7.65:** Φάσμα Raman του δείγματος LMN-2 όπου παρατηρείται ισχυρός φθορισμός που καθιστά αδύνατη την μέτρηση κορυφών στο δείγμα.

Στο φάσμα Raman του δείγματος LMN-2 με επεξεργασία Baseline μετρήθηκαν οι εξής τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 112, 218, 246, 298, 404, 476, 537, 597, 615, 706, 729, 792, 849, 938, 975, 1024, 1075, 1148, 1205, 1289, 1309, 1324, 1421, 1435, 1461, 1580, 1602, 1693, 1743, 1892 cm-1 (Εικ. 7.66).



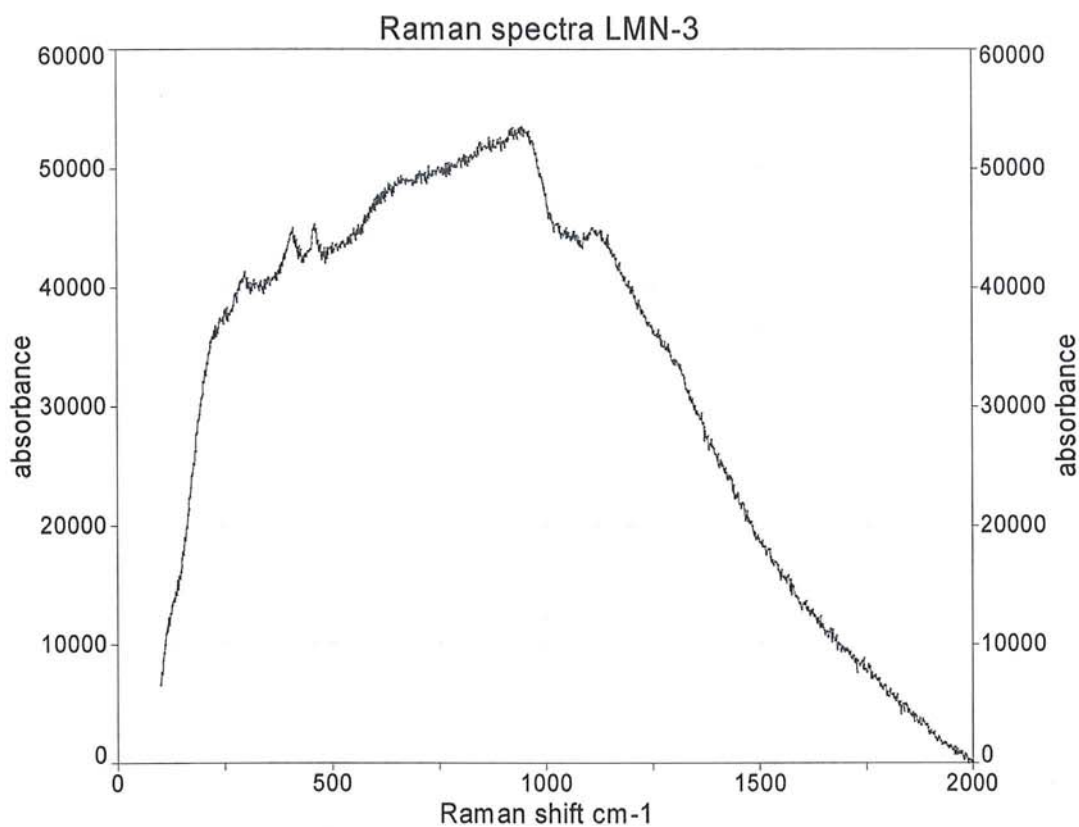
**Εικ. 7.66:** Φάσμα Raman του δείγματος LMN-2 με επεξεργασία Baseline.

Από την βιβλιογραφία γνωρίζουμε ότι για κόκκινη χρωστική του σιδήρου synthetic iron(III) oxide,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  έχουμε τις εξής τιμές : 224vs; 291vs; 407m; 494w; 608m, U.C.L. Raman spectra Library for Pigments.

Σύμφωνα με τα παραπάνω το δείγμα με κωδικό LMN-2 Baseline ταυτίζεται με τιμές της βιβλιογραφίας στις εξής τιμές: 218 με 224, 298 με 291, 404 με 407, 476 με 494, 615 με 608  $\text{cm}^{-1}$ . Σαφώς το δείγμα ταυτίζεται με αιματίτη λόγω και των σχετικών τους εντάσεων και κυρίως αυτής της χαρακτηριστικής κορυφής στα 291  $\text{cm}^{-1}$ .

Στο φάσμα Raman του δείγματος LMN-3 παρατηρούνται παρά τον ισχυρό φθορισμό οι παρακάτω τιμές: 298, 408, 411, 461  $\text{cm}^{-1}$ . Από την βιβλιογραφία γνωρίζουμε ότι το φάσμα Raman του αιματίτη χαρακτηρίζεται από τις παρακάτω τιμές: 291, 407, 412  $\text{cm}^{-1}$  (Kate Helwig 2007) (Εικ. 7.67).

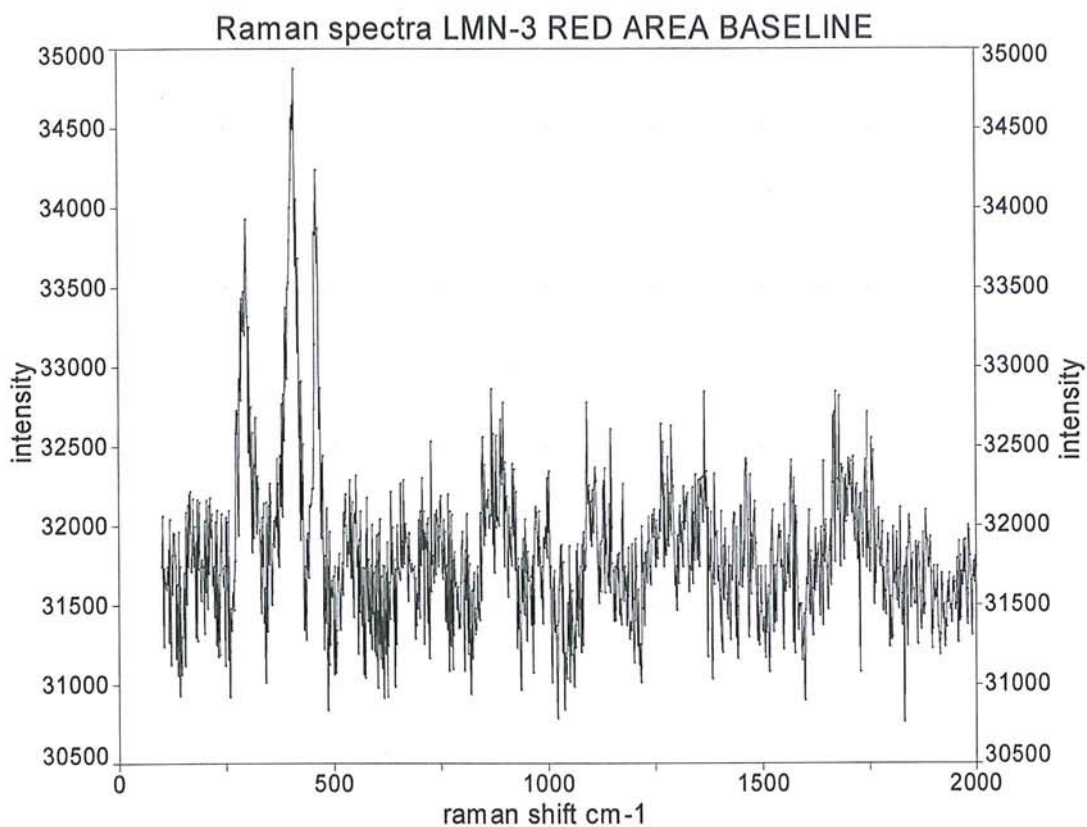




**Εικ. 7.67:** Φάσμα Raman του δείγματος LMN-3.

Στο φάσμα Raman με κωδικό LMN-3 παρατηρούμε τις εξής αντιστοιχίες με την παραπάνω βιβλιογραφία : 298 cm-1 με 291cm-1, 408 cm-1 με 407 cm-1 και στα 411 cm-1 με τα 412 cm-1.

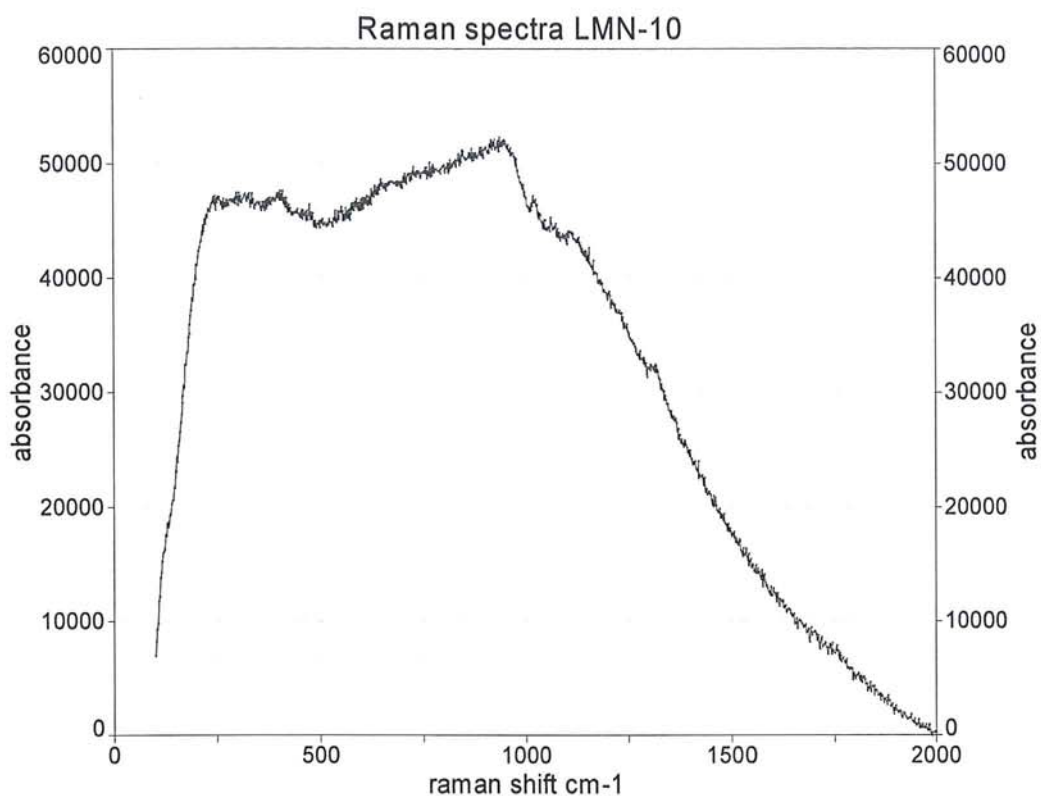
Στο φάσμα Raman του δείγματος LMN-3 με επεξεργασία Baseline μετρήθηκαν οι παρακάτω τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές όπως αυτές ανέκυψαν από την επεξεργασία που προαναφέραμε: 164, 298, 411, 461, 608, 729, 870, 1003, 1029, 1092, 1148, 1176, 1265, 1289, 1365, 1461, 1567, 1671, 1743, 1883 cm-1 (Εικ. 7.68).



**Εικ. 7.68:** Φάσμα Raman του δείγματος LMN-3 με επεξεργασία Baseline.

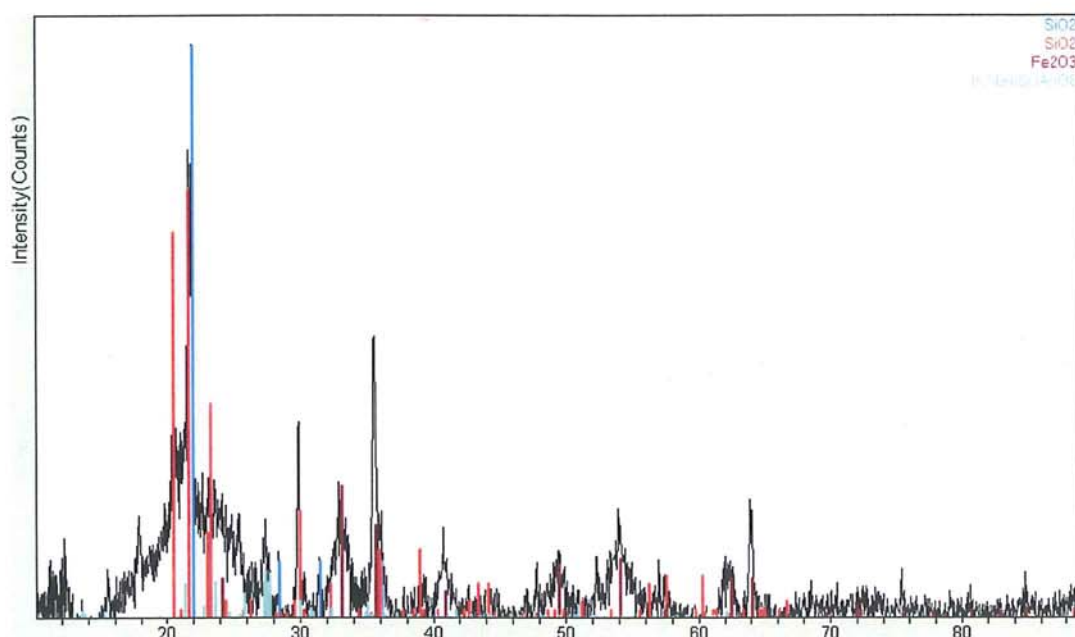
Από την βιβλιογραφία γνωρίζουμε ότι για κόκκινη χρωστική του σιδήρου synthetic iron(III) oxide, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> έχουμε τις εξής τιμές : 224vs; 291vs; 407m; 494w; 608m, U.C.L. Raman spectra Library for Pigments.

Σύμφωνα με τα παραπάνω έχουμε την εξής αντιστοιχία με τις τιμές της βιβλιογραφίας με δεδομένη την συσχέτιση και της έντασης των αντίστοιχων κορυφών του φάσματος: 298 cm<sup>-1</sup> με 291 cm<sup>-1</sup>, 411 cm<sup>-1</sup> με 407 cm<sup>-1</sup>, 608 cm<sup>-1</sup> με το 608 cm<sup>-1</sup> από τα προαναφερθέντα ζεύγη τιμών προκύπτει ότι πρόκειται για αιματίτη.



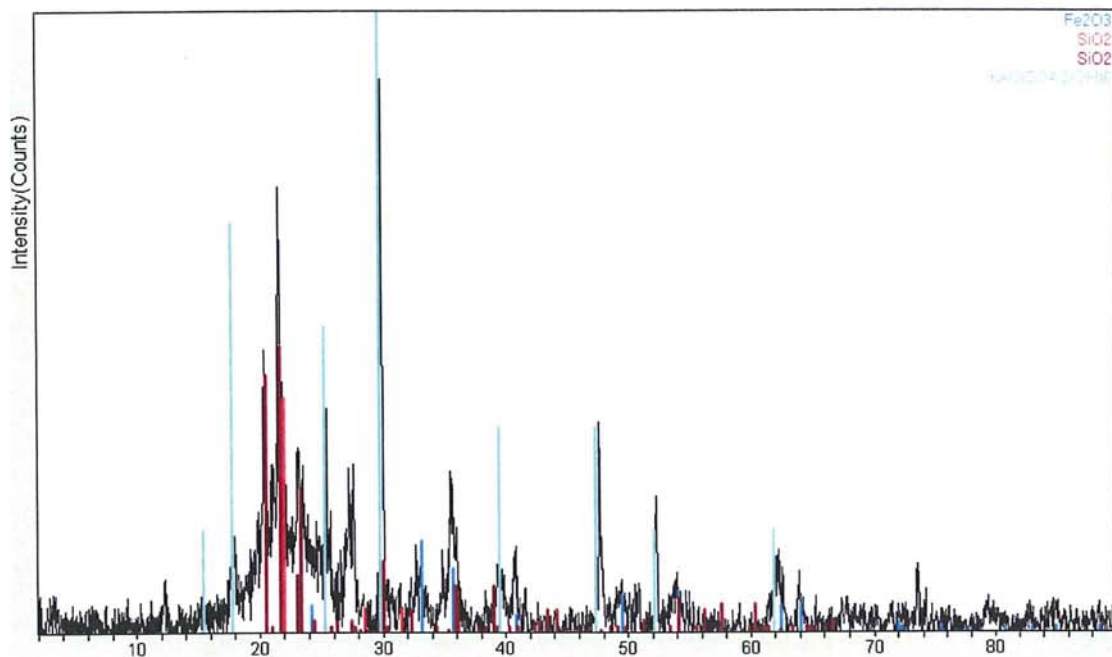
**Εικ. 7.69:** Φάσμα Raman του δείγματος LMN-10 όπου παρατηρείται ισχυρός φθορισμός που καθιστά αδύνατη την μέτρηση κορυφών στο δείγμα.

#### 7.5.2.4 Αναλύσεις XRD



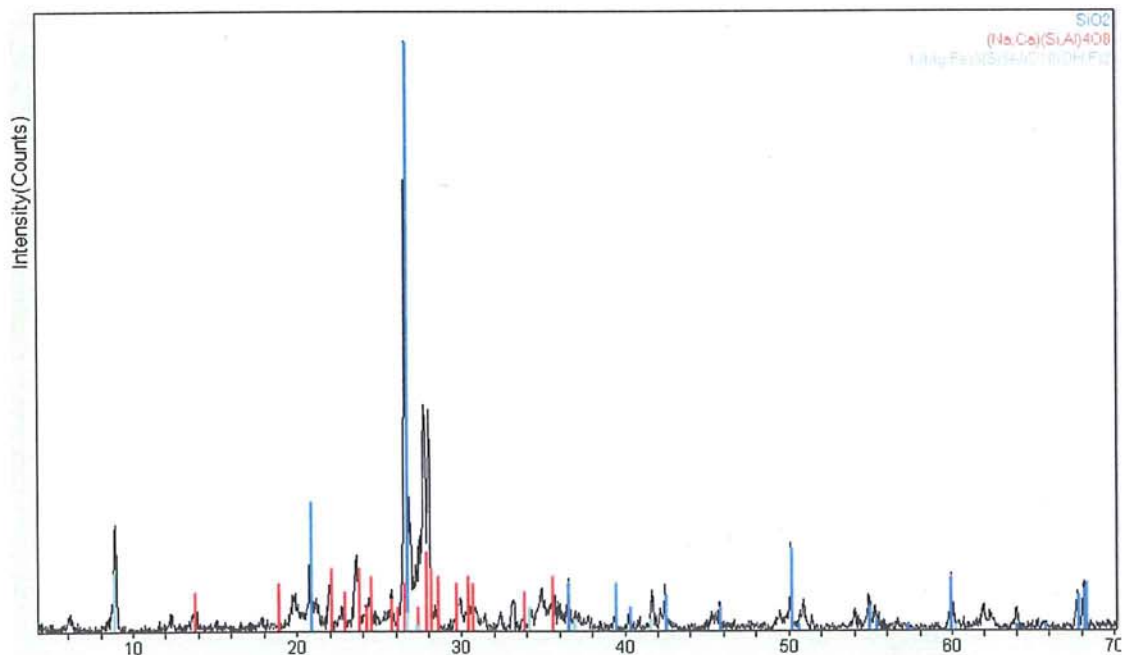
**Εικ. 7.70:** Φάσμα περίθλασης ακτίνων-X του δείγματος LMN.

Cristobalite 0-0844 SiO<sub>2</sub>, Tridymite 18-1170 SiO<sub>2</sub>, Hematite 33-0664 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  
Sanidine 19-1227 (K,Na)(Si<sub>3</sub>Al)O<sub>8</sub>.



Εικ. 7.71: Φάσμα περίθλασης ακτίνων-X του δείγματος LMN-1

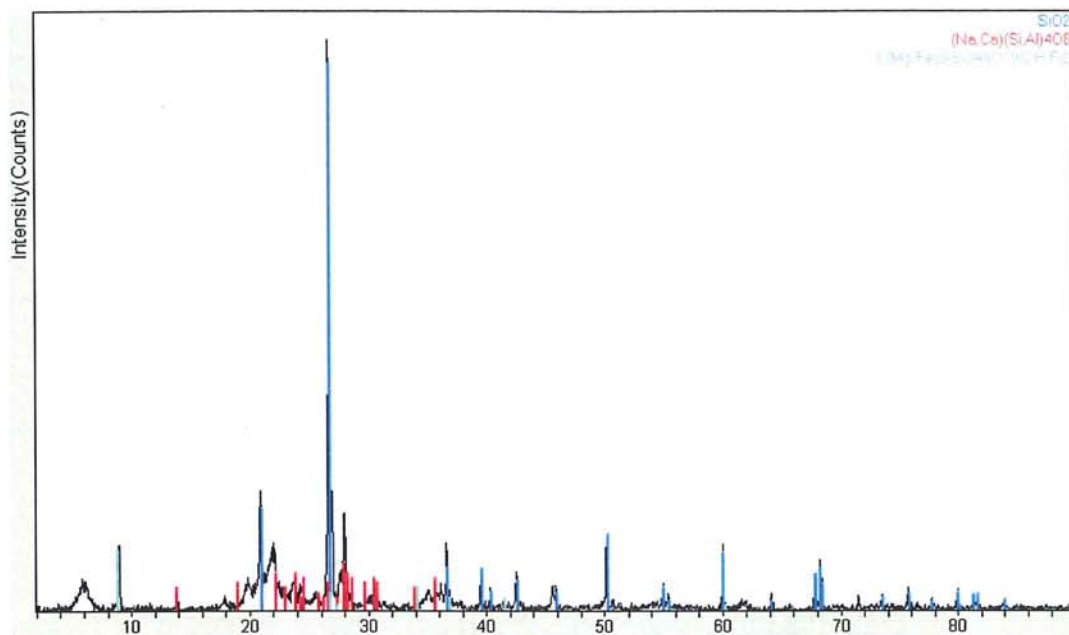
Hematite 33-0664 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Cristobalite 0-0844 SiO<sub>2</sub>  
 Tridymite 18-1170 SiO<sub>2</sub> Alunite: 00-0081 KAl<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>



Εικ.7.72: Φάσμα περίθλασης ακτίνων-X του δείγματος LMN-Γ2

( πυθμένας της τομής Γ2)

Quartz 33-1161 SiO<sub>2</sub>  
 Albite, calcian, disordered, syn  
 (Sodium Calcium Aluminum Silicate) 9-0456 (Na, Ca) (Si, Al)<sub>4</sub>O<sub>8</sub>  
 Biotite-2M1 00-382 K(Mg,Fe)<sub>3</sub>(Si<sub>3</sub>Al)O<sub>10</sub>(OH,F)<sub>2</sub>



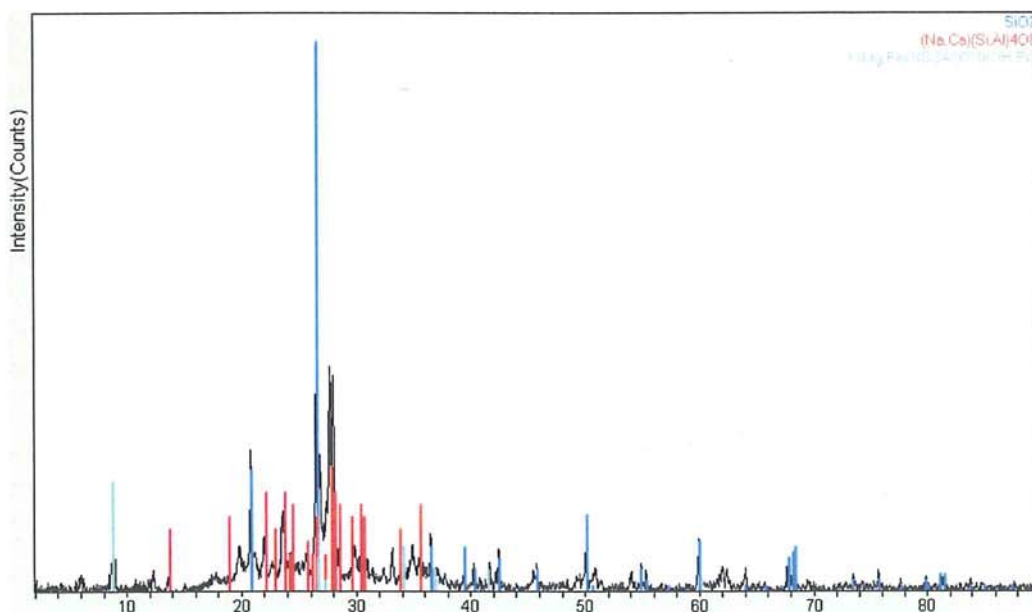
**Εικ.7.73:** Φάσμα περίθλασης ακτίνων-X του δείγματος LMN-G4  
( από τον πυθμένα της τομής που διενεργήσαμε στην θέση Γ4)

Quartz 33-1161 SiO<sub>2</sub>

Albite, calcian, disordered, syn (Sodium Calcium Aluminum Silicate)

9-0456 ( Na , Ca ) ( Si , Al )<sub>4</sub> O<sub>8</sub>

Biotite-2M1 00-382 K(Mg,Fe)<sub>3</sub>(Si<sub>3</sub>Al)O<sub>10</sub>(OH,F)<sub>2</sub>



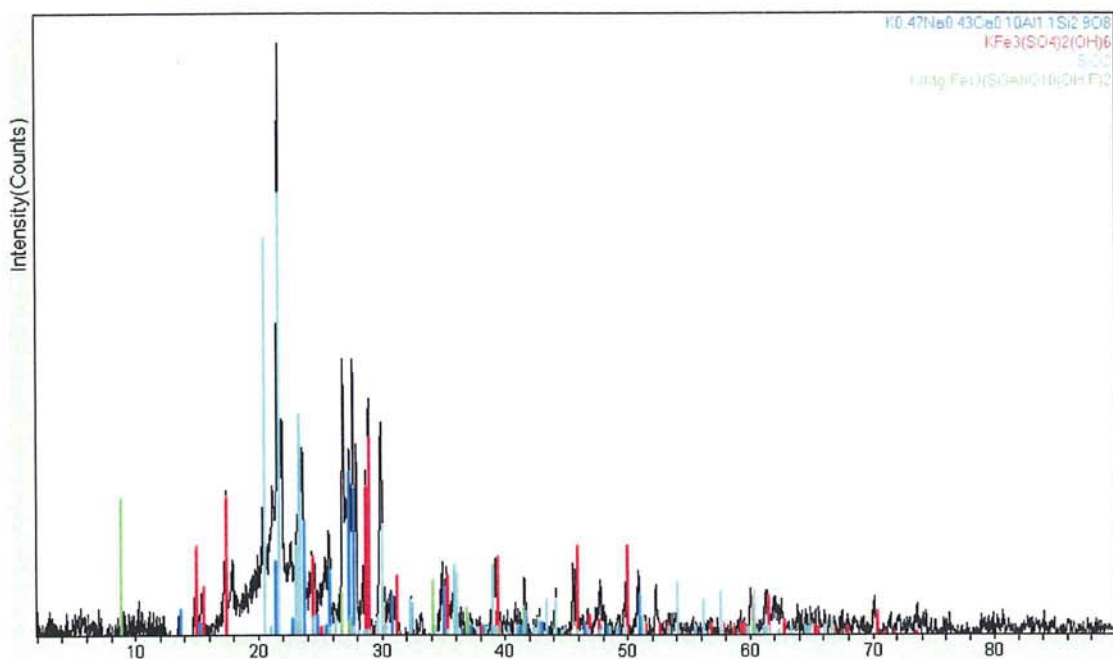
**Εικ.7.74:** Φάσμα περίθλασης ακτίνων-X του δείγματος LMN-THR

(δείγματος από την πηγή Θέρμα της Λήμνου)

Quartz 33-1161 SiO<sub>2</sub> Albite, calcian, disordered, syn

(Sodium Calcium Aluminum Silicate) 9-0456 ( Na , Ca ) ( Si , Al )<sub>4</sub> O<sub>8</sub>

Biotite-2M1 00-382 K(Mg,Fe)<sub>3</sub>(Si<sub>3</sub>Al)O<sub>10</sub>(OH,F)<sub>2</sub>



**Εικ.7.75:** Φάσμα περίθλασης ακτίνων-X του δείγματος LMN-FTL

( από την πηγή Φτελίδια στο Μόσυχλο Λήμνου):

13-0456 Sanidine  $K_{0.47} Na_{0.43} Ca_{0.10} Al_{1.1} Si_{2.9} O_8$ ,

22-0827 Jarosite  $K Fe_3 ( S O_4 )_2 ( O H )_6$

18-1170 Tridymite-M  $Si O_2$

000-0382 Biotite-2M1  $K(Mg,Fe)_3(Si_3Al)O_{10}(OH,F)_2$

#### 7.5.2.5 Αναλύσεις ICP/MS

Στα δείγματα που συλλέχθηκαν από την επιφάνεια και από τις τομές που διενεργήθηκαν στην Λήμνο έγιναν μετρήσεις με την μέθοδο ICP/MS των παρακάτω δειγμάτων :

7.5.2.5 Αναλύσεις ICP/MS  
Πίνακας 7.18 Μετρήσεις ICP/MS των δειγμάτων της Αιμνου.

ACME ANALYTICAL LABORATORIES LTD. 852 E. HASTINGS ST. VANCOUVER BC V6A 1R6 PHONE(604)253-3158 FAX(604)253-1716

Acme file # VAN08009293

Analysis: Weight of sample received 1:1:1 Aqua Regia Digestion - ICP-ES Finish

ELEMENT	Wgt	Mo	Cu	Pb	Zn	Ag	Ni	Co	Mn	Fe	As	U	Au	Th	Sr	Cd	Sb
SAMPLES	KG	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	%	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM
LMN-TOM-4	<0.01	<1	18	31	35	<0.3	32	8	418	2.11	6	<8	<2	11	34	<0.5	<3
LMN-KAK-1	0.01	<1	385	23	54	<0.3	11	6	117	0.48	7	<8	<2	<2	117	<0.5	<3
LMN-TSL-2	0.05	<1	15	27	46	<0.3	26	6	134	2.41	6	<8	<2	3	31	<0.5	<3
LMN-G-4- (τέλος)	0.03	2	15	20	<1	<0.3	3	<1	14	6.41	41	<8	<2	11	137	<0.5	<3
LMN-PM-2	<0.01	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.
LMN-PM-3	<0.01	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.
LMN-TSL-1	0.01	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.
LMN-G-4-2G	0.02	<1	14	25	31	<0.3	16	9	387	2.40	7	<8	<2	22	64	<0.5	<3
LMN-G-4/FIN	0.10	<1	13	16	35	<0.3	22	6	226	2.09	5	<8	<2	18	42	<0.5	<3
LMN-G-4/6A	0.03	<1	26	17	64	<0.3	45	11	423	3.05	6	<8	<2	8	47	<0.5	<3
LMN-G-4/3	0.01	<1	14	25	32	<0.3	48	9	353	2.58	5	<8	<2	15	61	<0.5	<3
LMN-G-4/6D	0.05	<1	34	24	50	<0.3	42	9	446	1.63	<2	<8	<2	8	46	<0.5	<3
LMN-G-3-8	0.03	<1	26	25	59	<0.3	95	15	468	2.68	<2	<8	<2	6	69	<0.5	<3
LMN-G-3-13	0.05	<1	27	18	60	<0.3	115	18	778	2.86	4	<8	<2	5	106	<0.5	<3
LMN-G-3-1	0.05	<1	12	25	31	<0.3	19	12	1362	2.51	3	<8	<2	19	59	<0.5	<3
LMN-G-3-7A	0.06	<1	21	16	49	<0.3	98	13	982	2.72	3	<8	<2	5	81	<0.5	<3
LMN-G-2-2	0.03	<1	14	14	40	<0.3	18	7	350	2.33	3	<8	<2	19	77	<0.5	<3
LMN-G-2-2B	0.04	<1	19	9	54	<0.3	36	8	176	2.12	2	<8	<2	4	34	<0.5	<3
LMN-G-2-3	0.04	<1	18	18	46	<0.3	12	8	244	2.36	<2	<8	<2	19	59	<0.5	<3
LMN-G-2-5	0.05	<1	27	13	61	<0.3	31	7	133	2.98	7	<8	<2	4	30	<0.5	<3

LMN-G-2-5B	0.01	<1	30	7	68	<0.3	33	8	139	3.47	11	<8	<2	5	34	<0.5	<3
RE LMN-G-2-5B		<1	32	12	70	<0.3	34	8	144	3.59	10	<8	<2	3	35	<0.5	<3
LMN-G-2-6	0.04	<1	27	10	70	<0.3	39	8	157	3.01	<2	<8	<2	4	33	<0.5	<3
LMN-G-1-1	0.04	<1	15	13	36	<0.3	86	12	1852	1.85	6	<8	<2	5	162	<0.5	<3
LMN-G-1-7A	0.05	3	18	30	35	<0.3	12	5	150	1.81	16	<8	<2	27	75	<0.5	<3
LMN-G-1-11	0.04	<1	36	15	71	<0.3	134	20	669	3.17	6	<8	<2	7	104	0.7	<3
LMN-G-1-GEN.	L.N.R.	L.N.R.	L.N.R.	L.N.R.	L.N.R.	L.N.R.	L.N.R.	L.N.R.	L.N.R.	L.N.R.	L.N.R.	L.N.R.	L.N.R.	L.N.R.	L.N.R.	L.N.R.	L.N.R.
LMN-G-4-CONT	0.02	<1	12	13	31	<0.3	27	6	144	2.88	5	<8	<2	6	35	<0.5	4
LMN-MNR-1	0.02	<1	5	4	20	<0.3	15	5	195	1.39	<2	<8	<2	4	41	<0.5	<3
LMN-G1-10	0.04	<1	33	16	70	<0.3	123	18	1097	3.30	4	<8	<2	8	123	0.5	<3
LMN-AGCH-1	<0.01	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.
STD DS7		17	99	87	395	0.9	50	8	584	2.22	50	<8	<2	5	63	5.5	<3
BLK		<1	<1	<3	<1	<0.3	<1	<2	<0.01	<2	<2	<8	<2	<2	<1	<0.5	<3
STD DS7		18	96	63	401	1.0	51	8	600	2.25	48	9	<2	3	64	5.7	5
BLK		<1	<1	<3	<1	<0.3	<1	<2	<0.01	<2	<2	<8	<2	<2	<1	<0.5	<3
STD DS7		19	95	66	385	0.8	48	8	552	2.15	49	<8	<2	5	61	5.4	5
STD DS7		19	101	69	414	0.9	52	8	612	2.30	47	<8	<2	6	66	5.7	6



ACME ANALYTICAL LABORATORIES LTD. 852 E. HASTINGS ST. VANCOUVER BC V6A 1R6 PHONE(604)253-3158 FAX(604)253-1716																	
Acme file # VAN08009293																	
Analysis: Weight of sample received 1:1:1 Aqua Regia Digestion - ICP-ES Finish																	
ELEMENT	Wgt	Bi	V	Ca	P	La	Cr	Mg	Ba	Ti	B	Al	Na	K	W	Tl	Hg
SAMPLES	KG	PPM	PPM	%	%	PPM	PPM	%	PPM	%	PPM	%	%	%	PPM	PPM	PPM
LMN-TOM-4	<0.01	<3	46	0.34	0.045	26	40	0.60	206	0.05	<20	1.21	0.05	0.41	<2	<5	<1
LMN-KAK-1	0.01	<3	6	31.99	0.008	3	8	0.25	31	<0.01	<20	0.24	0.02	0.03	3	<5	<1
LMN-TSL-2	0.05	<3	42	0.45	0.035	13	35	0.52	57	<0.01	<20	0.93	0.04	0.19	<2	<5	1
LMN-G-4-1	0.03	<3	17	0.19	0.030	8	8	0.13	1483	<0.01	<20	0.47	0.03	0.09	<2	<5	<1
LMN-PM-2	<0.01	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.
LMN-PM-3	<0.01	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.
LMN-TSL-1	0.01	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.
LMN-G-4-2G	0.02	<3	61	0.83	0.128	49	18	1.01	442	0.11	<20	1.49	0.09	0.37	<2	<5	<1
LMN-G-4/FIN	0.10	<3	46	0.53	0.082	37	19	0.54	227	0.03	<20	0.98	0.05	0.19	<2	<5	<1
LMN-G-4/6A	0.03	<3	44	0.57	0.048	19	45	0.81	125	<0.01	<20	1.44	0.06	0.24	<2	<5	<1
LMN-G-4/3	0.01	4	53	0.90	0.061	36	43	1.03	656	0.07	<20	1.77	0.07	0.36	<2	<5	<1
LMN-G-4/6D	0.05	<3	40	0.66	0.065	19	47	0.85	166	<0.01	<20	1.33	0.07	0.24	<2	<5	<1
LMN-G-3-8	0.03	<3	29	2.87	0.039	15	40	1.31	46	<0.01	<20	1.13	0.04	0.22	<2	<5	<1
LMN-G-3-13	0.05	<3	33	5.00	0.036	15	51	1.30	24	<0.01	<20	1.36	0.07	0.25	<2	<5	1
LMN-G-3-1	0.05	<3	59	0.62	0.084	43	19	0.86	934	0.07	<20	1.46	0.07	0.32	<2	<5	<1
LMN-G-3-7A	0.06	<3	29	5.43	0.030	13	43	0.95	23	<0.01	<20	1.14	0.04	0.17	<2	<5	<1
LMN-G-2-2	0.03	<3	65	0.66	0.098	40	20	0.74	395	0.07	<20	1.32	0.05	0.23	<2	<5	<1
LMN-G-2-2B	0.04	<3	31	0.37	0.018	12	35	0.53	85	<0.01	<20	0.91	0.05	0.12	<2	<5	1
LMN-G-2-3	0.04	4	76	0.70	0.116	40	15	0.79	397	0.12	<20	1.23	0.06	0.25	<2	<5	1
LMN-G-2-5	0.05	<3	37	0.37	0.028	13	27	0.47	63	0.01	<20	0.77	0.05	0.14	<2	<5	<1
LMN-G-2-5B	0.01	<3	33	0.36	0.025	14	27	0.48	51	<0.01	<20	0.81	0.05	0.13	<2	<5	<1
RE LMN-G-2-5B		3	33	0.38	0.026	14	28	0.50	53	<0.01	<20	0.83	0.06	0.13	<2	<5	5
LMN-G-2-6	0.04	<3	31	0.40	0.032	12	33	0.56	53	0.01	<20	0.90	0.05	0.16	<2	<5	<1

LMN-G-1-1	0.04	<3	22	9.99	0.037	9	36	0.84	21	<0.01	<20	0.95	0.03	0.15	<2	<5	<1
LMN-G-1-7A	0.05	<3	31	0.55	0.131	42	14	0.56	537	0.08	<20	0.83	0.07	0.30	<2	<5	2
LMN-G-1-11	0.04	<3	34	3.53	0.039	13	57	1.59	31	<0.01	<20	1.54	0.05	0.23	<2	<5	<1
LMN-G-1-GEN.	L.N.R.	L.N.R.	L.N.R.	L.N.R.	L.N.R.	L.N.R.	L.N.R.	L.N.R.	L.N.R.	L.N.R.	L.N.R.	L.N.R.	L.N.R.	L.N.R.	L.N.R.	L.N.R.	L.N.R.
LMN-G-4-CONT	0.02		3	0.60	0.102	22	27	0.51	79	0.02	<20	0.88	0.05	0.15	<2	<5	<1
LMN-MNR-1	0.02		4	0.74	0.112	19	15	0.57	390	0.13	<20	0.66	0.09	0.36	<2	<5	<1
LMN-G1-10	0.04	<3	34	4.46	0.042	12	54	1.51	28	<0.01	<20	1.46	0.05	0.21	<2	<5	2
LMN-AGCH-1	<0.01	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.	I.S.
STD DST			6	0.85	0.072	10	167	0.97	438	0.10	35	0.91	0.08	0.42	3	<5	1
BLK		<3	<1	<0.01	1	<1	<1	<0.01	<1	<0.01	<20	<0.01	1	<0.0	<2	<5	<1
STD DST			6	0.87	0.071	10	173	0.99	382	0.10	34	0.91	0.08	0.43	3	<5	2
BLK		<3	<1	<0.01	1	<1	<1	<0.01	<1	<0.01	<20	<0.01	1	<0.0	<2	<5	<1
STD DST			5	0.85	0.069	10	168	0.96	365	0.10	31	0.89	0.08	0.41	4	<5	<1
STD DST			6	0.90	0.073	11	182	1.01	382	0.11	35	0.96	0.08	0.43	4	<5	<1

**Παρατήρηση:** στα δείγματα της τομής Γ-4 από τον Μόσχο της Δήμου παρατηρήθηκε μια σχετικά υψηλή συγκέντρωση αρσενικού As η οποία πιθανόν να σχετίζεται με την ηφαιστειώδη δραστηριότητα της περιοχής. Η τιμή για το αρσενικό στο περιβάλλον είναι της τάξεως των 4 με 5 ppm, ενώ στο δείγμα από την τομή Γ-4 (G-4) (τέλος) είχαμε συγκέντρωση των 41 ppm.

### 7.5.2.6 Μετρήσεις ραδιενέργειας με Geiger σε δείγματα από την Λήμνο

#### Διεξαγωγή του πειράματος μέτρησης της ραδιενέργειας

Από τις αναλύσεις που έγιναν στην Λήμνο στην θέση Δεσπότης προκειμένου να διερευνηθεί η φύση της Λημνίας Γης και της Λημνίας μίλτου, εκτός των μεθόδων που προαναφέραμε στο σχετικό κεφάλαιο προχωρήσαμε και στην μέτρηση της ραδιενέργειας δειγμάτων από την τομή Γ-4 η οποία έγινε στις υπώρειες του λόφου Μόσυγλου.

Η σκέψη ήταν ότι πιθανόν να υπήρχε κάποια ανωμαλία στην φυσική ραδιενέργεια του περιβάλλοντος η οποία θα μπορούσε ίσως να σχετιστεί με την χρήση της Λημνίας γης ως φαρμακευτικής ουσίας. Με δεδομένο ότι το περιβάλλον της περιοχής του Μόσυγλου απαρτίζεται από τραχίτη και άλλα ηφαιστειακά πετρώματα (Δάβη1960) ανακύπτει το λογικό ενδεχόμενο να έχουμε εξάρσεις φυσικής ραδιενέργειας. Γιαυτό τον λόγο μελετήσαμε δείγματα από την τομή Γ-4 με την ακόλουθη μεθοδολογία.(πιν.1).

Για τον περιορισμό της συνεισφοράς της κοσμικής ακτινοβολίας στις μετρήσεις μας, δημιουργήθηκε κλωβός αποτελούμενος από πλάκες μολύβδου πάχους 10 cm

Πραγματοποιήθηκε μια αρχική μέτρηση στον ακριβώς παρακείμενο χώρο η οποία έδωσε την τιμή της περιβαλλοντικής  $\gamma$ -δόσης καθώς και μια αρχική μέτρηση μέσα στον κλωβό (χωρίς δείγμα) η οποία έδωσε την τιμή που χρησιμοποιήθηκε ως υπόβαθρο ακτινοβολίας (κοσμικής και  $\beta$ -  $\gamma$ - δόσης).

Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε είναι το Radiagem 2000 (Canberra ). Οι τιμές του οργάνου που καταγράφηκαν, μετατράπηκαν σε τιμές ετήσιας δόσης ραδιενέργειας (mGy/a), χρησιμοποιώντας το βαθμονομημένο σπινθηρόμετρο NaI (SCINTREX, model SPP-2).

**Πίνακας 7.19 Οι βαθμονομημένες τελικές τιμές δόσης είναι οι ακόλουθες**

Βάθος λήψης δείγματος	Κωδικός δείγματος	Μέτρηση βαθμονομημένη Σε $\mu$ Sv/h	Τελική βαθμονομημένη τιμή (mGy/a)
1 <sup>ο</sup> δείγμα βάθος 3,20μ.	Γ-4(6β)	5,3	5,88
2 <sup>ο</sup> δείγμα βάθος 3,60μ.	Γ-4(6γ)	6,6	7,44
3 <sup>ο</sup> δείγμα βάθος 2,40μ.	Γ-4(7)	3,1	3,24
4 <sup>ο</sup> δείγμα βάθος 1,80μ.	Γ-4(3)	3,7	3,96
5 <sup>ο</sup> δείγμα βάθος 4μ.	Γ-4( τέλος τομής)	3,6	3,84
6 <sup>ο</sup> δείγμα βάθος 3,80μ.	Γ-4 (6δ)	6,5	7,32

Παρατήρηση: οι αναφερόμενες τιμές περιέχουν την δόση  $\beta$ - και  $\gamma$ -ακτινοβολίας των υλικών που μετρήθηκαν. Η συνεισφορά της κοσμικής ακτινοβολίας μπορεί να υπολογιστεί από τα εκάστοτε γεωγραφικά δεδομένα της θέσης του δείγματος (συντεταγμένες, υψόμετρο; Prescott, J.R., Hutton, J.T., 1988. Cosmic ray and gamma ray dosimetry for TL and ESR. Nuclear Tracks and Radiation Measurements 14, 223–227).



**Εικ.7.76:** Η διάταξη της θωράκισης από μόλυβδο που κατασκευάσαμε προκειμένου να κάνουμε τις μετρήσεις με το σπινθηρόμετρο Geiger.

Διαδικασία μέτρησης των γαιωδών δειγμάτων από την γεώτρηση (LMN-Γ4) που πραγματοποιήθηκε στην Λήμνο το καλοκαίρι του 2006.

Για να εξασφαλισθεί η ακρίβεια των μετρήσεων κατασκευάστηκε ένας κλωβός από πλάκες μολύβδου όπως διακρίνεται στην εικ. 7.76

Οι πλάκες αυτές είναι από καθαρό μόλυβδο βάρους από 6 κιλά οι μικρότερων διαστάσεων έως 12 κιλά οι μεγαλύτερες ανάλογα την γεωμετρία τους. Το πάχος τους είναι 10 εκατοστά. Η γεωμετρία τους ποικίλει κατά τρόπο που να επιτυγχάνεται η μεταξύ τους σύνδεση με εξέχουσες ακμές και με ανάλογες εγκοπές κατά τρόπο τέτοιο που να εφαρμόζουν η μεν στις δε χωρίς να μένει κενό και να επιτυγχάνεται εφαρμογή σφράγισης. Η εν λόγω κατασκευή έγινε στο κτήριο του Ινστιτούτου επιστήμης Υλικών του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος στην Αγ. Παρασκευή με την βοήθεια και συνδρομή του Δρ. Ζαχαριά Ν.



**Εικ. 7.77:** Το σπινθηρόμετρο Geiger το οποίο χρησιμοποιήσαμε για τις μετρήσεις των δειγμάτων.

Περιγραφή του οργάνου σύμφωνα με τις οδηγίες χρήσης που παρέχει η κατασκευάστρια εταιρεία CANBERA (Radiagem 2000).

Το Radiagem είναι ένας μετρητής έρευνας ο οποίος περιέχει ένα GEIGER-Muller Counter. (σπινθηρόμετρο GEIGER). Μπορεί να μετρήσει αμέσως με το άνοιγμα της συσκευής. Ανάλογα τις συσκευές που θα του προσαρτηθούν μπορεί να μετρήσει τόσο δείγματα όσο και πηγές ραδιενέργειας στο περιβάλλον. Το Radiagem είναι συμβατό με τις παρακάτω προεκτάσεις μέσω καλωδίων των αντίστοιχων οργάνων Radiagem 2 και Radiagem 3 καθώς και με τον νέο μετρητή CSP. Οι αισθητήρες μπορούν να συνδεθούν απευθείας με το Radiagem με την χρήση καλωδίου όπως διακρίνεται στην εικ. 7.77.



**Εικ.7.78:** Ο τρόπος της τοποθέτησης του αισθητήρα του σπινθηρομέτρου στον κλωβό από μόλυβδο.

Η συσκευή Radiagem 2000 αποτελείται από τρία μέρη: το κάλυμμα με την οθόνη υγρών κρυστάλλων (πιεζοηλεκτρικών), την βάση με τον θάλαμο για την υποδοχή των μπαταριών και την έξοδο σύνδεσης και τον κυρίως μετρητή GEIGER-Muller Counter η οποία είναι τοποθετημένη μεταξύ της βάσης της συσκευής και του καλύμματος της.

Η ευαισθησία του οργάνου είναι 0,83 c/s προς  $\mu\text{Sv/h}$  ή περίπου 3000 κρούσεις ανά  $\mu\text{Sv}$  ( $^{137}\text{Cs}$ ). Η αυτονομία του οργάνου είναι της τάξης των <80 ωρών σε ένα περιβάλλον με ραδιενέργεια σε επίπεδο 100 nGy/h. (Εικ. 7.78)



**Εικ. 7.79:** Η μέτρηση του δείγματος μέσα στον μολύβδινο κλωβό.

Η μέτρηση των δειγμάτων έγινε με την τοποθέτηση του γαιώδους δείγματος σε πολυβυνιλική μεμβράνη η οποία κάλυψε την κεφαλή του οργάνου αισθητήρα του σπινθηρομέτρου, το οποίο είχε τοποθετηθεί μέσα στον μολύβδινο κλωβό όπως διακρίνεται στην εικ. 7.79.



**Εικ. 7.80:** Ο τρόπος προσαρμογής του προς ανάλυση δείγματος στον αισθητήρα του σπινθηρομέτρου.

Το δείγμα είχε υποστεί λειοτρίβιση και ομογενοποίηση προκειμένου να έχουμε καλλίτερη ακρίβεια στην μέτρηση μας. Στην συνέχεια τοποθετήθηκε όπως περιγράψαμε παραπάνω και σφραγίστηκε με μονωτική ταινία όπως διακρίνεται στην εικ. 7.80.



**Εικ. 7.81:** Η ένδειξη της τιμής στο εσωτερικό του μολύβδινου κλωβού, όπως διαπιστώνεται στο καταγραφικό.

Η τιμή που καταγράφηκε για το εσωτερικό του κλωβού από μολύβδο είναι 0,4 , αλλά στην εικ.: 6 φαίνεται η τιμή 0,5 διότι ο κλωβός είναι ανοιχτός προκειμένου να γίνει σαφής η τεχνική της μέτρησης (Εικ. 7.81).



**Εικ. 7.82:** Η ένδειξη του σπινθηρομέτρου στο περιβάλλον έξω του μολύβδινου κλωβού.

Κατά την διαδικασία των μετρήσεων έχουμε ενδεικτικές τιμές ακτινοβολίας περιβάλλοντος που κυμαίνονται από 29, 5 έως 33,4 στην οροφή του μολύβδινου κλωβού όπως διακρίνουμε στην εικ. 7.82.



**Εικ 7.83:** Κατά την διενέργεια των μετρήσεων, η λήψη των τιμών περιβάλλοντος σε απόσταση 150cm από τον μολύβδινο κλωβό.

Κατά την διαδικασία μέτρησης τιμών περιβάλλοντος σε απόσταση 150 cm από τον μολύβδινο κλωβό όπως διακρίνεται στην εικ. 7.83, που διενεργήθηκαν οι μετρήσεις των δειγμάτων λάβαμε τιμή 47. Άρα μπορούμε να έχουμε μια αρκετά καλή θωράκιση εάν λάβουμε υπόψη μας ότι η τιμή μέσα στον κλωβό είναι 0,4.

### **7.5.3 Συζήτηση επι των αποτελεσμάτων των αναλύσεων των δειγμάτων που προέρχονται απο την Λήμνο και σχετίζονται με την *Λημνία γη* και την *Λημνία Μίλτο*.**

Στην παρούσα μελέτη μας απασχόλησε κυρίως το θέμα του χαρακτηρισμού και της ταύτισης της *Λημνίας μίλτου*. Όμως αναγκαστήκαμε να καταφύγουμε και στην διερεύνηση της διάκρισης της από την *Λημνία γη* γιατί πολλές φορές στην αρχαία ελληνική γραμματεία γίνεται σύγχυση των δύο αυτών όρων. Έχοντας υπόψη τις έρευνες που έχουν γίνει στο πεδίο αυτό από τους Photos-Jones et al (2007) και Hall et al (2007) καθώς και από την ομάδα των S. Chiotis, E. Demou, A. J. Hall, V. Perdikatsis από το ΙΓΜΕ και E. Photos-Jones από Πανεπιστήμιο της Γλασκώβης, προβήκαμε στην διερεύνηση και εφαρμογή νέων αναλυτικών προσεγγίσεων στην ταυτοποίηση της *Λημνίας μίλτου*.

Συγκεκριμένα εφαρμόσαμε για πρώτη φορά την μέθοδο της φωτοακουστικής φασματοσκοπίας υπερύθρου για την μελέτη της *Λημνίας μίλτου* και της *Λημνίας γης*.



Από τα αναλυτικά αποτελέσματα που προέκυψαν έχουμε σαφή προσδιορισμό της παρουσίας υδροξυλίων στην *λημνία μίλτο* με την χρήση της φωτοακουστικής φασματοσκοπίας υπερύθρου και με την χρήση της φασματοσκοπίας υπερύθρου διέλευσης με χρήση παστίλιας KBr συμπληρωματικά.

Από την μελέτη της *λημνίας μίλτου* με την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης με ζεύξη μικροαναλυτή φθορισμού ακτίνων-X λάβαμε την χημική της ανάλυση. Κάτι ιδιαίτερα σημαντικό που παρατηρήσαμε ήταν η κοκκομετρία του συγκεκριμένου υλικού το οποίο όπως διαπιστώνεται και στην μικροφωτογραφία SEM του δείγματος με τον κωδικό LMN είναι της τάξης μερικών mm. Αυτό είναι άλλωστε και ο λόγος κατά την άποψη μας της ιδιαίτερης σημασίας που του αποδόθηκε ως υλικού για χρωστική στην αρχαιότητα σε συνδυασμό με την υψηλή συγκέντρωση πυριτίου το οποίο το καθιστούσε ένα υλικό με μεγάλη ικανότητα διασποράς και αντοχής.

Ο λόγος που προβήκαμε στην ανάλυση με ICP/MS δειγμάτων από την Λήμνο ήταν για να σχηματίσουμε το χημικό προφίλ της περιοχής. Δηλαδή του χώρου εμφάνισης της *Λημνίας Μίλτου* η οποία αναφέρεται στο «*Περί λίθων*» από τον Θεόφραστο. Αρα η προέλευση της συγκεκριμένης χρωστικής έχει ιδιαίτερη σημασία να σχετιστεί με το γεωχημικό περιβάλλον μέσα στο οποίο εμφανίζεται. Τα δείγματα που αναλύθηκαν προήλθαν από μια μικρή σειρά γεωτρήσεων και εκσκαφών σε όλες τις πιθανές θέσεις που αναφέρονται από τους αρχαίους συγγραφείς όσο και από νεώτερους ερευνητές (Παξιμαδάς 2002). Η χρήση της φασματοσκοπίας Raman βοήθησε στο να ταυτοποιηθούν τα προαναφερθέντα δείγματα και με μία ακόμα αναλυτική τεχνική. Η εφαρμογή της μέτρησης με Geiger σε δείγματα από την τομή Γ-4 μας έδωσε αποτελέσματα τα οποία μπορούν να αξιοποιηθούν εάν τα συσχετίσουμε με την παρουσία καλίου, λόγω της ύπαρξης καλιούχων αστρίων που διαπιστώσαμε από την περίθλαση ακτίνων-X. Ο συσχετισμός που προκύπτει αφορά τα δείγματα 2<sup>ο</sup> και 6<sup>ο</sup> του πίν.7.19 τα οποία παρουσιάζουν μία έξαρση σε σχέση με τα άλλα η οποία θα μπορούσε να οφείλεται στην πιθανότητα ύπαρξης μαζί με το κάλιο και ουρανίου και θορίου. Η σημασία της *Λημνίας μίλτου* στην ζωγραφική ερμηνεύεται ικανοποιητικά από την μικρή της κοκκομετρία και από την χημική της σύσταση ως μία σιδηρούχα κόκκινη χρωστική με την παρουσία των ορυκτών χαλαζία, μαγκεμίτη, αιματίτη και φερϋδρίτη.

## 7.6 Μίλτος οπτή (κωδικός δείγματος OOP)

### 7.6.1 Εισαγωγή

Ο Θεόφραστος αναφέρει στο «Περί λίθων» στο χωρίο 54 σχετικά με το ψήσιμο της ώχρας και την παραγωγή της τεχνητής μίλτου τα ακόλουθα:

Theophrastii Eressii De Lapidus 54.1 to Lap 55.2

54-ώχραν ιδών ήμικαυστον καὶ πεφοινηγμένην. τιθέασι δ' εἰς τὰς  
καμίλους

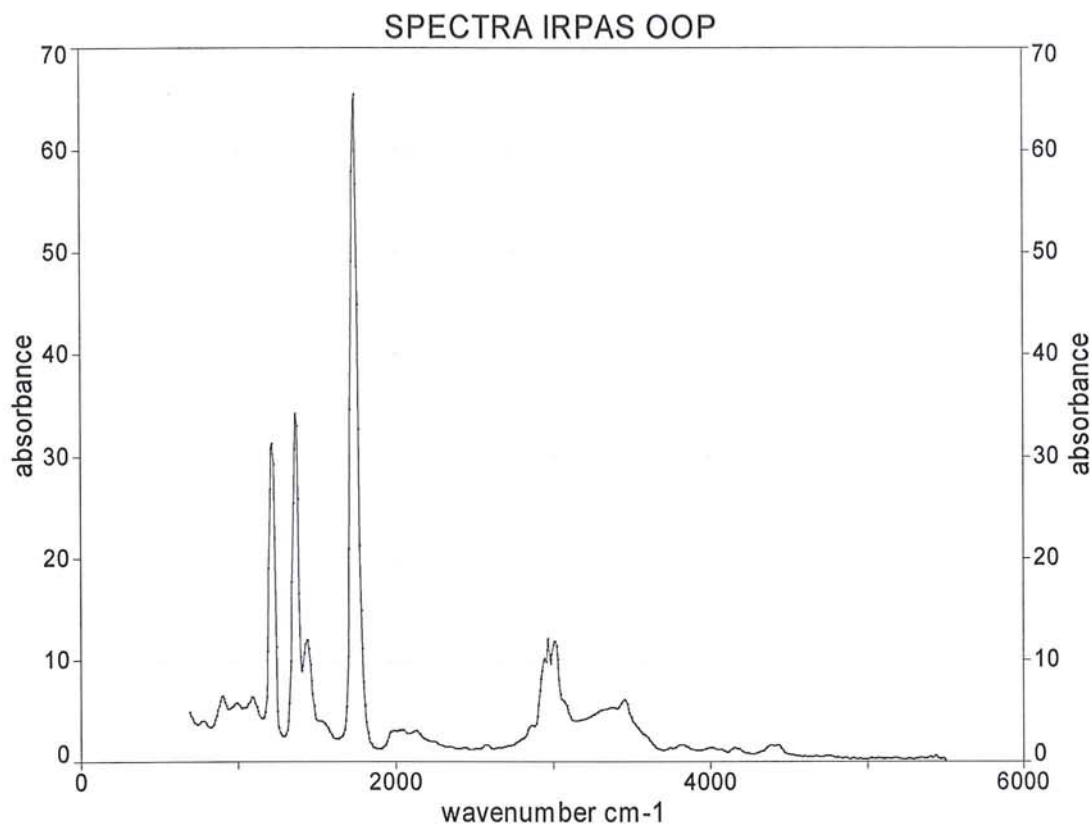
χύτρας καινὰς περιπλάσαντες πηλῶ· ὀπτῶσι γὰρ διάπυροι γινόμεναι·  
ὄσω δ' ἂν μᾶλλον πυρωθῶσι, τοσοῦτω μᾶλλον μελαντέραν καὶ ἀνθρα-  
κωδεστέραν ποιούσι. μαρτυρεῖ δ' ἡ γένεσις αὐτῆ· δόξειε γὰρ ἂν ὑπὸ  
πυρὸς ἅπαντα ταῦτα μεταβάλλειν, εἴπερ ὁμοίαν ἢ παραπλησίαν δεῖ τὴν  
55 ἐνταῦθα τῇ φυσικῇ νομίζειν. ἔστι δέ, ὥσπερ καὶ μίλτος ἢ μὲν αὐτό-  
ματος ἢ δὲ τεχνική,

*Μτφ.: Βάζουν στα καμίνια καινούριες χύτρες που έχουν ντύσει με πηλό, και όταν πυρωθούν ψήνουν (την ώχρα ). Και όσο περισσότερο θερμαίνεται τόσο πιο βαθύχρωμη και σαν αναμμένο κάρβουνο γίνεται. Αυτή η παρασκευή αποδεικνύει την προέλευση. Γιατί πιστεύεται ότι όλα αυτά μεταβάλλονται από την φωτιά, αν βέβαια θεωρήσουμε αυτή την τεχνητή (μίλτο) παρόμοια ή παραπλήσια με την φυσική.*

### 7.6.2. Αναλύσεις Φωτοακουστικής Φασματοσκοπίας στο ΥΕ

Για την μελέτη του δείγματος OOP-1 εφαρμόστηκε η μέθοδος φωτοακουστικής φασματοσκοπίας υπερύθρου σε συνεργασία με τον καθ. Stevenson του πανεπιστημίου της Βιρτζίνια.

Στο φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος OOP μετρήθηκαν οι παρακάτω τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές : 779, 894, 987, 1095, 1218, 1365, 1434, 1743, 2121, 2568, 2970, 3016, 3463 cm<sup>-1</sup> (Εικ. 7.84).

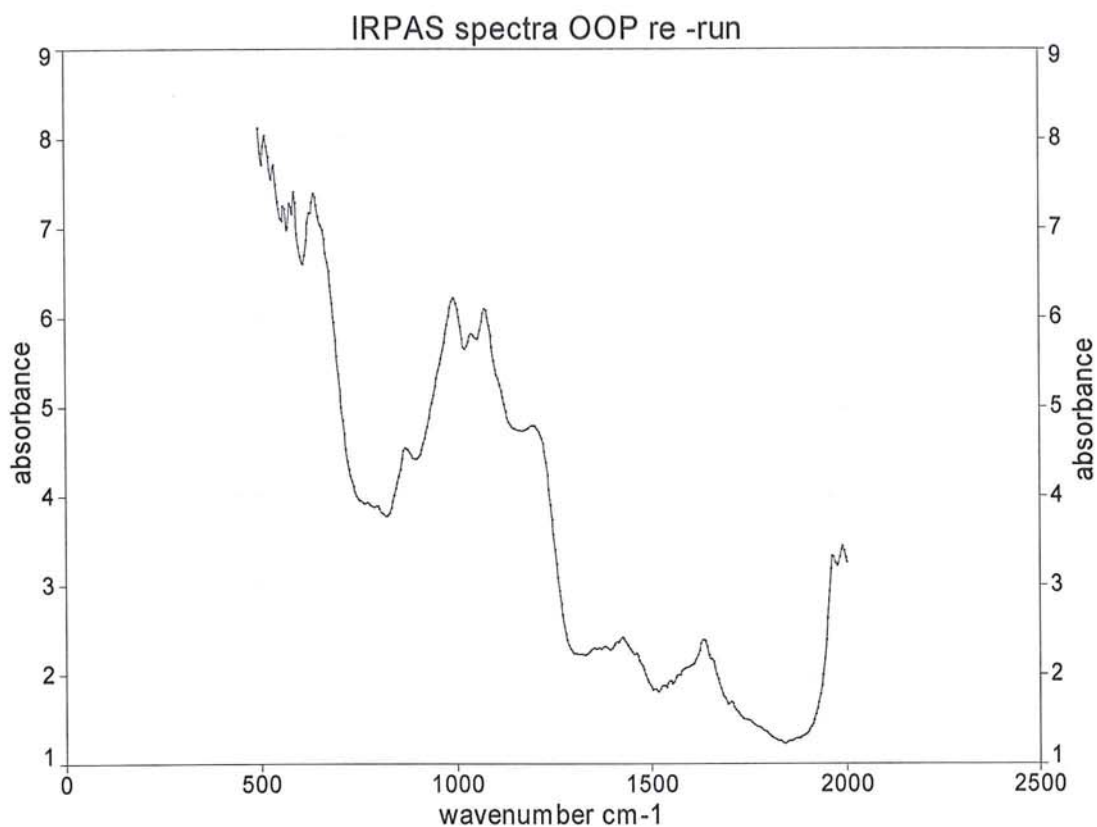


**Εικ. 7.84:** Φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος OOP.

Από τις τιμές που προκύπτουν από το φάσμα με κωδικό OOP δεν κατέσται δυνατή η ταύτιση του με τις τιμές από την βιβλιογραφία όπως τις γνωρίζουμε από την (Kate Helwig 2007). Για το λόγο αυτό επαναμετρήσαμε το δείγμα στα 500-2000  $\text{cm}^{-1}$  ώστε να διερευνήσουμε καλλίτερα την περιοχή που μας ενδιαφέρει για να ταυτιστεί το δείγμα μας.

Εικ.:Φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος OCH-1. Πρόκειται για το αρχικό δείγμα του οποίου λάβαμε φάσμα προτού εκτεθεί σε όπτηση και μεταβληθεί στο δείγμα με κωδικό OOP.

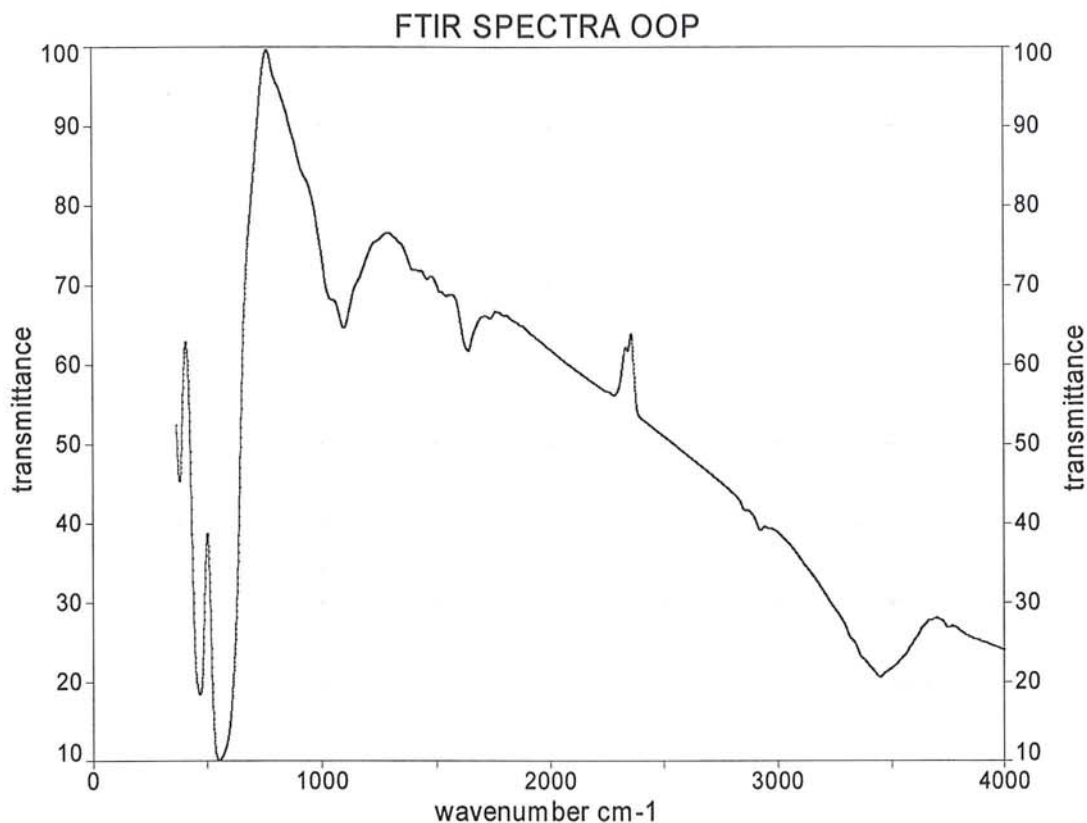
Στο φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος OOP σε επαναληπτική μέτρηση στα 500-2000  $\text{cm}^{-1}$  μετρήθηκαν οι παρακάτω τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 513, 536, 560, 574, 586, 636, 870, 991, 1041, 1072, 1199, 1365, 1427, 1635, 1963, 1990  $\text{cm}^{-1}$  (Εικ. 7.85).



**Εικ. 7.85:** Φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος OOP σε επαναληπτική μέτρηση στα 500-2000  $\text{cm}^{-1}$ .

Από την επαναμέτρηση προέκυψαν οι τιμές οι οποίες μας ταυτίζουν το δείγμα OOP με αιματίτη από την αντιστοιχία των παρακάτω τιμών: 536 με το 533 κατά (Kate Helwig 2007), 560 με το 551 κατά (Kate Helwig 2007), 636 με 630 κατά (Kate Helwig 2007).

Στο φάσμα υπέρυθρης φασματοσκοπίας διέλευσης του δείγματος OOP σε πασίλια KBr. Μετρήθηκαν οι παρακάτω τιμές για τις αντίστοιχες περιοχές απορρόφησης: 383, 466, 545, 1095, 1642, 2290, 2390, 2855, 2922, 3447  $\text{cm}^{-1}$  (Εικ. 7.86).

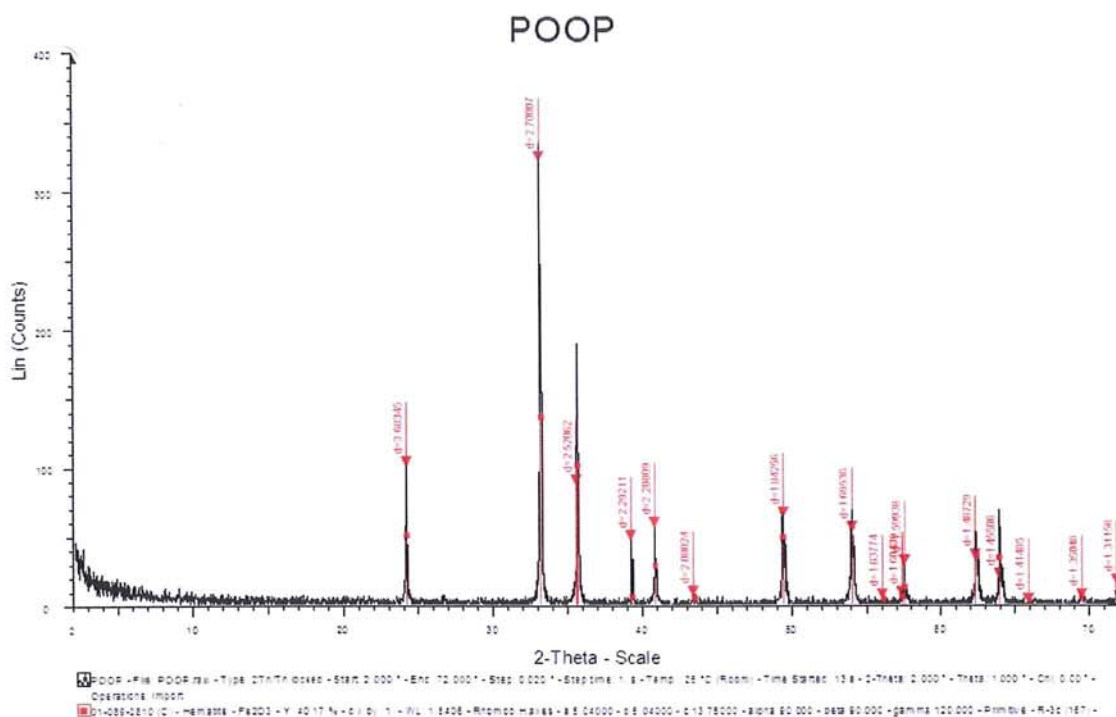


**Εικ. 7.86:** Φάσμα υπέρυθρης φασματοσκοπίας διέλευσης του δείγματος OOP σε παστίλια KBr.

Από την βιβλιογραφία γνωρίζουμε ότι στις περιοχές 478  $\text{cm}^{-1}$  και 551  $\text{cm}^{-1}$  εμφανίζεται δόνηση του δεσμού του Fe-O του αιματίτη (Kate Helwig 2007). Στο δείγμα μας έχουμε τις 466  $\text{cm}^{-1}$  και 545  $\text{cm}^{-1}$  οι οποίες αντιστοιχούν στις παραπάνω από την βιβλιογραφία.

### 7.6.3 Περίθλαση ακτίνων-X του δείγματος OOP

Η μέτρηση του δείγματος με κωδικό OOP με φασματομετρία περίθλασης ακτίνων-X έγινε σε συνεργασία με την καθ. του Πολυτεχνείου Κα Περάκη Θ. στο εργαστήριο της σχολής Μηχανικών Μεταλλείων, το δείγμα υπέστη λειοτρίβιση και στην συνέχεια λάβαμε το φάσμα του με όργανο το οποίο έχουμε προαναφέρει (Εικ. 7.87).



Εικ. 7.87: Φάσμα περίθλασης ακτίνων-X του δείγματος OOP

#### 7.6.4 Συζήτηση επι των αποτελεσμάτων των αναλύσεων του δείγματος OOP-1 (Ωχρας Οπτης)

Στην περίπτωση της οπτής ώχρας του Θεόφραστου έχουμε την σαφή γνώση του συγγραφέα για την προέλευση του αιματίτη από αφυδροξείλιωση του ορυκτού γκαϊτίτη. Η περιγραφή που παραθέσαμε του Διοσκουρίδη για την ίδια περίπτωση δίνει περισσότερες πληροφορίες στο θέμα. Πράγματι ακολουθώντας την μεθοδολογία που περιγράφεται στον Διοσκουρίδη χρησιμοποιώντας τον Ηλεκτρικό Κλίβανο του Εργαστηρίου Προηγμένων Κεραμικών του Ινστιτούτου Επιστήμης Υλικών του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» παρήχθη το δείγμα OOP το οποίο στην συνέχεια ταυτίσαμε με περίθλαση ακτίνων-X και χαρακτηρίζεται ως αιματίτης.

Το δείγμα αυτό μετρήθηκε με την μέθοδο της υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας σε διάφορες περιοχές του φάσματος υπέρυθρου έως να ταυτιστεί με τις τιμές τις αναφερόμενες από την βιβλιογραφία και γιαυτό τον λόγο έγιναν και επαναμετρήσεις του ίδιου δείγματος. Για να πιστοποιηθεί το αποτέλεσμα της ταύτισης του δείγματος OOP έγινε και μέτρηση του με την μέθοδο της υπέρυθρης φασματοσκοπίας υπέρυθρου διέλευσης με παστίλια KBr τα αποτελέσματα της οποίας επιβεβαίωσαν την ορθότητα και την ακρίβεια της φωτοακουστικής φασματοσκοπίας υπέρυθρου.

Τέλος ο συσχετισμός του φάσματος υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος OOP με το φάσμα του δείγματος MIL-1 της ίδιας τεχνικής μας έδωσε την δυνατότητα να προτείνουμε την χρήση της συγκεκριμένης μεθόδου για ταυτοποίηση χρωστικών. Η μη αναγκαιότητα προετοιμασίας του προς ανάλυση δείγματος κατατάσει την υπέρυθρη φωτοακουστική φασματοσκοπία στις μη καταστροφικές μεθόδους ως ιδιαίτερα κατάλληλη για εφαρμογή σε έργα τέχνης.

## 7.7 Σανδαράχη (κωδικός δειγμάτων SAN-1, SAN-2)

### 7.7.1 Εισαγωγή

Ο Θεόφραστος στο «Περί λίθων» αναφέρεται στην *σανδαράχη* την οποία περιγράφει σαν είδος σκόνης ή αδροκοκκώδους υλικού. Διευκρινίζει ότι η δημιουργία της σανδαράχης οφείλεται στην δράση της φωτιάς σύμφωνα με την αριστοτελική θεώρηση της γέννησης κάποιων ορυκτών. Πιο συγκεκριμένα μπορούμε να διαπιστώσουμε τα αναφερόμενα από τον Θεόφραστο στο «Περί λίθων» για την *σανδαράχη* στα παρακάτω αποσπάσματα.

Theophrastii Eressii De Lapidus 40.3

τὰ δὲ κοινὰς οἶον σανδαράκη καὶ ἀρρενικὸν καὶ ὄσα ὅμοια τούτοις.

*Μ.τ.φ.: ἄλλες εἶναι δε σαν σκόνη ὅπως ἡ σανδαράκη καὶ τὸ ἀρρενικὸ καὶ τὰ παρόμοια με αὐτά.*

Theophrastii Eressii De Lapidus Lap 50.3 to Lap 51.3

καὶ ἐνὶ γὰρ δὴ φαίνεται πεπυρωμένα καὶ οἶον

κατακεκαυμένα, οἶον καὶ ἡ σανδαράκη καὶ τὸ ἀρρενικὸν

καὶ τὰ ἄλλα τὰ τοιαῦτα. πάντα δ' ὡς ἀπλῶς εἰπεῖν

ἀπὸ τῆς ἀναθυμιάσεως ταῦτα τῆς

51 ξηρᾶς καὶ καπνώδους. εὐρίσκεται δὴ πάντ' ἐν τοῖς μετάλλοις τοῖς

ἀργυρεῖοις τε καὶ χρυσεῖοις, ἐνὶ δὲ καὶ ἐν τοῖς χαλκωρυχείοις, οἶον

ἀρρενικόν, σανδαράκη,

*μ.τ.φ.: ορισμένα ἀπὸ αὐτὰ φαίνεται να ἔχουν πυρωθεῖ καὶ καεῖ, ὅπως ἡ σανδαράκη καὶ τὸ ἀρρενικὸ καὶ τὰ ἄλλα τὰ παρόμοια. με ἀπλά λόγια αὐτὰ προέρχονται ἀπὸ ξηρά καὶ καπνώδη ἐξάχνωση. Ὅλα αὐτὰ βρίσκονται σε μεταλλεῖα χρυσοῦ καὶ ἀργύρου καὶ μερικά σε μεταλλεῖα χαλκοῦ ὅπως ἡ σανδαράκη καὶ τὸ ἀρρενικὸ.*

Ο Διοσκουρίδης αναφέρει στο περί ύλης ιατρικής στο 3ο βιβλίο τα ακόλουθα για την σανδαράχη:

De materia medica 3.89.2.6 to De materia medica 3.89.2.6  
σὺν ἀρσενικῶ ἢ σανδαράκη

De materia medica 4.152.2.1 to De materia medica 4.152.2.1  
καθ' ἑαυτὸν καὶ μετὰ σανδαράκης

De materia medica 5.88.5.6 to De materia medica 5.88.5.6  
ἕως ἂν τὴν χροῖαν ἑοικὸς σανδαράκη γένηται  
Μ.τ.φ.: ἕως ὅτου να γίνει το χρώμα του ὅμοιο με σανδαράχη

De materia medica 5.104.1.1 to De materia medica 5.104.1.7  
5.104.1 ἀρσενικὸν κατὰ τὰ αὐτὰ γεννᾶται μέταλλα τῇ σαν-  
δαράκη. ἄριστον δὲ ἡγητέον τὸ πλακῶδες καὶ χρυσίζον τῇ χροῖα,  
τάς τε πλάκας λεπιζομένας ἔχον καὶ ὡς ἂν ἐπικειμένας ἀλλήλαις,  
ἔτι δὲ ἀμιγεῖς ἑτέρας φύσεως. τοιοῦτο δ' ἐστὶ τὸ γεννώμενον ἐν  
Μυσίᾳ τῇ ἐν Ἑλλησπόντῳ. ἔστι δ' αὐτοῦ εἶδη δύο· τὸ μὲν οἶον  
προεῖρηται, τὸ δὲ βωλῶδες, <ὠχροειδὲς> τῇ χροῖα, σανδαρακίζον,  
ἐκ Πόντου καὶ Καππαδοκίας φερόμενον·

*Μ.τ.φ.: το αρσενικό παράγεται στα ίδια μεταλλεία με την σανδαράχη. Πρέπει να θεωρούμε καλύτερο αυτό που αποτελείται από πλάκες και είναι χρυσαφί στο χρώμα και έχει τις πλάκες του σαν λέπια και σαν κολλημένες τη μία πάνω στην άλλη, επιπλέον και απρόσμεικτες από άλλα σώματα. Τέτοιο είναι αυτό που βγαίνει στη Μυσία του Ελλησπόντου. Υπάρχουν δύο είδη του: το ένα είναι αυτό που έχει περιγραφεί, ενώ το άλλο έχει την μορφή βόλων, μοιάζει με την ώχρα στο χρώμα και με την σανδαράχη και το φέρνουν από τον Πόντο και την Καππαδοκία.*

De materia medica 5.105.1.1 to De materia medica 5.105.1.4  
5.105.1 σανδαράκην δὲ προκριτέον τὴν κατακορῆ, πυρράν,  
[εὐθλαστον], εὐλέαντόν τε καὶ καθαράν, κινναβαρίζουσαν τὴν  
χροῖαν, ἔτι δὲ θειώδη ἀποφορὰν ἔχουσαν.  
δύναμιν δὲ ἔχει καὶ ὄπτῃσιν τὴν αὐτὴν τῷ ἀρσενικῷ.



*Μ.τ.φ.: πρέπει να επιλέγεις την σανδαράκη που έχει έντονο χρώμα, είναι πυροκόκκινη, [σπάει εύκολα], τρίβεται εύκολα, είναι καθαρή, μοιάζει στο χρώμα με κιννάβαρι, και επιπλέον έχει μυρωδιά θειαφιού. Έχει τις ίδιες ιδιότητες και ψήνεται με τον ίδιο τρόπο με το αρσενικό.*

### 7.7.2 Αναλύσεις

Για την μελέτη των δειγμάτων SAN-1, SAN-2 εφαρμόστηκε η μέθοδος φωτοακουστικής φασματοσκοπίας υπερύθρου σε συνεργασία με τον καθ. Stevenson του πανεπιστημίου της Βιρτζίνια.

Η μελέτη του δείγματος SAN-2 με φασματοσκοπία Υπερύθρου διέλευσης Fourier Transform IR (FT-IR) φασματόμετρο εταιρίας (Perkin Elmer GX-1) έγινε σε εύρος περιοχής από  $370\text{ cm}^{-1}$  έως  $4000\text{ cm}^{-1}$  με χρήση πελετών KBr στα εργαστήρια του Τμήματος Μηχανικών Μεταλλείων του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου σε συνεργασία κατά την αξιολόγηση των ληφθέντων φασμάτων με την καθ. Περράκη Θ

Η μελέτη με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης με ζεύξη μικροαναλυτή φθορισμού ακτίνων-X στα δείγματα SAN-1, SAN-2 έγινε στο TEI Αθήνας, με χρήση οργάνου της εταιρίας Philips (FEI) e- spect. EDAX, PV7760. (SEM/EDX-ray EDSpectroscopy), με σύστημα EDAX ZAF correction % σε συνεργασία με τον υπεύθυνο κ. Καραμπότσο Αθ.

Η φασματοσκοπία περίθλασης ακτίνων-X εφαρμόστηκε στο δείγμα SAN-1 και χρησιμοποιήθηκε περιθλασίμετρο Siemens D-5000 diffractometer, με φίλτρο Ni και πηγή  $\text{CuK}\alpha_1$  ( $\lambda=1.5405\text{ \AA}$ ) σε συνθήκες λειτουργίας 40 kV, 30 mA στο εργαστήριο περίθλασης ακτίνων-X του Τμήματος Μηχανικών Μεταλλείων του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου σε συνεργασία κατά την αξιολόγηση των ληφθέντων φασμάτων με την καθ. Περράκη Θ.

Η μέθοδος Raman χρησιμοποιήθηκε με το όργανο Rockhound που αναφέραμε πιο πάνω, και μετρήθηκαν τα δείγματα SAN-1, SAN-2 σε συνεργασία με τον Travis Thompson. Πρόκειται για δείγματα ορυκτών που συλλέχθηκαν από τα μεταλλεία Elbrusisky του Καυκάσου, (στο κείμενο του Θεόφραστου εξάλλου δεν κατονομάζεται ακριβής θέση για εξόρυξη σανδαράκης). Από την βιβλιογραφία γνωρίζουμε για εξόρυξη σανδαράκης στην περιοχή της αρχαίας Μυσίας της Μ. Ασίας (Στεφανίδης 1896). Τα δείγματα δεν υπέστησαν κάποια προετοιμασία εκτός από λειοτρίβιση σε ιγδίο από αχάτη, ενώ το range του οργάνου ήταν 35 μ. και οι σαρώσεις 8



**Εικ. 7.88:** Δείγμα ορυκτής κόκκινης σανδαράχης με κωδικό SAN-1.



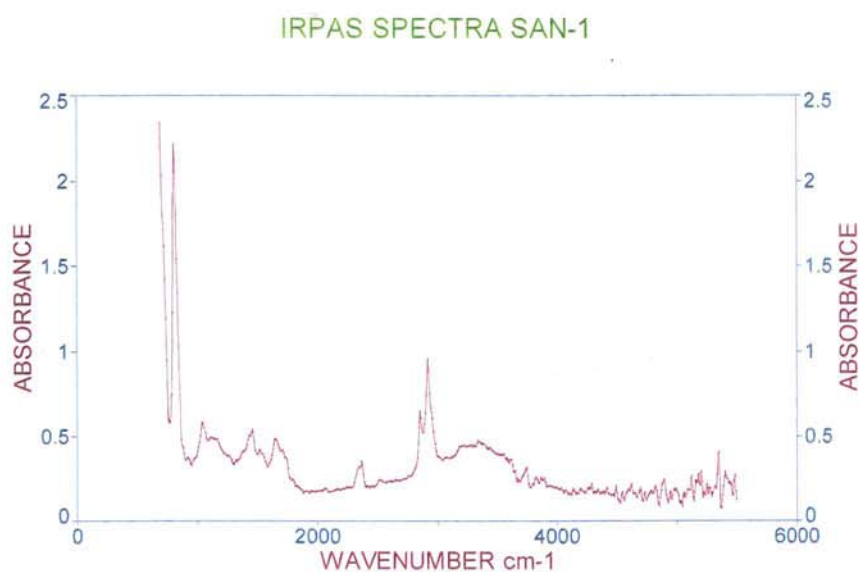
**Εικ. 7.89:** Δείγμα ορυκτού κόκκινης σανδαράχης με κωδικό SAN-2

**Πίνακας 7.20:** Αναλύσεις των δειγμάτων SAN-1, SAN-2

Κωδικός δείγματος	SEM/EDS	XRD	RAMAN	IRPAS
SAN-1	X	X	X	X
SAN-2	X			X

### 7.7.2.1 Αναλύσεις Φωτοακουστικής Φασματοσκοπίας στο ΥΕ

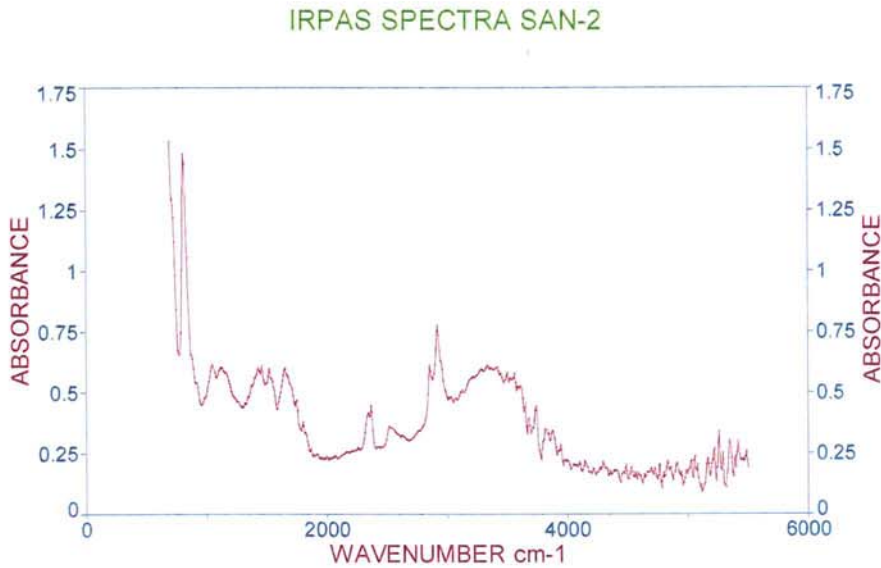
Στο φάσμα Υπέρυθρης Φωτοακουστικής Φασματοσκοπίας του δείγματος SAN-1 διαπιστώθηκαν οι παρακάτω τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές : 694, 810, 1049, 1458, 1512, 1650, 2360, 2522, 2854, 2923, 3348, 3741  $\text{cm}^{-1}$  (Εικ. 7.90).



**Εικ. 7.90:** Φάσμα Υπέρυθρης Φωτοακουστικής Φασματοσκοπίας του δείγματος SAN-1.

Παρατηρείται ικανοποιητική ταύτιση των τιμών του φάσματος SAN-1 με αυτές του φάσματος SAN-2, πράγμα που μας δίνει την δυνατότητα να χρησιμοποιήσουμε την συγκεκριμένη τεχνική για ταύτιση της χρωστικής που μελετήθηκε.

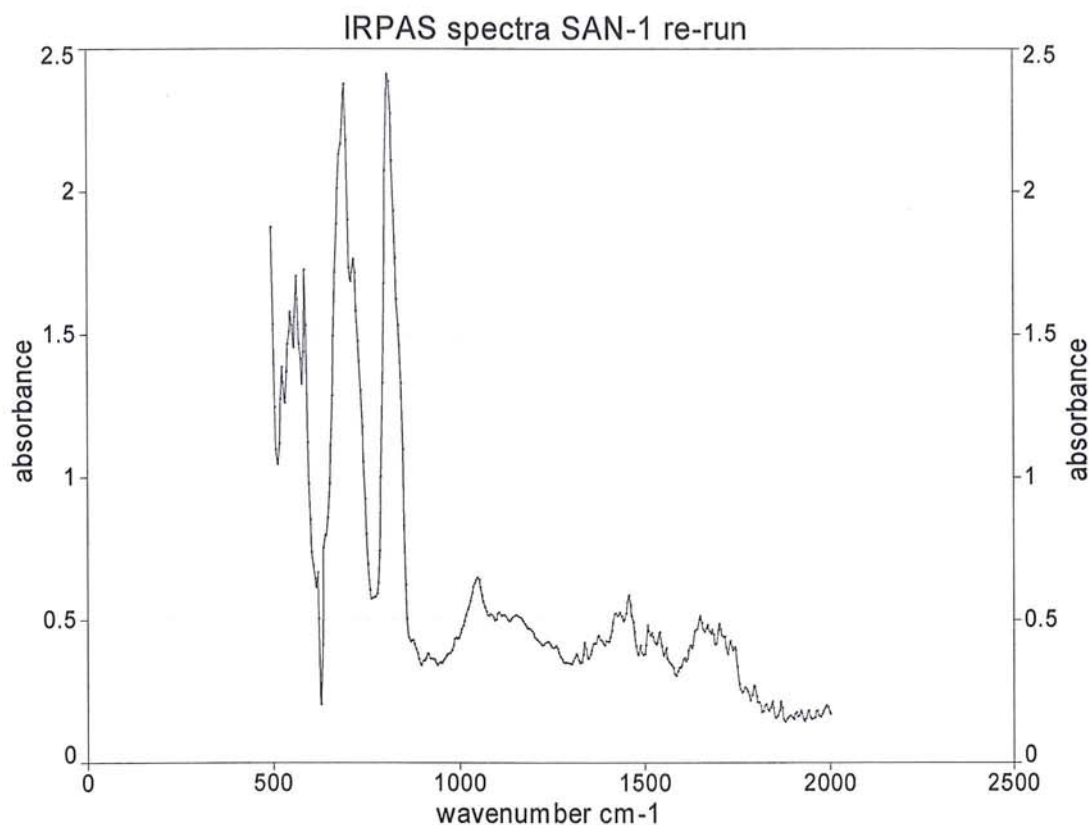
Στο φάσμα Υπέρυθρης Φωτοακουστικής Φασματοσκοπίας του δείγματος SAN-2 διαπιστώθηκαν οι παρακάτω τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές : 694, 810, 1041, 1118, 1427, 1458, 1512, 1650, 1797, 2360, 2522, 2854, 2923, 3340, 3733  $\text{cm}^{-1}$  (Εικ. 7.91).



**Εικ.7.91:** Φάσμα Υπέρυθρης Φωτοακουστικής Φασματοσκοπίας του δείγματος SAN-2.

Παρατηρείται ικανοποιητική ταύτιση των τιμών του φάσματος SAN-2 με αυτές του φάσματος SAN-1, πράγμα που μας δίνει την δυνατότητα να χρησιμοποιήσουμε την συγκεκριμένη τεχνική για ταύτιση της χρωστικής που μελετήθηκε.

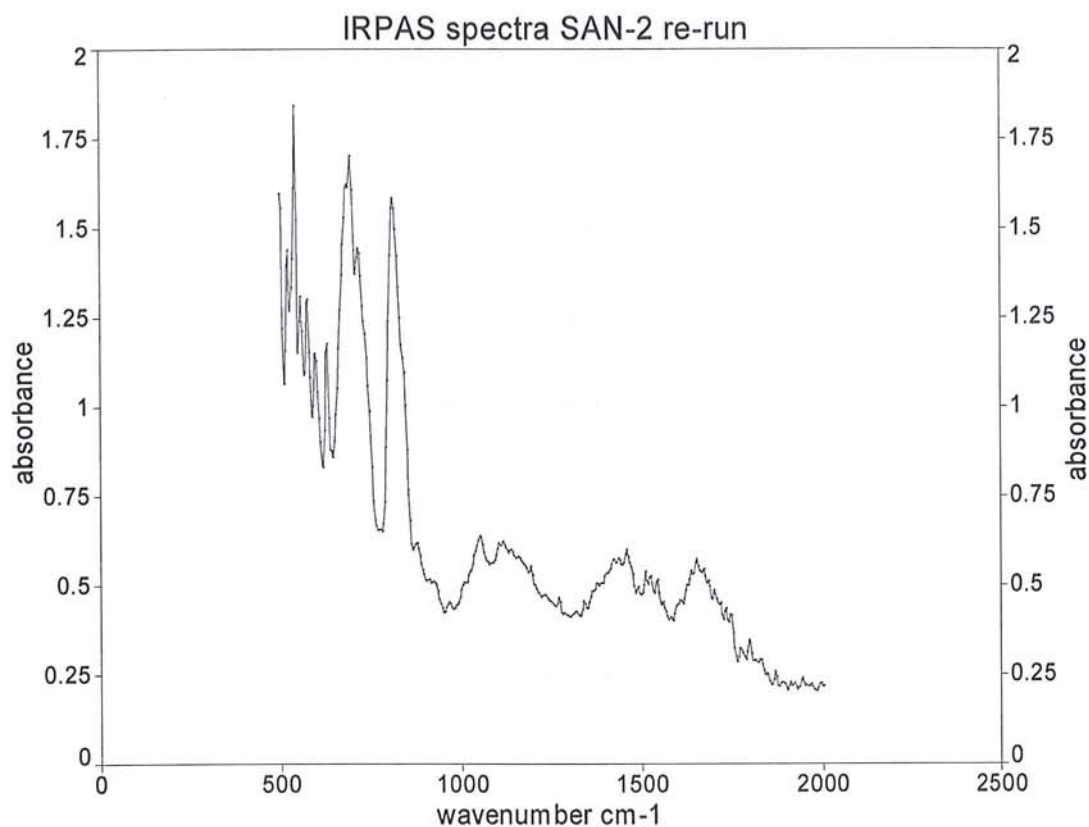
Στο φάσμα Υπέρυθρης Φωτοακουστικής Φασματοσκοπίας του δείγματος SAN-1 στην επαναμέτρηση του στην περιοχή 500-2000  $\text{cm}^{-1}$  μετρήθηκαν οι παρακάτω τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 524, 547, 563, 586, 621, 694, 717, 810, 1053, 1107, 1458, 1508, 1542, 1650, 1701, 1793  $\text{cm}^{-1}$  (Εικ. 7.92).



**Εικ. 7.92:** Φάσμα Υπέρυθρης Φωτοακουστικής Φασματοσκοπίας του δείγματος SAN-1 (επαναμέτρηση).

Παρατηρείται ικανοποιητική ταύτιση των τιμών του φάσματος SAN-1 στην επαναμέτρηση του με αυτές του φάσματος SAN-2 στην επαναμέτρηση του, πράγμα που μας δίνει την δυνατότητα να χρησιμοποιήσουμε την συγκεκριμένη τεχνική για ταύτιση της χρωστικής που μελετήθηκε.

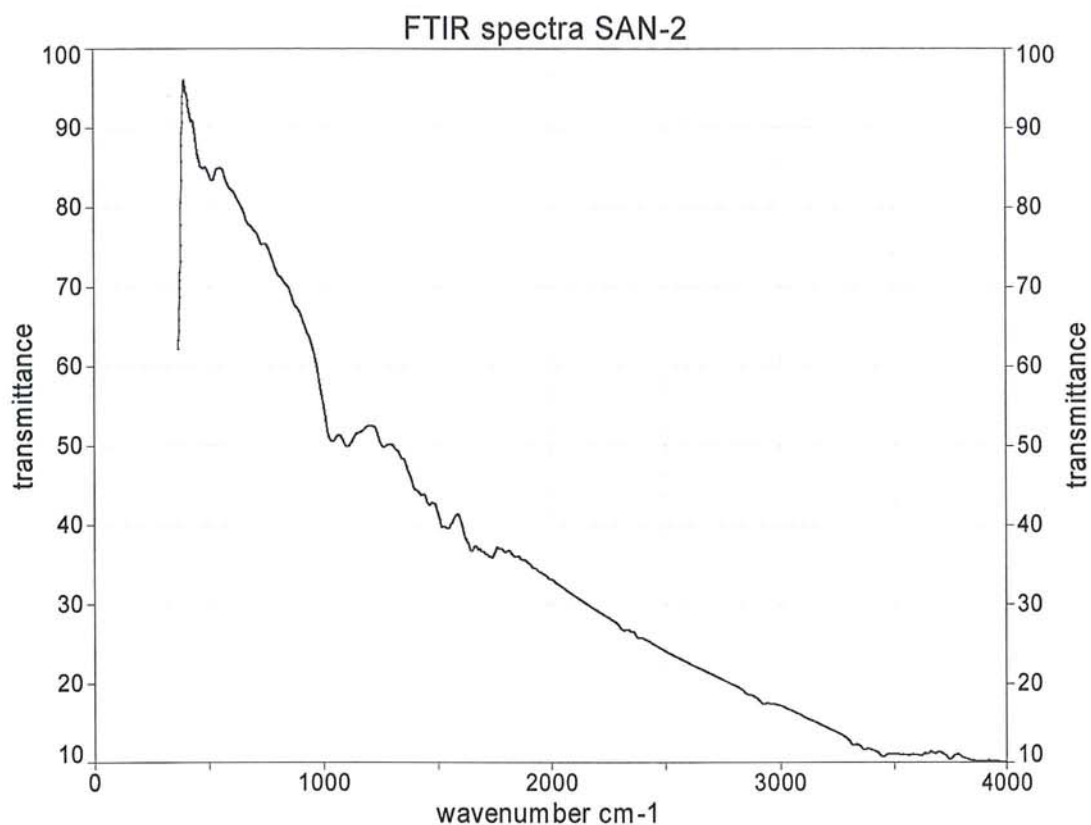
Στο φάσμα Υπέρυθρης Φωτοακουστικής Φασματοσκοπίας του δείγματος SAN-2 στην επαναμέτρηση του στην περιοχή 500-2000  $\text{cm}^{-1}$  μετρήθηκαν οι παρακάτω τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 520, 540, 555, 574, 594, 628, 694, 713, 810, 1053, 1103, 1114, 1458, 1508, 1523, 1542, 1650, 1793  $\text{cm}^{-1}$  (Εικ. 7.93).



**Εικ. 7.93:** Φάσμα Υπέρυθρης Φωτοακουστικής Φασματοσκοπίας του δείγματος SAN-2 (επαναμέτρηση).

Παρατηρείται ικανοποιητική ταύτιση των τιμών του φάσματος SAN-2 στην επαναμέτρηση του με αυτές του φάσματος SAN-1 στην επαναμέτρηση του, πράγμα που μας δίνει την δυνατότητα να χρησιμοποιήσουμε την συγκεκριμένη τεχνική για ταύτιση της χρωστικής που μελετήθηκε.

Στο φάσμα Υπέρυθρης Φασματοσκοπίας του δείγματος SAN-2 μετρήθηκαν οι παρακάτω τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές οι οποίες στο φάσμα μας έχουν την μορφή βυθισμάτων : 370, 513, 1036, 1102, 1266, 1461, 1540, 1630, 1744 cm-1 (Εικ. 7.94)

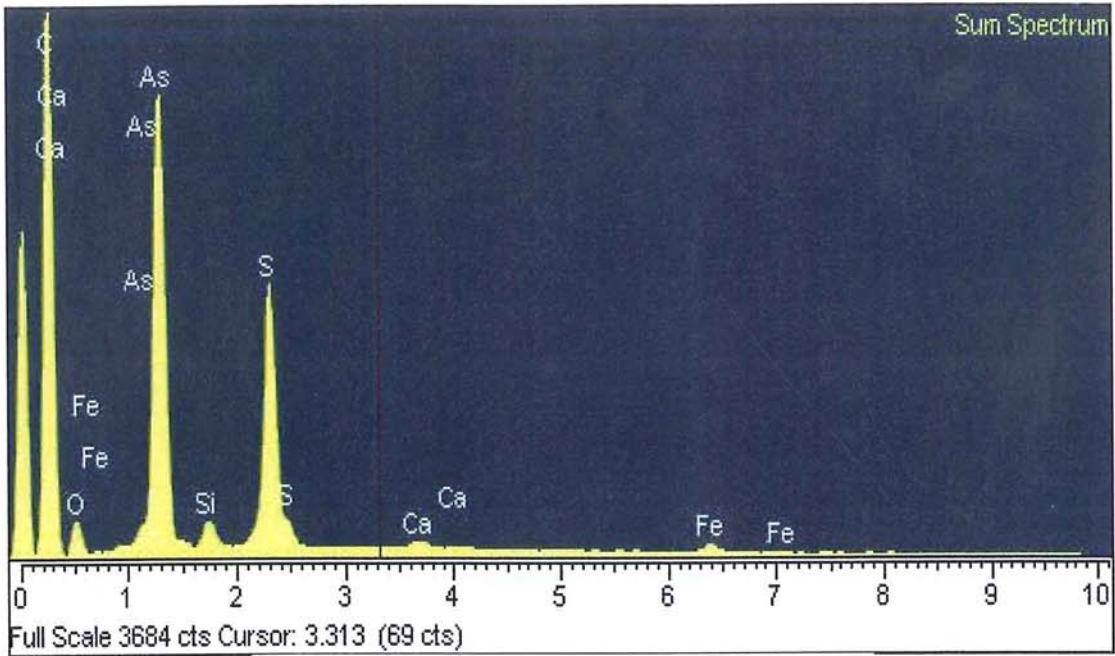


**Εικ. 7.94:** Φάσμα υπέρυθρης φασματοσκοπίας διέλευσης του δείγματος SAN-2 σε παστίλια KBr.

Από την βιβλιογραφία γνωρίζουμε ότι στην περιοχή του υπερόθρου στα 373  $\text{cm}^{-1}$  παρουσιάζεται ισχυρή απορρόφηση (Forneris 1969) η οποία συμπίπτει με την 370  $\text{cm}^{-1}$  του φάσματος μας του δείγματος SAN-2 και το ταυτίζει με Realgar.

### 7.7.2.2 Αναλύσεις SEM/EDS

Οι μετρήσεις των δειγμάτων SAN-1, SAN-2 με την μέθοδο της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης έγιναν στο εργαστήριο Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης της Σχολής Συντήρησης Αρχαιοτήτων & Έργων Τέχνης του ΤΕΙ Αθηνών σε συνεργασία με τον υπεύθυνο κ. Καραμπότσο Αθ. (Εικ.7.95 – 7.97), (πιν.7.21, 7.22).

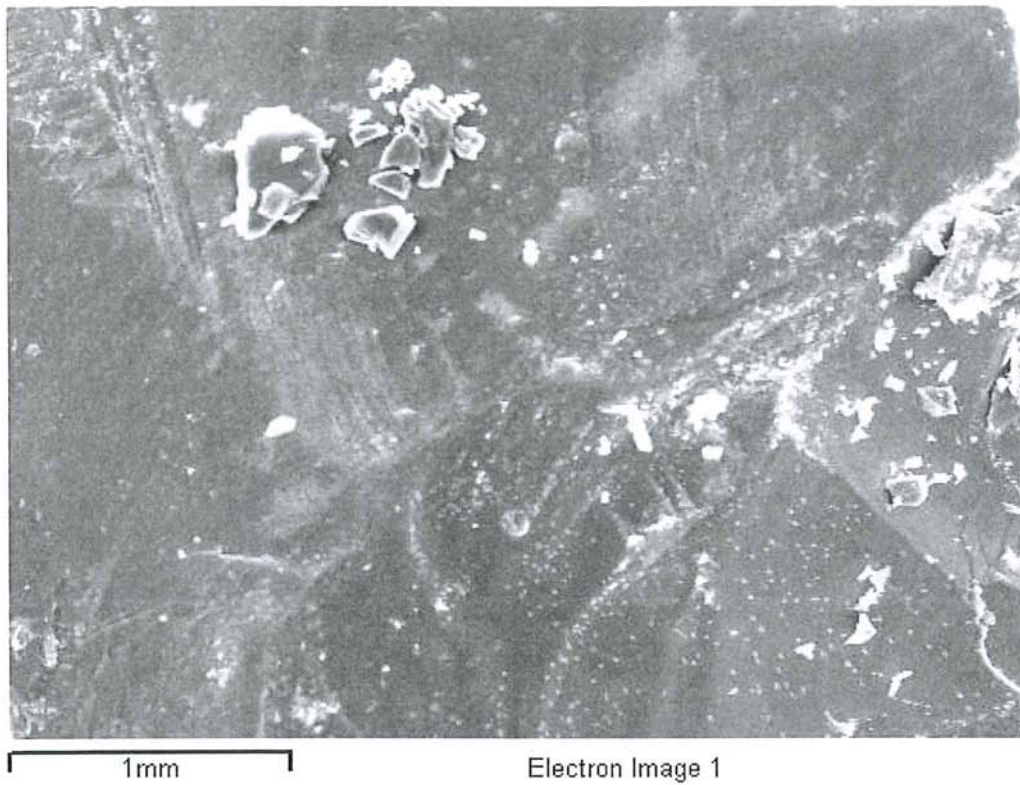


Εικ.7.95: Φάσμα SEM/EDS του δείγματος SAN-1.

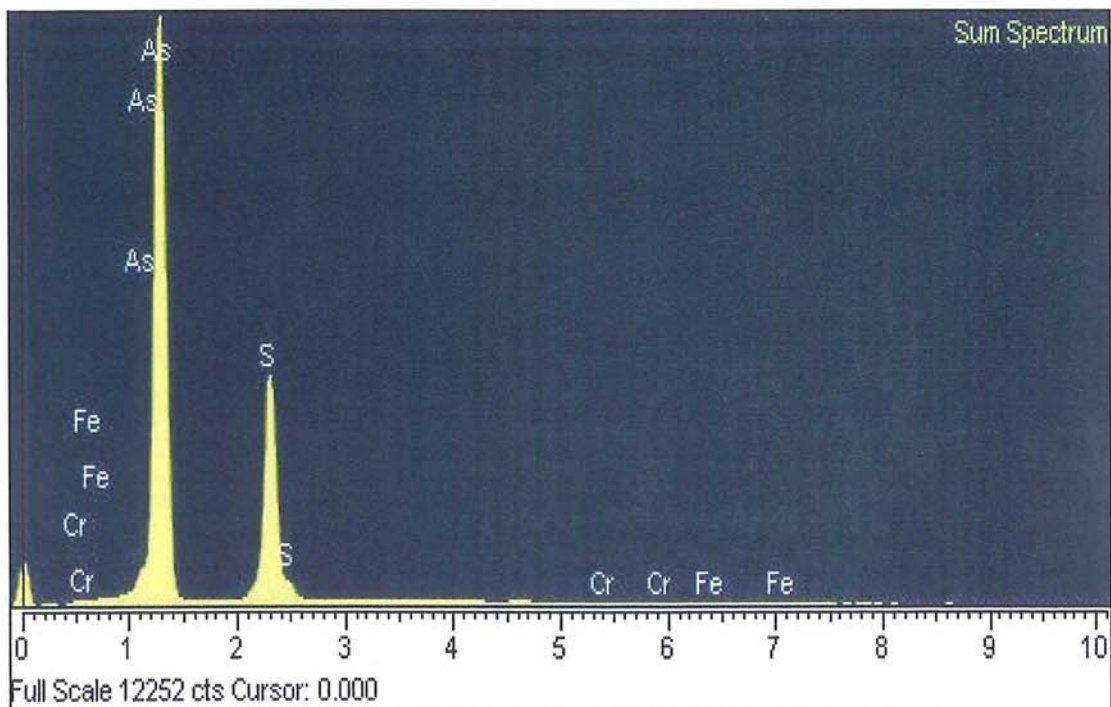
Πίνακας 7.21: Ανάλυση SEM/EDS του δείγματος SAN-1.

Element	App Conc.	Intensity Corr.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic %	Compd%	Formula	Number of ions
Si K	1.40	0.5420	2.15	0.10	2.11	4.59	SiO <sub>2</sub>	0.25
S K	13.82	0.7356	15.60	0.16	13.46	38.96	SO <sub>3</sub>	1.58
Ca K	0.62	0.9477	0.54	0.07	0.37	0.76	CaO	0.04
Fe K	1.42	0.8960	1.31	0.14	0.65	1.69	FeO	0.08
As L	60.97	1.2384	40.90	0.24	15.10	54.00	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.77
O			39.50	0.24	68.30			8.00
Totals			100.00					
							Cation sum	3.71





Εικ. 7.96: Μικροφωτογραφία SEM του δείγματος SAN-2.



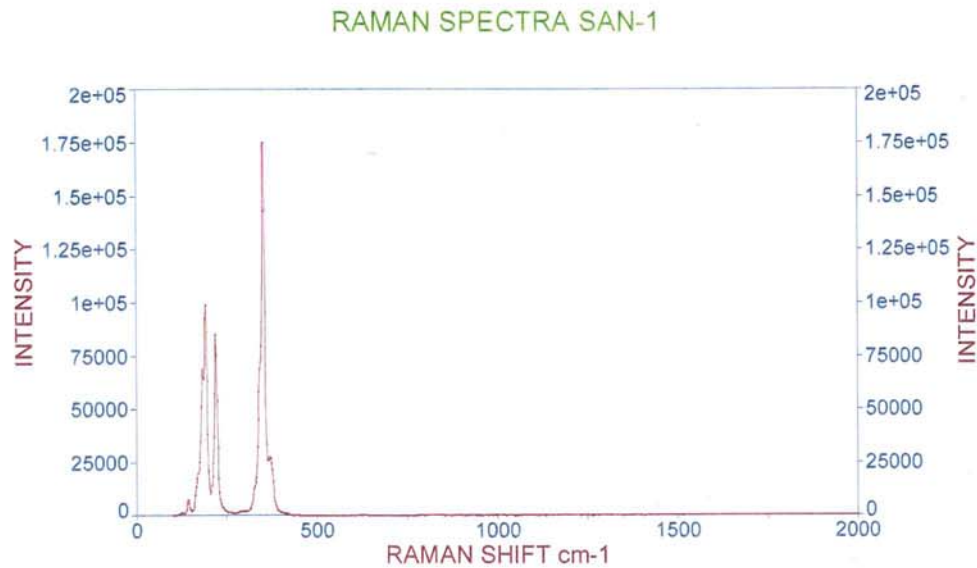
Εικ. 7.97: Φάσμα SEM του δείγματος SAN-2

**Πίνακας 7.22:** Ανάλυση SEM/EDS του δείγματος SAN-2.

Element	App Conc.	Intensity Corr.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic %
S K	18.23	0.6689	28.20	0.15	47.83
Cr K	0.00	0.9324	0.00	0.00	0.00
Fe K	0.24	0.9716	0.25	0.10	0.24
As L	116.95	1.6911	71.55	0.16	51.93
Totals			100.00		

### 7.7.2.3 Αναλύσεις Raman

Στο φάσμα Raman του δείγματος SAN-1 παρατηρήθηκαν οι παρακάτω τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές : 142, 192, 220, 354, 369 cm<sup>-1</sup> (Εικ. 7.98).

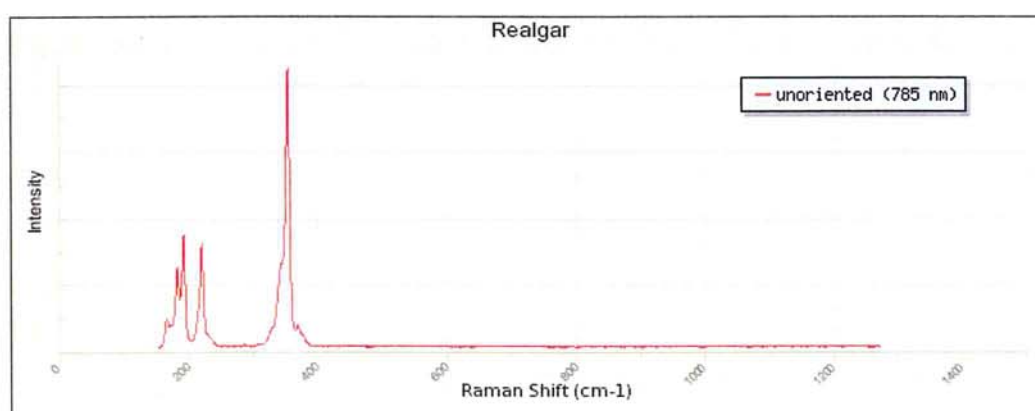


**Εικ.7.98:** Φάσμα Raman του δείγματος SAN-1

Από την βιβλιογραφία γνωρίζουμε ότι στην φασματοσκοπία Raman το ορυκτό Realgar παρουσιάζει τις εξής χαρακτηριστικές τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 142w; 164w; 171w; 182vs; 192s; 220s; 233m; 327vw; 342m; 354s; 367w; 375cm<sup>-1</sup>. (UCL Raman Pigments Spectra Library)

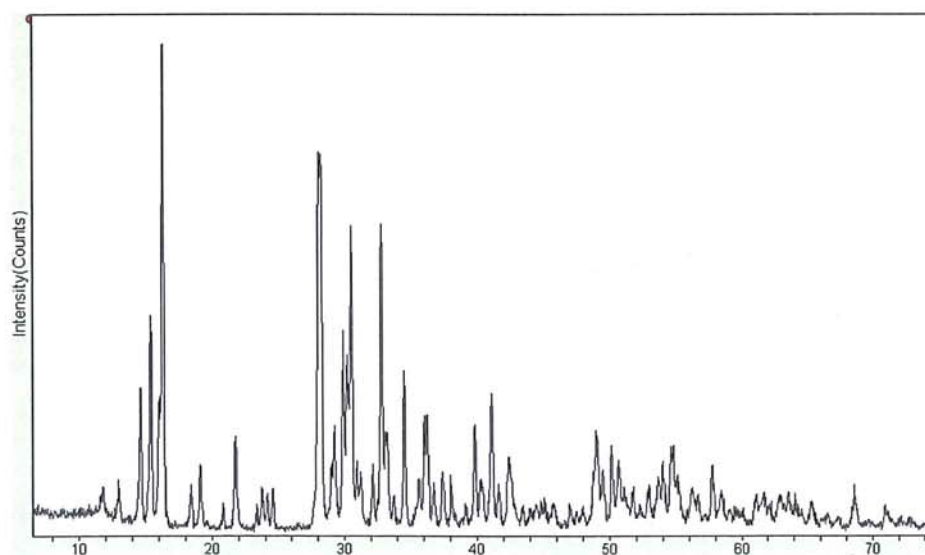
Η αντιστοίχιση των τιμών του φάσματος μας Raman με τις τιμές της παραπάνω βιβλιογραφίας είναι οι εξής: 142 cm<sup>-1</sup> με 142 cm<sup>-1</sup>, 192 cm<sup>-1</sup> με 192 cm<sup>-1</sup>, 220 cm<sup>-1</sup> με 220 cm<sup>-1</sup>, 354 cm<sup>-1</sup> με 354 cm<sup>-1</sup>, 369 cm<sup>-1</sup> με 367 cm<sup>-1</sup>.

Με συσχέτισμό του φάσματος μας Raman με κωδικό SAN-1 με το πρότυπο φάσμα Raman από την τράπεζα δεδομένων του RRUFF-Project με κωδικό RRUFF ID: R060106.2 (Εικ. 7.99) προέκυψε ταύτιση του δείγματος μας με Realgar. Καθώς επίσης και με την παραβολή των τιμών του φάσματος με κωδικό SAN-1 με τις τιμές της προαναφερθείσας βιβλιογραφίας από την τράπεζα δεδομένων Raman του UCL Raman PigmentsSpectra Library.

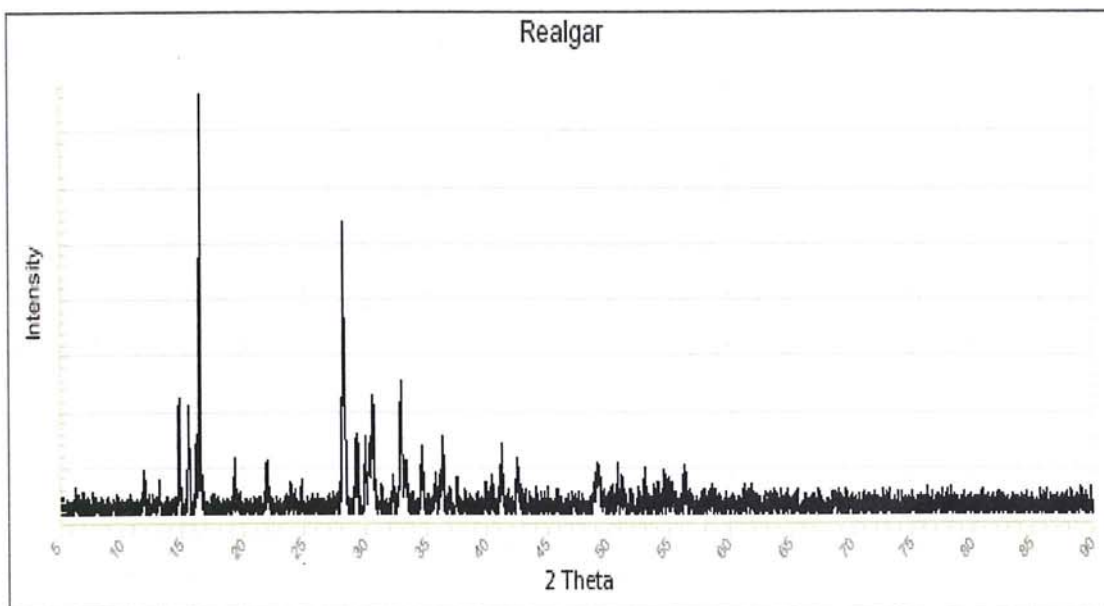


**Εικ. 7.99:** Φάσμα Raman πρότυπο από την τράπεζα δεδομένων της RRUFF με κωδικό ID: R060106.2 το οποίο ταυτίζεται με Σανδαράχη κόκκινη (Θειούχο αρσενικό).

#### 7.7.2.4 Αναλύσεις XRD



**Εικ. 7.100:** Φάσμα Περίθλασης ακτίνων-X του δείγματος SAN-1, το οποίο ταυτίζεται με το πρότυπο της τράπεζας Jade: 29-0077 AsS (Realgar).



**Εικ.7.101:** Πρότυπο φάσμα περίθλασης ακτίνων-X δείγματος κόκκινης σανδαράχης από την βάση δεδομένων RRUFF με κωδικό ID: R060107.1

### 7.7.3 Συζήτηση επι των αποτελεσμάτων των αναλύσεων των δειγμάτων SAN-1, SAN-2 (ΣΑΝΔΑΡΑΧΗ)

Σχετικά με τον όρο *σανδαράχη* ή *σανδαράκη* δεχόμαστε την ταύτιση του με το ορυκτό κόκκινο θειούχο αρσενικό την οποία προτείνει ο Caley (1956) αφού και οι περιγραφές του Διοσκουρίδη που παραθέτουμε δείχνουν να το συσχετίζουν με αυτό που και σήμερα δεχόμαστε ως ορυκτολογικό είδος Realgar δηλ. το ερυθρό σουλφίδιο του αρσενικού.

Από τα αναλυτικά δεδομένα που προέκυψαν είχαμε ταύτιση του δείγματος SAN-1 με την μέθοδο της φασματοσκοπίας Raman και με περίθλαση ακτίνων-X.

Στην συνέχεια είχαμε ανάλυση με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης με ζεύξη μικροαναλυτή φθορισμού ακτίνων-X και για τα δύο δείγματα SAN-1, SAN-2.

Αξίζει να σημειωθεί ότι παρατηρήσαμε ταύτιση των φασμάτων των δύο προαναφερθέντων δειγμάτων με την μέθοδο της υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας καθώς και στις επαναμετρήσεις και του SAN-1 και του SAN-2, πράγμα που μας επιτρέπει να προτείνουμε την εφαρμογή της συγκεκριμένης μεθόδου για ασφαλή ταυτοποίηση του συγκεκριμένου υλικού.

Τέλος η μέτρηση με φασματοσκοπία υπέρυθρου διέλευσης με χρήση παστίλιας KBr μας έδωσε μία ακόμα επιβεβαίωση όσον αφορά την ταύτιση που προέκυψε από την χρήση της υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

### Κυανές χρωστικές

#### 8.1 Εισαγωγή στις Κυανές χρωστικές

Ο Θεόφραστος αναφέρεται στο *κύανο* και τον διακρίνει σε τρία διαφορετικά είδη . αυτόν που προέρχεται από την Κύπρο ο οποίος ταυτίζεται με τον *αζουρίτη* (Caley 1956), αυτόν που προέρχεται από την *Σκυθία* και ταυτίζεται με τον *λαζουρίτη* και τον *κύανο τον Αιγύπτιο* ο οποίος ταυτίζεται με το αιγυπτιακό μπλε (Caley 1956).

Theophrastii Eressii De Lapidus:31.2 to Lap 31.3

καλεῖται δὲ καὶ κύανος ὁ μὲν ἄρρηγ ὁ δὲ θῆλυς·  
μελάντερος δὲ ὁ ἄρρηγ.

*μ.τ.φ.: και ονομάζεται ο κύανος αρσενικός και θηλυκός, ο σκουρότερος είναι ο αρσενικός.*

Theophrastii Eressii De Lapidus: Lap 55.3 to Lap 55.4

γένη δὲ κυάνου τρία, ὁ Αἰγύπτιος, καὶ <ὁ> Σκύθης, καὶ  
τρίτος ὁ Κύπριος.

*Μ.τ.φ.: γένη δε κυάνου τρία, ὁ Αἰγύπτιος και ο Σκύθης και τρίτος ο Κύπριος*

#### 8.2 Κύανος ο Αιγύπτιος (κωδικός δείγματος EGY-1, EGY-2, AKR-1, EGY-3)

##### 8.2.1 Εισαγωγή στον Κύανο τον Αιγύπτιο

Ο Θεόφραστος τονίζει ότι υπάρχουν και άλλα κριτήρια στην περιγραφή του *κυάνου* εάν είναι τεχνητός η αυτοφυής, δηλώνοντας με σαφήνεια ότι αυτό το είδος που παράγεται στην Αίγυπτο είναι τεχνητό.

Theophrastii Eressii De Lapidus: Lap 55.2 to Lap 55.3

καὶ κύανος ὁ μὲν αὐτοφυῆς ὁ δὲ σκευαστὸς ὥσπερ  
ἐν Αἰγύπτῳ.

*Μ.τ.φ.: και κύανος ο μεν φυσικός (εννοείται ορυκτός) ο δε τεχνητός όπως αυτός στην Αίγυπτο.*

Στην συνέχεια εκφέρει μια κρίση για τον κύανο τον Αιγύπτιο ότι είναι κατάλληλος σε μορφή καθαρή δηλαδή χωρίς να χρειάζεται να αναμειχθεί κατά την εφαρμογή του στην ζωγραφική.

Theophrastii Eressii De Lapidus: Lap 55.4 to Lap 55.4

βέλτιστος δ' ὁ Αἰγύπτιος εἰς τὰ ἄκρατα λειώματα,

*Μ.τ.φ.: ο καλύτερης ποιότητας είναι ο Αιγύπτιος για τα καθαρά χρώματα (για την εφαρμογή του χωρίς ανάμειξη).*

Έχει ιδιαίτερη σημασία το παρακάτω απόσπασμα γιατί μας πληροφορεί για την καταγραφή πληροφοριών από τους Αιγύπτιους σχετικά με την προέλευση της τεχνολογίας παρασκευής του αιγυπτιακού μπλε.

Theophrastii Eressii De Lapidus: Lap 55.5 to Lap 55.9

σκευαστὸς δ' ὁ Αἰγύπτιος. καὶ οἱ

γράφοντες τὰ περὶ τοὺς βασιλεῖς καὶ τοῦτο γράφουσι, τίς πρῶτος βασιλεὺς ἐποίησε χυτὸν κύανον μιμησάμενος τὸν αὐτοφυῆ, δῶρά τε πέμπεσθαι παρ' ἄλλων τε καὶ ἐκ Φοινίκης φόρον κυάνου, τοῦ μὲν ἀπύρου τοῦ δὲ πεπυρωμένου.

*Μ.τ.φ.: τεχνητός είναι ο Αιγύπτιος, και αυτοί που γράφουν την ιστορία των βασιλέων της Αιγύπτου, αναφέρουν ποιος βασιλιάς έφτιαξε πρώτος τεχνητό κύανο σα απομίμηση του φυσικού. Γιατί του στέλνανε δώρα από άλλα μέρη και από την Φοινίκη φόρο κυάνου , που άλλος μεν ήταν φυσικός άλλος τεχνητός (με θερμική επεξεργασία).*

Μας δηλώνει εδώ ο Θεόφραστος για την περίπτωση είσπραξης φόρου από την Φοινίκη και ότι μεταξύ των ειδών που ήταν υποχρεωμένοι να στέλνουν στην Αίγυπτο ήταν και κύανος. Όμως οι Αιγύπτιοι διαπίστωσαν ότι, μεταξύ του υλικού που παραλάμβαναν ως κύανο, υπήρχε κάποια διαφοροποίηση, την οποία προφανώς δεν μπορούσαν να εξηγήσουν. Άγνωστο σε μας πως, διέγνωσαν στην Αίγυπτο ότι ένα μέρος του κυάνου ήταν φυσικό ορυκτό και ένα μέρος τεχνητό. Αυτό τους οδήγησε στην αναζήτηση του τρόπου παρασκευής του κυάνου δηλ. του αιγυπτιακού μπλε.

Όπως γνωρίζουμε από την βιβλιογραφία το αιγυπτιακό μπλέ συναντάται στην Αίγυπτο από τις αρχές της 3ης χιλιετίας π.Χ. (Nicholson, Shaw 2000).

## 8.2.2 Παρασκευή Αιγυπτιακού Μπλε - πειραματική αρχαιολογία ( EGY-3 )

### 8.2.2.1 Θεωρητικό Μέρος

Ο Θεόφραστος στο «Περί λίθων» κάνει λόγο για τεχνητό κίανο που παρασκευάστηκε στην Αίγυπτο. Επίσης υπαινίσσεται την ύπαρξη επιγραφών στην Αίγυπτο που αναφέρουν τον πρώτο Φαραώ (Εικ.8.1), που επί της βασιλείας του επιτεύχθηκε η παραγωγή του αιγυπτιακού μπλε. Στους Πυλώνες του ναού του Άμμωνα στο Καρνάκ έχουμε παράταση ανάγλυφη με τον θρίαμβο του φαραώ Τούθμωση του 3ου να κατατροπώνει εχθρούς και να δέχεται φόρους από υποτελείς του (Εικ.8.2). Μεταξύ των υλικών που δέχονται οι Αιγύπτιοι ως φόρο είναι και κίανος (Caley 1956). Ο Θεόφραστος όμως αναφέρει υποτελείς από την περιοχή της Φοινίκης, ενώ τα Αιγυπτιακά κείμενα δεν αναφέρονται στην Φοινίκη αλλά στην Μεσοποταμία ( Meissner 1925).

Τις περισσότερες φορές ο όρος *Blue frit* χρησιμοποιείται στην αιγυπτιακή γραμματεία ως συνώνυμο του αιγυπτιακού μπλε. Εάν με τον όρο *frit* εννοούμε ένα τηγμένο πολυκρυσταλλικό υλικό, τότε η χρήση του όρου αυτού μπορεί να δικαιολογήσει την ταύτιση του με το αιγυπτιακό μπλε. Το σημείο τήξης του αιγυπτιακού μπλε μπορεί να υποβιβαστεί ακόμα και κάτω από 742 C με προσθήκη αλκαλίων. Υπάρχουν επίσης ποικίλες ποσότητες από πλούσιο σε αλκάλια γυαλί το οποίο συνυπάρχει με το αιγυπτιακό μπλε. Χημικά ο μαλαχίτης, το πυρίτιο και ο ασβεστίτης μετατρέπονται σε κυπροροβαίτη, διοξείδιο του άνθρακα και υδρατμούς (Nicholson, Shaw 2000) όπως αποδίδεται με την παρακάτω σχέση:



Αυτό το κρυσταλλικό προϊόν απαρτίζεται από γωνιώδεις μπλε κρυστάλλους, συνήθως σε επάλληλα επίπεδα. Το κύριο συστατικό είναι ο κυπροροβαίτης  $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$  μαζί με ασχημάτιστο χαλαζία συχνά συνοδευόμενο από χαλκομιγή βολλαστονίτη  $(\text{Ca,Cu})_3(\text{Si}_3\text{O}_9)$ . Το αιγυπτιακό μπλε εμφανίζεται κατά το τέλος της μέσης εποχής του Χαλκού ή κατά την αρχή της Ύστερης εποχής του Χαλκού στην περιοχή της Μεσογείου. (Nicholson, Shaw 2000).

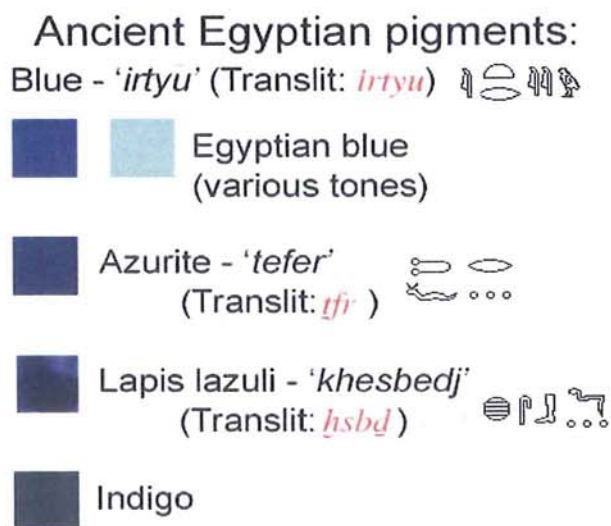
Τα δείγματα από τις τοιχογραφίες της Θήρας του 16<sup>ου</sup> αιώνα π.Χ. περιέχουν κασσίτερο (Filippakis 1978).

Αυτό δεικνύει ότι η εισαγωγή ρινισμάτων μπρούντζου η οποία πιθανόν αντικατέστησε τα ρινίσματα χαλκού, έλαβε χώρα ή νωρίτερα στην Αίγυπτο γεγονός που

διαπιστώθηκε σε αναλυθέντα δείγματα ή εκτός Αιγύπτου με την επανεισαγωγή της τεχνολογίας στην Αίγυπτο από την περιοχή της Μεσογείου κατά τον 15<sup>ο</sup> αιώνα π.Χ. Κατά την βασιλεία του Τούθμωση του 3<sup>ου</sup> το μετάλλευμα του χαλκού αντικαταστάθηκε από την χρήση ρινισμάτων μπρούντζου, όπως διαπιστώθηκε από την παρουσία οξειδίων του κασσιτέρου (Nicholson, Shaw 2000).

Το αιγυπτιακό μπλε στα αρχαία αιγυπτιακά αποδίδεται με τον όρο *irtyu*. Αναφορικά με την φθογγική απόδοση του όρου για το κυανό (λάπις λάζουλι) του οποίου απομίμηση απετέλεσε το αιγυπτιακό μπλε στα αιγυπτιακά έχουμε την λέξη *hesbhet*. Προτείνουμε ως πιθανή μία εναλλακτική ανάγνωση της λέξης *hesbhet* ως το «φερόμενο πέραν της θαλάσσης» διότι τα ιερογλυφικά που απαρτίζουν την λέξη *hesbhet* περιλαμβάνουν τις επιμέρους έννοιες του φέρω-μεταφέρω, λίθος-υλικό, νερό-θάλασσα. (προσωπική επικοινωνία Π. Κουσουλής).

Εάν κατά τον συνδυασμό των ανωτέρω εννοιών δεχθούμε την πιθανότητα να αναγνώσουμε με έναν νέο τρόπο την λέξη *hesbhet* μπορούμε να υποθέσουμε ότι να σημαίνει το μεταφερόμενο λίθο-υλικό πέρα από την θάλασσα ή δια θαλάσσης. Αυτό δείχνει να συμφωνεί με την ερμηνεία του αντίστοιχου λατινικού όρου για το μπλε του λάπις λάζουλι το οποίο αποκαλείται "ultramarine". (*Encyclopædia Britannica* in 11th ed. 1911) ( το πέραν της θαλάσσης -ερχόμενο-) ή πιο απλά το υπερπόντιο.

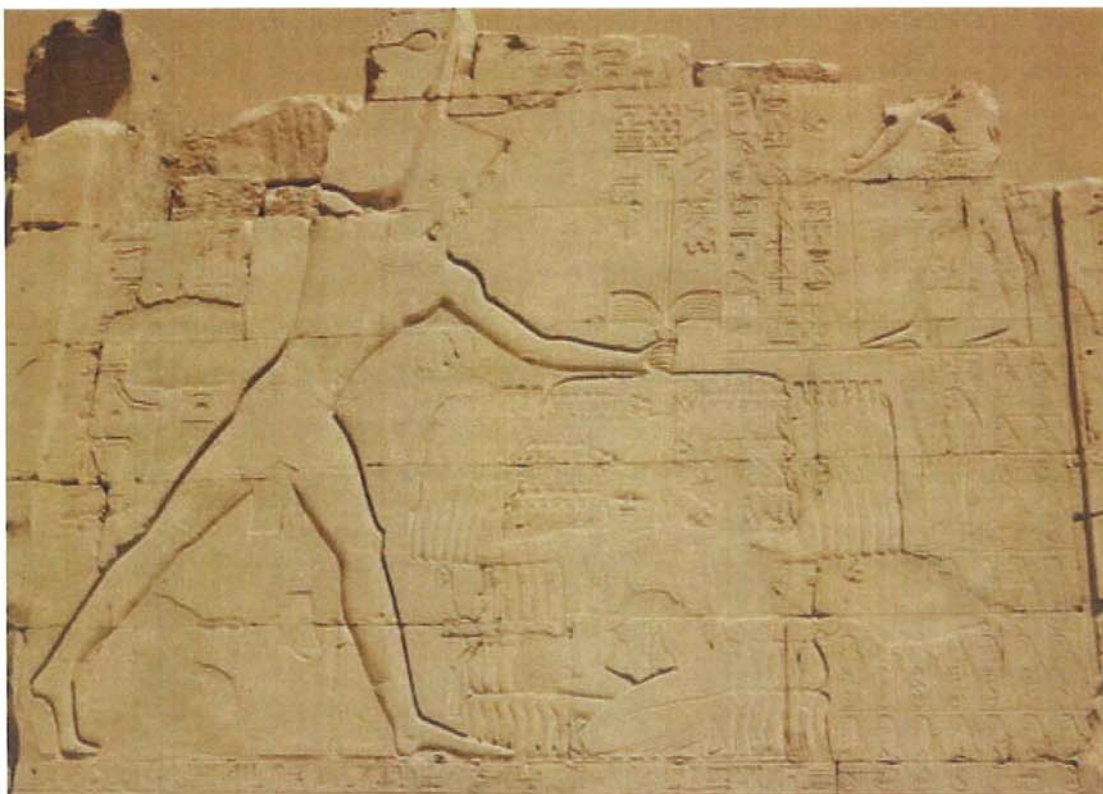


© ABE 2006

**Εικ.8.1:** Τα ονόματα των κυανών χρωμάτων στα αρχαία αιγυπτιακά με την προφορά τους με λατινικούς χαρακτήρες. Πρώτο στην σειρά αναγράφεται το αιγυπτιακό μπλε το οποίο στα αρχαία αιγυπτιακά αποδίδεται IRTYU.



Η παραγωγή του *αιγυπτιακού μπλε* στην Αίγυπτο χρονολογείται πολύ πριν την βασιλεία του Τούθμωση του 3ου (1500 π.Χ.)(Εικ.8.2). Ανάγεται στην 4η Δυναστεία (2900-2750 π.Χ.) σύμφωνα με αρχαιολογικά τεκμήρια (Lukas 1962). Ο Θεόφραστος αυτό πιθανόν να εννοεί όταν αναφέρεται σε επιγραφές που κατονομάζουν ποιός Φαραώ ήταν ο πρώτος που παρασκεύασε *αιγυπτιακό μπλε* (περί λίθων 55). Αναγκαστήκαμε να ερευνήσουμε την μεταγενέστερη του Θεόφραστου βιβλιογραφία για να εντοπίσουμε την πιθανή συνταγή παραγωγής του *αιγυπτιακού μπλε*. Οι αναφορές όμως που ο Θεόφραστος κάνει αρκούν για να κατανοήσουμε την φύση του ερευνώμενου υλικού. Το κατονομάζει *χυτό κύανο*, δηλαδή προϊόν πυροτεχνολογίας αφού η λέξη *χυτός* έχει την έννοια του *ρευστός*. Διακρίνει δύο είδη κύανου ένα που απαντάται στην φύση και προφανώς αναφέρεται στον λαζουρίτη (Caley 1956) και ένα τεχνητό που προέρχεται από την Αίγυπτο δηλαδή το *αιγυπτιακό μπλε* (Caley 1956).



**Εικ. 8.2:** Ο Τούθμωσης ο 3ος συλλαμβάνει αιχμαλώτους Ασσύριους . Ανάγλυφο από τον 7ο Πυλώνα στον μεγάλο Ναό του Άμμωνα στο Καρνάκ.

Όμως δυστυχώς ο Θεόφραστος δεν μας δίνει την παραμικρή πληροφορία για την τεχνολογία παρασκευής του *αιγυπτιακού μπλε*. Η μόνη γραπτή πηγή που σώζεται από την αρχαιότητα με εκτενή αναφορά στην παρασκευή του *αιγυπτιακού μπλε* βρίσκεται στο έργο του Βιτρούβιου «Περί Αρχιτεκτονικής» στο 7ο Βιβλίο. Ακολουθεί το πλήρες απόσπασμα του Βιτρούβιου στο λατινικό πρωτότυπο και στην ελληνική του απόδοση:

De re Architectura, libro 7, Caput 11:

Caerulei temperationes Alexandriae primum sunt inventae, postea item Vestorius Puteolis instituit faciendum. ratio autem eius e quibus est inventa satis habet admirationis. harena enim cum nitri flore conteritur adeo subtiliter ut efficiatur quemadmodum farina, et aes cyprium limis crassis uti scobe facta mixtae conspargitur ut conglomeretur. deinde pilae manibus versando efficiuntur et ita conligantur ut inarescant. aridae componuntur in urceo fictili, urcei in fornace. simul autem aes et ea harena ab ignis vehementia confervescendo coaluerint, inter se dando et accipiendo sudores a proprietatibus discedunt suisque rebus per ignis vehementiam confectis caeruleo rediguntur colore.

*Μτφ.: 1. Η παρασκευή του κυάνου επιτεύχθηκε για πρώτη φορά στην Αλεξάνδρεια, μετά οργάνωσε και ο Βεστόριος την παραγωγή κυάνου στους Ποτιόλους.*

*Η μέθοδος με την οποία το παίρνουμε παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον: Ψιλοκοπανίζουμε μαζί άμμο και ανθό νίτρου, ώσπου να γίνουν σαν αλεύρι και από πάνω σκορπίζουμε χοντρά ρινίσματα κυπριακού χαλκού, ώστε όλα τα υλικά να ανακατευτούν μεταξύ τους. Μετά, στριφογυρίζοντας τα στα χέρια, τα κάνουμε μία μάζα και τα πλάθουμε σαν σφαιρίδια που τα αφήνουμε να στεγνώσουν. Όταν στεγνώσουν τα τοποθετούμε σε πήλινα αγγεία που τα βάζουμε στο καμίνι. Με την σφοδρότητα της φωτιάς, ο χαλκός και η άμμος « βράζουν» μαζί και ενώνονται ανταλλάσσοντας ατμούς. Έτσι χάνουν τις ιδιότητες τους. Με τον χαρακτήρα τους δαμασμένο από την σφοδρότητα της φωτιάς αποκτούν κυανό χρώμα. (Λέφας 1998).*

Ο Βιτρούβιος περιπλέκει ακόμα περισσότερο τα πράγματα γιατί αναφέρει την Αλεξάνδρεια ως τόπο παραγωγής του *αιγυπτιακού μπλε*, δηλαδή αγνοεί μια τοπική αιγυπτιακή τεχνολογία με ιστορία τουλάχιστον 2500 χρόνων. Όμως υπάρχει και το ενδεχόμενο να αναφέρεται στην Αλεξανδρινή τεχνική την οποία εκείνος γνωρίζει και να περιγράφει αυτήν ακριβώς και όχι την αρχαιότερη της αιγυπτιακή την οποία πιθανόν αγνοεί ή δεν ήταν στην εποχή του πλέον σε χρήση.

Εμείς στηριχθήκαμε στην περιγραφή του Βιτρούβιου για τον σχεδιασμό του πειράματος μας. Δυστυχώς δεν κατέσται δυνατόν να πάρουμε άδεια για την λειτουργία του πειραματικού κλιβάνου σε υπαίθριο χώρο στο Ερευνητικό κέντρο ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» από την οικεία αρχή πυρασφάλειας λόγω και των πρόσφατων πυρκαγιών.

Έτσι χρησιμοποιήσαμε ηλεκτρικό κλίβανο στο εργαστήριο Προηγμένων Κεραμικών του Ινστιτούτου Επιστήμης Υλικών του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» σε συνεργασία με τον Δρα Γ. Βεκίνη υπεύθυνο του εργαστηρίου και την Δρ. Galina Xanthopoulos.

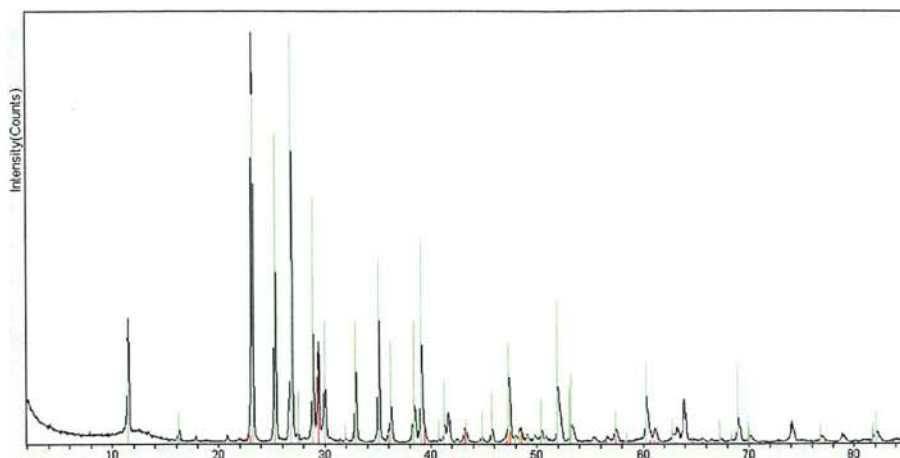
### 8.2.2.2 Πειραματικό Μέρος

Για το πείραμα αναπαραγωγής του αιγυπτιακού μπλε χρησιμοποιήσαμε επίσης μία πρέσα λαδιού για την παρασκευή του δοκιμίου που θα ψηνόταν στην συνέχεια.

Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τα ακόλουθα: Βολλαστονίτης από τα Κιμμέρια της Ξάνθης, χαλκός μεταλλικός σε σκόνη της εταιρείας MERC και δισανθρακικό νάτριο της εταιρείας MERC.

Ο λόγος που επιλέχθηκε ο Βολλαστονίτης (Εικ.8.3) σαν πρώτη ύλη είναι γιατί στο κείμενο του Βιτρούβιου αναφορικά με την παρασκευή του αιγυπτιακού μπλέ απουσιάζει η αναφορά του ανθρακικού ασβέστιου από τις πρώτες ύλες. Το ανθρακικό ασβέστιο όμως είναι απαραίτητο για τον σχηματισμό του τελικού προϊόντος. Ο Βολλαστονίτης που χρησιμοποιήσαμε περιέχει ανθρακικό ασβέστιο όπως διαπιστώθηκε από το ακτινογράφημα του που έγινε. Άρα μπορούμε να προτείνουμε σαν πιθανή την χρήση Βολλαστονιτικής άμμου πλούσιας σε ανθρακικό ασβέστιο, υλικού που μπορεί να βρεθεί στην φύση, για την παρασκευή του *αιγυπτιακού μπλε*.

Η αναλογία που ακολουθήθηκε ήταν 3 μέρη  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 1 μέρος Wollastonite και 3,5 γραμμάρια Cu σε σκόνη (το 15% του συνολικού βάρους). Στη συνέχεια το μείγμα τρίφτηκε (Εικ.8.4) μαζί σε γουδί από αχάτη εωσότου να ομογενοποιηθεί. Μετά μπήκε σε χαλύβδινη μήτρα προκειμένου να γίνει παστίλια με την χρήση της προαναφερθείσας πρέσας.(Εικ.8.5) Τέλος το παρασκεύασμα ψήθηκε στον ηλεκτρικό φούρνο σε οξειδωτική ατμόσφαιρα επί 20 ώρες στου 850 -870 C.το παρασκεύασμα εισήχθη στον κλίβανο στην θερμοκρασία των 850 C. Παρέμεινε επί 18 ώρες με μια διακύμανση στους 870 C. Στη συνέχεια για να εξαχθεί το δείγμα ο κλίβανος (Εικ.8.6) ρυθμίστηκε με ρυθμό καθόδου της θερμοκρασίας 100 C /ώρα και στους 650 C μετά από 2 ώρες το δείγμα βγήκε από τον κλίβανο σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.



**Εικ. 8.3:** Φάσμα περίθλασης ακτίνων-X του ορυκτού Βολαστονίτη από τα Κιμμέρια όρη (Β.Ελλάδα) με κωδικό WOL-1 όπου φαίνεται η παρουσία στο δείγμα και μικρής ποσότητας ασβεστίτη Wollastonite  $\text{CaSiO}_3$  27-1064, Calcite  $\text{CaCO}_3$  5-0586.

Η παρουσία του ορυκτού ασβεστίτη μαζί με τον βολαστονίτη από τα Κιμμέρια μπορεί να εξηγήσει γιατί ο Βιτρούβιος στην συνταγή που αναφέρει στο 7ο Βιβλίο περί αρχιτεκτονικής δεν κάνει λόγο για χρήση ασβεστίτη όταν απαριθμεί τα υλικά που απαιτούνται για την παραγωγή του μπλέ της Αλεξάνδρειας όπως εκείνος ονομάζει το αιγυπτιακό μπλε.

Εμείς στην συνέχεια του πειράματος ταυτίσαμε με περίθλασιμετρία ακτίνων-X το δείγμα που παρασκευάσαμε με κωδικό EGY-3. (Εικ.8.7),(Εικ.8.8). Από την ταύτιση προέκυψε ότι παρήχθει το ορυκτό cuprorivaite το οποίο είναι υπεύθυνο για το κυανό χρώμα του υλικού. Στην φύση απαντάται ένα ανάλογο του cuprorivaite (Εικ.8.9) ως ένα πολύ σπάνιο ορυκτό με την ονομασία kinoite (Εικ. 8.16). Χρησιμοποιήσαμε ένα δείγμα ορυκτού kinoite με τον κωδικό KIN-1 σε μια προσπάθεια σύγκρισης του με τον cuprorivaite με την τεχνική της υπέρυθρης ακτινοβολίας διέλευσης. Τέλος παρατίθενται και τα δείγματα από την Κηφισιά EGY-1, από την ανασκαφή στο Ακρωτήρι της Θήρας AKR-1 και το πρότυπο δείγμα *αιγυπτιακού μπλε* από τα εργαστήρια Κρέμερ της Γερμανίας με κωδικό EGY-2



**Εικ. 8.4:** Το γουδί από αχάτη που χρησιμοποιήθηκε στο πείραμα και η χαλύβδινη μήτρα όπου διαμορφώθηκαν οι παστίλιες για την παραγωγή του αιγυπτιακού μπλε.



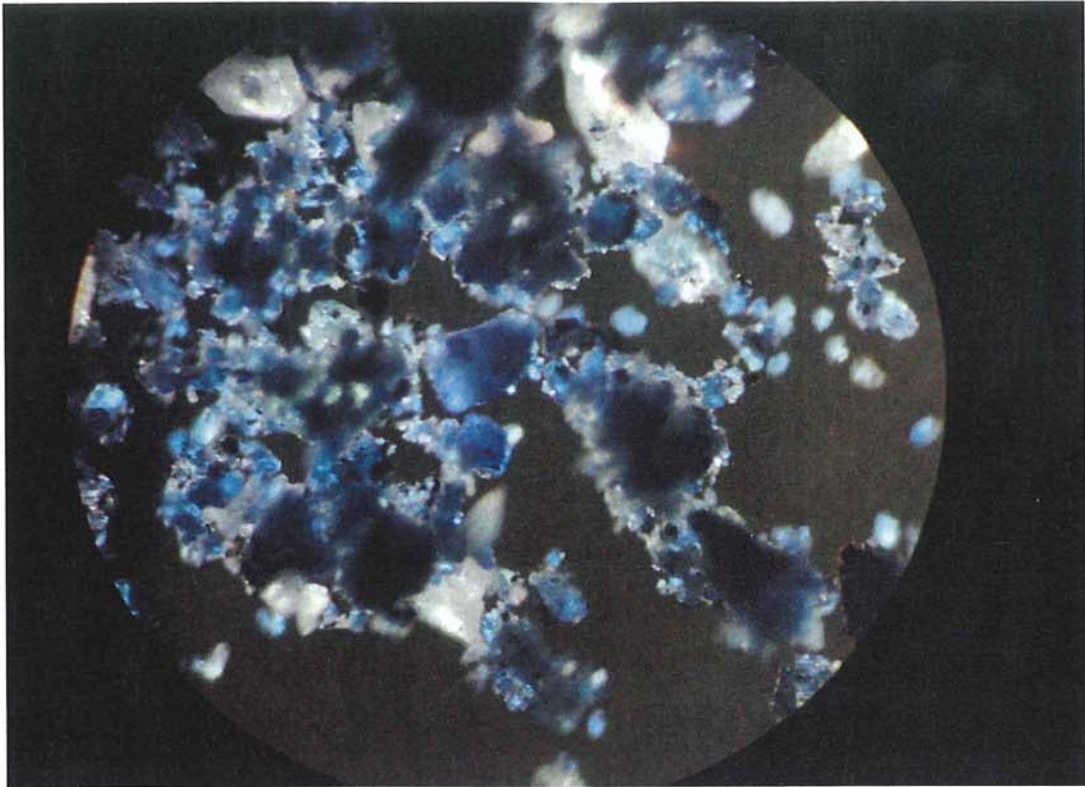
**Εικ. 8.5:** Η πρέσα που χρησιμοποιήσαμε για την προετοιμασία των δειγμάτων προκειμένου να διαμορφωθούν σε παστίλιες.



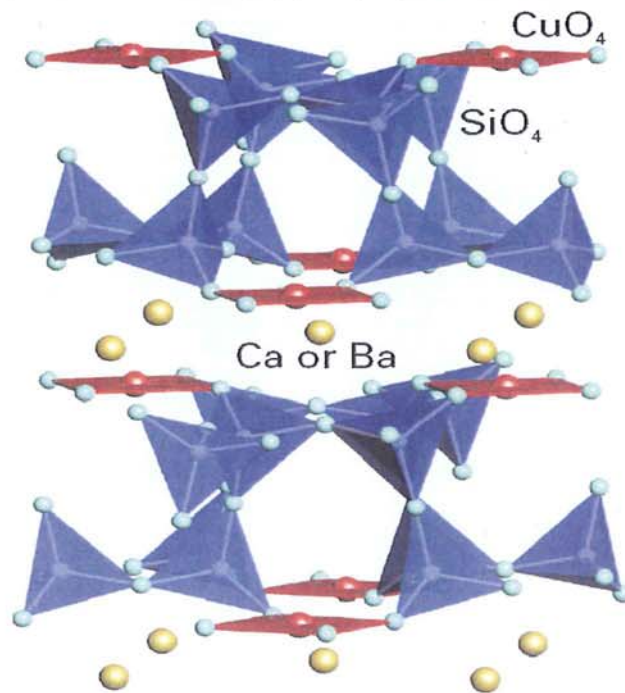
**Εικ. 8.6:** Ο ηλεκτρικός φούρνος στο εργαστήριο Προηγμένων Κεραμικών του Ινστιτούτου Επιστήμης Υλικών του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος. Κατά την διάρκεια του πειράματος στα χωνευτήρια έχουν τοποθετηθεί τα δοκίμια με την προαναφερθείσα αναλογία υλικών για την παραγωγή του αιγυπτιακού μπλε..



**Εικ. 8.7:** Το τελικό προϊόν όπως προέκυψε μετά από ψήσιμο 20 ωρών στον ηλεκτρικό φούρνο. Το δείγμα έχει τον κωδικό EGY-3.



**Εικ. 8.8:** Το δείγμα EGY-3 τριμμένο σε γουδί από αχάτη και σε μεγένθηση 20X παρατηρούνται οι κρύσταλλοι του κυπροριβαίτη κύριου συστατικού του αιγυπτιακού μπλε.

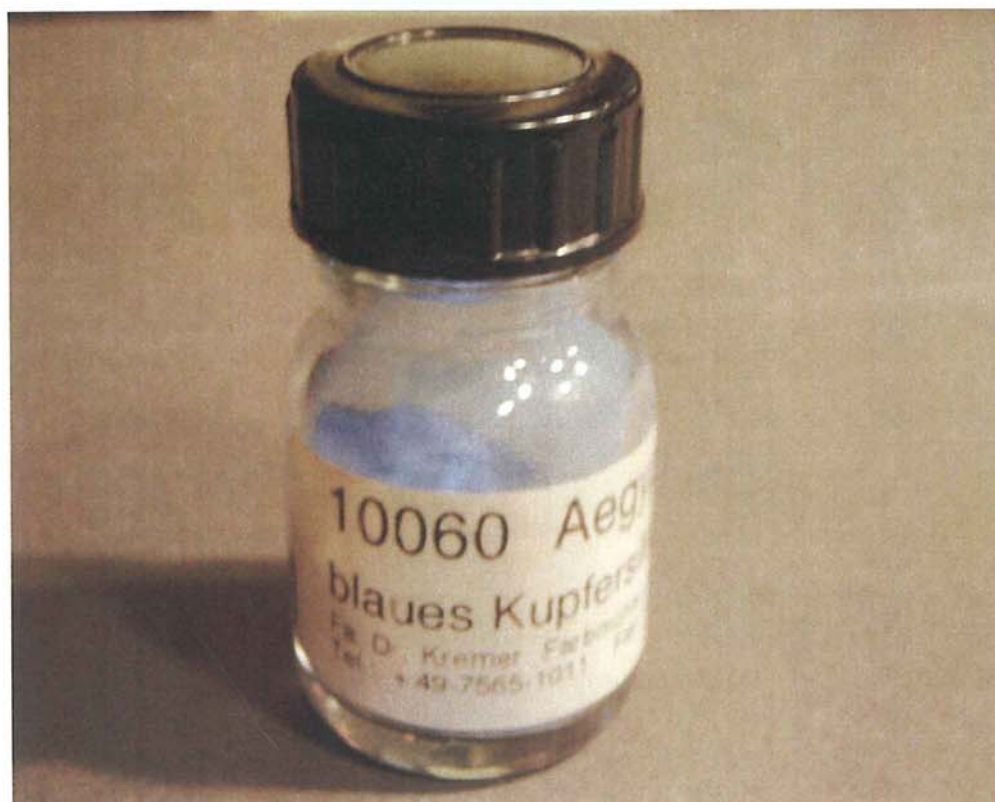


**Εικ. 8.9:** Διάταξη του κρυσταλλικού πλέγματος του αιγυπτιακού μπλε όπου παρατηρούνται οι εναλλαγές του Οξειδίου του χαλκού μέσα στο πυριτικό κρυσταλλικό πλέγμα.

### 8.2.3 Αναλύσεις



Εικ. 8.9: Το αρχαιολογικό δείγμα κυανής χρωστικής ύλης από Β'ΕΠΚΑ με κωδικό EGY-1.



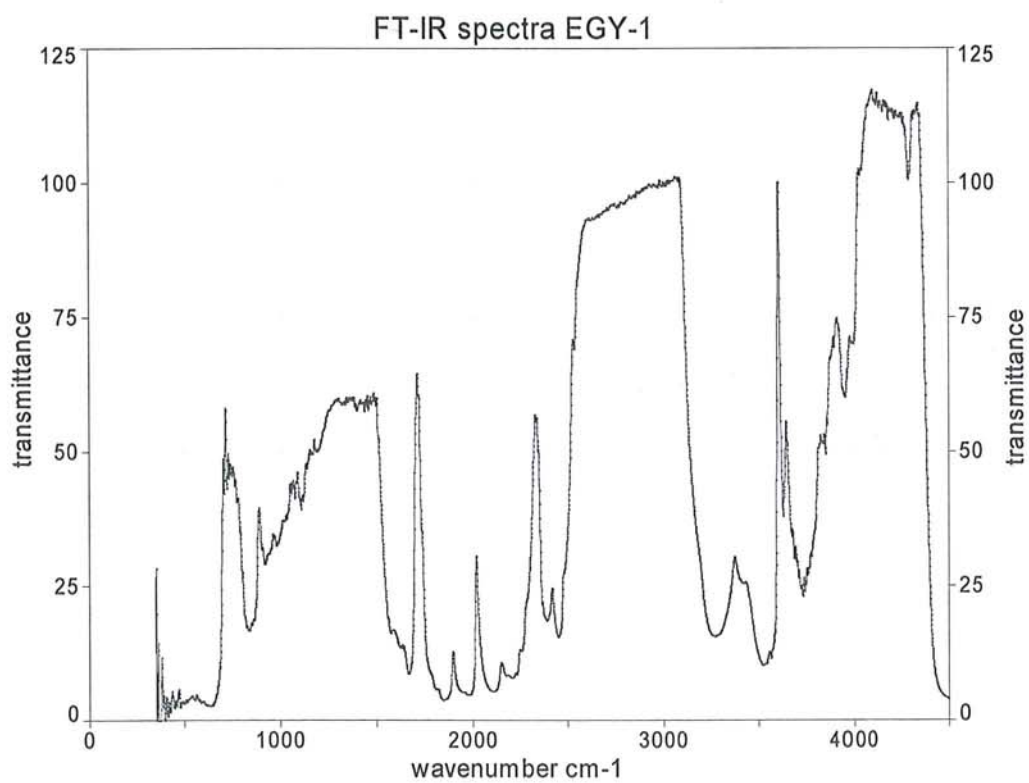
Εικ.8.10: Πρότυπο δείγμα Αιγυπτιακού μπλε από την Κρέμερ με κωδικό EGY-2.





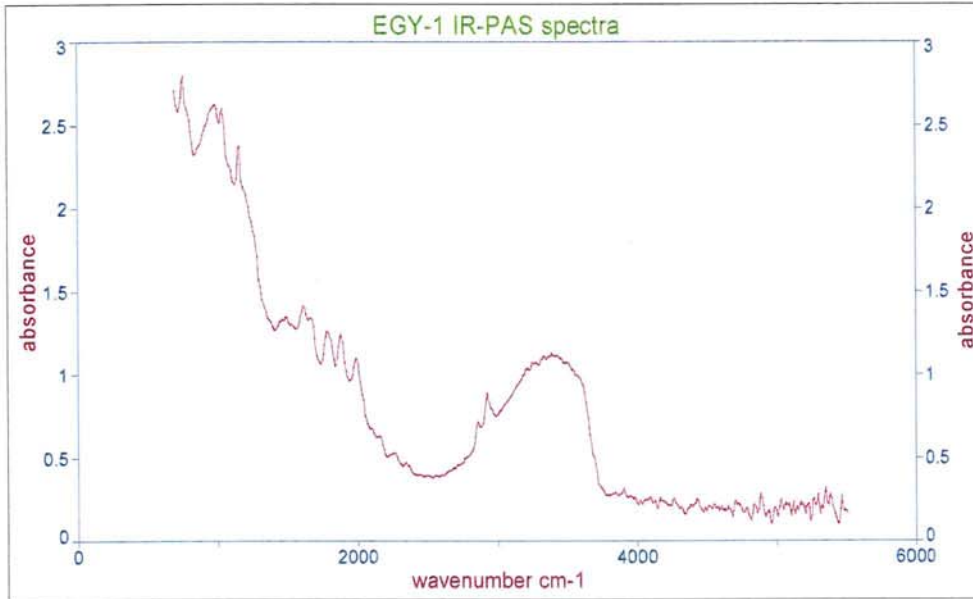
**Εικ.8.11:** Σπάραγμα τοιχογραφίας από την ανασκαφή Ακρωτηριού Θήρας με κωδικό AKR-1  
(πρόκειται για την κυανή χρωστική επίστρωση στο λευκό κονίαμα)

### 8.2.3.1 Αναλύσεις Φωτοακουστικής και διέλευσης Φασματοσκοπίας στο ΥΕ

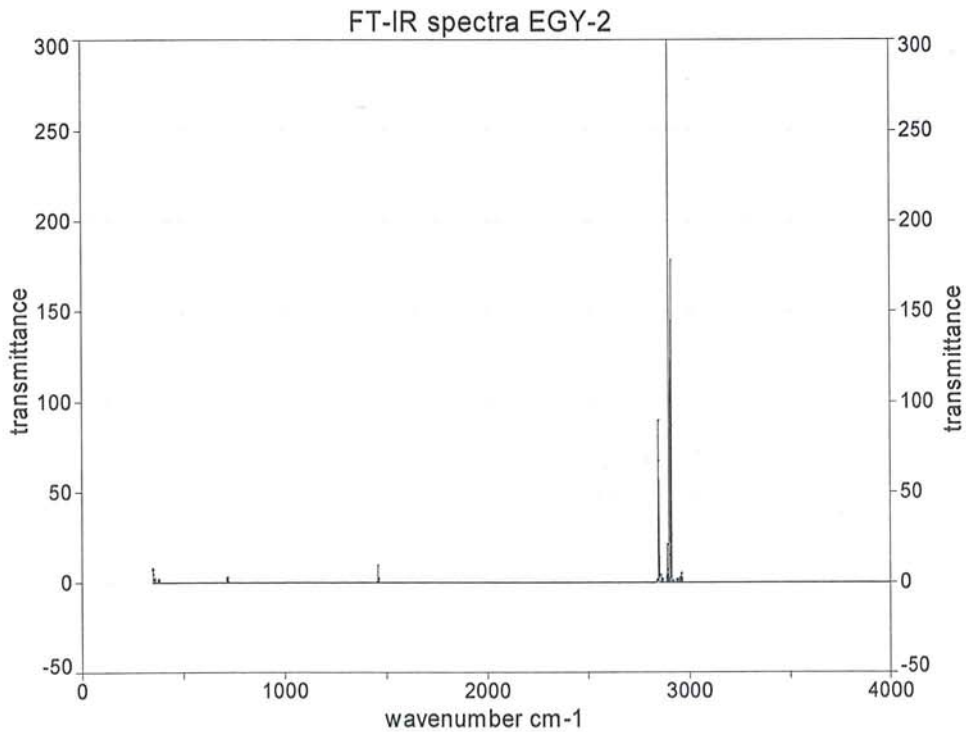


**Εικ. 8.12:** Φάσμα υπέρυθρης φασματοσκοπίας διέλευσης του δείγματος EGY-1.

Παρατηρείται μια διαφοροποίηση στην ένταση στην περιοχή 3000-3500  $\text{cm}^{-1}$  η οποία πιθανόν οφείλεται στην προσρόφηση νερού του δείγματος EGY-1 κατά την ταφή του, αφού το δείγμα αυτό είναι αρχαιολογικό.

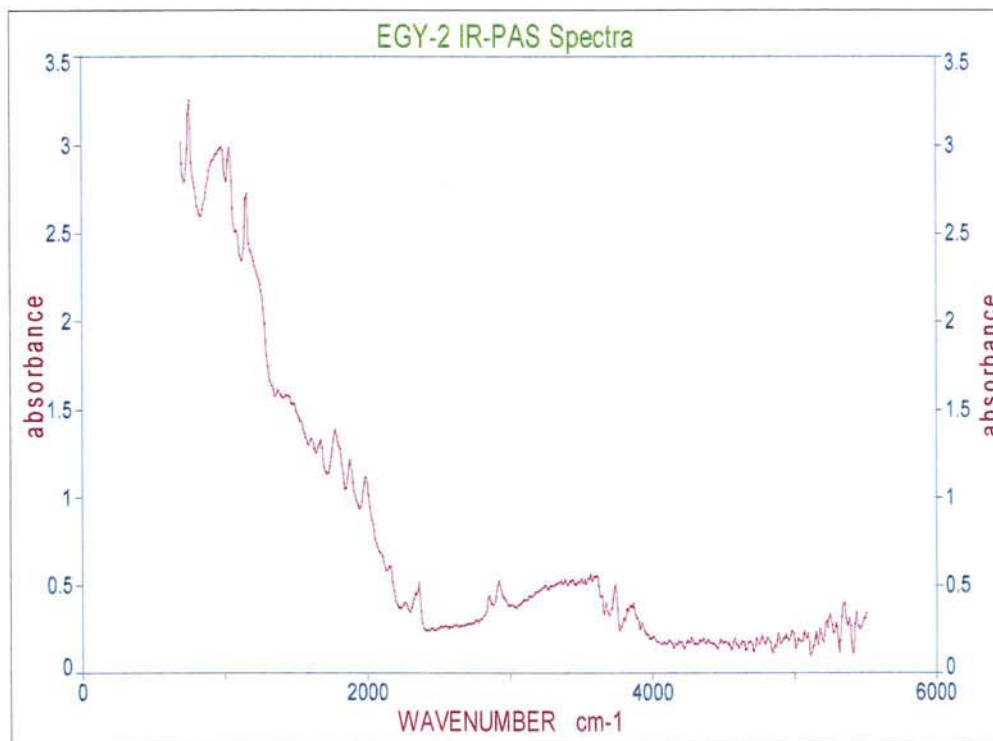


**Εικ.8.13:** Φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος EGY-1.

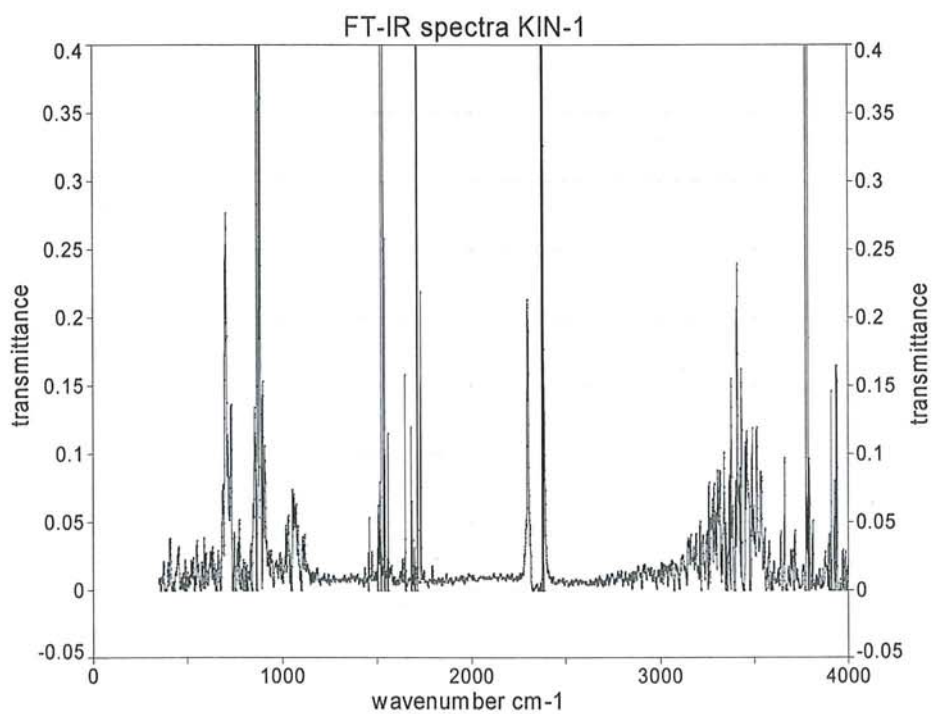


**Εικ.8.14:** Φάσμα υπέρυθρης φασματοσκοπίας διέλευσης του δείγματος EGY-2. Η διαφοροποίηση με το φάσμα του EGY-1 οφείλεται στο ότι το δείγμα είναι σύγχρονο και κατά

συνέπεια δεν έχει προσροφήσει υγρασία, γιατί και στην περιοχή  $3000-3500\text{ cm}^{-1}$  απουσιάζει κάποια μορφή έξαρσης ή κορυφής ανάλογης του EGY-1.



**Εικ. 8.15:** Φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος EGY-2 πρότυπου αιγυπτιακού μπλέ από Κρέμερ.



**Εικ. 8.16:** Φάσμα υπέρυθρης φασματοσκοπίας διέλευσης του δείγματος KIN-1.

Στο φάσμα υπέρυθρης φασματοσκοπίας διέλευσης του δείγματος ορυκτού κίνοϊτε (απο την συλλογή του γράφοντος) με κωδικό KIN-1 μετρήθηκαν οι εξής τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 375, 408, 454, 488, 532, 551, 589, 634, 689, 705, 732, 748, 775, 835, 856, 875, 899, 988, 1019, 1032, 1055, 1063, 1118, 1184, 1435, 1457, 1473, 1510, 1523, 1537, 1561, 1635, 1650, 1682, 1717, 1733, 1792, 1866, 2119, 2302, 2377, 3377, 3410, 4331  $\text{cm}^{-1}$ . (Εικ. 8.16).

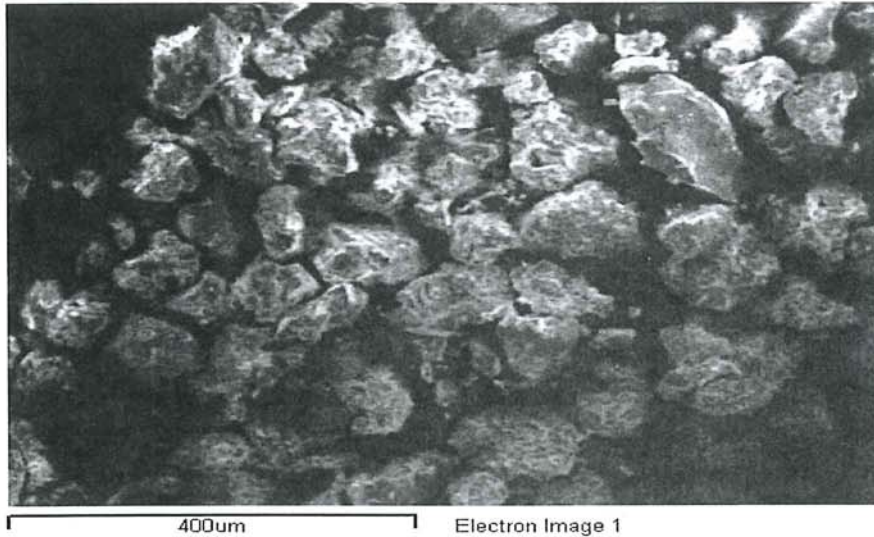
Στο φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος EGY-1 έχουμε τις εξής τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 756, 987, 1033, 1157, 1488, 1612, 1666, 1774, 1874, 1982, 2152, 2244, 2337, 2854, 2923, 3386, 3502  $\text{cm}^{-1}$ .

Στο φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος EGY-2 έχουμε τις εξής τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 756, 979, 1033, 1157, 1373, 1419, 1458, 1481, 1604, 1674, 1774, 1874, 1982, 2160, 2260, 2337, 2360, 2854, 2923, 3610, 3741  $\text{cm}^{-1}$ .

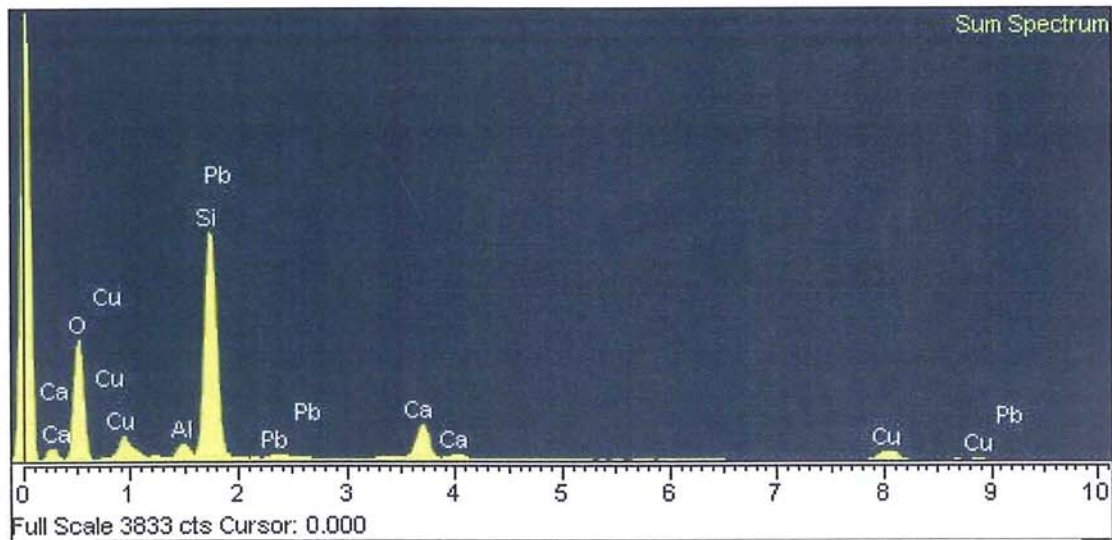
Από την παραβολή των δύο φασμάτων EGY-1, EGY-2 υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας (Εικ. 8.12 - 8.14) έχουμε τις εξής αντιστοιχίες κορυφών: 756 με 756, 987 με 979, 1033 με 1033, 1157 με 1157, 1488 με 1481, 1774 με 1774, 1874 με 1874, 1982 με 1982, 2152 με 2160, 2337 με 2337, 2854 με 2854, 2923 με 2923  $\text{cm}^{-1}$ .

Όπως παρατηρούμε η ταύτιση είναι πλήρης μεταξύ των δειγμάτων εκτός της περιοχής δόνησης στα 3400  $\text{cm}^{-1}$  όπου απουσιάζει από το δείγμα EGY-2, λογικό άλλωστε αφού το δείγμα είναι σύγχρονο και δεν έχει προσροφήσει νερό κατά την ταφή του στο έδαφος όπως το αρχαιολογικό δείγμα EGY-1.

### 8.2.3.2 Αναλύσεις SEM/EDS



**Εικ. 8.17:** Μικροφωτογραφία του δείγματος EGY-1 από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, διακρίνονται οι ευμεγέθεις κρύσταλλοι του κυπροριβαΐτη. Εάν αυτοί οι κρύσταλλοι συνθλιβούν κατά την λειοτρίβιση το χρώμα του υλικού μεταβάλλεται και εκπίπτει σε άτονο φαιό.



**Εικ. 8.18:** Φάσμα SEM του αρχαιολογικού δείγματος EGY-1 το οποίο προέρχεται από νεκροταφείο του 4ου αιώνα π.Χ. από σωστική ανασκαφή στο οικόπεδο της οδού Πλοιάδων στην Κηφισιά

**Πίνακας 8.1:** Ανάλυση SEM/EDS του δείγματος EGY-1.

Element	App Conc.	Intensity Corr.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic %	Compd%	Formula	Number of ions
Al K	1.90	0.7515	1.98	0.12	1.65	3.75	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.21
Si K	35.36	0.8299	33.46	0.34	26.77	71.57	SiO <sub>2</sub>	3.36
Ca K	8.74	0.9402	7.30	0.18	4.09	10.21	CaO	0.51
Cu K	10.19	0.8144	9.82	0.52	3.47	12.29	CuO	0.44
Pb M	1.72	0.6709	2.02	0.33	0.22	2.17	PbO	0.03
O			45.42	0.43	63.80			8.00
Totals			100.00					
							Cation sum	4.54

**Πίνακας 8.2:** Επαναμέτρηση με SEM/EDS του δείγματος EGY-1 με μη υπολογισμό του στοιχειακού οξυγόνου. Επί τοις εκατό κατά βάρος (Wt %).

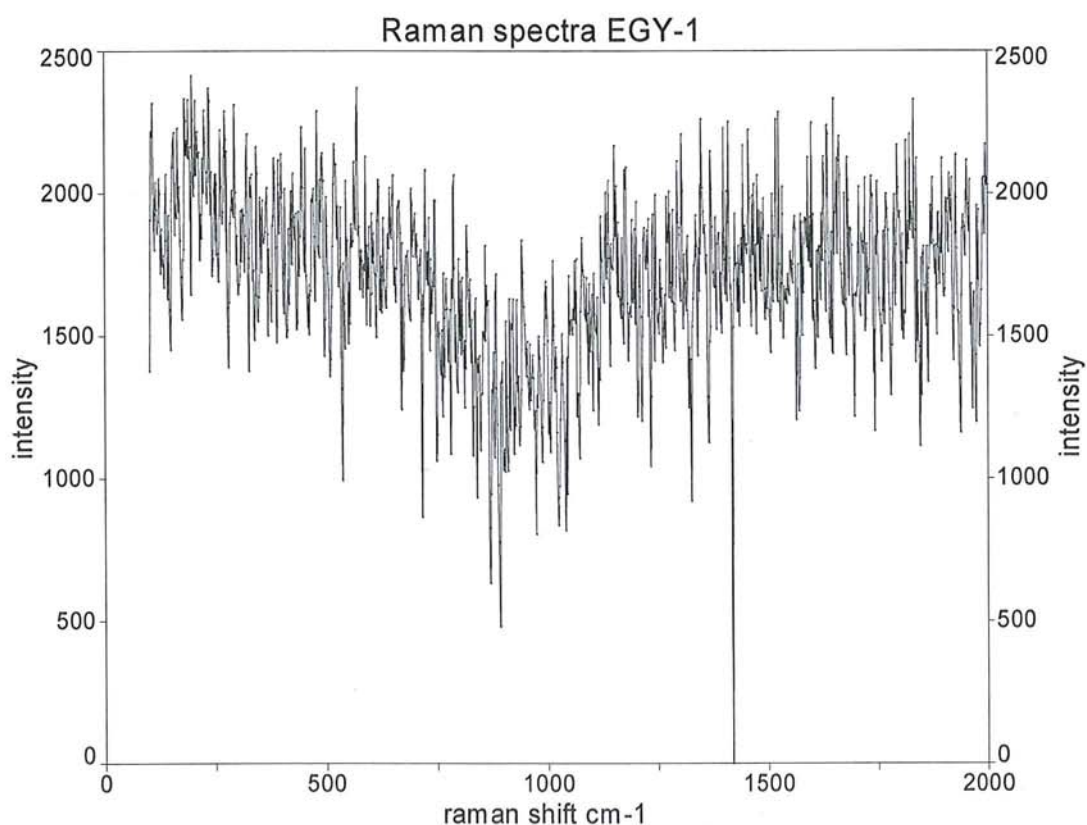
Element	App Conc.	Intensity Corr.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic %
Al K	1.90	0.8250	3.43	0.22	4.34
Si K	35.36	0.8742	60.23	0.82	73.26
Ca K	8.74	0.9091	14.31	0.37	12.20
Cu K	10.19	0.8599	17.64	0.86	9.48
Pb M	1.72	0.5839	4.40	0.70	0.72
Totals			100.00		

### 8.2.3.3 Αναλύσεις Raman

Οι μετρήσεις των δειγμάτων EGY-1, EGY-2 με την μέθοδο φασματοσκοπίας Raman παρουσίασαν κάποια προβλήματα και αυτό γιατί το όργανο που χρησιμοποιήσαμε το

Rockhound δεν είχε την κατάλληλη κεφαλή και το ειδικό φίλτρο που αναφέρεται στην σχετική βιβλιογραφία για μέτρηση κυανών χρωστικών, αυτό δημιούργησε πρόβλημα στην ταύτιση των δειγμάτων, το οποίο όμως ξεπεράστηκε με την παραβολή του προτύπου δείγματος EGY-2 *αιγυπτιακού μπλε* της εταιρίας Kremer.

Στο φάσμα Raman του EGY-1 μετρήθηκαν οι εξής τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές παρά τον *φαινομενικά θορυβικό* του χαρακτήρα: 109, 140, 198, 237, 272, 294, 322, 342, 367, 383, 400, 426, 446, 480, 519, 545, 571, 589, 604, 617, 652, 664, 691, 725, 745, 764, 788, 818, 858, 884, 942, 996, 1012, 1033, 1050, 1079, 1105, 1122, 1153, 1176, 1202, 1246, 1276, 1306, 1350, 1370, 1400, 1411, 1456, 1525, 1599, 1649, 1794, 1831, 1873, 1896, 1927, 1953, 1994  $\text{cm}^{-1}$  (Εικ. 8.19).

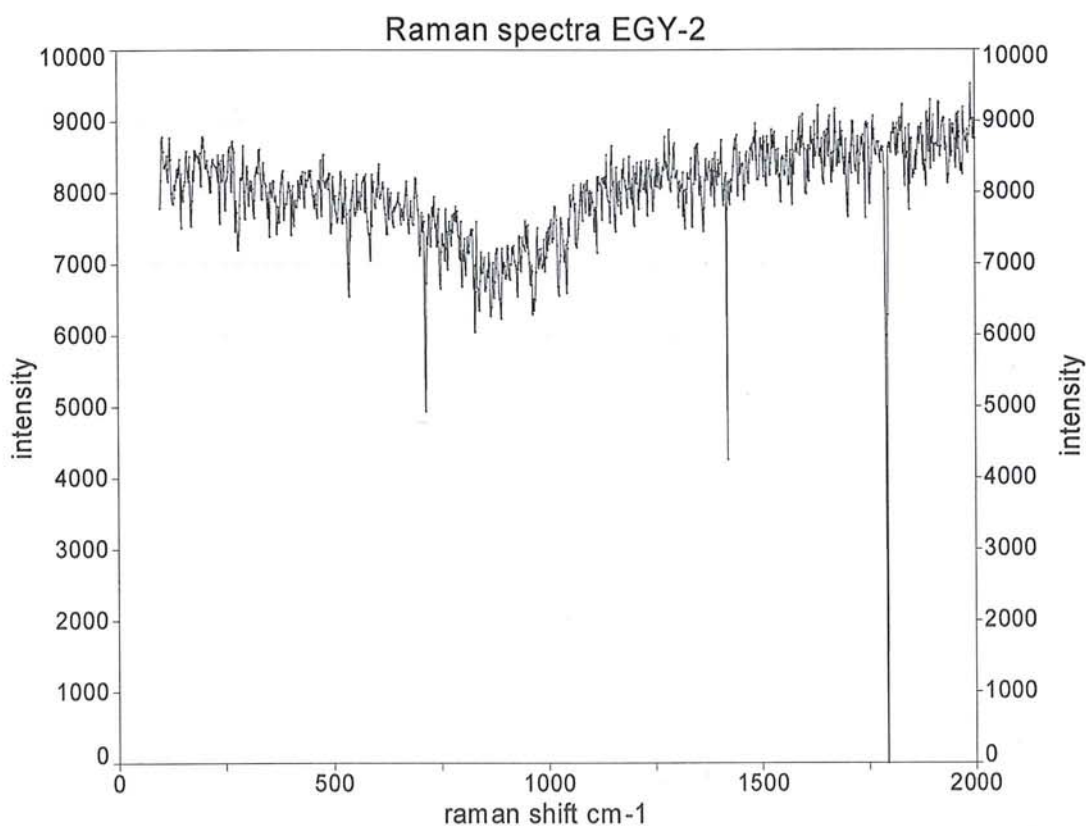


**Εικ. 8.19:** Φάσμα Raman του δείγματος EGY-1 το οποίο λήφθηκε με την συσκευή Rockhound.

Από την βιβλιογραφία γνωρίζουμε ότι στην φασματοσκοπία Raman για το *αιγυπτιακό μπλε* έχουμε τις εξής χαρακτηριστικές κορυφές: 114, 137, 200, 230, 358, 377, 430, 475, 571, 597, 762, 789, 992, 1012, 1040, 1086  $\text{cm}^{-1}$  (UCL Raman Spectra Library Pigments).

Σύμφωνα με τα παραπάνω παρατηρήθηκαν οι παρακάτω αντιστοιχίες τιμών μεταξύ του φάσματος του δείγματος EGY-1 και των τιμών από την βιβλιογραφία : 109 με 114, 140 με 137, 198 με 200, 383, με 377, 426 με 430, 480 με 475, 571 με 571, 589 με 597, 764 με 762, 788 με 789, 996 με 992, 1012, με 1012, 1033 με 1040, 1079 με 1086  $\text{cm}^{-1}$ . Προκύπτει ταύτιση με *αιγυπτιακό μπλε* του δείγματος EGY-1.

Στο φάσμα Raman του EGY-2 μετρήθηκαν οι εξής τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 107, 124, 146, 202, 237, 270, 330, 357, 385, 432, 480, 578, 593, 610, 671, 693, 736, 764, 786, 834, 949, 992, 1018, 1033, 1079, 1140, 1153, 1276, 1285, 1352, 1409, 1445, 1487, 1599, 1634, 1637, 1716, 1762, 1829, 1875, 1896, 1916, 1990  $\text{cm}^{-1}$  (Εικ. 8.20).

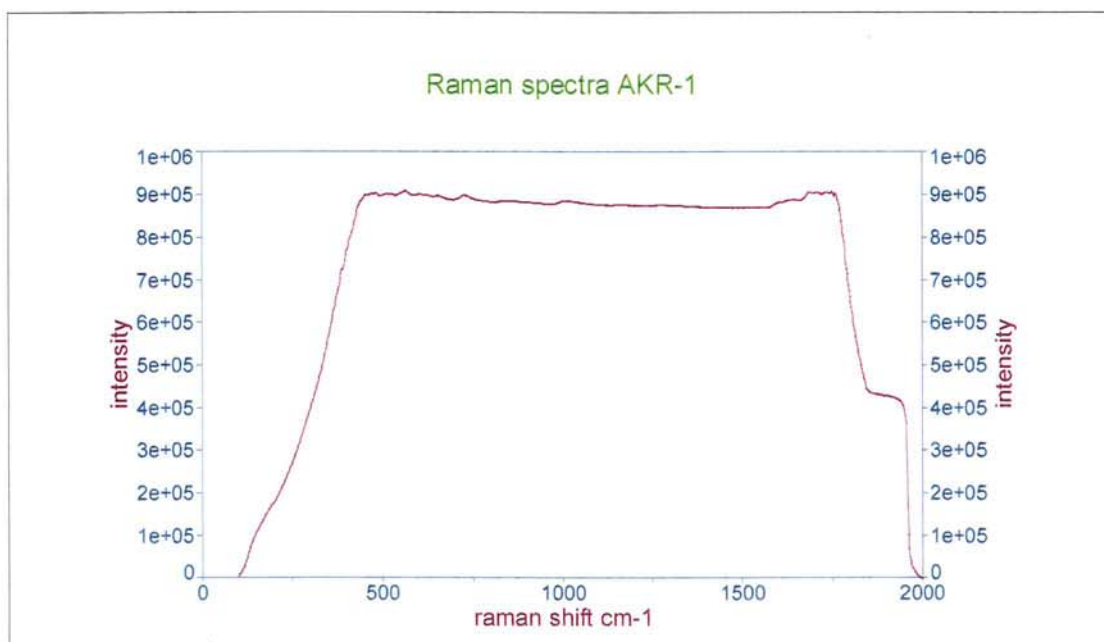


**Εικ. 8.20:** Φάσμα Raman του δείγματος EGY-2 το οποίο λήφθηκε με την συσκευή Rockhound.

Από την βιβλιογραφία γνωρίζουμε ότι στην φασματοσκοπία Raman για το *αιγυπτιακό μπλε* έχουμε τις εξής χαρακτηριστικές κορυφές: 114, 137, 200, 230, 358, 377, 430, 475, 571, 597, 762, 789, 992, 1012, 1040, 1086  $\text{cm}^{-1}$  (UCL Raman Spectra Library Pigments).

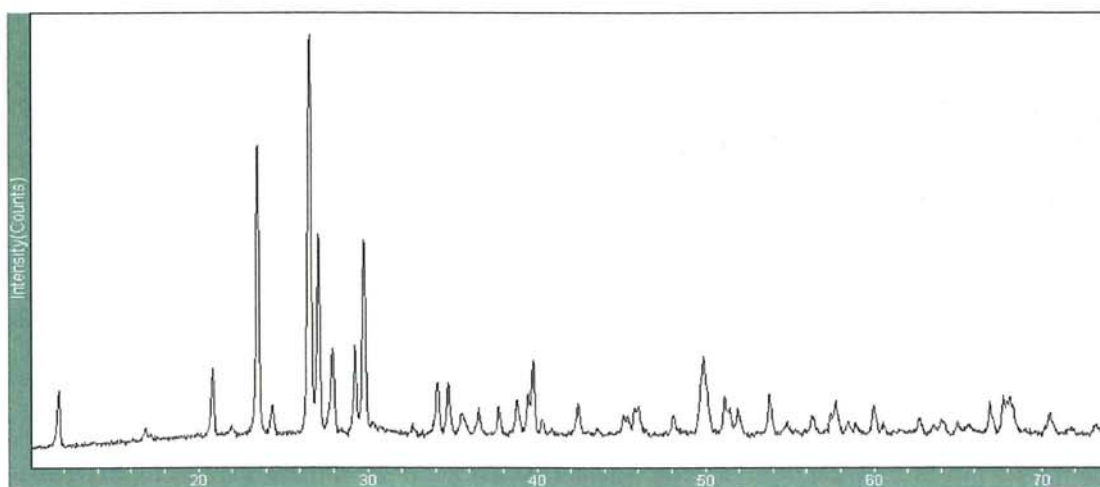


Σύμφωνα με τα παραπάνω παρατηρήθηκαν οι παρακάτω αντιστοιχίες τιμών μεταξύ του φάσματος του δείγματος EGY-2 και των τιμών Raman από την βιβλιογραφία: 107 με 114, 202 με 200, 237 με 230, 357 με 358, 385 με 377, 432 με 430, 480 με 475, 578 με 571, 593 με 597, 764 με 762, 786 με 789, 992 με 992, 1018 με 1012, 1033 με 1040, 1079 με 1086  $\text{cm}^{-1}$ . Από τα παραπάνω προκύπτει ότι το δείγμα με κωδικό EGY-2 ταυτίζεται με *αιγυπτιακό μπλε*.

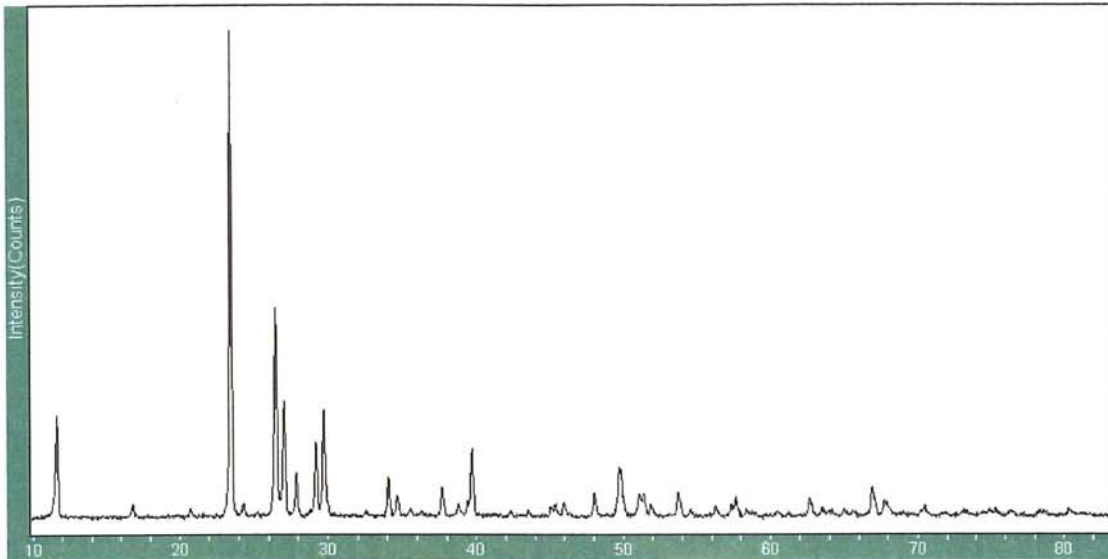


**Εικ. 8.21:** Φάσμα Raman του δείγματος AKR-1 το οποίο προέρχεται από παραχώρηση από τον Δρ. Β. Κυλίκογλου από αντίδειγμα από αιγυπτιακό μπλε από την ανασκαφή στο Ακρωτήρι της Σαντορίνης. Στο συγκεκριμένο φάσμα Raman παρατηρήθηκε ισχυρός φθορισμός ο οποίος δεν επέτρεψε την ταύτιση του φάσματος.

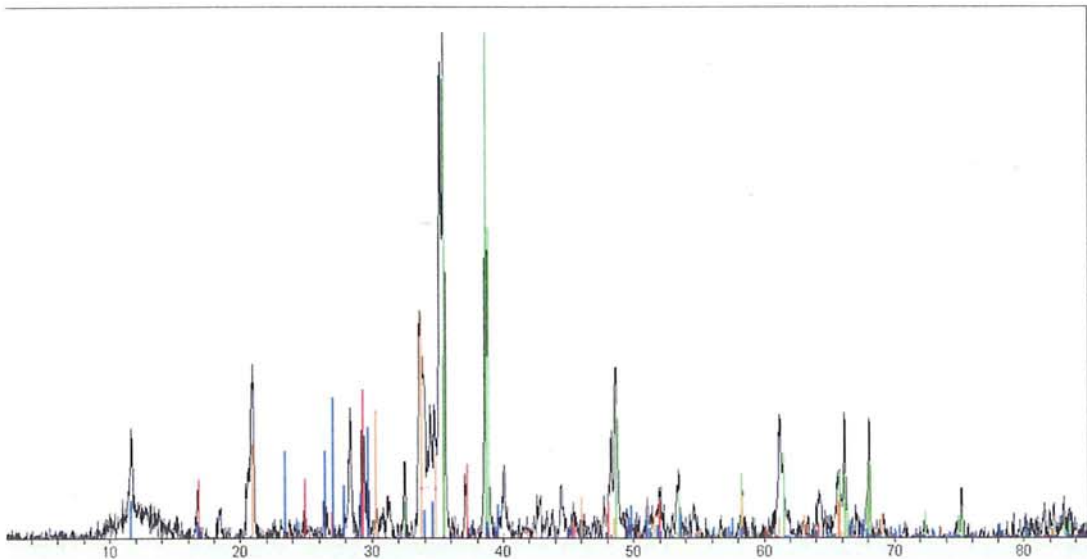
#### 8.2.3.4 Αναλύσεις XRD



**Εικ. 8.22:** Φάσμα περίθλασης ακτίνων-X του δείγματος EGY-1 το οποίο ταυτίστηκε με Cuprorivaite  $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$  85-0158 Quartz  $\text{SiO}_2$



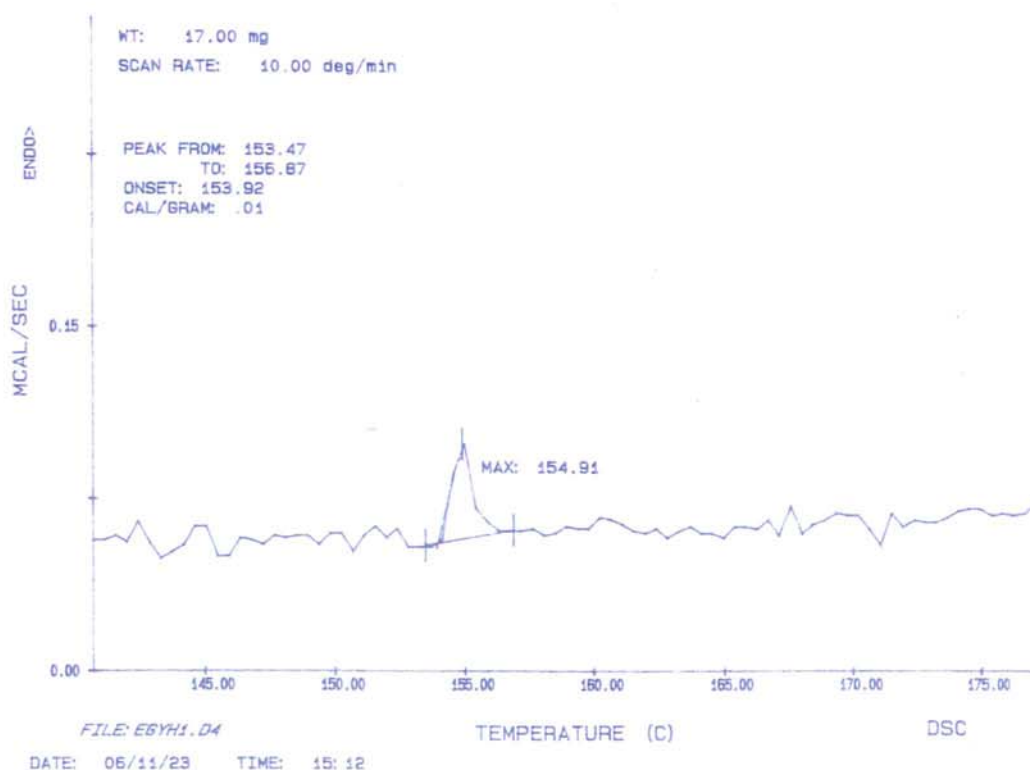
**Εικ. 8.23:** Φάσμα περίθλασης ακτίνων-Χ του δείγματος EGY-2 το οποίο ταυτίστηκε με Cuprorivaite  $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$  85-0158 και προέρχεται από τα εργαστήρια της Κρέμερ στην Γερμανία. Το συγκεκριμένο δείγμα χρησιμοποιήθηκε σαν δείγμα αναφοράς για τις μεθόδους υπέρυθρης φασματοσκοπίας και φασματοσκοπίας Ραμάν καθώς και υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας.



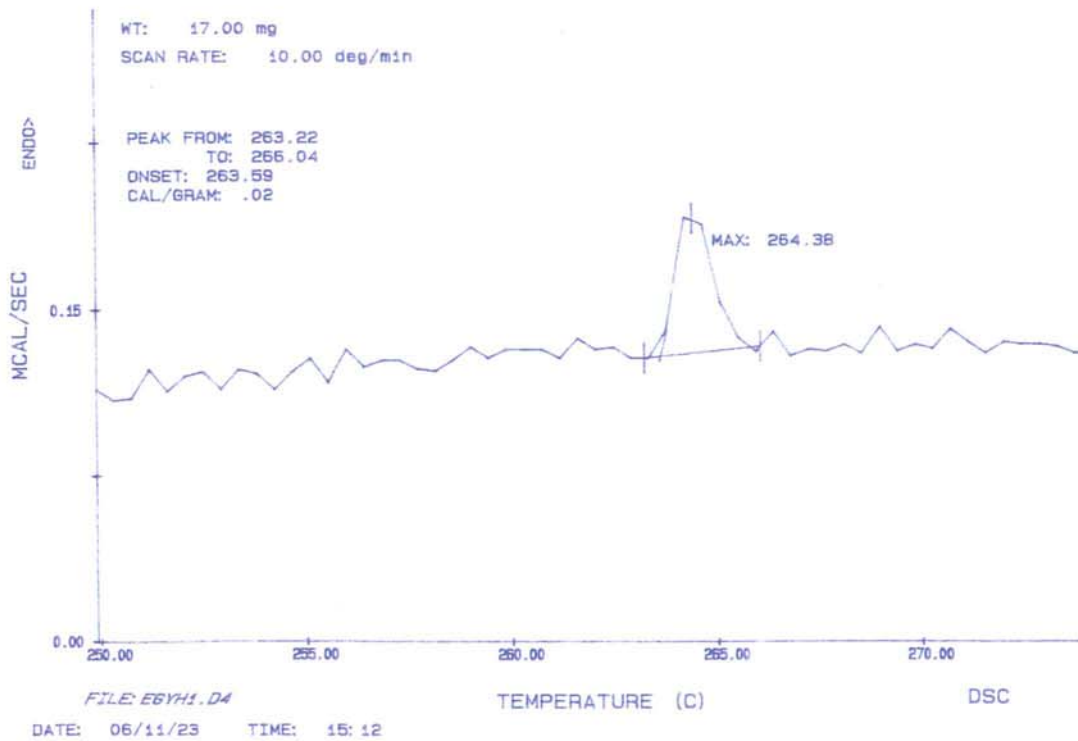
**Εικ. 8.24:** Φάσμα περίθλασης ακτίνων-Χ (άξονας Χ:  $2\theta$  /άξοναςΨ: ένταση) του δείγματος EGY-3 όπου ταυτίζεται με τις παρακάτω φάσεις: κυπρίτη  $\text{CuO}$ , 89-5898, πυριτικό νάτριο  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  16-0818  $\text{Na}_{1.95}(\text{AlSi})\text{O}_4$  70-4845 και κυπροροβαίτη  $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$  85-0158.  
 κυπρίτη  $\text{CuO}$ , 89-5898, πυριτικό νάτριο  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  16-0818  $\text{Na}_{1.95}(\text{AlSi})\text{O}_4$  70-4845 και  
 κυπροροβαίτη  $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$  85-0158.

### 8.2.3.5 Ανάλυση Διαφορικής Θερμικής Ανάλυσης

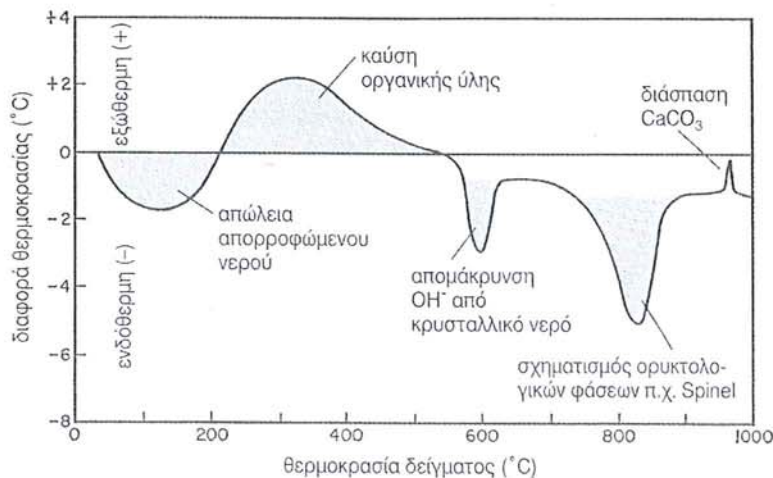
Στο Διάγραμμα διαφορικής θερμικής ανάλυσης του δείγματος EGY-1 (Εικ. 8.25) διαπιστώθηκε η ύπαρξη κορυφής στους 154 C η οποία υποδηλώνει την παρουσία προσροφηθέντος νερού. Δηλαδή το αρχαιολογικό δείγμα του αιγυπτιακού μπλε EGY-1 κατά την μακροχρόνια ταφή του και λόγω του κοκκώδους του χαρακτήρα απορρόφησε νερό από το περιβάλλον. Αυτό άλλωστε διαπιστώθηκε και με την υπέρυθη φωτοακουστική φασματοσκοπία του ίδιου δείγματος και την σύγκριση του με το σύγχρονο του ανάλογο αιγυπτιακό μπλε από τα εργαστήρια της Κρέμερ όπου δεν διαπιστώθηκε η παρουσία νερού.



**Εικ. 8.25:** Διάγραμμα διαφορικής θερμικής ανάλυσης του δείγματος EGY-1 στην περιοχή 145-175 C.



**Εικ. 8.26:** Διάγραμμα διαφορικής θερμικής ανάλυσης του δείγματος EGY-1 στην περιοχή 250-270 C.



**Εικ. 8.27:** θεωρητικό διάγραμμα διαφορικής θερμικής ανάλυσης που απεικονίζει τις κύριες αντιδράσεις που μπορούν να λάβουν χώρα σε κεραμικό: θερμοκρασιακή διαφορά μεταξύ κεραμικού και αδρανούς δείγματος σε συνάρτηση με την θερμοκρασία του κεραμικού (Λυριτζής 2007).

Σύμφωνα με την παραπάνω απεικόνιση (Εικ.8.25, 8.26, 8.27) προκύπτει ότι το δείγμα EGY-1 περιέχει νερό σε μορφή υγρασίας από το περιβάλλον ταφής του, ενώ για την περιοχή όπου παρουσιάστηκε δεύτερη κορυφή στους 264 °C αυτή σχετίζεται με την παρουσία οργανικής

ύλης στο δείγμα. Θα μπορούσε να υποθέσει κανείς ότι πρόκειται για χουμικά οξέα του εδάφους από το περιβάλλον ταφής του δείγματος αλλά μια θετική διατύπωση μιας τέτοιας υπόθεσης, μπορεί να προκύψει μόνο με περαιτέρω έρευνα του θέματος και με άλλη αναλυτική τεχνική.

Η απουσία νερού στο δείγμα EGY-2 το οποίο προέρχεται από τα εργαστήρια Κρέμερ της Γερμανίας αποτελεί και την εξήγηση του φαινομένου της ύπαρξης του νερού στο δείγμα EGY-1.

Η διάκριση αυτή επιτεύχθηκε με την υπέρυθρη φωτοακουστική φασματοσκοπία όπου στην περιοχή 3400- 3500  $\text{cm}^{-1}$  στο μεν αρχαιολογικό δείγμα EGY-1 είχαμε εξάρσεις του φάσματος που δήλωναν την δόνηση (H-O), ενώ στο δείγμα EGY-2 η αντίστοιχη περιοχή δεν παρουσίαζε καμία απολύτως κορυφή.

Ο συνδυασμός τέλος των δύο τεχνικών της διαφορικής ανάλυσης και της υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας πιστοποίησαν την ύπαρξη νερού στο αρχαιολογικό δείγμα αιγυπτιακού μπλε από την Κηφισσιά το οποίο ερμηνεύεται ως προσρόφιση υγρασίας από το περιβάλλον ταφής του.

#### **8.2.4 Συζήτηση επι των αποτελεσμάτων των αναλύσεων των δειγμάτων EGY-3, EGY-2, κύανος ό Αιγύπτιος.**

Ο κύανος ο αιγύπτιος εάν δεχθούμε την ταύτιση του με το αιγυπτιακό μπλε όπως υποστηρίζει ο Caley (1956) στο έργο του «Theophrastus On Stones» έλκει την προέλευση της τεχνικής της παραγωγής του από την αρχαία Αίγυπτο. Ο Θεόφραστος όμως στο συγκεκριμένο θέμα φαίνεται να αγνοεί εντελώς την αιγαιακή τεχνολογία παραγωγής του αιγυπτιακού μπλε το οποίο παρουσιάζει κάποιες διαφοροποιήσεις από το αντίστοιχο της Αιγύπτου.

Είναι ενδιαφέρον ότι τονίζεται στο «Περί Λίθων» η σχέση των φαρμακοποιών με την τεχνολογία παρασκευής χρωστικών υλών κάτι το οποίο είναι λογικό στην εξέλιξη της τεχνολογίας και στους δύο αυτούς τομείς. Εξάλλου είναι κάτι που αντιμετωπίσαμε και στην περίπτωση της Αημνίας Γης και της Αημνίας Μίλτου όπου τα όρια μεταξύ του ενός και του άλλου υλικού είναι αδιευκρίνιστα.

Στο χώρο της πειραματικής αρχαιολογίας είχαμε την επιβεβαίωση μίας μεθόδου απλής για την παρασκευή του αιγυπτιακού μπλέ σε συνθήκες που ήταν εφικτές για τον αρχαίο τεχνίτη (δείγμα EGY-3). Όσον αφορά τα υλικά για τη σύνθεση του αιγυπτιακού μπλε δυστυχώς ο Θεόφραστος δεν μας δίνει κάποια σαφή πληροφορία παρά μόνο το ότι είναι πρῶτον πυροτεχνολογίας χαρακτηρίζοντάς το κύανον χυτόν. Για τον λόγο αυτό αναγκαστήκαμε να καταφύγουμε στο κείμενο του Βιτρούβιου το οποίο για το συγκεκριμένο θέμα αποτελεί και την αρχαιότερη πηγή. Εκεί όμως ελόχευε ένα άλλο ερώτημα τι είδους ήταν

η άμμος που χρησιμοποιούσε ο αρχαίος τεχνίτης. Εμείς προτείνουμε την πειραματικά επιβεβαιωμένη χρήση βολλαστονίτη ως πρώτης ύλης για την παραγωγή αιγυπτιακού μπλε κατά την αρχαιότητα. Το θέμα φυσικά αυτό αποτελεί από μόνο του πεδίο αυτόνομης έρευνας στο μέλλον.

Όσον αφορά τα αναλυτικά δεδομένα αξίζει να παρατηρήσουμε την ιδιαίτερα επιτυχή χρήση της υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας για την ταύτιση του αιγυπτιακού μπλε κάτι που άλλωστε έγινε για πρώτη φορά εξ όσων γνωρίζουμε μέχρι στιγμής. Η ακρίβεια και η επαναληψιμότητα της συγκεκριμένης μεθόδου αποτελεί έναυσμα για συνέχιση της προσπάθειας αυτής και επέκτασης της εφαρμογής της.

Στην φασματοσκοπία Raman αντιμετωπίστηκαν κάποια προβλήματα όσον αφορά τον φαινομενικά θορυβικό χαρακτήρα των φασματικών καμπυλών, τα οποία οφείλονται στην έλλειψη κατάλληλων φίλτρων κατά την λήψη των συγκεκριμένων φασμάτων. Πάρα ταύτα με ενδελεχή μελέτη των εν λόγω φασμάτων διαπιστώθηκε η ύπαρξη των κορυφών που χαρακτηρίζουν το αιγυπτιακό μπλε στην φασματοσκοπία Raman, χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα TableCurve. Η διαφορική θερμική ανάλυση μας έδωσε σημαντικές πληροφορίες για να ερμηνεύσουμε την παρουσία των εξάρσεων στο φάσμα τόσο της υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας όσο και στο φάσμα υπέρυθρης φασματοσκοπίας διέλευσης στην περιοχή των 3500-3600  $\text{cm}^{-1}$  στο δείγμα EGY-1 η οποία οφείλεται σε προσρόφηση νερού από το περιβάλλον. Αυτό ήταν και ο τρόπος διάκρισης μεταξύ του σύγχρονου από το αρχαιολογικό δείγμα αιγυπτιακού μπλε, δηλ. η ύπαρξη η μη της έξαρσης στην περιοχή δόνησης των μορίων του (O-H) στο υπέρυθρο. Η συγκεκριμένη παρατήρηση μπορεί να δώσει στο μέλλον μεθόδους ελέγχου της αυθεντικότητας μιάς ανάλογης χρωστικής σε έργα τέχνης.

Όσον αφορά την ανάλυση με ηλεκτρονική μικροσκοπία με ζεύξη μικροαναλυτή φθορισμού ακτίνων-X του δείγματος EGY-1 ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός της ύπαρξης μολύβδου το οποίο πιθανόν να σχετίζεται με το κράμα χαλκού που χρησιμοποιήθηκε σαν πρώτη ύλη ή στην τεχνολογία παραγωγής γυαλιού της Ελληνιστικής εποχής.

### 8.3 Κύανος ο Σκύθης (κωδικός δείγματος SCY-1, SCY-2, BKL-1, SCY-10)

#### 8.3.1 Εισαγωγή

Ο Θεόφραστος στο «Περί λίθων» μας πληροφορεί ότι για τον κύανο που προέρχεται από την Σκυθία ο οποίος, ταυτίζεται με λαζουρίτη (Caley 1956). Την τεχνική της παραγωγής του πλήθους των τονικών διαβαθμίσεων του λαζουρίτη, το κείμενο μας πληροφορεί ότι, την γνωρίζουν αυτοί που παρασκευάζουν τα φάρμακα. Αυτοί λοιπόν παράγουν τέσσερις διαβαθμίσεις από το ίδιο υλικό, δηλ. τέσσερις τόνους ή αποχρώσεις του μπλέ. Αυτό είναι άλλωστε γνωστό και από την περίοδο της αναγέννησης (Cennini 15ος αιώνας). Όπου γίνεται εκτενής αναφορά στην μέθοδο παρασκευής αυτών των τονικών διαβαθμίσεων, με την χρήση λουτρών σε διαλύματα αλκαλίων του κονιοποιημένου υλικού του λαζουρίτη προκειμένου να απομακρυνθούν οι τυχόν προσμίξεις του από άλλα σύνδρομα ορυκτά. Αυτός ήταν και ο λόγος της υψηλής του τιμής ως χρώμα. Την υψηλή τιμή δικαιολογούσε η μεγάλη απόσταση και η μεταφορά από τον τόπο παραγωγής δηλ. από το Αφγανιστάν και δεύτερον ότι απαιτούσε ειδική τεχνική επεξεργασία για να καταλήξει σε χρωστική.

Theophrastii Eressii De Lapidus 55.9 to Lap 56.1

φασί δ' οί τὰ φάρμακα τρίβοντες τὸν

Σκύθην κύανον ἐξ ἑαυτοῦ ποιεῖν χρώματα τέτταρα, τὸ μὲν πρῶτον ἐκ τῶν λεπτοτάτων λευκότετον, τὸ δὲ δεύτερον ἐκ τῶν παχυτάτων μελάν-  
56 τατον.

*Μ.τ.φ.: λένε δε αυτοί που κατασκευάζουν φάρμακα ότι από τον Σκύθη γίνονται τέσσερις αποχρώσεις, η μεν πρώτη από τους πιο μικρούς κόκκους λευκότερη, από τους μεγαλύτερους κόκκους σκουρότερη απόχρωση.*

#### 8.3.2 Αναλύσεις

Οι αναλύσεις των δειγμάτων λάπις λάζουλι έγιναν με ένα ευρύ φάσμα τεχνικών προκειμένου να διαπιστωθούν οι τυχόν διαφορές ανάλογα με την προέλευση των δειγμάτων. Χρησιμοποιήθηκαν οι εξής τεχνικές φωτοακουστική φασματοσκοπία στο υπέρυθρο, φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Φουριέ με χρήση παστίλιας βρωμιούχου καλίου (KBr) φασματοσκοπία Raman, ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης με ζεύξη μικροαναλυτή φθορισμού ακτίνων-X.



**Εικ.8.28:** Ορυκτό δείγμα Λάπις Λάζουλι με τον κωδικό SCY-1 .



**Εικ. 8.29:** Δείγμα ορυκτού Λάπις Λάζουλι με κωδικό SCY-2.





**Εικ.8.30:** Δείγμα ορυκτού Λαζουρίτη με κωδικό SCY-10.

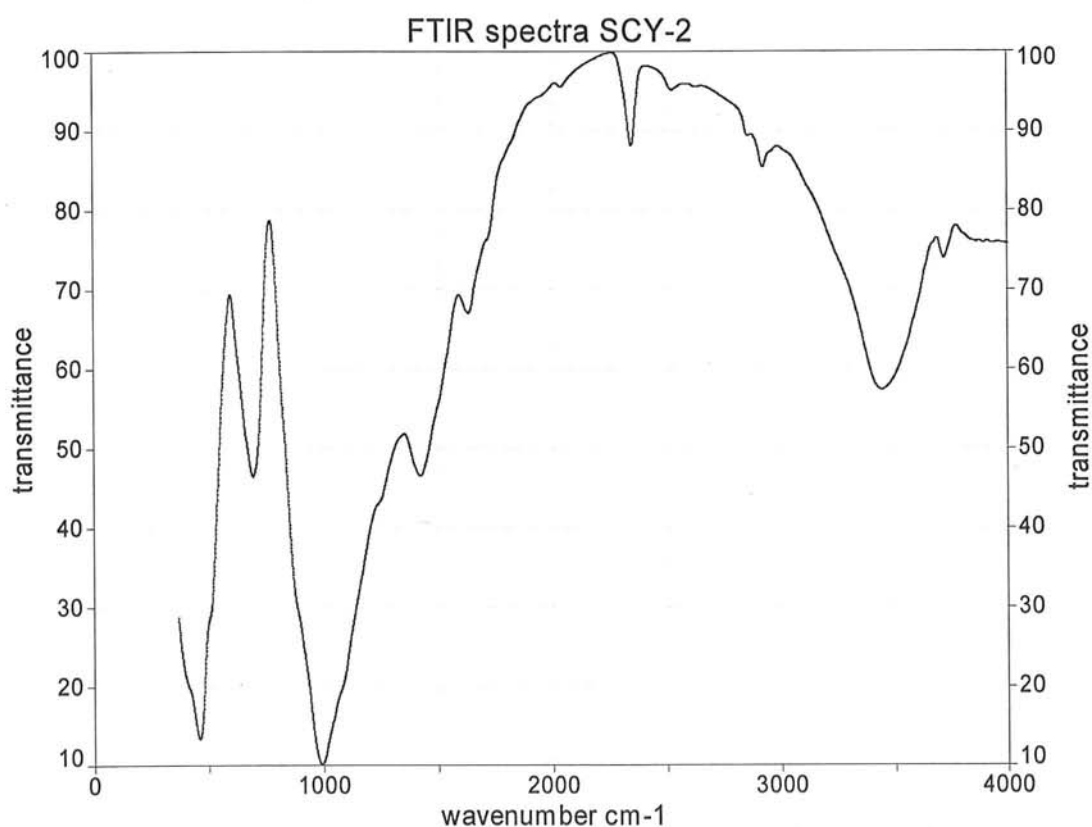


**Εικ.8.31:** Δείγμα ορυκτού Λάπις Λάζουλι απο την περιοχή της Λίμνης Βαϊκάλης στη Σιβηρία της Ρωσσίας με κωδικό BKL-1.

### 8.3.2.1 Αναλύσεις Φωτοακουστικής Φασματοσκοπίας στο ΥΕ

Οι αναλύσεις με υπέρυθρη φασματοσκοπία έγιναν με δύο τεχνικές με φασματοσκοπία υπέρυθρου διέλευσης με παστίλια (KBr) σε συνεργασία με την καθ. Θ.Περάκη στο Πολυτεχνείο στο Τμήμα Μηχανικών Μεταλλείων και με την φωτοακουστική φασματοσκοπία υπέρυθρου σε συνεργασία με τον καθ. Stevenson του Πανεπιστημίου της Βιρτζίνια.

Στο φάσμα υπέρυθρης φασματοσκοπίας διέλευσης με παστίλια βρωμιούχου καλίου του δείγματος SCY-2 διαπιστώσαμε τις εξής τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 458, 696, 989, 1419, 1637, 2047, 2352, 2528, 2860, 2928, 3446, 3719  $\text{cm}^{-1}$  (Εικ. 8.32).

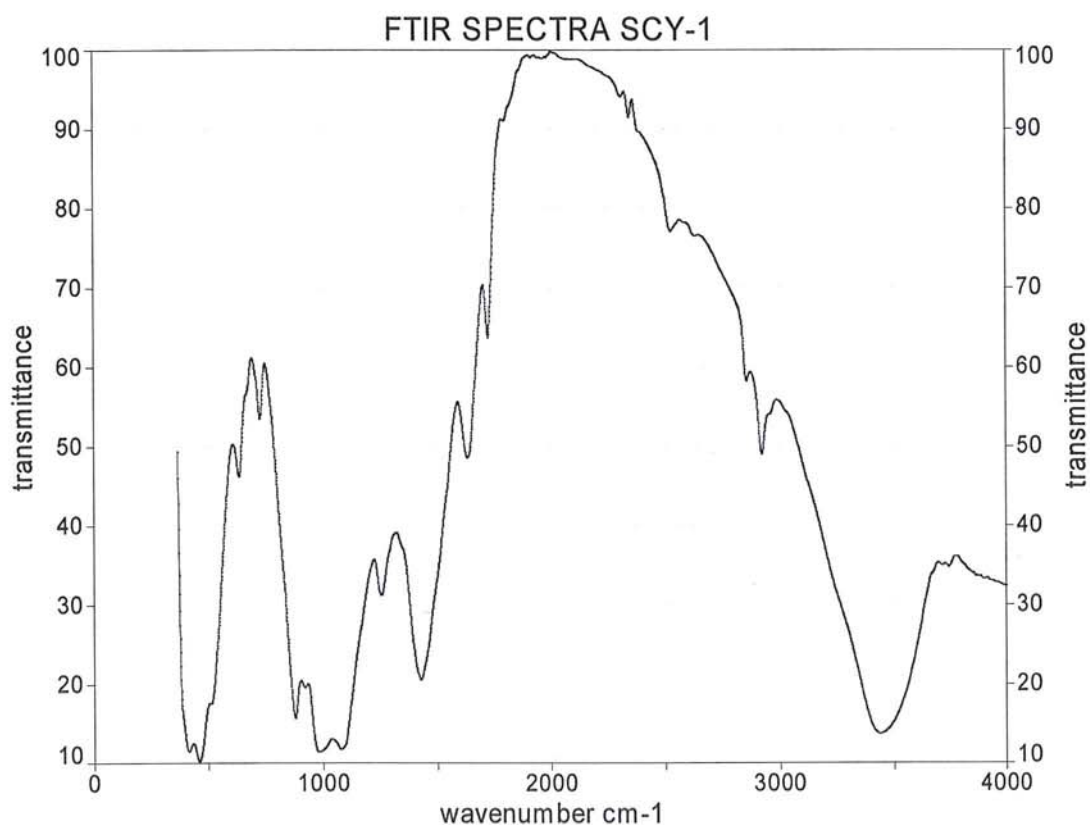


Εικ. 8.32: Φάσμα υπέρυθρης φασματοσκοπίας διέλευσης του δείγματος SCY-2 σε παστίλια KBr.

Για το φάσμα του φυσικού λαζουρίτη στην περιοχή του υπέρυθρου έχουμε από την βιβλιογραφία την πληροφόρηση ότι παρουσιάζει μία περίπλοκη πλατεία μεγάλης έντασης απορρόφηση στις περιοχές των 1088-1110  $\text{cm}^{-1}$  και 1110-1116  $\text{cm}^{-1}$  οι οποίες οφείλονται στην έκταση των τετραέδρων του πυριτίου (Si-O) που αποτελεί τον σκελετό του ορυκτού. Το φάσμα παρουσιάζει μεγάλη ομοιότητα με αυτό του σοδαλίτη που ανήκουν στην ίδια υποκατηγορία των αστριοειδών (feldsparoid subgroup). (Milkey 1960), (Moenke 1962).

Με δεδομένο ότι η περιοχή της δόνησης του τετραέδρου του πυριτίου καλύπτει μεγάλη έκταση στο φάσμα και από την σχετική ένταση που παρουσιάζεται στην συγκεκριμένη περιοχή ταυτίζεται το δείγμα με τον κωδικό SCY-2 με λαζουρίτη.

Στο φάσμα υπέρυθρης φασματοσκοπίας διέλευσης του δείγματος SCY-2 διαπιστώσαμε τις εξής τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 415, 461, 500, 637, 726, 879, 918, 980, 1079, 1254, 1426, 1637, 1724, 2311, 1344, 2528, 2855, 2926, 3450, 3711, 3751  $\text{cm}^{-1}$  (Εικ. 8.33).

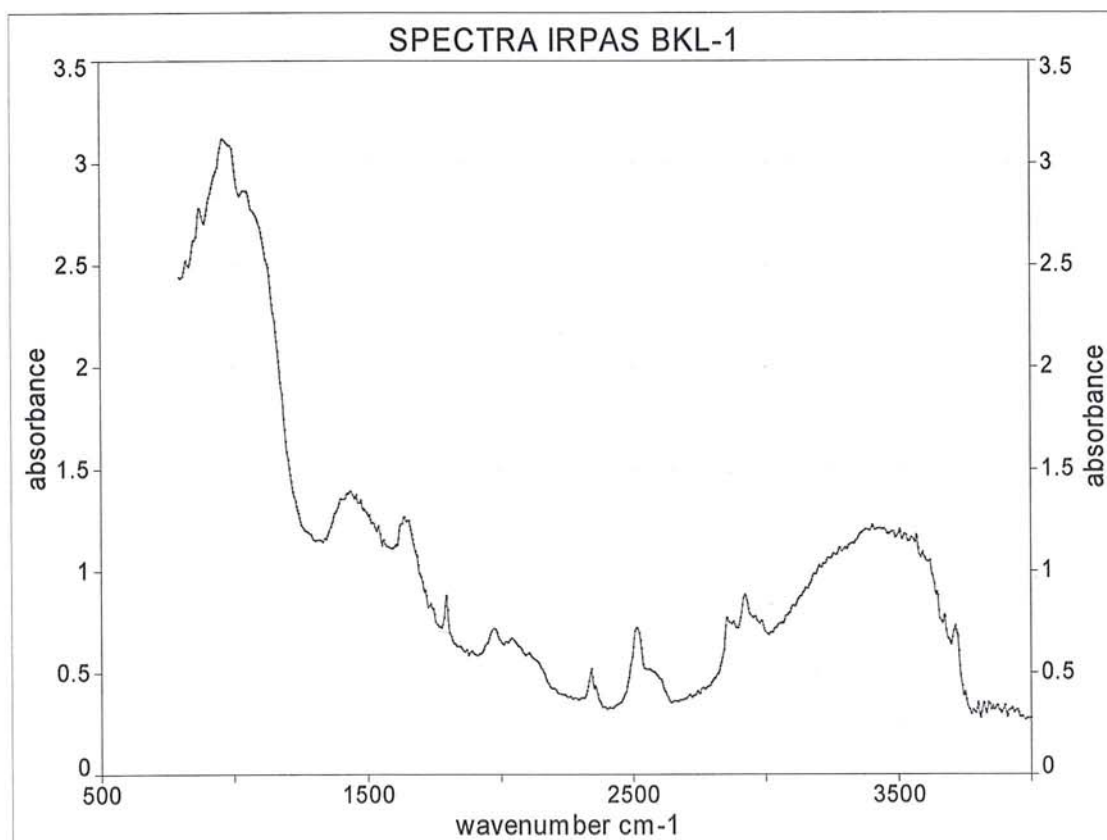


**Εικ. 8.33:** Φάσμα υπέρυθρης φασματοσκοπίας διέλευσης του δείγματος SCY-1 σε παστίλια KBr

Για το φάσμα του φυσικού λαζουρίτη στην περιοχή του υπέρυθρου έχουμε από την βιβλιογραφία την πληροφόρηση ότι παρουσιάζει μία περίπλοκη πλατειά μεγάλης έντασης απορρόφηση στις περιοχές των 1088-1110  $\text{cm}^{-1}$  και 1110-1116  $\text{cm}^{-1}$  οι οποίες οφείλονται στην έκταση των τετραέδρων του πυριτίου (Si-O) που αποτελεί τον σκελετό του ορυκτού. Το φάσμα παρουσιάζει μεγάλη ομοιότητα με αυτό του Σοδαλίτη που ανήκουν στην ίδια υποκατηγορία των αστριοειδών (feldsparoid subgroup). (Milkey 1960),( Moenke 1962).

Με δεδομένο ότι η περιοχή της δόνησης του τετραέδρου του πυριτίου καλύπτει μεγάλη έκταση στο φάσμα και από την σχετική ένταση που παρουσιάζεται στην συγκεκριμένη περιοχή ταυτίζεται το δείγμα με τον κωδικό SCY-1 με λαζουρίτη.

Στα φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος BKL-1 διαπιστώθηκαν οι παρακάτω τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 879, 968, 1033, 1053, 1431, 1458, 1508, 1542, 1639, 1733, 1866, 1971, 2036, 2341, 2360, 2544, 2854, 2923, 2958, 3400, 2710  $\text{cm}^{-1}$  (Εικ. 8.34).

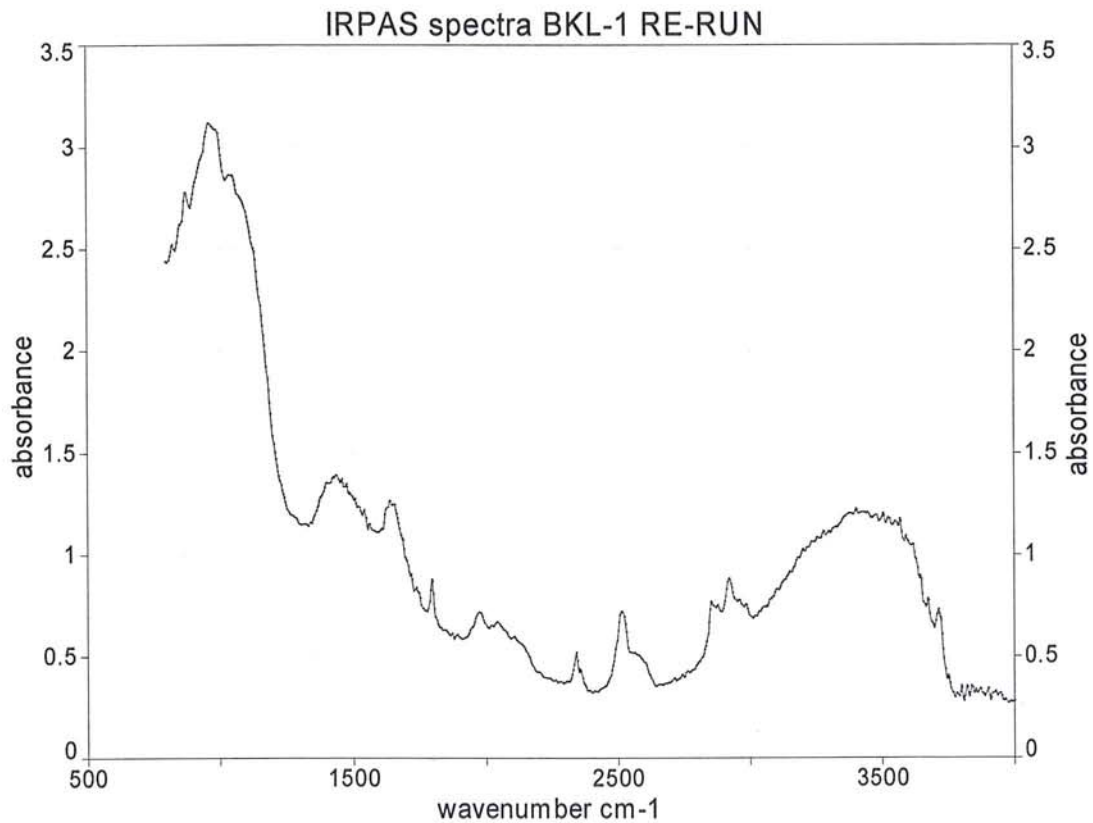


Εικ. 8.34: Φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος BKL-1.

Για το φάσμα του φυσικού λαζουρίτη στην περιοχή του υπέρυθρου έχουμε από την βιβλιογραφία την πληροφόρηση ότι παρουσιάζει μία περίπλοκη πλατειά μεγάλης έντασης απορρόφηση στις περιοχές των 1088-1110  $\text{cm}^{-1}$  και 1110-1116  $\text{cm}^{-1}$  οι οποίες οφείλονται στην έκταση των τετραέδρων του πυριτίου (Si-O) που αποτελεί τον σκελετό του ορυκτού. Το φάσμα παρουσιάζει μεγάλη ομοιότητα με αυτό του σοδαλίτη που ανήκουν στην ίδια υποκατηγορία των αστριοειδών (feldsparoid subgroup). (Milkey 1960),( Moenke 1962).

Με δεδομένο ότι η περιοχή της δόνησης του τετραέδρου του πυριτίου καλύπτει μεγάλη έκταση στο φάσμα και από την σχετική ένταση που παρουσιάζεται στην συγκεκριμένη περιοχή ταυτίζεται το δείγμα με τον κωδικό BKL-1 με λαζουρίτη.

Στα φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος BKL-1 (επαναμέτρηση) διαπιστώθηκαν οι παρακάτω τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 875, 968, 1041, 1400, 1434, 1473, 1542, 1639, 1735, 1793, 1967, 2044, 2337, 2514, 1850, 2923, 2958, 2981, 3400, 3710  $\text{cm}^{-1}$  (Εικ 8.35).



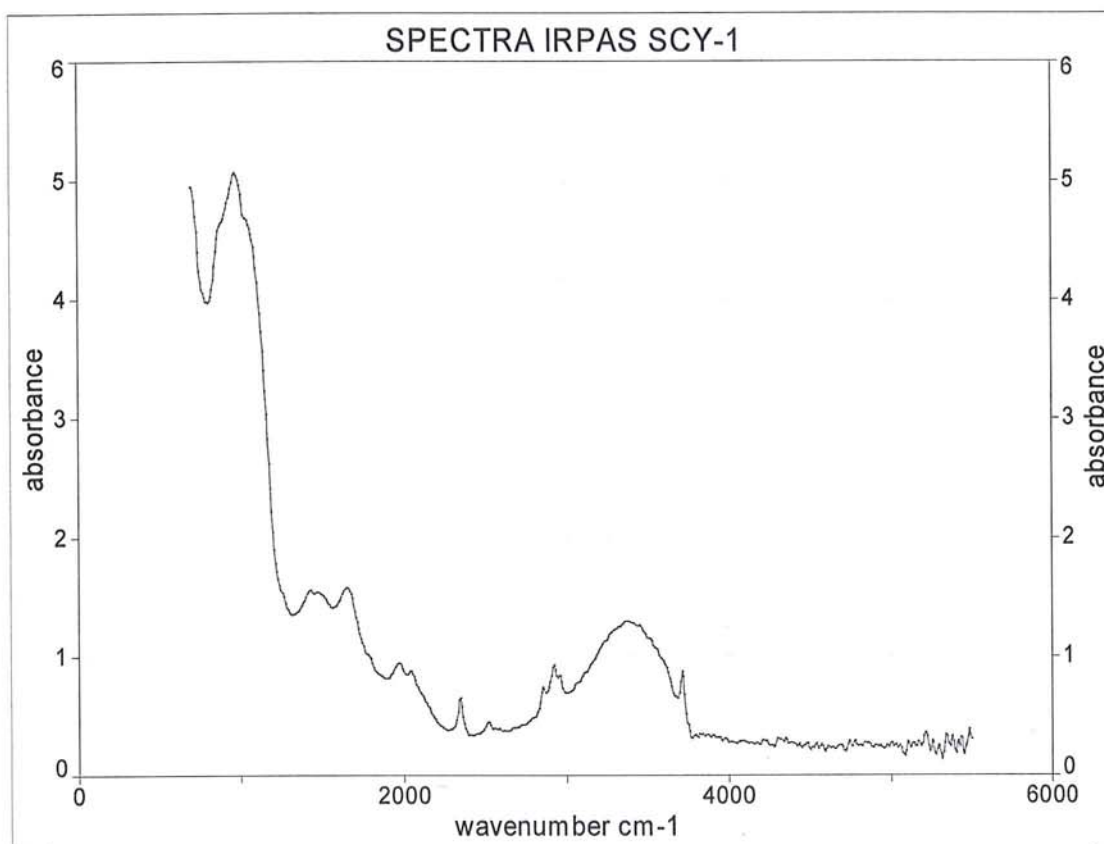
**Εικ. 8.35:** Φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος BKL-1 επαναμέτρηση του ίδιου δείγματος.

Για το φάσμα του φυσικού λαζουρίτη στην περιοχή του υπερύθρου έχουμε από την βιβλιογραφία την πληροφόρηση ότι παρουσιάζει μία περίπλοκη πλατειά μεγάλης έντασης απορρόφηση στις περιοχές των 1088-1110  $\text{cm}^{-1}$  και 1110-1116  $\text{cm}^{-1}$  οι οποίες οφείλονται στην έκταση των τετραέδρων του πυριτίου (Si-O) που αποτελεί τον σκελετό του ορυκτού.

Το φάσμα παρουσιάζει μεγάλη ομοιότητα με αυτό του σοδαλίτη που ανήκουν στην ίδια υποκατηγορία των αστριοειδών (feldsparoid subgroup). (Milkey 1960),( Moenke 1962).

Με δεδομένο ότι η περιοχή της δόνησης του τετραέδρου του πυριτίου καλύπτει μεγάλη έκταση στο φάσμα και από την σχετική ένταση που παρουσιάζεται στην συγκεκριμένη περιοχή ταυτίζεται το δείγμα με τον κωδικό BKL-1 (RE-RUN) με λαζουρίτη.

Στα φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος SCY-1 διαπιστώθηκαν οι παρακάτω τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 964, 1033, 1427, 1473, 1650, 1967, 2044, 2337, 2514, 2862, 2923, 2962, 3400, 3710  $\text{cm}^{-1}$  (Εικ. 8.36).

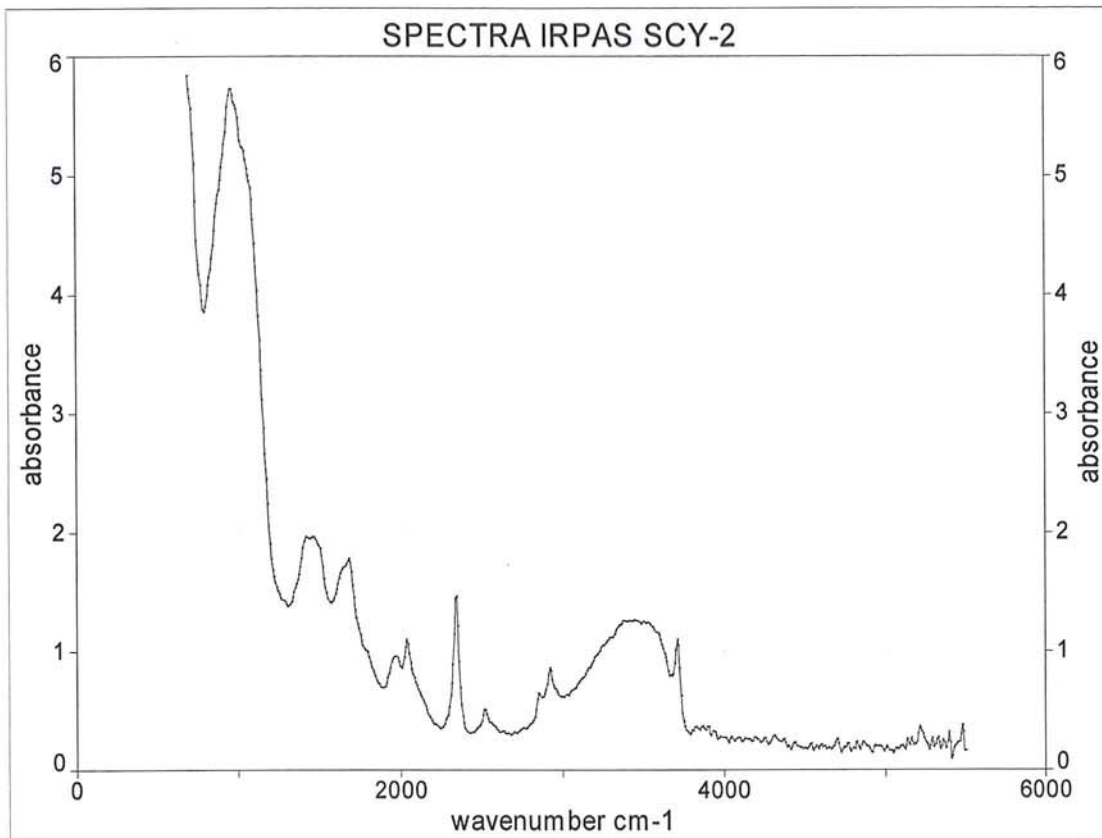


**Εικ. 8.36:** Φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος SCY-1.

Για το φάσμα του φυσικού λαζουρίτη στην περιοχή του υπέρυθρου έχουμε από την βιβλιογραφία την πληροφόρηση ότι παρουσιάζει μία περίπλοκη πλατειά μεγάλης έντασης απορρόφηση στις περιοχές των 1088-1110  $\text{cm}^{-1}$  και 1110-1116  $\text{cm}^{-1}$  οι οποίες οφείλονται στην έκταση των τετραέδρων του πυριτίου (Si-O) που αποτελεί τον σκελετό του ορυκτού. Το φάσμα παρουσιάζει μεγάλη ομοιότητα με αυτό του σοδαλίτη που ανήκουν στην ίδια υποκατηγορία των αστριοειδών (feldsparoid subgroup). (Milkey 1960),( Moenke 1962).

Με δεδομένο ότι η περιοχή της δόνησης του τετραέδρου του πυριτίου καλύπτει μεγάλη έκταση στο φάσμα και από την σχετική ένταση που παρουσιάζεται στην συγκεκριμένη περιοχή ταυτίζεται το δείγμα με τον κωδικό SCY-1 με λαζουρίτη.

Στα φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος SCY-2 διαπιστώθηκαν οι παρακάτω τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 956, 1419, 1458, 1681, 1967, 2036, 2337, 2522, 2854, 2923, 3440, 3710  $\text{cm}^{-1}$  (Εικ. 8.37).

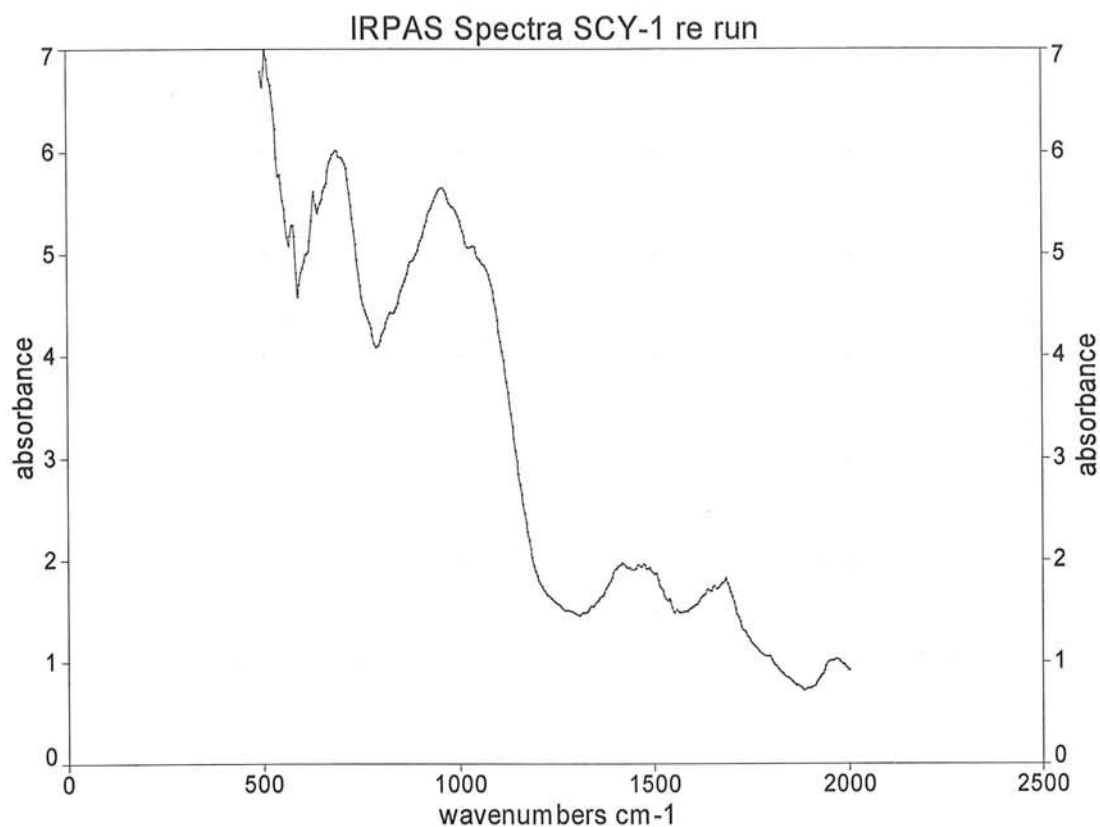


**Εικ. 8.37:** Φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος SCY-2.

Για το φάσμα του φυσικού λαζουρίτη στην περιοχή του υπέρυθρου έχουμε από την βιβλιογραφία την πληροφόρηση ότι παρουσιάζει μία περίπλοκη πλατειά μεγάλης έντασης απορρόφηση στις περιοχές των 1088-1110  $\text{cm}^{-1}$  και 1110-1116  $\text{cm}^{-1}$  οι οποίες οφείλονται στην έκταση των τετραέδρων του πυριτίου (Si-O) που αποτελεί τον σκελετό του ορυκτού. Το φάσμα παρουσιάζει μεγάλη ομοιότητα με αυτό του σοδαλίτη που ανήκουν στην ίδια υποκατηγορία των αστριοειδών (feldsparoid subgroup). (Milkey 1960),( Moenke 1962).

Με δεδομένο ότι η περιοχή της δόνησης του τετραέδρου του πυριτίου καλύπτει μεγάλη έκταση στο φάσμα και από την σχετική ένταση που παρουσιάζεται στην συγκεκριμένη περιοχή ταυτίζεται το δείγμα με τον κωδικό SCY-2 με λαζουρίτη.

Στο φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος SCY-1 σε επαναληπτική του μέτρηση στην περιοχή των 500-2000  $\text{cm}^{-1}$  διαπιστώθηκαν οι παρακάτω τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 574, 632, 686, 825, 875, 960, 1037, 1415, 1458, 1473, 1488, 1508, 1542, 1635, 1654, 1685, 1931  $\text{cm}^{-1}$ . (Εικ. 8.38)



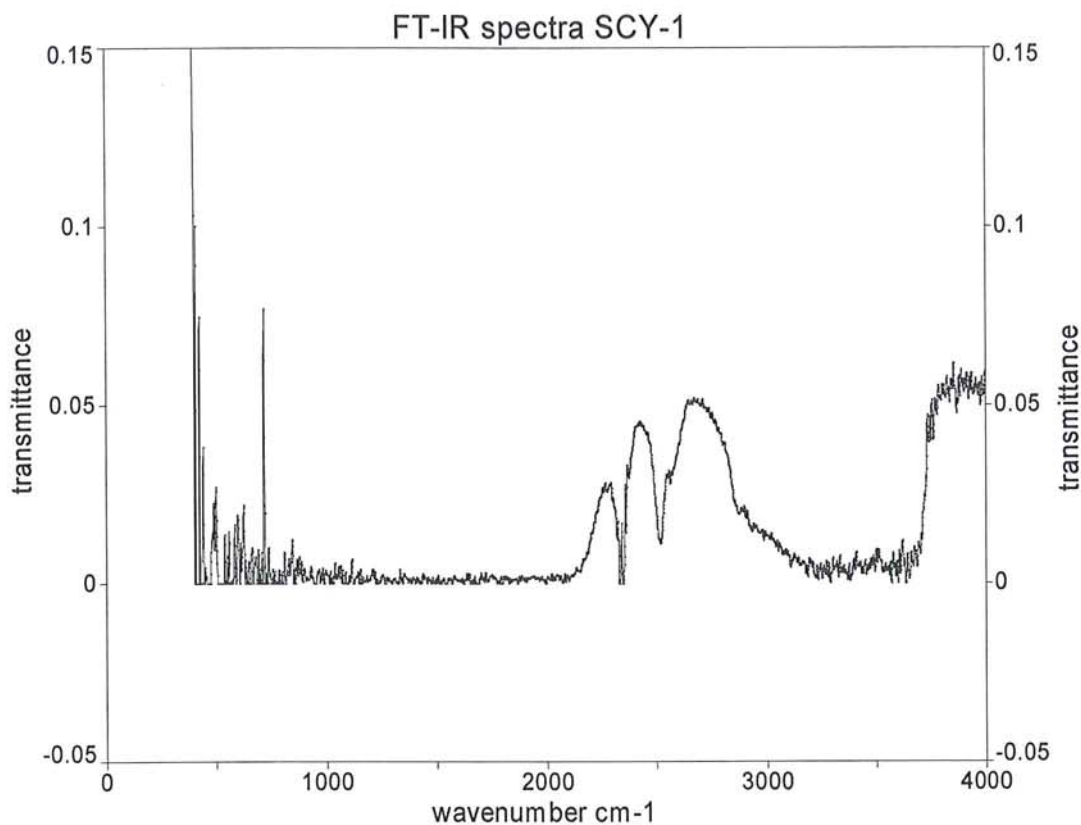
**Εικ. 8.38:** Φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος SCY-1 επαναληπτική μέτρηση στην περιοχή των 500-2000 cm-1.

Για το φάσμα του φυσικού λαζουρίτη στην περιοχή του υπέρυθρου έχουμε από την βιβλιογραφία την πληροφόρηση ότι παρουσιάζει μία περίπλοκη πλατειά μεγάλης έντασης απορρόφηση στις περιοχές των 1088-1110 cm-1 και 1110-1116 cm-1 οι οποίες οφείλονται στην έκταση των τετραέδρων του πυριτίου (Si-O) που αποτελεί τον σκελετό του ορυκτού. Το φάσμα παρουσιάζει μεγάλη ομοιότητα με αυτό του σοδαλίτη που ανήκουν στην ίδια υποκατηγορία των αστριοειδών (feldsparoid subgroup). (Milkey 1960),( Moenke 1962).

Με δεδομένο ότι η περιοχή της δόνησης του τετραέδρου του πυριτίου καλύπτει μεγάλη έκταση στο φάσμα και από την σχετική ένταση που παρουσιάζεται στην συγκεκριμένη περιοχή ταυτίζεται το δείγμα με τον κωδικό SCY-1 Re-Run με λαζουρίτη.

Στο φάσμα υπέρυθρης φασματοσκοπίας διέλευσης του δείγματος SCY-1 μετρήθηκαν οι εξής τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 409, 425, 441, 499, 539, 557, 584, 597, 624, 717, 808, 844, 874, 929, 1035, 1113, 1152, 1330, 2267, 2292, 2341, 2368, 2425, 2557, 2671, 2896, 3404, 3509, 3615, 3854 cm-1 (Εικ. 8.39).



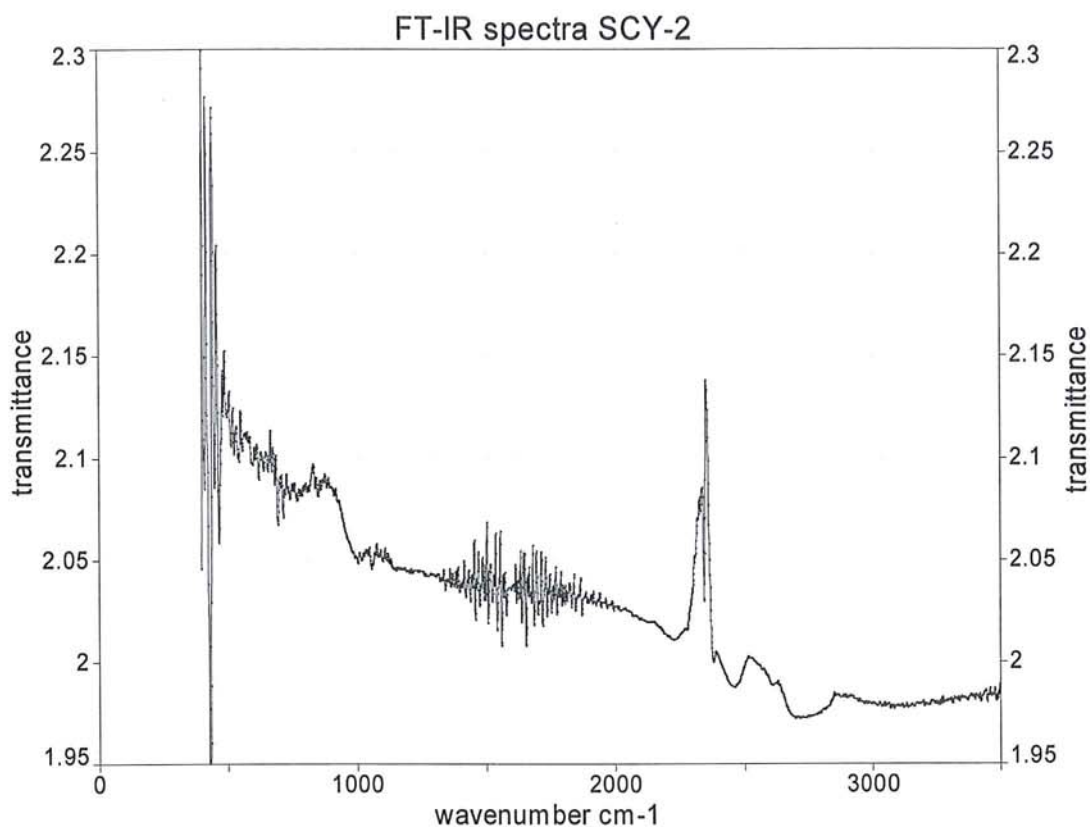


**Εικ. 8.39:** Φάσμα υπέρυθρης φασματοσκοπίας διέλευσης του δείγματος SCY-1.

Για το φάσμα του φυσικού λαζουρίτη στην περιοχή του υπέρυθρου έχουμε από την βιβλιογραφία την πληροφόρηση ότι παρουσιάζει μία περίπλοκη πλατειά μεγάλης έντασης απορρόφηση στην περιοχή και 1110-1116  $\text{cm}^{-1}$  η οποία οφείλεται στην έκταση των τετραέδρων του πυριτίου (Si-O) που αποτελεί τον σκελετό του ορυκτού. Το φάσμα παρουσιάζει μεγάλη ομοιότητα με αυτό του σοδαλίτη που ανήκουν στην ίδια υποκατηγορία των αστριοειδών (feldsparoid subgroup). (Milkey 1960),( Moenke 1962).

Σύμφωνα με τα παραπάνω η δόνηση στην περιοχή 1113  $\text{cm}^{-1}$  ταυτίζει το δείγμα μας με λαζουρίτη γιατί αποκαλύπτει την χαρακτηριστική δόνηση του τετραέδρου του πυριτίου.

Στο φάσμα υπέρυθρης φασματοσκοπίας διέλευσης του δείγματος SCY-2 μετρήθηκαν οι εξής τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 419, 442, 458, 488, 507, 520, 551, 667, 728, 830, 877, 1010, 1049, 1079, 1108, 1416, 1455, 1504, 1538, 1556, 1633, 1681, 1729, 1842, 1865, 2340, 2353, 2517, 2629, 2851  $\text{cm}^{-1}$  (8.40).



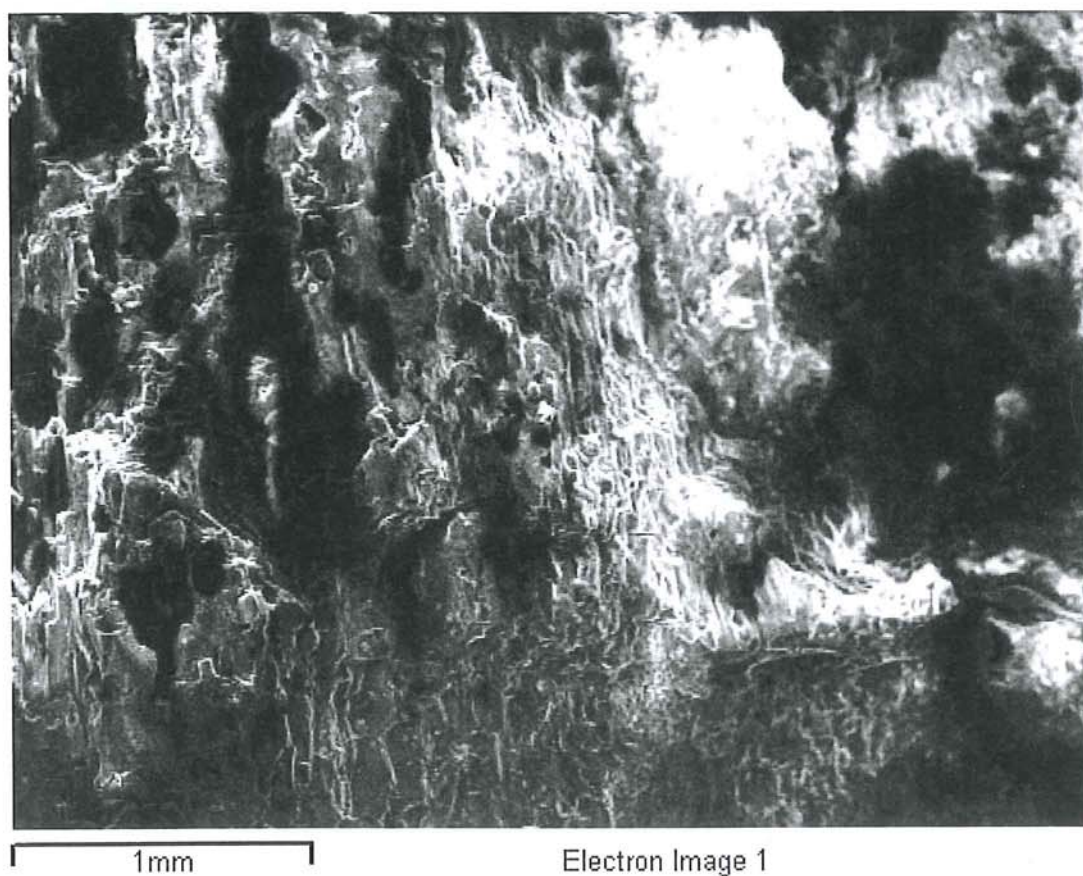
**Εικ. 8.40:** Φάσμα υπέρυθρης φασματοσκοπίας διέλευσης του δείγματος SCY-2.

Για το φάσμα του φυσικού λαζουρίτη στην περιοχή του υπέρυθρου έχουμε από την βιβλιογραφία την πληροφόρηση ότι παρουσιάζει μία περίπλοκη πλατειά μεγάλης έντασης απορρόφηση στις περιοχές των 1088-1110  $\text{cm}^{-1}$  και 1110-1116  $\text{cm}^{-1}$  οι οποίες οφείλονται στην έκταση των τετραέδρων του πυριτίου (Si-O) που αποτελεί τον σκελετό του ορυκτού. Το φάσμα παρουσιάζει μεγάλη ομοιότητα με αυτό του σοδαλίτη που ανήκουν στην ίδια υποκατηγορία των αστριοειδών (feldsparoid subgroup). (Milkey 1960),( Moenke 1962).

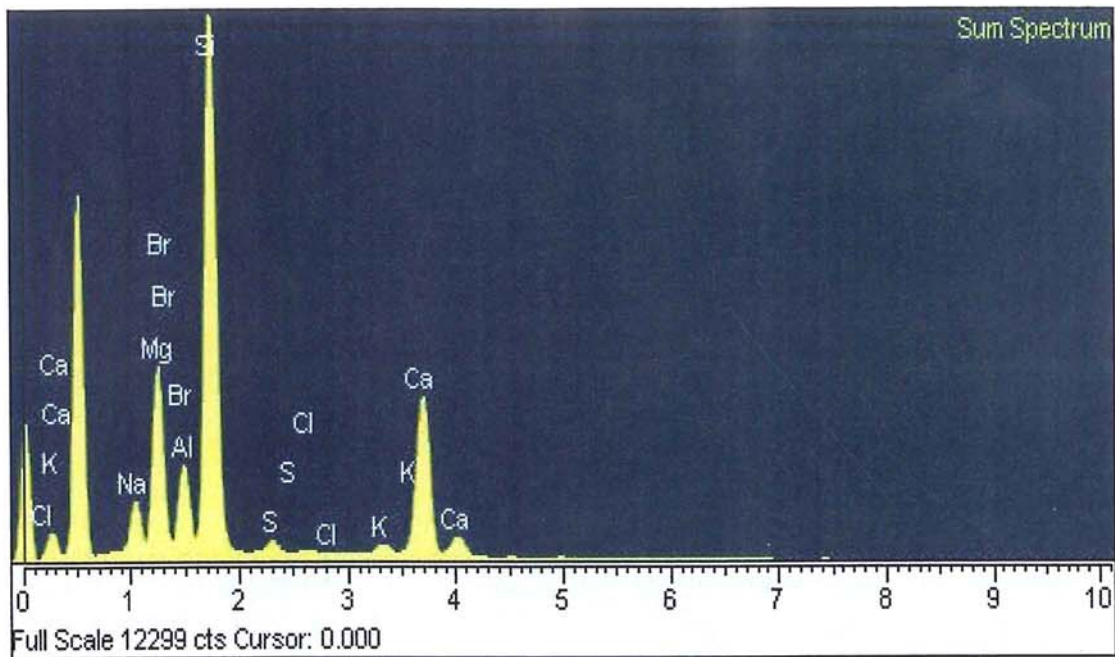
Σύμφωνα με τα παραπάνω οι εξής δονήσεις 1010, 1049, 1079, 1108  $\text{cm}^{-1}$  μας ταυτίζουν το δείγμα με Λαζουρίτη γιατί μας αποκαλύπτουν την περιοχή όπου δονείται σε δόνηση έκτασης ο δεσμός του πυριτίου (Si-O) που αποτελούν την χαρακτηριστική δομή του ορυκτού (Εικ. 8.40).

### 8.3.2.2 Αναλύσεις SEM/EDS

Οι αναλύσεις με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης με ζεύξη με μικροαναλυτή φθορισμού ακτίνων-X έγιναν στο Εργαστήριο Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης της Σχολής Συντήρησης Αρχαιοτήτων του ΤΕΙ Αθήνας σε συνεργασία με τον υπεύθυνο κ. Αθ. Καραμπότσο (Εικ. 8.41, 8.42) (πίν. 8.3) (Εικ. 8.43, 8.44) (πίν. 8.4) (Εικ.8.45) (Εικ. 8.46) (πιν. 8.5).



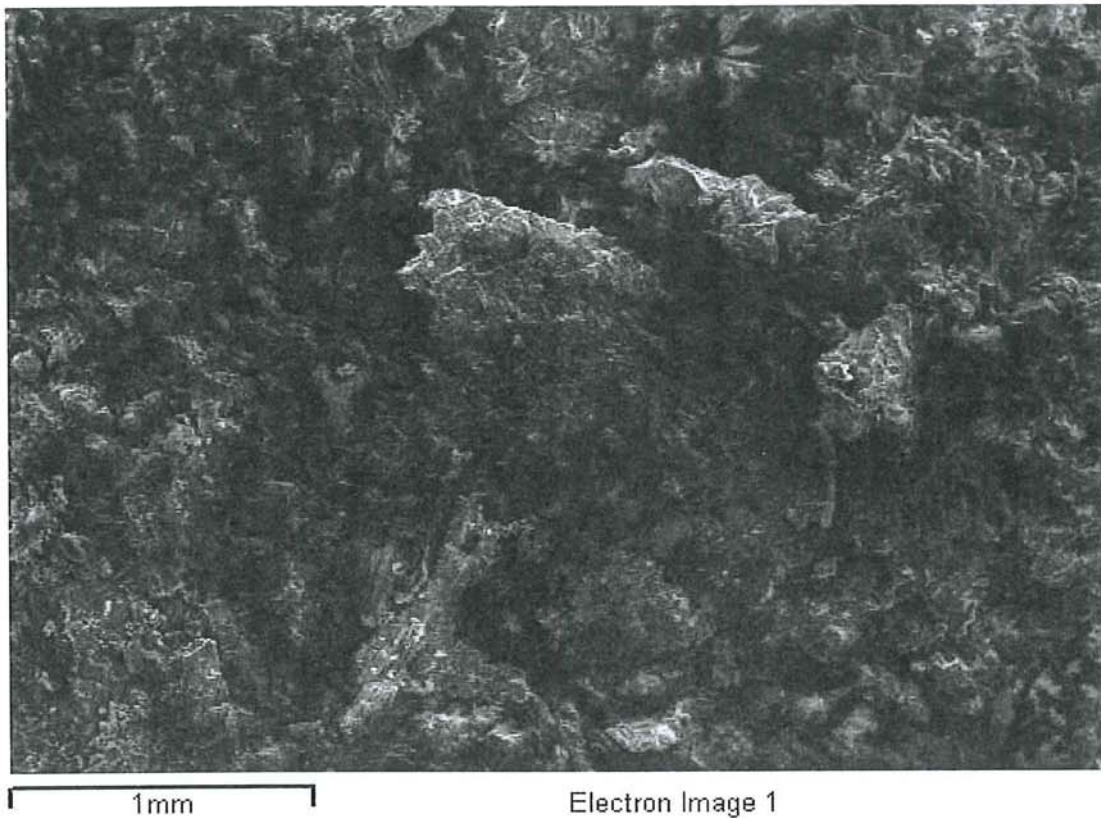
**Εικ. 8.41:** Μικροφωτογραφία SEM του δείγματος SCY-1.



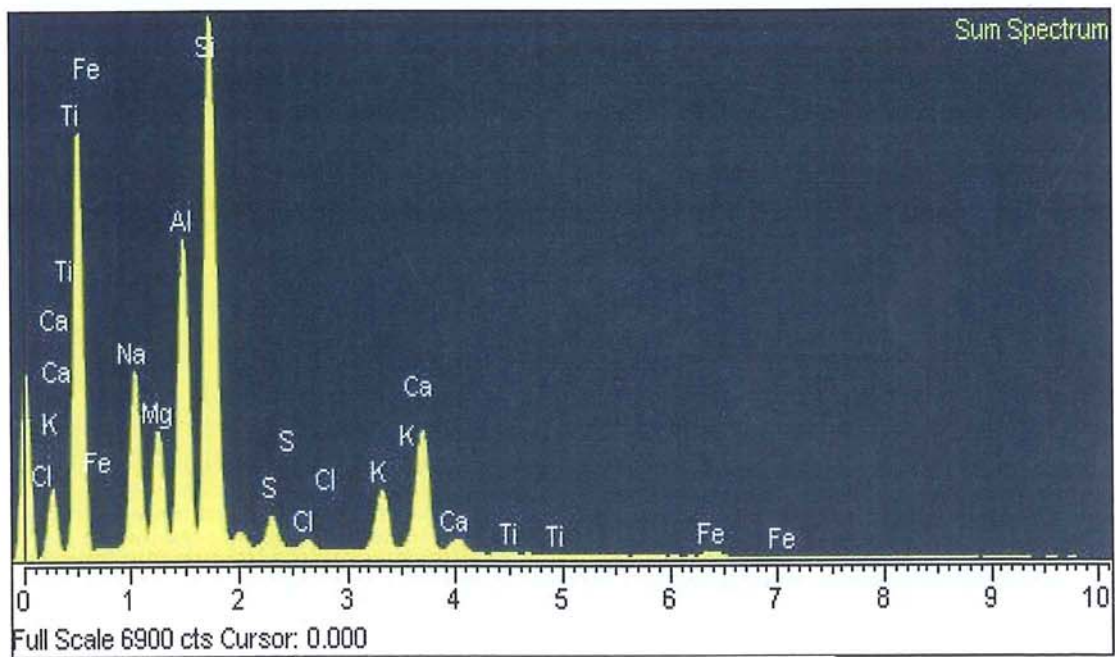
Εικ. 8.42: Φάσμα SEM του δείγματος SCY-1

Πίνακας 8.3: Ανάλυση SEM/EDS του δείγματος SCY-1.

Element	App Conc.	Intensity Corr.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic %
Na K	4.14	1.2032	4.41	0.10	5.74
Mg K	10.24	0.9541	13.75	0.24	16.95
Al K	3.12	0.8183	4.88	0.68	5.42
Si K	30.12	0.7943	48.58	0.79	51.83
S K	0.65	0.6182	1.35	0.07	1.26
Cl K	0.28	0.6048	0.59	0.06	0.50
K K	0.87	0.9346	1.20	0.06	0.92
Ca K	15.09	0.9104	21.24	0.36	15.88
Br L	2.38	0.7610	4.01	1.37	1.50
Totals			100.00		



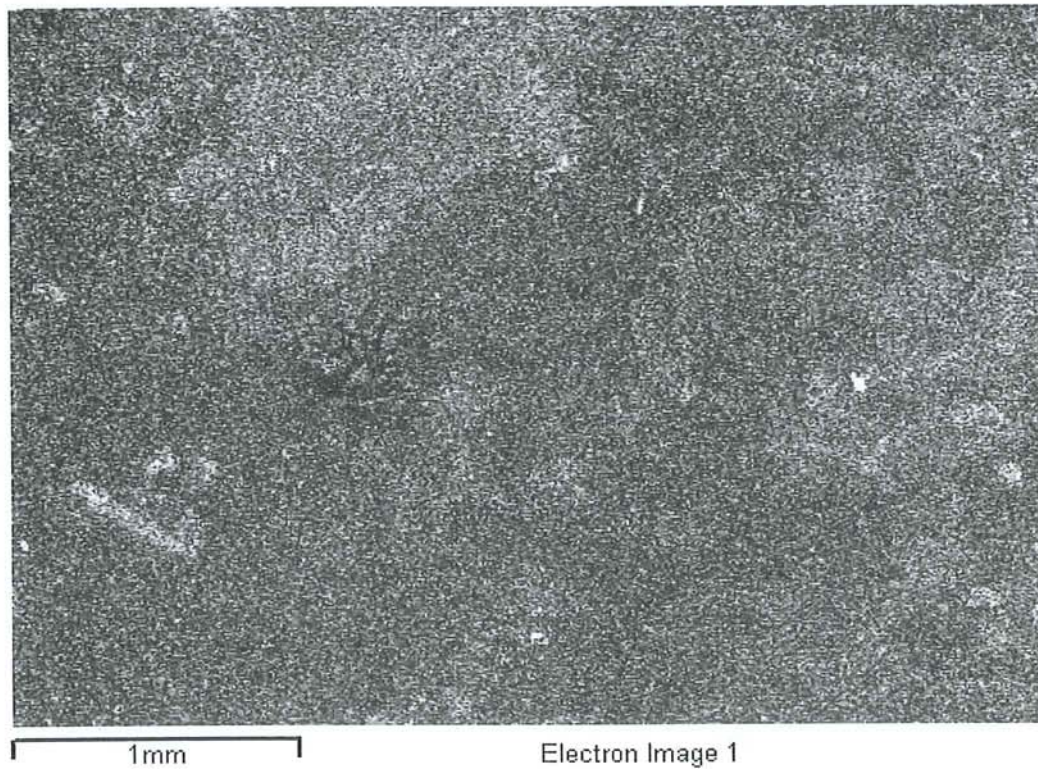
**Εικ.8.43:** Μικροφωτογραφία SEM του δείγματος SCY-2.



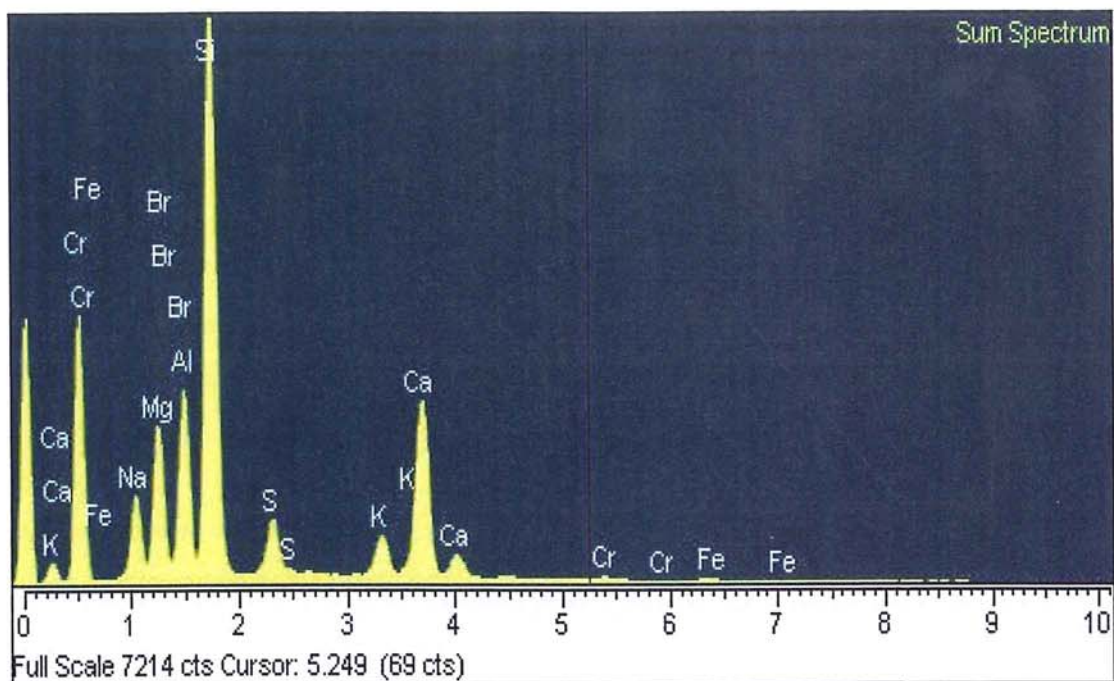
**Εικ.8.44:** Φάσμα SEM του δείγματος SCY-2.

**Πίνακας 8.4:** Ανάλυση SEM/EDS του δείγματος SCY-2.

Element	App Conc.	Intensity Corr.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic %
Na K	12.39	1.2643	12.13	0.10	15.11
Mg K	5.15	0.8426	7.56	0.10	8.91
Al K	12.05	0.8305	17.95	0.13	19.05
Si K	22.83	0.7181	39.35	0.17	40.12
S K	1.53	0.6327	2.99	0.09	2.67
Cl K	0.43	0.6074	0.87	0.07	0.70
K K	4.06	0.9283	5.41	0.09	3.96
Ca K	8.65	0.8906	12.03	0.12	8.59
Ti K	0.16	0.7655	0.26	0.07	0.15
Fe K	0.98	0.8412	1.45	0.12	0.74
Totals			100.00		



**Εικ. 8.45:** Μικροφωτογραφία του δείγματος BKL-1.



Εικ. 8.46: Φάσμα SEM του δείγματος με κωδικό BKL-1.

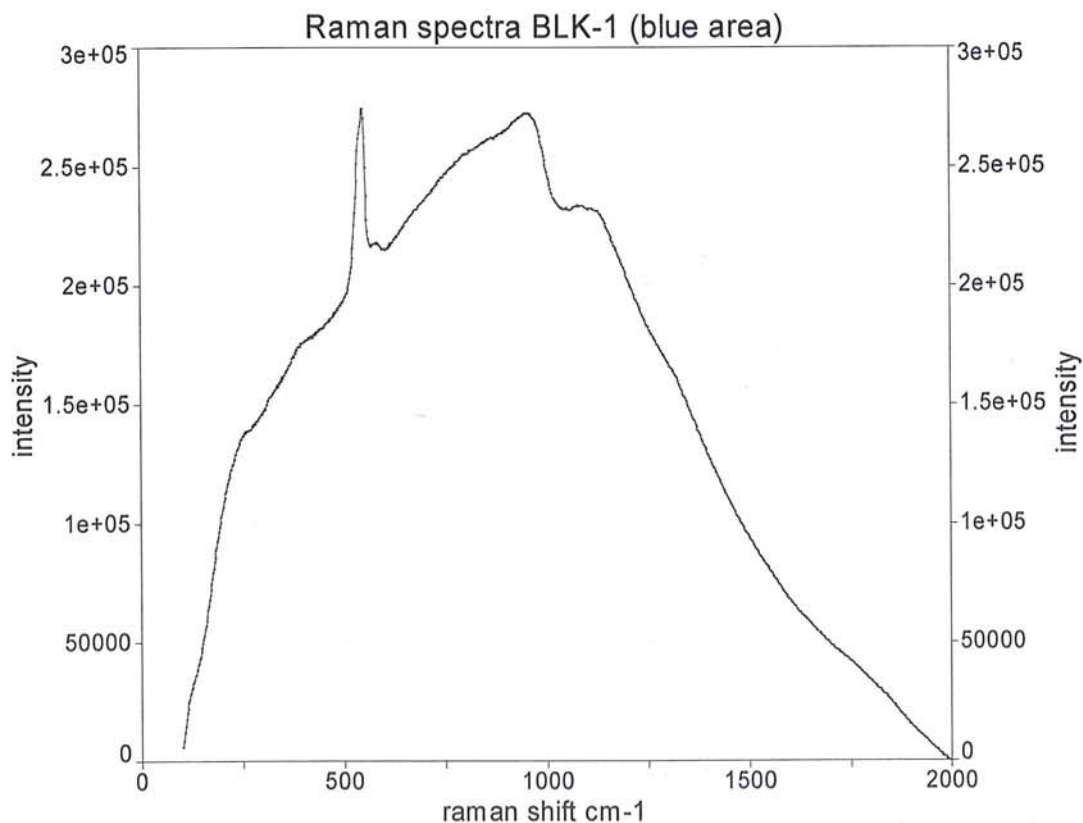
Πίνακας 8.5: Ανάλυση SEM/EDS του δείγματος BKL-1.

Element	App	Intensity	Weight%	Weight%	Atomic %
	Conc.	Corrn.		Sigma	
Na K	5.77	1.1706	5.75	0.14	7.60
Mg K	7.37	0.9118	9.42	0.21	11.78
Al K	6.60	0.8542	9.01	0.79	10.15
Si K	28.00	0.7709	42.34	0.83	45.84
S K	2.83	0.6400	5.16	0.14	4.89
K K	3.02	0.9357	3.76	0.12	2.92
Ca K	14.94	0.9012	19.33	0.40	14.66
Cr K	0.25	0.8076	0.37	0.10	0.22
Fe K	0.30	0.8393	0.42	0.11	0.23
Br L	3.04	0.7944	4.46	1.64	1.70
Totals			100.00		

### 8.3.2.3 Αναλύσεις Raman

Η μέθοδος Raman χρησιμοποιήθηκε με το όργανο Rockhound που αναφέραμε πιο πάνω, και μετρήθηκαν τα δείγματα SCY-1, SCY-2, SCY-10, BKL-1 σε συνεργασία με τον Travis Thompson. Πρόκειται για δείγματα ορυκτών που προέρχονται από την διεθνή έκθεση του Μονάχου του Νοεμβρίου του 2006 (Mineralientage 2006). Τα δείγματα δεν υπέστησαν κάποια προετοιμασία και οι λήψεις των φασμάτων που ακολουθούν περιγράφουν την περιοχή που αναλύεται κάθε φορά. Όσον αφορά το όργανο το range ήταν 35  $\mu$ . και οι σαρώσεις 8. πρόκειται για μια απολύτως μη καταστροφική τεχνική ανάλυσης η οποία μπορεί να εφαρμόζεται σε έργα τέχνης.

Στο φάσμα Raman του δείγματος με κωδικό BKL-1 στην μπλε περιοχή του διαπιστώσαμε τις παρακάτω τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 549, 582, 955  $\text{cm}^{-1}$  (Εικ. 8.47).



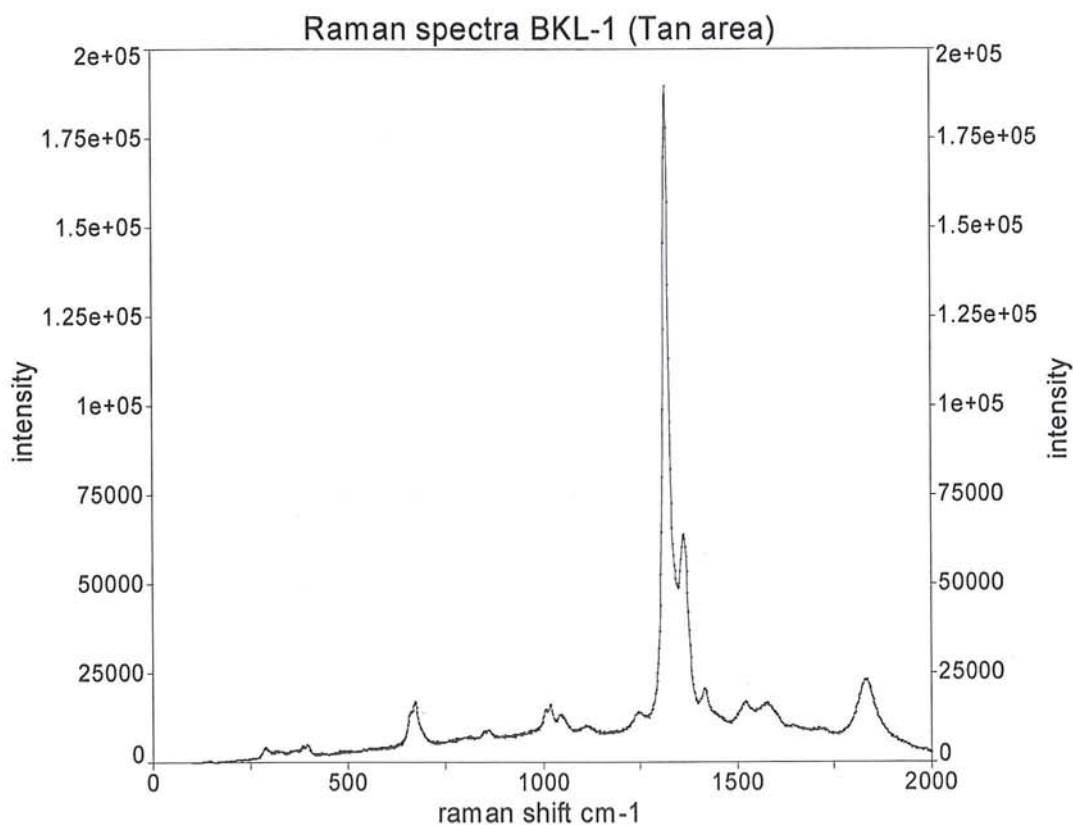
Εικ.8.47: Φάσμα Raman του δείγματος BKL-1 στην μπλε περιοχή του δείγματος

Από την βιβλιογραφία γνωρίζουμε ότι στο φάσμα Raman εμφανίζεται μια ισχυρή κορυφή στην περιοχή των 548  $\text{cm}^{-1}$  η οποία αντιστοιχεί στο ιόν του τρισθενούς θείου ( $\text{S}^{3-}$ ) (Guineau 1984). Η σημασία της παραπάνω ταύτισης έγγειται στο γεγονός ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί για μη καταστροφικές αναλύσεις έργων τέχνης ακόμα και πολύ μικρών διαστάσεων.



Από την μελέτη του φάσματος Raman του δείγματος με κωδικό BKL-1 της μπλε περιοχής του δείγματος διαπιστώσαμε την ύπαρξη της χαρακτηριστικής κορυφής στα 549  $\text{cm}^{-1}$  η οποία μας ταυτίζει το δείγμα με λαζουρίτη.

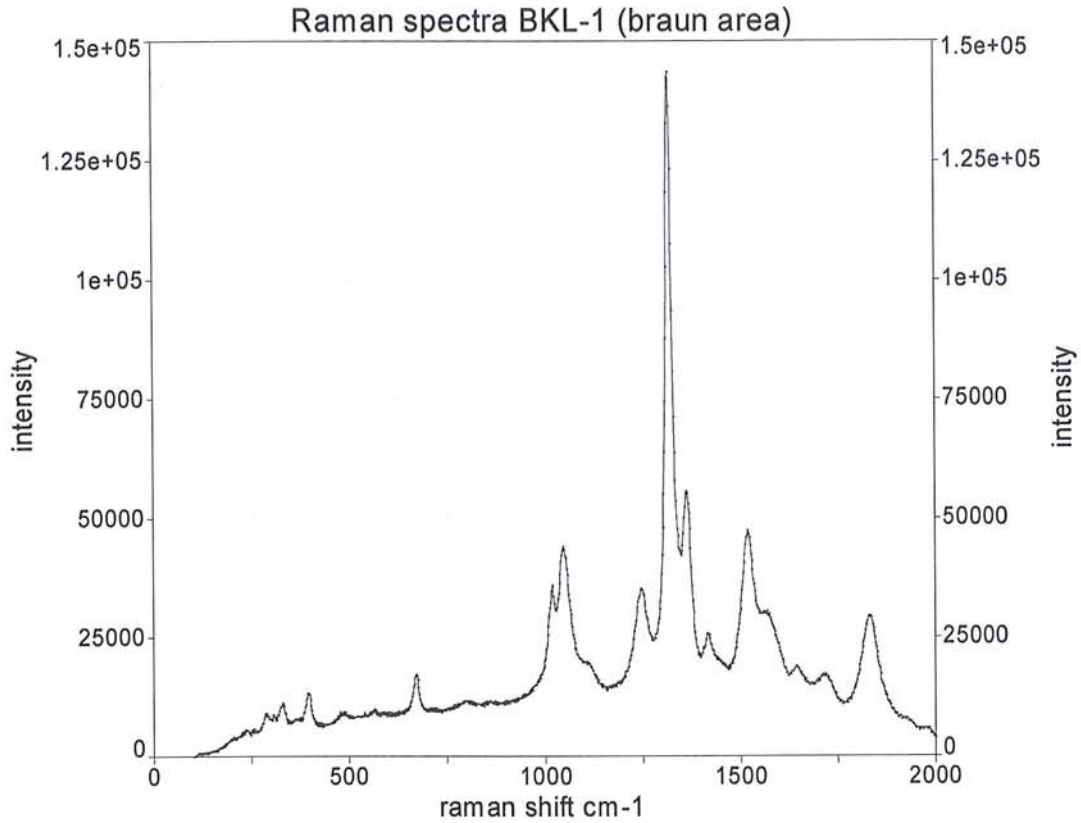
Στο φάσμα Raman του δείγματος με κωδικό BKL-1 στην κιτρινόμαυρη περιοχή του διαπιστώσαμε τις παρακάτω τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 671, 1020, 1319, 1361, 1415, 1523, 1573, 1829  $\text{cm}^{-1}$  (Εικ. 8.48).



**Εικ.8.48:** Φάσμα Raman του δείγματος BKL-1 κιτρινόμαυρης περιοχής του δείγματος.

Από την βιβλιογραφία προκύπτει ότι οι τιμές για την κορυφή στα 1363  $\text{cm}^{-1}$  αντιστοιχεί στην παρουσία ανθρακικών ενώσεων ( Rutherford, Gettens, Kuhn, Chase 1993). Artists Pigments Vol.2.

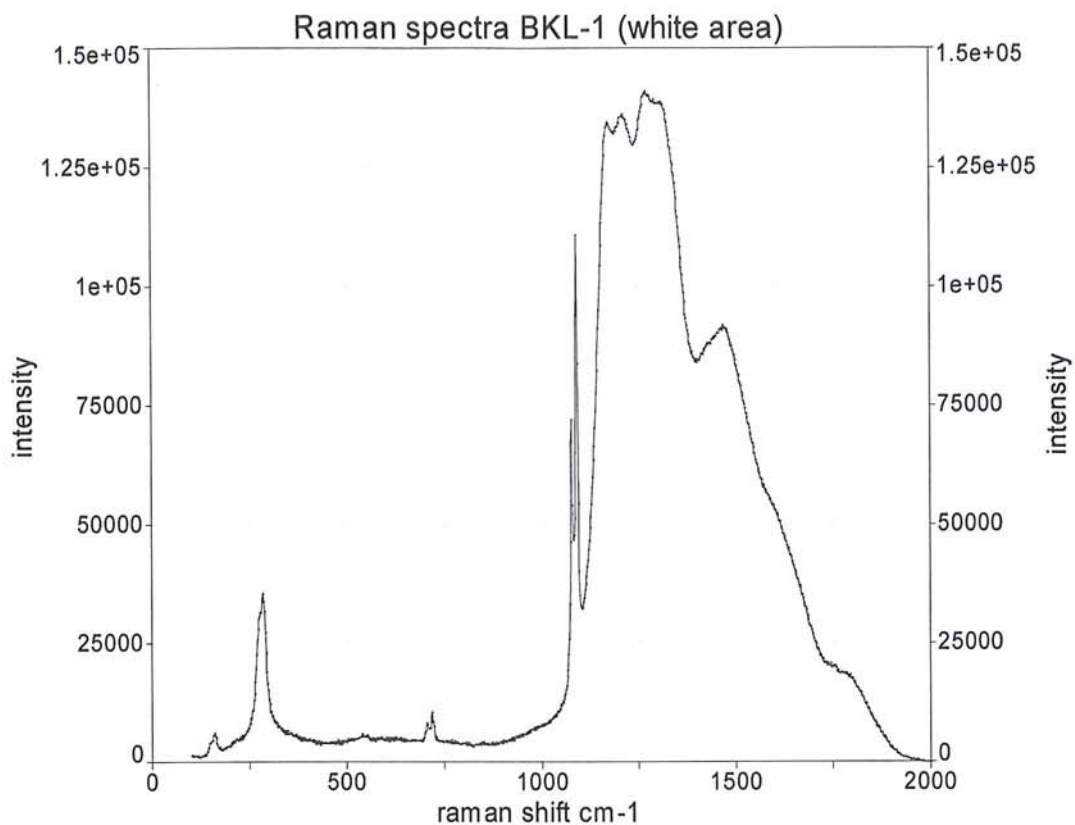
Στο φάσμα Raman του δείγματος με κωδικό BKL-1 στην καφέ περιοχή του διαπιστώσαμε τις παρακάτω τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 298, 330, 395, 673, 1020, 1046, 1242, 1319, 1361, 1415, 1519, 1643, 1712, 1829  $\text{cm}^{-1}$  (Εικ. 8.49).



**Εικ. 8.49:** Φάσμα Raman του δείγματος BKL-1 της καφέ περιοχής του δείγματος.

Από την βιβλιογραφία προκύπτει ότι οι τιμές Raman για τις κορυφές στα 1053 και 1363  $\text{cm}^{-1}$  αντιστοιχούν στην παρουσία ανθρακικών ενώσεων ( Rutherford, Gettens, Kuhn, Chase 1993). Artists Pigments Vol.2.

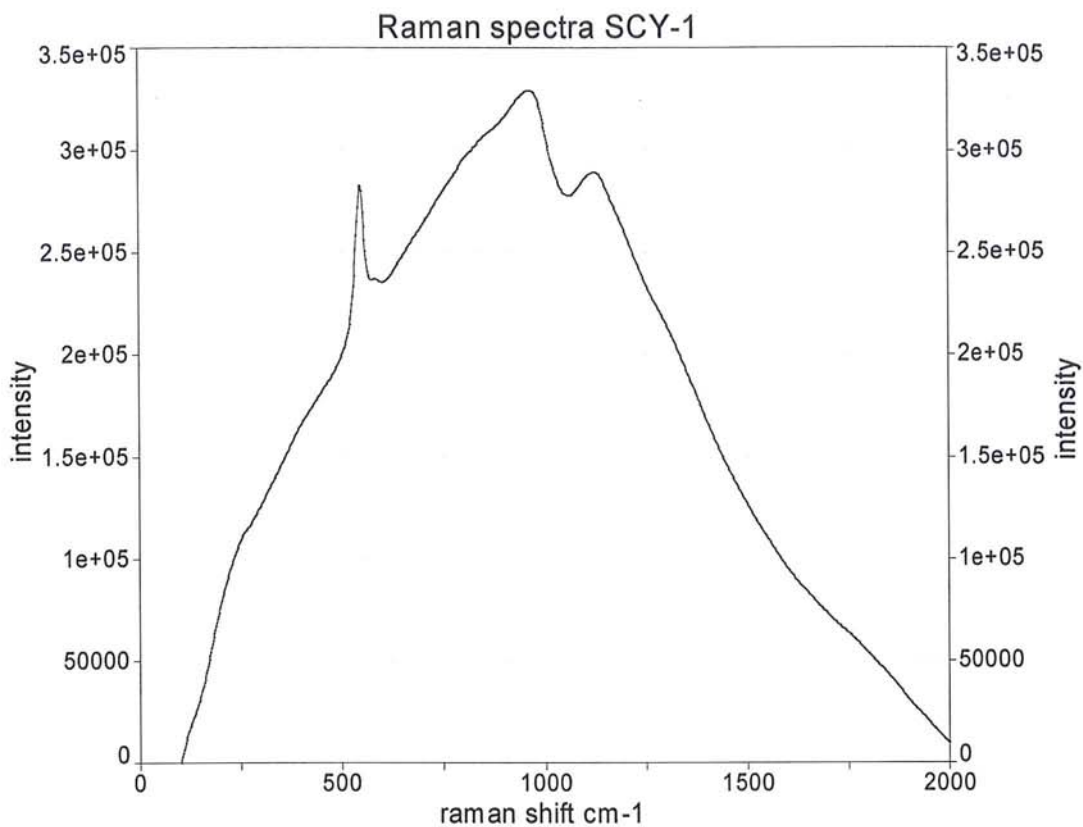
Στο φάσμα Raman του δείγματος με κωδικό BKL-1 στην λευκή περιοχή του διαπιστώσαμε τις παρακάτω τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 161, 285, 714, 717, 1079, 1092, 1172, 1215, 1274, 1471  $\text{cm}^{-1}$  (Εικ. 8.50).



**Εικ. 8.50:** Φάσμα Raman του δείγματος BKL-1 της λευκής περιοχής του δείγματος.

Κατά τους Giodomaine and Damen (1966) έχουμε τις εξής τιμές Raman για χαρακτηρισμό του ασβεστίτη στα 157 $\nu$ w; 282 $\nu$ w; 1088 $\nu$ s  $\text{cm}^{-1}$  όπου γειτνιάζουν με τις τιμές του φάσματος μας Raman στα 161, 285, 1092  $\text{cm}^{-1}$ .

Στο φάσμα Raman του δείγματος με κωδικό SCY-1 διαπιστώσαμε την παρακάτω τιμή για την αντίστοιχη κορυφή: 547  $\text{cm}^{-1}$ .

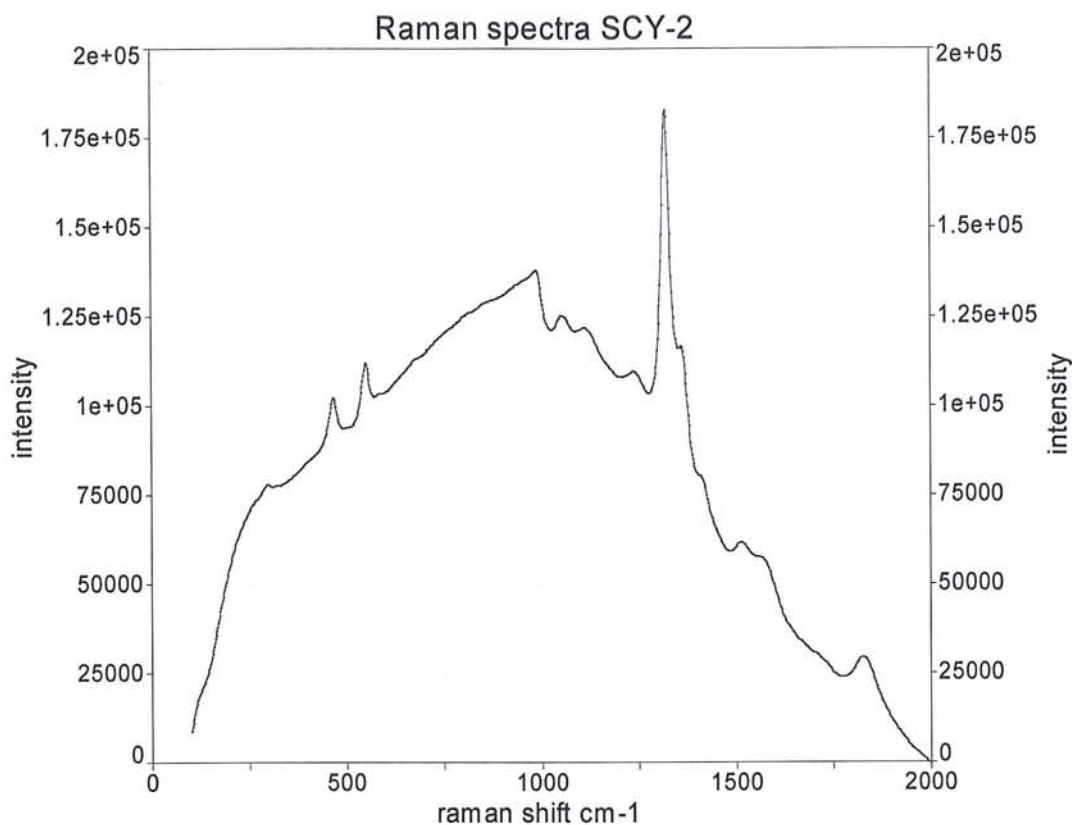


**Εικ. 8.51:** Φάσμα Ραμάν του δείγματος SCY-1.

Από την βιβλιογραφία γνωρίζουμε ότι στο φάσμα Ραμάν εμφανίζεται μια ισχυρή κορυφή στην περιοχή των 548  $\text{cm}^{-1}$  η οποία αντιστοιχεί στο ιόν του τρισθενούς θείου ( $\text{S}^{3-}$ ) (Guineau 1984). Η σημασία της παραπάνω ταύτισης έγκειται στο γεγονός ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί για μη καταστροφικές αναλύσεις έργων τέχνης ακόμα και πολύ μικρών διαστάσεων.

Σύμφωνα με τα αναφερόμενα από την βιβλιογραφία ταυτίζεται το δείγμα με τον κωδικό SCY-1 με Λαζουρίτη.

Στο φάσμα Ραμάν του δείγματος με κωδικό SCY-2 διαπιστώσαμε τις παρακάτω τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 298, 465, 547, 988, 1053, 1111, 1241, 1320, 1361, 1513, 1825  $\text{cm}^{-1}$  (Εικ. 8.52).

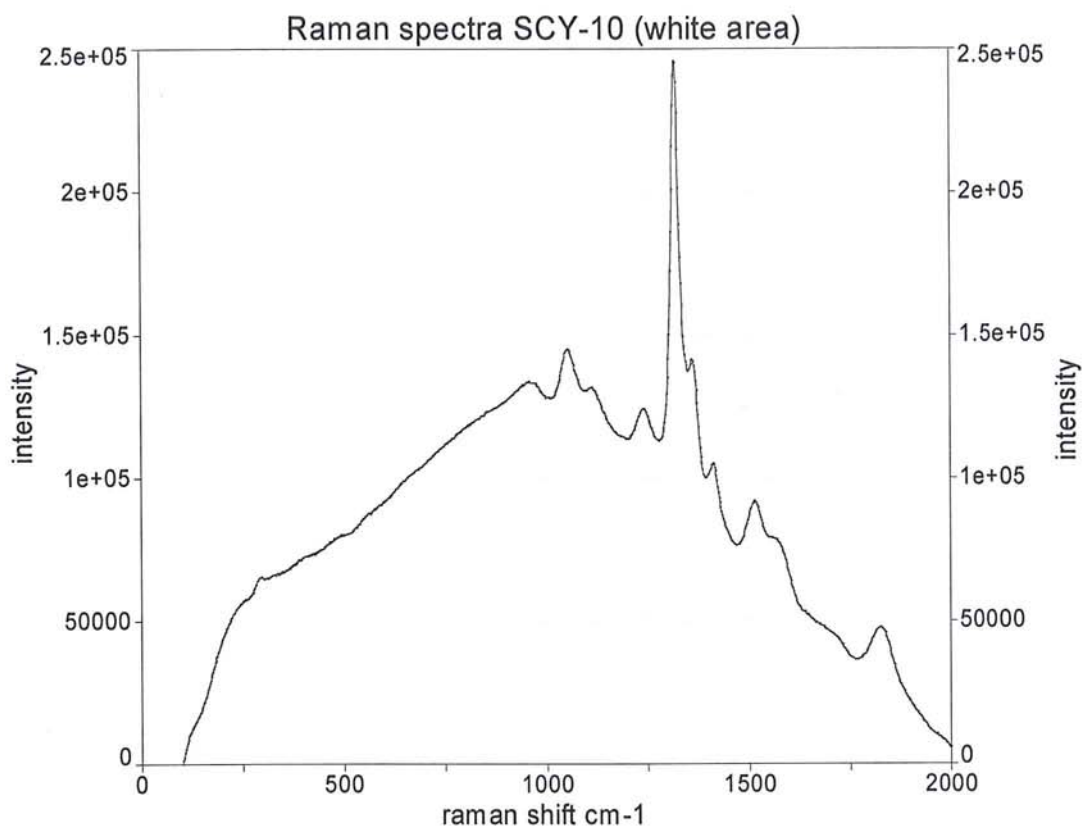


**Εικ. 8.52:** Φάσμα Ραμάν του δείγματος SCY-2

Από την βιβλιογραφία γνωρίζουμε ότι στο φάσμα Ραμάν εμφανίζεται μια ισχυρή κορυφή στην περιοχή των 548  $\text{cm}^{-1}$  η οποία αντιστοιχεί στο ιόν του τρισθενούς θείου ( $\text{S}^{3-}$ ) (Guineau 1984). Η σημασία της παραπάνω ταύτισης έγκειται στο γεγονός ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί για μη καταστροφικές αναλύσεις έργων τέχνης ακόμα και πολύ μικρών διαστάσεων.

Σύμφωνα με τα αναφερόμενα από την βιβλιογραφία ταυτίζεται το δείγμα με τον κωδικό SCY-2 λόγω της ύπαρξης στο φάσμα Ραμάν της κορυφής 547  $\text{cm}^{-1}$  με Λαζουρίτη.

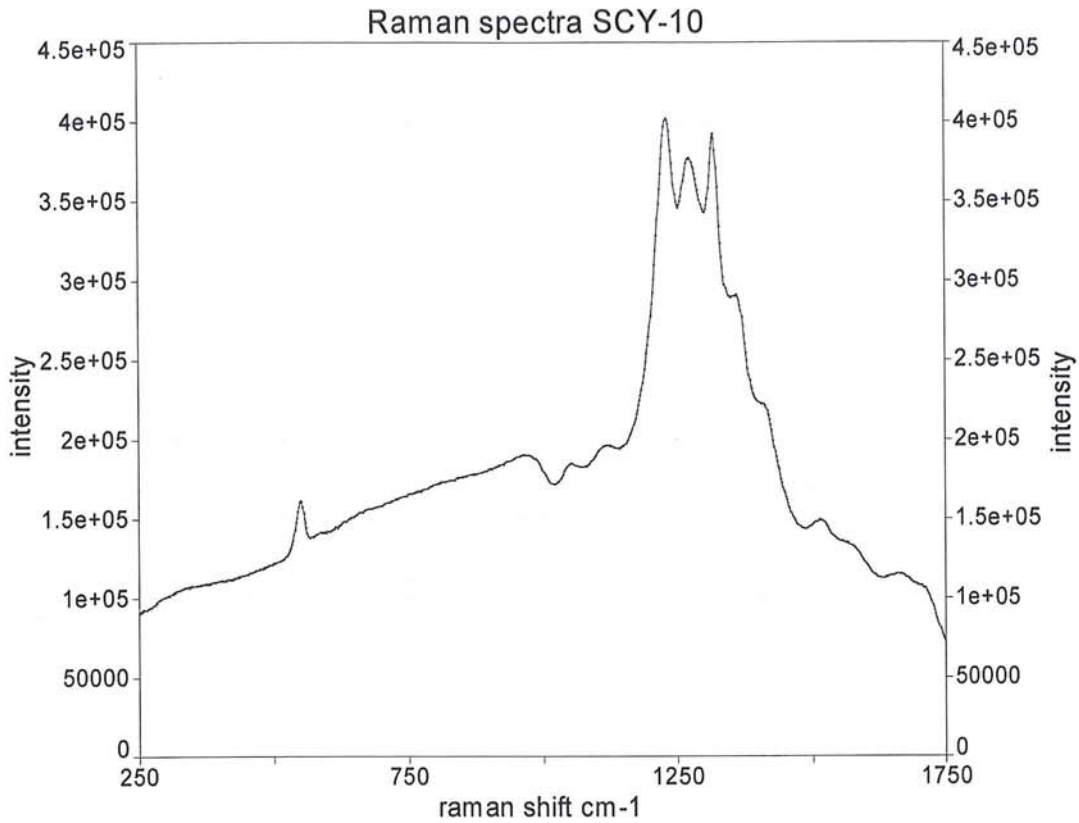
Στο φάσμα Ραμάν του δείγματος SCY-10 στην λευκή του περιοχή διαπιστώσαμε τις παρακάτω τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 296, 960, 1053, 1111, 1241, 1320, 1361, 1411, 1513, 1827  $\text{cm}^{-1}$  (Εικ. 8.53).



**Εικ. 8.53:** Φάσμα Raman του δείγματος SCY-10 της λευκής περιοχής.

Από την βιβλιογραφία προκύπτει ότι οι τιμές Raman για τις κορυφές στα 1053 και 1363  $\text{cm}^{-1}$  αντιστοιχούν στην παρουσία ανθρακικών ενώσεων και άρα έχουμε να κάνουμε με την ύπαρξη του ορυκτού ασβεστίτη στο δείγμα ( Rutherford, Gettens, Kuhn, Chase 1993). Artists Pigments Vol.2.

Στο φάσμα Raman του δείγματος SCY-10 διαπιστώσαμε τις παρακάτω τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 549, 1231, 1274, 1319, 1359, 1409, 1519  $\text{cm}^{-1}$  (Εικ. 8.54).

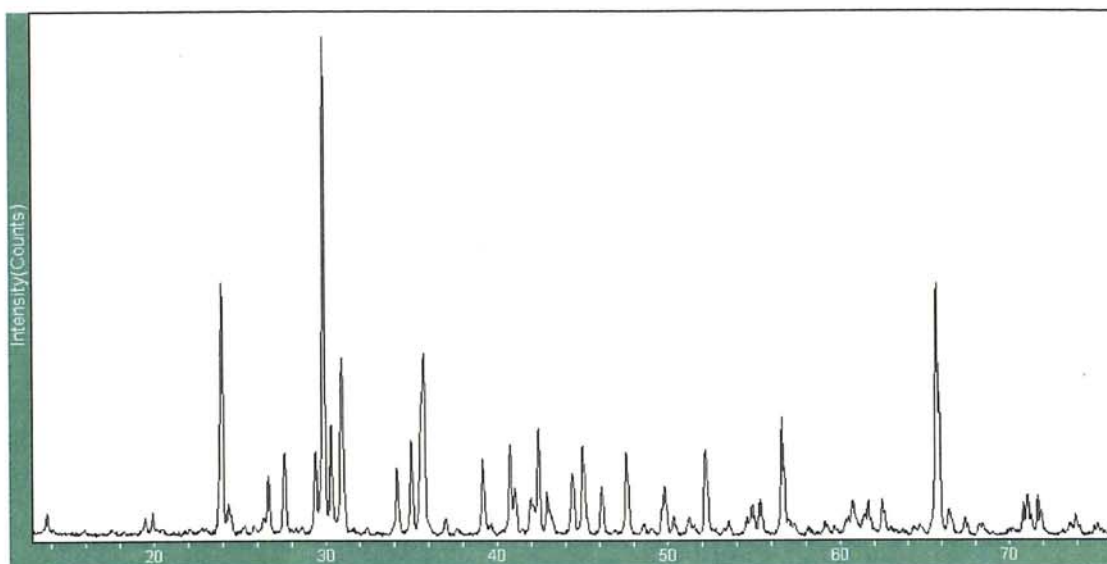


**Εικ. 8.54:** Φάσμα Raman του δείγματος SCY-10.

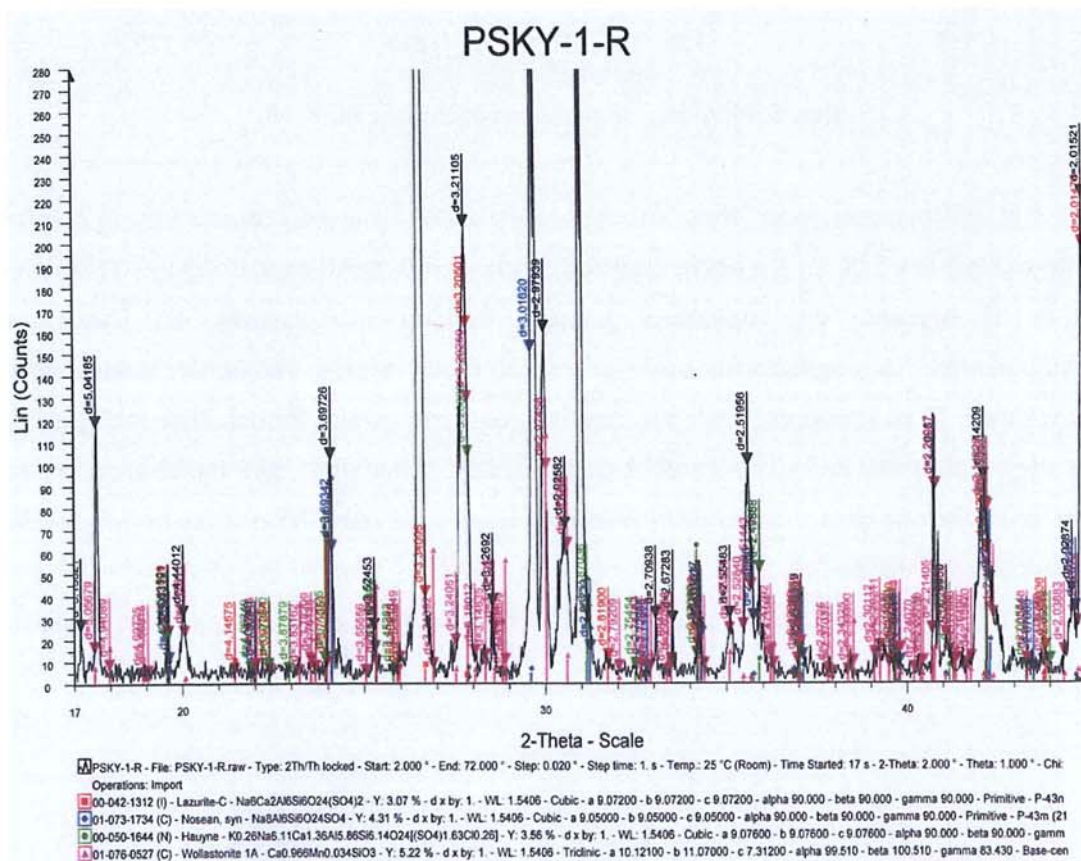
Από την βιβλιογραφία γνωρίζουμε ότι στο φάσμα Raman εμφανίζεται μια ισχυρή κορυφή στην περιοχή των 548 cm-1 η οποία αντιστοιχεί στο ιόν του τρισθενούς θείου (S3-) (Guineau 1984). Η σημασία της παραπάνω ταύτισης έγκειται στο γεγονός ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί για μη καταστροφικές αναλύσεις έργων τέχνης ακόμα και πολύ μικρών διαστάσεων. Η παρουσία της κορυφής στα 549 cm-1 στο φάσμα Raman είναι καθοριστική για την ταύτιση του με λαζουρίτη αλλά με προσμίξεις ανθρακικών και πυριτικών ενώσεων κάτι που άλλωστε είναι αναμενόμενο γιατί ως γνωστόν το λάπις λάζουλι είναι αστριοειδές στην ομάδα του σοδάλιθου.

Σύμφωνα με τα αναφερόμενα από την βιβλιογραφία ταυτίζεται το δείγμα με τον κωδικό SCY-10 με λαζουρίτη.

### 8.3.2.4 Αναλύσεις XRD

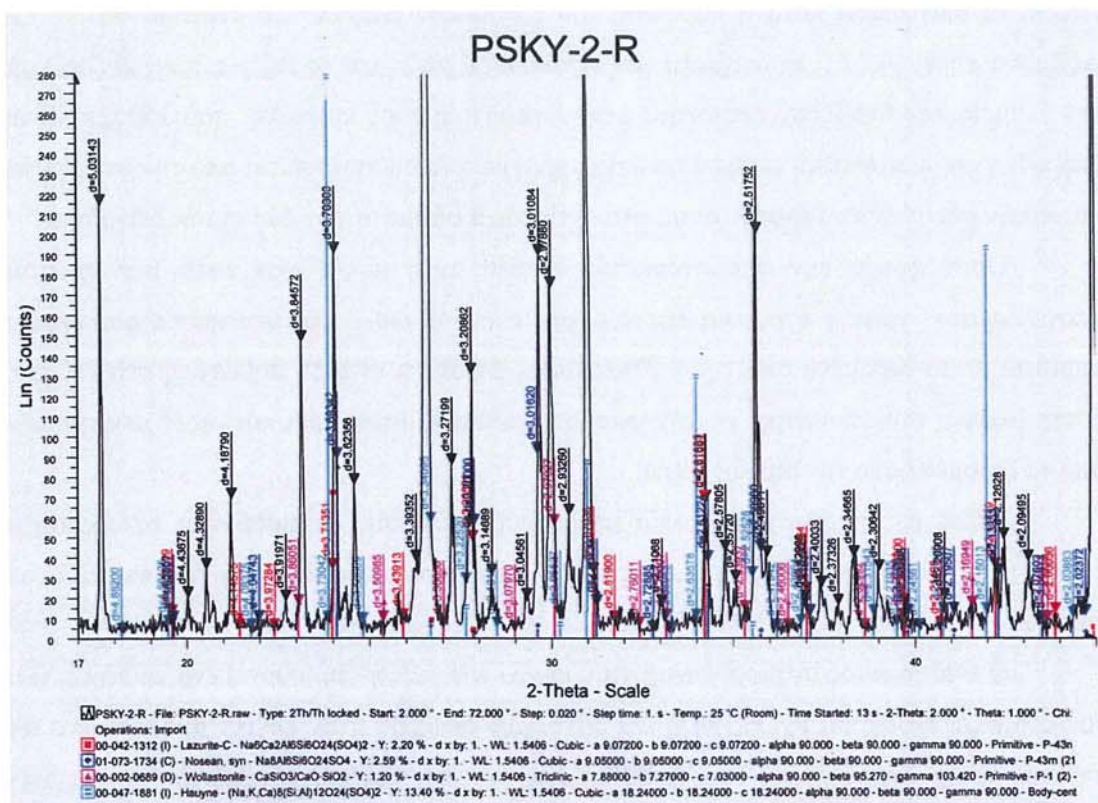


Εικ. 8.55: Φάσμα περίθλασης ακτίνων-X του δείγματος BKL-1 το οποίο ταυτίστηκε ως Lazurite και Diopside



Εικ. 8.56: Φάσμα περίθλασης ακτίνων-X του δείγματος SCY-1





Εικ. 8.57: Φάσμα περίθλασης ακτίνων-X του δείγματος SCY-2.

### 8.3.3 Συζήτηση επί των αποτελεσμάτων των αναλύσεων των δειγμάτων SCY-1, SCY-2, SCY-10, BKL-1 (ΚΥΑΝΟΣ Ο ΣΚΥΘΗΣ)

Ο κύανος ο σκύθης κατά τον Caley (1956) ταυτίζεται με το λάπις λάζουλι, δεχόμενοι αυτήν την εκδοχή μελετήσαμε τέσσερα δείγματα ορυκτού λάπις λάζουλι με τους παρακάτω κωδικούς SCY-1, SCY-2, SCY-10, από την θέση *Sar-a-San* του *Badaksan* του Αφγανιστάν και ένα δείγμα από την περιοχή της λίμνης *Βαϊκάλης* στη Σιβηρία με κωδικό BKL-1.

Όπως γνωρίζουμε το λάπις λάζουλι είναι ένα πέτρωμα και όχι ορυκτό. Ο λαζουρίτης ως ορυκτό αποτελεί μεν την κυρίαρχη ορυκτολογική φάση στο λάπις λάζουλι αλλά όχι και την μοναδική. Αυτό το διαπιστώσαμε και εμείς κατά την μελέτη των φασμάτων περίθλασης ακτίνων-X των δειγμάτων που προαναφέραμε. Όσον αφορά την υψηλή συγκέντρωση Mg (7 έως 12 % κατά βάρος) που διαπιστώσαμε κατά την μικροανάλυση τους με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης με ζεύξη μικροαναλυτή φθορισμού ακτίνων-X αυτό ασφαλώς οφείλεται στην ύπαρξη ορυκτών φάσεων όπως στην περίπτωση της ύπαρξης του ορυκτού διοψιδίου στο δείγμα λάπις λάζουλι από την *Βαϊκάλη*.

Πιθανόν ο Θεόφραστος να αναφέρεται στον βαθμό καθαρότητας του λάπις λάζουλι δηλ. στην ποσοστιαία αναλογία του σε λαζουρίτη όταν προβαίνει στην διάκριση σε *άρρενα* και *θύλη κύανο*, τονίζοντας μάλιστα ότι ο *άρρη* είναι ο σκουρότερος στην απόχρωση. Κατά την μελέτη των παραπάνω δειγμάτων με υπέρυθρη φασματοσκοπία διέλευσης προέκυψε ότι

μπορεί να διαγνωστεί μόνο η παρουσία του τύπου των δεσμών του πυριτίου στο δείγμα. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα δείγματα του *αιγυπτιακού μπλε* και το δείγμα *λάπις λάζουλι* από την Σιβηρία παρουσιάζουν ομοιότητα στην φασματική τους καμπύλη που λάβαμε με την υπέρυθη φωτοακουστική φασματοσκοπία, πράγμα που δικαιολογείται από την ύπαρξη των πυριτικών ενώσεων που εμφανίζονται στα αντίστοιχα φάσματα των δύο αυτών δειγμάτων.

Όσον αφορά την φασματοσκοπία Raman αυτή μας έδωσε πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα γιατί η παρουσία της κορυφής στα  $548\text{ cm}^{-1}$  μας ταύτισε τα φάσματα με ακρίβεια με τα δεδομένα από την βιβλιογραφία. Επίσης η υπέρυξη ασβεστίτη στα δείγματα *λάπις λάζουλι* ταυτοποιήθηκε με την φασματοσκοπία Raman, κάτι που ήταν αναμενόμενο από τα δεδομένα από την βιβλιογραφία.

Τέλος με την φασματοσκοπία υπέρυθρου διέλευσης διαπιστώθηκε ικανοποιητική ταύτιση μετρήσεων, όσον βέβαια αφορά την διαπίστωση των δεσμών του πυριτίου στο δείγμα.

Ο Θεόφραστος αναφερόμενος στον *κύανο τον σκύθη* δημιουργεί ένα ερώτημα γιατί τον ονομάζει *σκύθη* και όχι *πέρση* ή και *βακτριανό* όπως θα ήταν λογικά αναμενόμενο από την τοποθεσία της εξόρυξης του. Αυτό μάλλον έχει την απάντηση του στο γεγονός ότι η εμπορεία του συγκεκριμένου υλικού γινόταν από *Σκύθες* εμπόρους κατά την εποχή του. Όμως περαιτέρω διερεύνηση του θέματος προτείνεται να γίνει στο μέλλον, για την ακριβή τοποθεσία εξόρυξης του *λάπις λάζουλι*, κατά την εποχή του Θεόφραστου, όταν αυτό θα είναι εφικτό και από την πολιτική σταθερότητα και ομαλότητα στην περιοχή του Πακιστάν και του Αφγανιστάν.

## 8.4 Κύανος ο Κύπριος (κωδικός δείγματος CUP-1, CUP-2)

### 8.4.1 Εισαγωγή

Κατά τον Θεόφραστο ο *κύανος ο κύπριος* είναι *λίθος* δηλαδή ορυκτό και δεν είναι τεχνητό προϊόν. Το όνομα του δηλώνει την προέλευση του από το νησί της Κύπρου. Σαφώς αναφέρεται στις εμφανίσεις χαλκού του νησιού οι οποίες έτυχαν εκμετάλλευσης από την 6η χιλιετία π.Χ. Ο *κύανος ο κύπριος* ταυτίζεται από τον Caley με το ορυκτό αζουρίτης (Caley 1956). Πράγματι πρέπει να πρόκειται για τον αζουρίτη γιατί δια της ατόπου παραγωγής μεταξύ των άλλων δύο ειδών *κυάνου* που αναφέρονται του *Αιγύπτιου* και του *Σκόθης* δεν μένει άλλο περιθώριο ερμηνείας.

Όμως εδώ γεννάται ένα ερώτημα σχετικά με την παρουσία του ορυκτού αζουρίτη στην Κύπρο. Το ερώτημα είναι το εξής: είναι δυνατή η εμφάνιση ενός ανθρακικού ορυκτού σε ένα περιβάλλον που επικρατεί θειούχα μεταλλοφορία χαλκού; Πράγματι η εμφάνιση του αζουρίτη βρίσκεται στην περιοχή των ανθρακικών πετρωμάτων της περιοχής της Σκουριώτισσας (Bear 1963).

Από τον Διοσκουρίδη έχουμε τα ακόλουθα αποσπάσματα τα οποία μας επιβεβαιώνουν την αρχική μας υπόθεση. Ο Διοσκουρίδης αναφέρεται στα μεταλλεία χαλκού της Κύπρου, ως τόπου προέλευσης του *κύανου*, τον οποίον μάλιστα σχετίζει με τον *Χάλκανθο* όπως τον κατονομάζει δηλ. τον χαλκανθίτη (ένυδρο θεϊκό χαλκό).

De materia medica 5.91.1.1 to De materia medica 5.91.1.2

κύανος γεννᾶται μὲν ἐν Κύπρῳ ἐκ τῶν χαλκουργικῶν  
μετάλλων,

*Μ.τ.φ.: ο Κύανος δημιουργείται μὲν στα ορυχεία χαλκού της Κύπρου,*

De materia medica 5.74.4.4 to De materia medica 5.74.4.4

μελαντηρίας, κυάνου, χρυσοκόλλης, χαλκάνθου,

*Μ.τ.φ.: μελαντηρίας, κυάνου, χρυσόκολλας, χάλκανθου,*

### 8.4.2 Αναλύσεις

Η μελέτη των δειγμάτων CUP-1, CUP-2 με φασματοσκοπία Υπερύθρου διέλευσης Fourier Transform IR (FT-IR) φασματόμετρο εταιρίας (Perkin Elmer GX-1) έγινε σε εύρος περιοχής από 370 cm<sup>-1</sup> έως 4000 cm<sup>-1</sup> με χρήση πελετών KBr στα εργαστήρια του

Τμήματος Μηχανικών Μεταλλείων του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου σε συνεργασία κατά την αξιολόγηση των ληφθέντων φασμάτων με την καθ. Περράκη Θ.

Η μελέτη με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης με ζεύξη μικροαναλυτή φθορισμού ακτίνων-X στα δείγματα CUP-1, CUP-2 έγινε στο Ινστιτούτο Επιστήμης Υλικών του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος, με χρήση οργάνου της εταιρίας Philips (FEI) e- spect. EDAX, PV7760. (SEM/EDX-ray EDSspectroscopy), με σύστημα EDAX ZAF correction % σε συνεργασία με τον Δρα Γ. Μπασσιάκο.

Η μέθοδος Raman χρησιμοποιήθηκε με το όργανο Rockhound που αναφέραμε πιο πάνω, και μετρήθηκαν τα δείγματα CUP-1, CUP-2 σε συνεργασία με τον Travis Thompson. Πρόκειται για δείγματα ορυκτών που συλλέχθηκαν από τα αργυρορυχεία του Λαυρίου. Τα δείγματα δεν υπέστησαν κάποια προετοιμασία εκτός από λειοτρίβιση σε ιγδίο από αχάτη. το range του οργάνου ήταν 35 μ. και οι σαρώσεις 8.

Η φασματοσκοπία περίθλασης ακτίνων-X εφαρμόστηκε στο δείγμα CUP-1 και χρησιμοποιήθηκε περιθλασίμετρο Siemens D-5000 diffractometer, με φίλτρο Ni και πηγή  $\text{CuK}\alpha_1$  ( $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$ ) σε συνθήκες λειτουργίας 40 kV, 30 mA στο εργαστήριο περίθλασης ακτίνων-X του Τμήματος Μηχανικών Μεταλλείων του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου σε συνεργασία κατά την αξιολόγηση των ληφθέντων φασμάτων με την καθ. Θ. Περράκη.

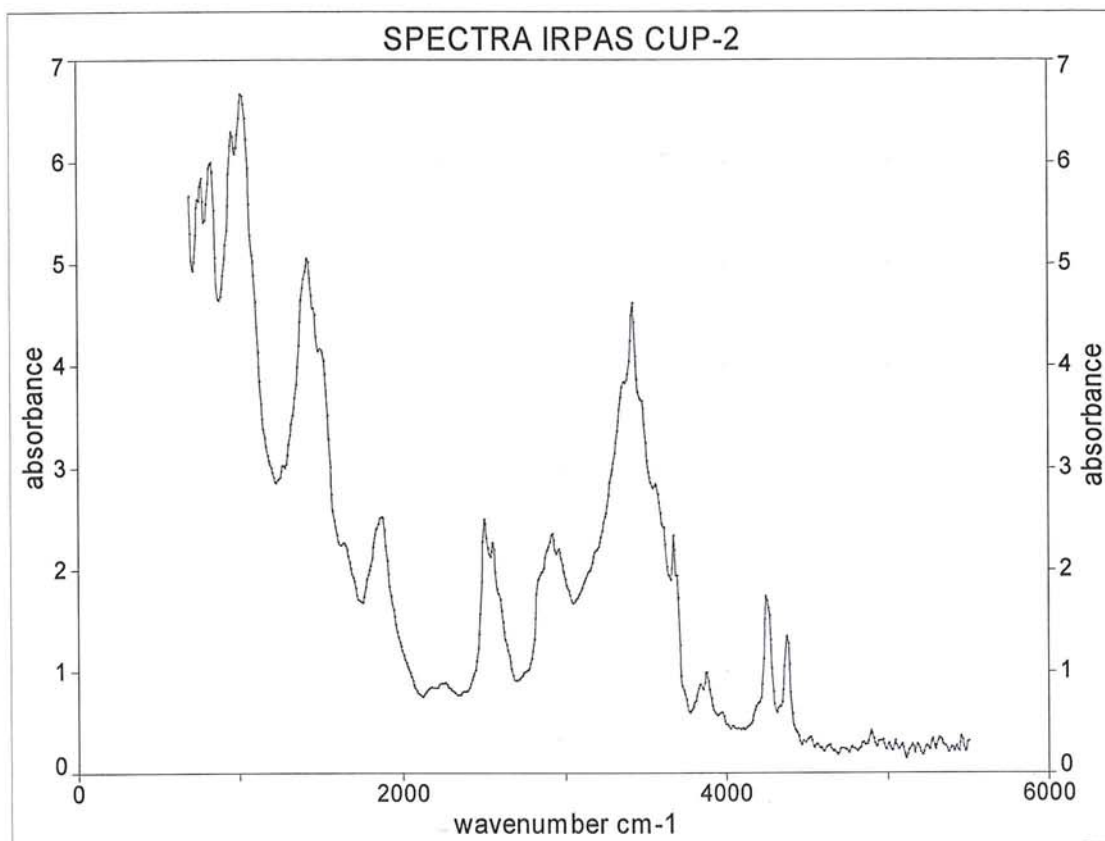
#### **8.4.2.1 Αναλύσεις Φωτοακουστικής Φασματοσκοπίας στο ΥΕ**

Οι αναλύσεις με υπέρυθρη φωτοακουστική φασματοσκοπία έγιναν από τον καθ. Stevenson του πανεπιστημίου της Βιρτζίνια, όσον αφορά την λήψη των φασμάτων, ενώ η ερμηνεία και ταύτιση τους έγιναν από τον γράφοντα με χρήση του προγράμματος TableCurve, από όπου προέκυψαν και οι τιμές που εκτίθενται αναλυτικά παρακάτω για κάθε δείγμα.

Για έλεγχο όμως της τεχνικής αυτής προβήκαμε και σε ανάλυση των ίδιων δειγμάτων CUP-1, CUP-2 και με την τεχνική Υπέρυθρη φασματοσκοπία Υπερύθρου με μετασχηματισμό Φουριέ με χρήση παστίλιας βρωμιούχου καλίου (KBr) σε συνεργασία με την καθ. Θ. Περράκη του Τμήματος Μηχανικών Μεταλλείων του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου όπου έγιναν οι λήψεις των φασμάτων και στην συνέχεια η ταύτιση τους έγινε από τον γράφοντα όπως εκτίθεται αναλυτικά παρακάτω.

Για την μελέτη των δειγμάτων CUP-1, CUP-2, εφαρμόστηκε η μέθοδος φωτοακουστικής φασματοσκοπίας υπέρυθρου σε συνεργασία με τον καθ. Stevenson του πανεπιστημίου της Βιρτζίνια.

Στο φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος CUP-2 παρατηρήσαμε τις παρακάτω τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές : 771, 833, 956, 1026, 1419, 1504, 1635, 1874, 2499, 2553, 2993, 2962, 3425, 3564, 3672, 3841, 3880, 4243, 4374  $\text{cm}^{-1}$  (Εικ. 8.58).



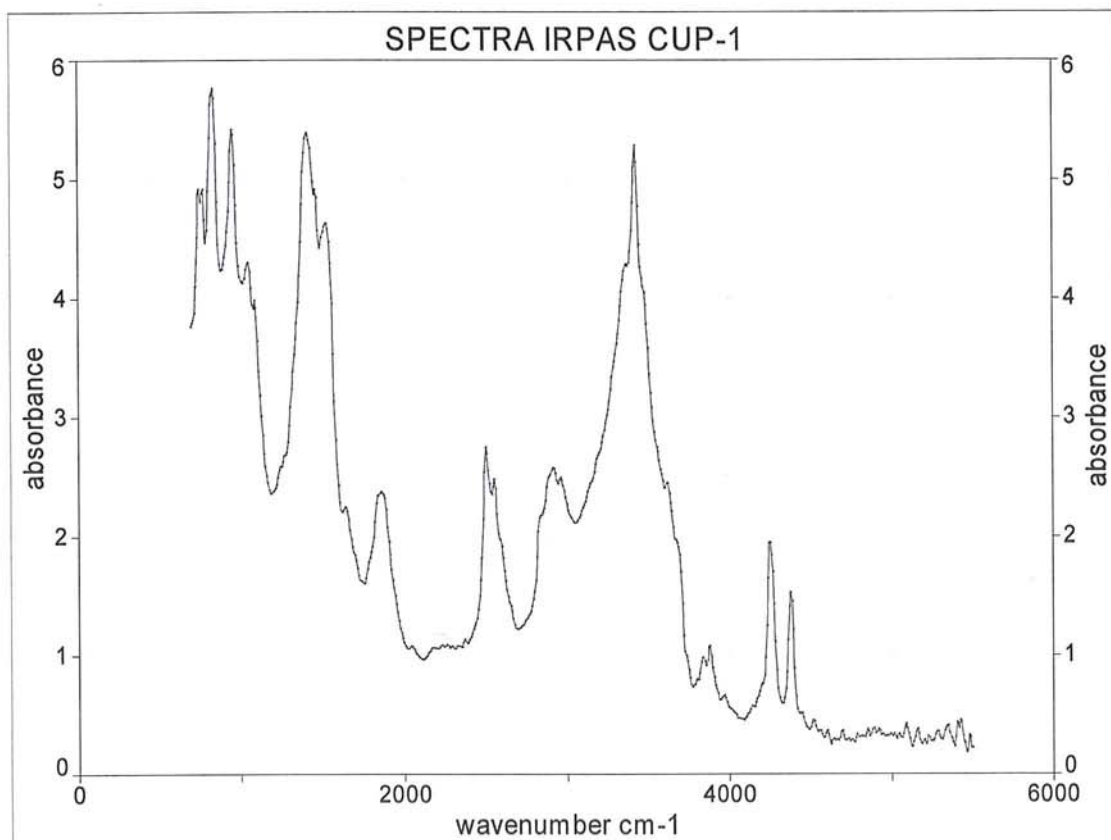
**Εικ. 8.58:** Φάσμα Υπέρυθρης Φωτοακουστικής Φασματοσκοπίας του δείγματος CUP-2.

Από την βιβλιογραφία για την ταύτιση του αζουρίτη στην περιοχή του υπέρυθρου έχουμε τις μελέτες σε φάσματα φυσικού ορυκτού αζουρίτη των Goldsmith & Ross (1981) και των Reddy & Sarma (1956). Στις παραπάνω μελέτες εντοπίσαμε τις παρακάτω κορυφές οι οποίες περιγράφουν και ερμηνεύουν αναλυτικότερα τα παρακάτω:

- Η παρουσία των ενώσεων του χαλκού (Cu-O) μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα διαπιστώνεται στις παρακάτω τιμές απορρόφησης στο φάσμα του υπέρυθρου 505, 557, 847, 607  $\text{cm}^{-1}$  (Reddy & Sarma 1981).
- Η παρουσία της ανθρακικής ομάδας ανιχνεύεται στις εξής τιμές 1490, 1415, 1090, 837, 817  $\text{cm}^{-1}$  (Goldsmith & Ross 1981).
- Ο δεσμός του O-H εμφανίζεται στα 3425 και 952  $\text{cm}^{-1}$  (Goldsmith & Ross 1981).

Σύμφωνα με την παραπάνω βιβλιογραφία οι τιμές που συμπίπτουν ή γειτνιάζουν με τις τιμές από το φάσμα μας CUP-2 της υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας και το ταυτίζουν με αζουρίτη είναι οι ακόλουθες : 833, 956, 1419, 1504, 3425  $\text{cm}^{-1}$ .

Στο φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος CUP-1 παρατηρήσαμε τις παρακάτω τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές : 748,771, 833, 948, 1049, 1087, 1404, 1458, 1519, 1635, 1859, 2499, 2553, 2916, 2962, 3371, 3425, 3618, 3834, 3880, 4243, 4374  $\text{cm}^{-1}$  (Εικ. 8.59α).



**Εικ. 8.59α:** Φάσμα Υπέρυθρης Φωτοακουστικής Φασματοσκοπίας του δείγματος CUP-1.

Από την βιβλιογραφία για την ταύτιση του αζουρίτη στην περιοχή του υπέρυθρου έχουμε τις μελέτες σε φάσματα φυσικού ορυκτού αζουρίτη των Goldsmith & Ross 1981 και των Reddy & Sarma 1956. Στις παραπάνω μελέτες εντοπίσαμε τις παρακάτω κορυφές οι οποίες περιγράφουν και ερμηνεύουν αναλυτικότερα τα παρακάτω:

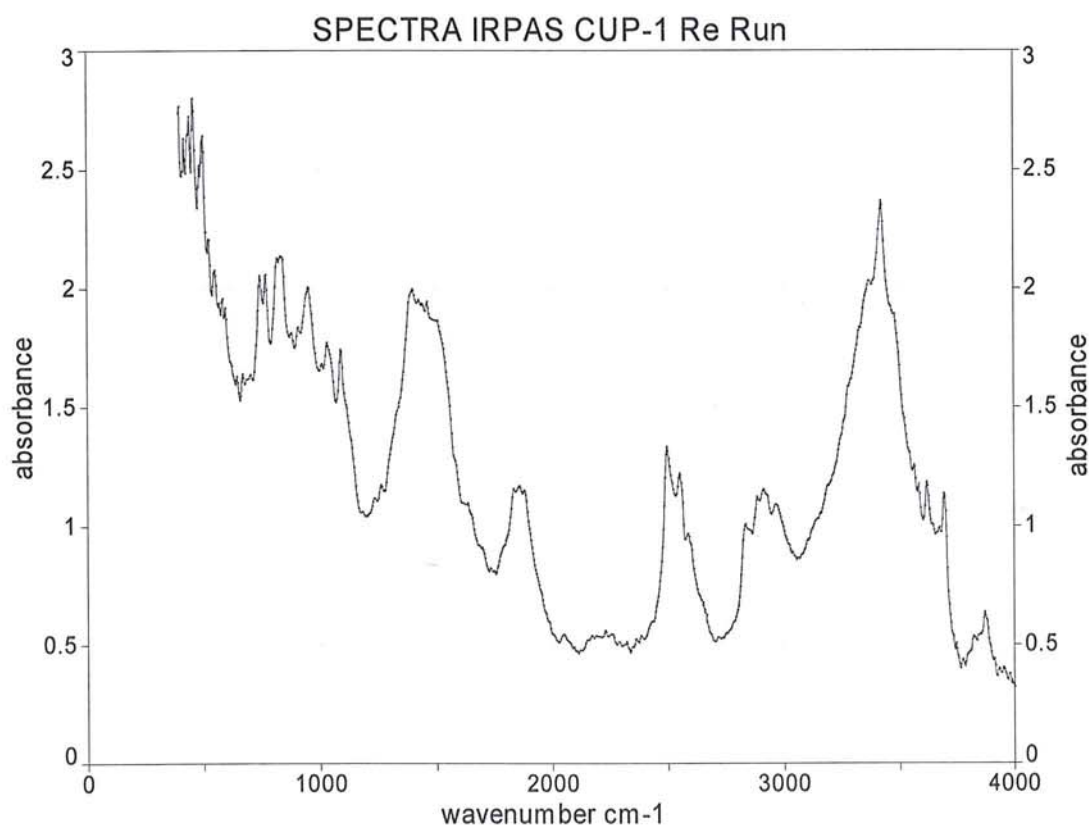
Η παρουσία των ενώσεων του χαλκού (Cu-O) μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα διαπιστώνεται στις παρακάτω τιμές απορρόφησης στο φάσμα του υπέρυθρου 505, 557, 847,607  $\text{cm}^{-1}$  ( Reddy & Sarma 1981).

Η παρουσία της ανθρακικής ομάδας ανιχνεύεται στις εξής τιμές 1490,1415, 1090, 837,817  $\text{cm}^{-1}$  (Goldsmith & Ross 1981).

Ο δεσμός του O-H εμφανίζεται στα 3425 και 952  $\text{cm}^{-1}$  (Goldsmith & Ross 1981).

Σύμφωνα με την παραπάνω βιβλιογραφία οι τιμές που συμπίπτουν ή γειτνιάζουν με τις τιμές από το φάσμα μας CUP-1 της υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας και το ταυτίζουν με αζουρίτη είναι οι ακόλουθες : 833, 948, 1087, 3425  $\text{cm}^{-1}$ .

Στο φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος CUP-1 σε επαναληπτική του μέτρηση από τα 400 -4000  $\text{cm}^{-1}$  παρατηρήσαμε τις παρακάτω τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές : 420, 443, 459, 501, 524, 547, 586, 597, 671, 744, 771, 817, 840, 952, 1033, 1091, 1400, 1423, 1461, 1508, 1635, 1836, 1855, 1878, 2052, 2499, 2553, 2592, 2835, 2885, 2916, 2962, 3371, 3425, 3622, 3695 3872  $\text{cm}^{-1}$  (Εικ. 8.59β).



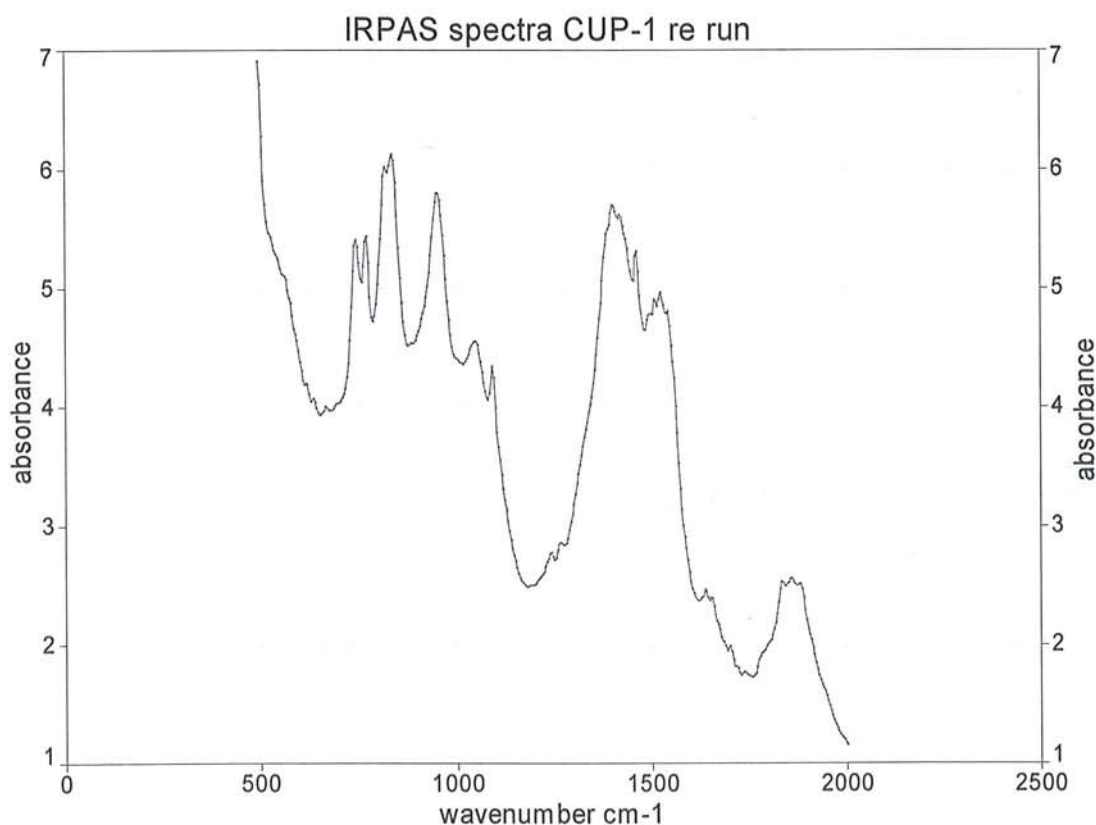
**Εικ. 8.59β:** Φάσμα Υπέρυθρης Φωτοακουστικής Φασματοσκοπίας του δείγματος CUP-1 επαναληπτική μέτρηση στην περιοχή των 400-4000  $\text{cm}^{-1}$

Από την βιβλιογραφία για την ταύτιση του αζουρίτη στην περιοχή του υπέρυθρου έχουμε τις μελέτες σε φάσματα φυσικού ορυκτού αζουρίτη των Goldsmith & Ross 1981 και των Reddy & Sarma 1956. Στις παραπάνω μελέτες εντοπίσαμε τις παρακάτω κορυφές οι οποίες περιγράφουν και ερμηνεύουν αναλυτικότερα τα παρακάτω:

- Η παρουσία των ενώσεων του χαλκού (Cu-O) μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα διαπιστώνεται στις παρακάτω τιμές απορρόφησης στο φάσμα του υπερέυθρου 505, 557, 847,607  $\text{cm}^{-1}$  ( Reddy & Sarma 1981).
- Η παρουσία της ανθρακικής ομάδας ανιχνεύεται στις εξής τιμές 1490,1415, 1090, 837,817  $\text{cm}^{-1}$  (Goldsmith & Ross 1981).
- Ο δεσμός του O-H εμφανίζεται στα 3425 και 952  $\text{cm}^{-1}$ (Goldsmith & Ross 1981).
- Ειδικότερα στην περιοχή κάτω από τα 600  $\text{cm}^{-1}$  εμφανίζεται δόνηση έκτασης του δεσμού Cu-O στις εξής τιμές : 495, 455, 400 345,305  $\text{cm}^{-1}$  (Goldsmith & Ross 1981).

Σύμφωνα με την παραπάνω βιβλιογραφία οι τιμές που συμπίπτουν ή γειτνιάζουν με τις τιμές από το φάσμα μας CUP-1 (400-4000  $\text{cm}^{-1}$ ) της υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας και το ταυτίζουν με αζουρίτη είναι οι ακόλουθες : 443, 459, 501, 840, 952, 1091, 1423, 3425  $\text{cm}^{-1}$ .

Στο φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος CUP-1 σε επαναληπτική του μέτρηση από τα 500 έως τα 2000  $\text{cm}^{-1}$  παρατηρήσαμε τις παρακάτω τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές : 744, 771, 817, 837, 948, 1049, 1091, 1400, 1419, 1461, 1496, 1508, 1523, 1635, 1650, 1700, 1836, 1859, 1882  $\text{cm}^{-1}$  (Εικ. 8.60).



**Εικ. 8.60:** Φάσμα Υπέρυθρης Φωτοακουστικής Φασματοσκοπίας του δείγματος CUP-1 επαναληπτική μέτρηση από 500-2000  $\text{cm}^{-1}$ .

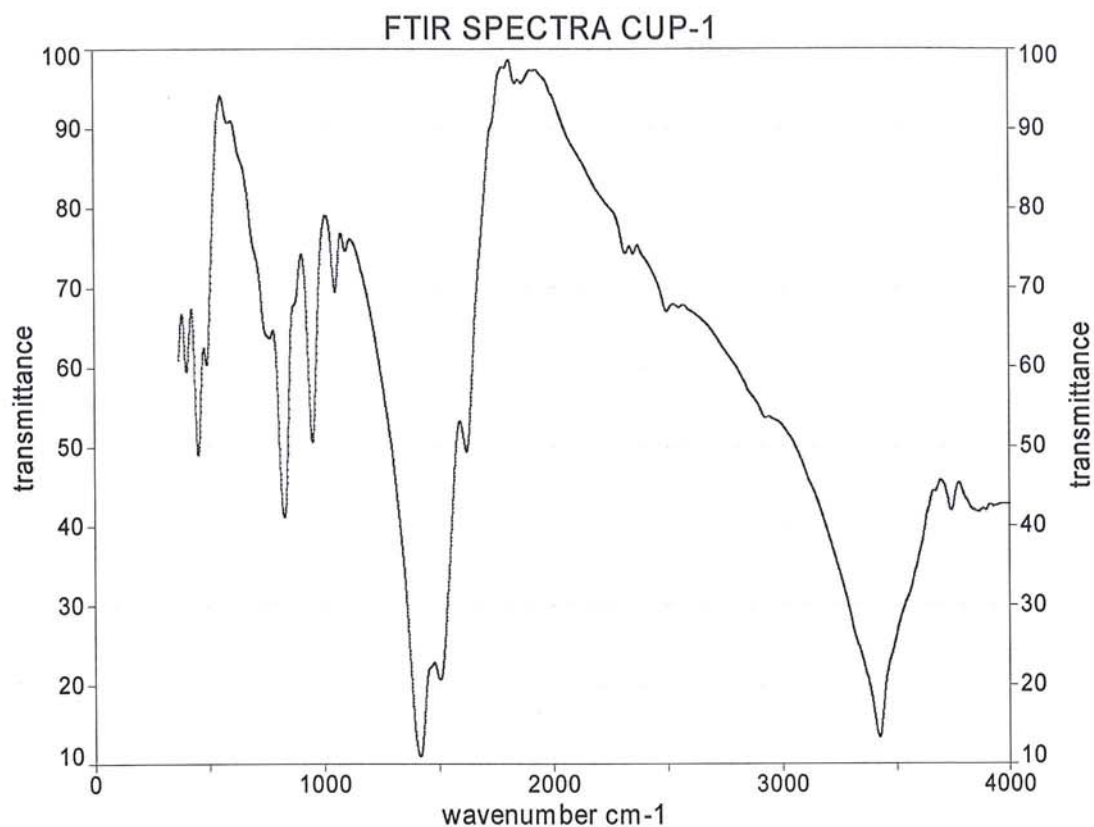


Από την βιβλιογραφία για την ταύτιση του αζουρίτη στην περιοχή του υπέρυθρου έχουμε τις μελέτες σε φάσματα φυσικού ορυκτού αζουρίτη των Goldsmith & Ross 1981 και των Reddy & Sarma 1956. Στις παραπάνω μελέτες εντοπίσαμε τις παρακάτω κορυφές οι οποίες περιγράφουν και ερμηνεύουν αναλυτικότερα τα παρακάτω:

- Η παρουσία των ενώσεων του χαλκού (Cu-O) μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα διαπιστώνεται στις παρακάτω τιμές απορρόφησης στο φάσμα του υπέρυθρου 505, 557, 847,607 cm<sup>-1</sup> ( Reddy & Sarma 1981).
- Η παρουσία της ανθρακικής ομάδας ανιχνεύεται στις εξής τιμές 1490,1415, 1090, 837,817 cm<sup>-1</sup> (Goldsmith & Ross 1981).
- Ο δεσμός του O-H εμφανίζεται στα 3425 και 952 cm<sup>-1</sup>(Goldsmith & Ross 1981).

Σύμφωνα με την παραπάνω βιβλιογραφία οι τιμές που συμπίπτουν ή γειτνιάζουν με τις τιμές από το φάσμα μας CUP-1 (500-2000 cm<sup>-1</sup>) της υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας και το ταυτίζουν με αζουρίτη είναι οι ακόλουθες : 817,837, 948,1091, 1419, 1496 cm<sup>-1</sup>.

Στο φάσμα υπέρυθρου με μετασχηματισμό Φουριέ του δείγματος με κωδικό CUP-1 παρατηρήθηκαν οι παρακάτω τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές (βυθίσματα) : 404, 455,493, 586, 761, 831, 951, 1052, 1098, 1415, 1504, 1624, 1843, 1868, 2321, 2356, 2500, 2926, 3426, 3743 cm<sup>-1</sup> (Εικ. 8.61).



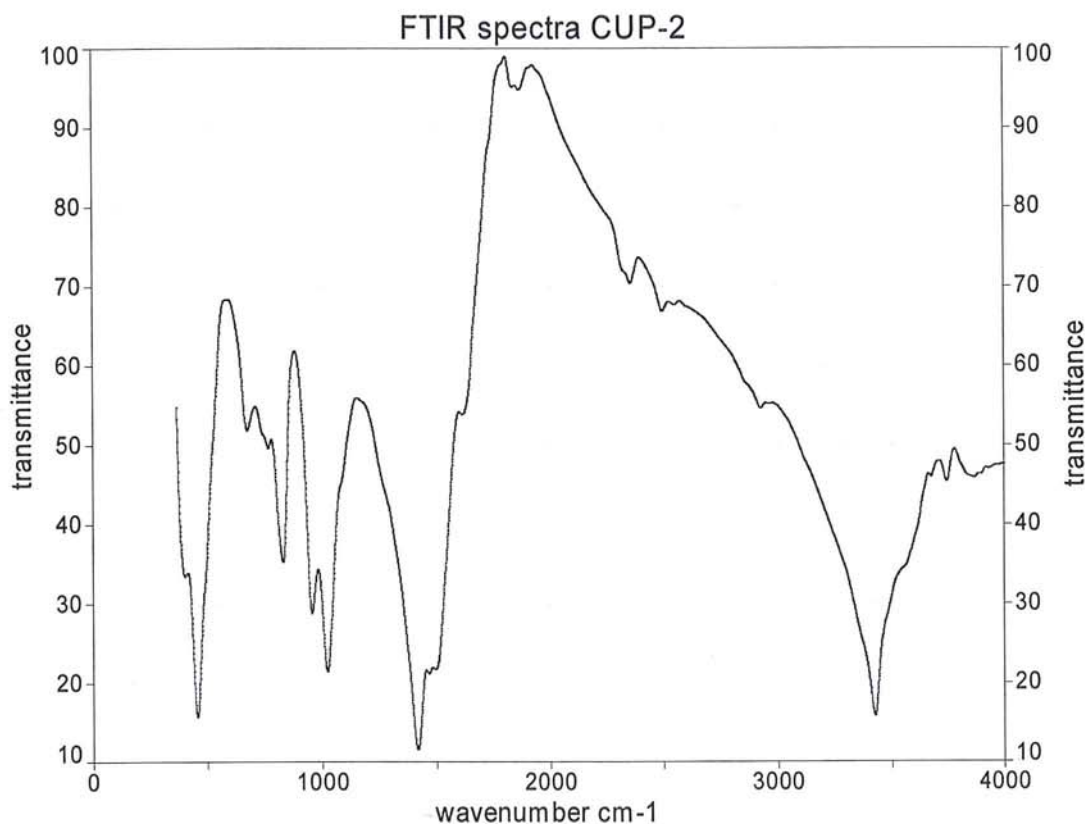
**Εικ. 8.61:** Φάσμα υπέρυθρης φασματοσκοπίας με μετασχηματισμό Φουριέ του δείγματος CUP-1 σε παστίλια KBr.

Από την βιβλιογραφία για την ταύτιση του αζουρίτη στην περιοχή του υπέρυθρου έχουμε τις μελέτες σε φάσματα φυσικού ορυκτού αζουρίτη των Goldsmith & Ross 1981 και των Reddy & Sarma 1956. Στις παραπάνω μελέτες εντοπίσαμε τις παρακάτω κορυφές οι οποίες περιγράφουν και ερμηνεύουν αναλυτικότερα τα παρακάτω:

- Η παρουσία των ενώσεων του χαλκού (Cu-O) μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα διαπιστώνεται στις παρακάτω τιμές απορρόφησης στο φάσμα του υπέρυθρου 505, 557, 847,607  $\text{cm}^{-1}$  (Reddy & Sarma 1981).
- Η παρουσία της ανθρακικής ομάδας ανιχνεύεται στις εξής τιμές 1490,1415, 1090, 837,817  $\text{cm}^{-1}$  (Goldsmith & Ross 1981).
- Ο δεσμός του O-H εμφανίζεται στα 3425 και 952  $\text{cm}^{-1}$ (Goldsmith & Ross 1981).
- Ειδικότερα στην περιοχή κάτω από τα 600  $\text{cm}^{-1}$  εμφανίζεται δόνηση έκτασης του δεσμού Cu-O στις εξής τιμές : 495, 455, 400 345,305  $\text{cm}^{-1}$  (Goldsmith & Ross 1981).

Σύμφωνα με την παραπάνω βιβλιογραφία οι τιμές που συμπίπτουν ή γειτνιάζουν με τις τιμές από το φάσμα μας CUP-1 της υπέρυθρης φασματοσκοπίας και το ταυτίζουν με αζουρίτη είναι οι ακόλουθες : 404, 455, 493, 831, 951, 1098, 1415, 1504  $\text{cm}^{-1}$ .

Στο φάσμα υπέρυθρου με μετασχηματισμό Φουριέ του δείγματος με κωδικό CUP-2 παρατηρήθηκαν οι παρακάτω τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές (βυθίσματα) : 403, 455, 676, 766, 831, 955, 1024, 1415, 1465, 1500, 1618, 1837, 1872, 2360, 2498, 2930, 3423, 3676, 3746  $\text{cm}^{-1}$  (Εικ. 8.62).



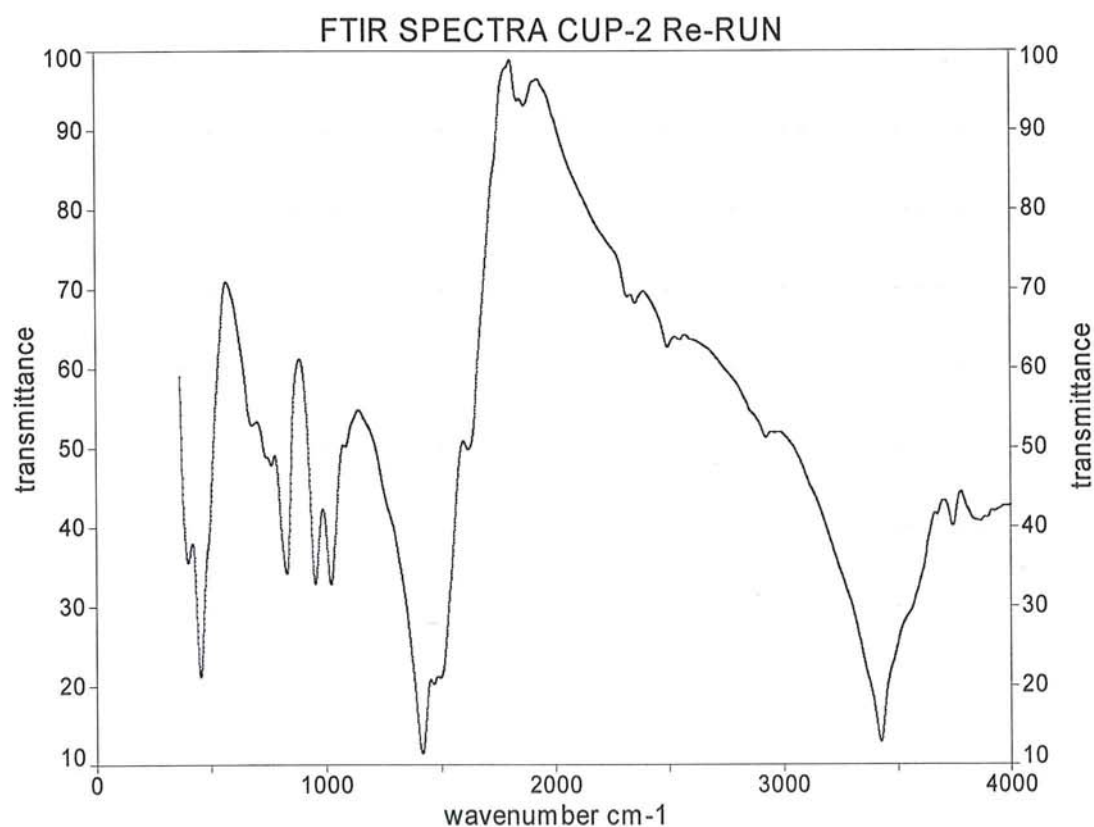
**Εικ. 8.62:** Φάσμα υπέρυθρης φασματοσκοπίας με μετασχηματισμό Φουριέ του δείγματος CUP-2 σε παστίλια KBr.

Από την βιβλιογραφία για την ταύτιση του αζουρίτη στην περιοχή του υπέρυθρου έχουμε τις μελέτες σε φάσματα φυσικού ορυκτού αζουρίτη των Goldsmith & Ross 1981 και των Reddy & Sarma 1956. Στις παραπάνω μελέτες εντοπίσαμε τις παρακάτω κορυφές οι οποίες περιγράφουν και ερμηνεύουν αναλυτικότερα τα παρακάτω:

- Η παρουσία των ενώσεων του χαλκού (Cu-O) μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα διαπιστώνεται στις παρακάτω τιμές απορρόφησης στο φάσμα του υπέρυθρου 505, 557, 847,607  $\text{cm}^{-1}$  ( Reddy & Sarma 1981).
- Η παρουσία της ανθρακικής ομάδας ανιχνεύεται στις εξής τιμές 1490,1415, 1090, 837,817  $\text{cm}^{-1}$  (Goldsmith & Ross 1981).
- Ο δεσμός του O-H εμφανίζεται στα 3425 και 952  $\text{cm}^{-1}$ (Goldsmith & Ross 1981).
- Ειδικότερα στην περιοχή κάτω από τα 600  $\text{cm}^{-1}$  εμφανίζεται δόνηση έκτασης του δεσμού Cu-O στις εξής τιμές : 495, 455, 400 345,305  $\text{cm}^{-1}$  (Goldsmith & Ross 1981).

Σύμφωνα με την παραπάνω βιβλιογραφία οι τιμές που συμπίπτουν ή γειτνιάζουν με τις τιμές από το φάσμα μας CUP-2 της υπέρυθρης φασματοσκοπίας και το ταυτίζουν με αζουρίτη είναι οι ακόλουθες : 403, 455, 831, 955, 1415, 1500, 3423  $\text{cm}^{-1}$ .

Στο φάσμα υπέρυθρου με μετασχηματισμό Φουριέ του δείγματος με κωδικό CUP-2 (επαναληπτική μέτρηση) όπου παρατηρήθηκαν οι παρακάτω τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές (βυθίσματα) : 403, 455, 830, 954, 1024, 1416, 1465, 1500, 1622, 1840, 1872, 2325, 2360, 2497, 2930, 3462, 3743  $\text{cm}^{-1}$  (Εικ. 8.63).



**Εικ. 8.63:** Φάσμα υπέρυθρης φασματοσκοπίας με μετασχηματισμό Φουριέ του δείγματος CUP-2 σε παστίλια KBr επαναληπτική μέτρηση.

Από την βιβλιογραφία για την ταύτιση του αζουρίτη στην περιοχή του υπέρυθρου έχουμε τις μελέτες σε φάσματα φυσικού ορυκτού αζουρίτη των Goldsmith & Ross 1981 και των Reddy & Sarma 1956. Στις παραπάνω μελέτες εντοπίσαμε τις παρακάτω κορυφές οι οποίες περιγράφουν και ερμηνεύουν αναλυτικότερα τα παρακάτω:

- Η παρουσία των ενώσεων του χαλκού (Cu-O) μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα διαπιστώνεται στις παρακάτω τιμές απορρόφησης στο φάσμα του υπέρυθρου 505, 557, 847, 607  $\text{cm}^{-1}$  ( Reddy & Sarma 1981).

- Η παρουσία της ανθρακικής ομάδας ανιχνεύεται στις εξής τιμές 1490,1415, 1090, 837,817  $\text{cm}^{-1}$  (Goldsmith & Ross 1981).
- Ο δεσμός του O-H εμφανίζεται στα 3425 και 952  $\text{cm}^{-1}$ (Goldsmith & Ross 1981).
- Ειδικότερα στην περιοχή κάτω από τα 600  $\text{cm}^{-1}$  εμφανίζεται δόνηση έκτασης του δεσμού Cu-O στις εξής τιμές : 495, 455, 400 345,305  $\text{cm}^{-1}$  (Goldsmith & Ross 1981).

Σύμφωνα με την παραπάνω βιβλιογραφία οι τιμές που συμπίπτουν ή γειτνιάζουν με τις τιμές από το φάσμα μας CUP-2 από επαναμέτρηση του δείγματος της υπέρυθρης φασματοσκοπίας και το ταυτίζουν με αζουρίτη είναι οι ακόλουθες : 403, 455,830, 954, 1416, 1500  $\text{cm}^{-1}$ .

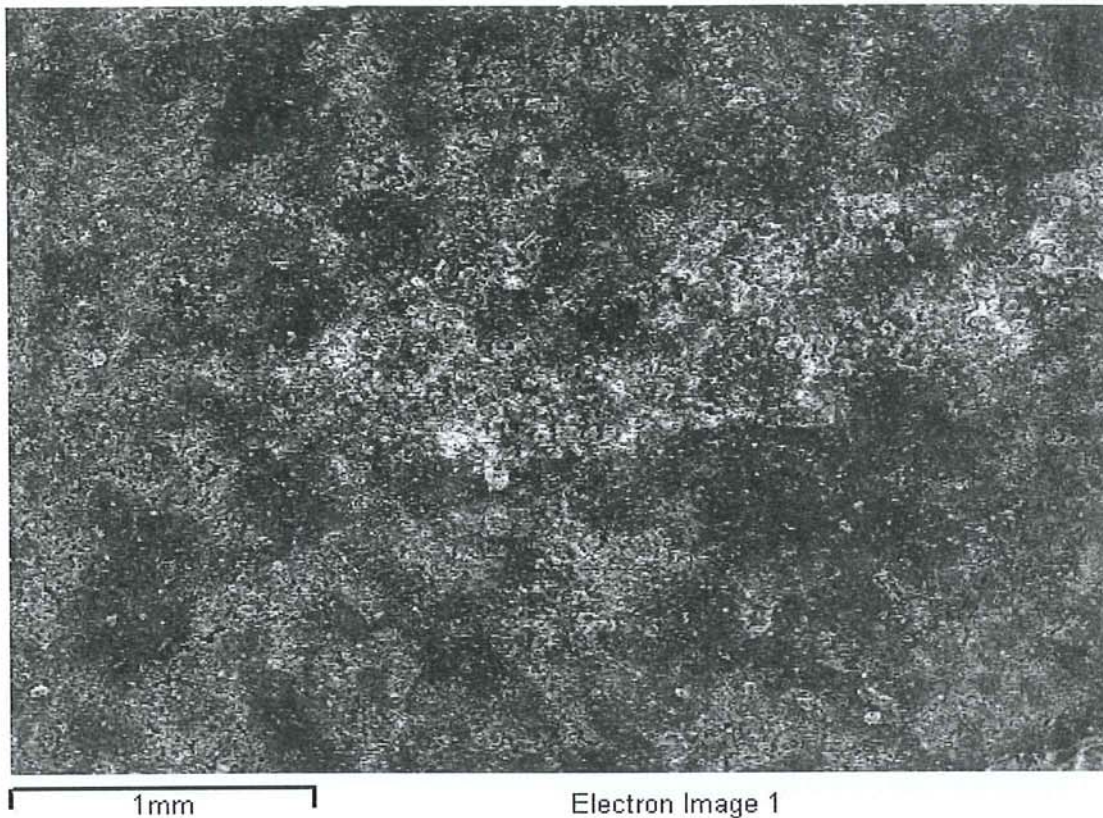
#### 8.4.2.2 Αναλύσεις SEM/EDS

Οι αναλύσεις με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης στα δείγματα CUP-1(Εικ.8.64), CUP-2 (Εικ.8.70), έγιναν στο εργαστήριο Ηλεκτρονικής μικροσκοπίας Σάρωσης της σχολής Συντήρησης Αρχαιοτήτων & Έργων Τέχνης του ΤΕΙ Αθήνας σε συνεργασία με τον υπεύθυνο χειριστή του οργάνου κ. Καραμπότσο. Επελέγει μεθοδολογικά να προσεγγιστεί το αναλυτικό ζήτημα με δύο τρόπους όπως αυτοί εκτίθενται παρακάτω με υπολογισμό του Οξυγόνου και χωρίς υπολογισμό οξυγόνου.

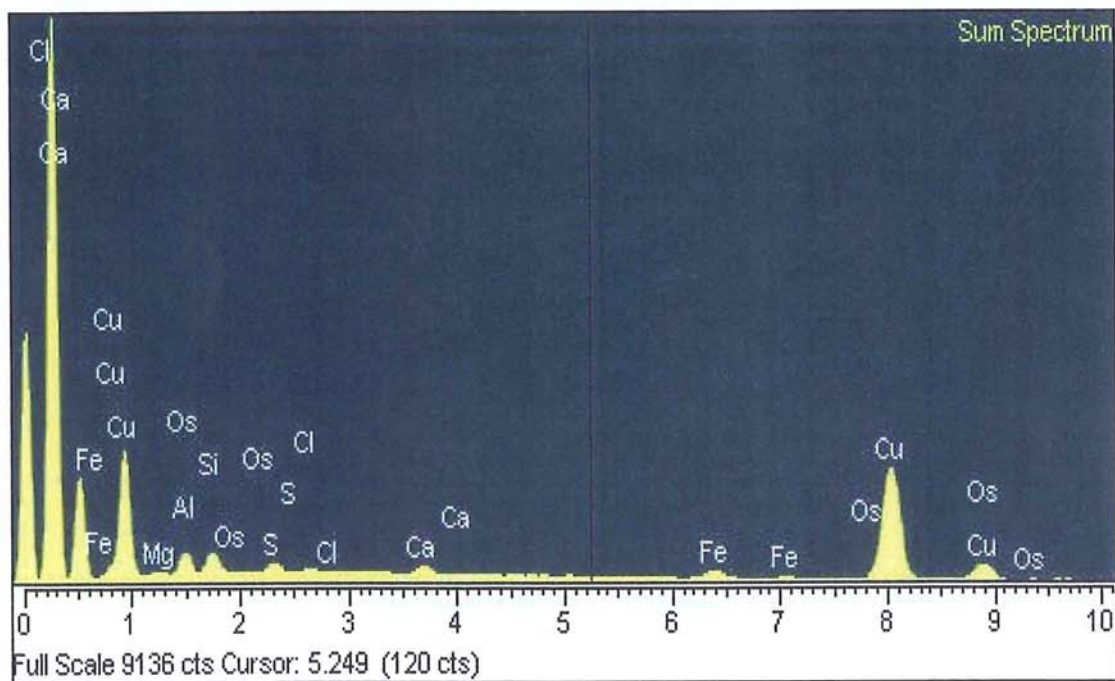


**Εικ. 8.64:** Δείγμα ορυκτού αζουρίτη από τα αρχαία μεταλλεία του Λαυρίου με κωδικό CUP-

1.



**Εικ. 8.65:** Μικροφωτογραφία SEM από το επεξεργασμένο δείγμα με κωδικό CUP-1



**Εικ. 8.66:** Φάσμα SEM του δείγματος CUP-1

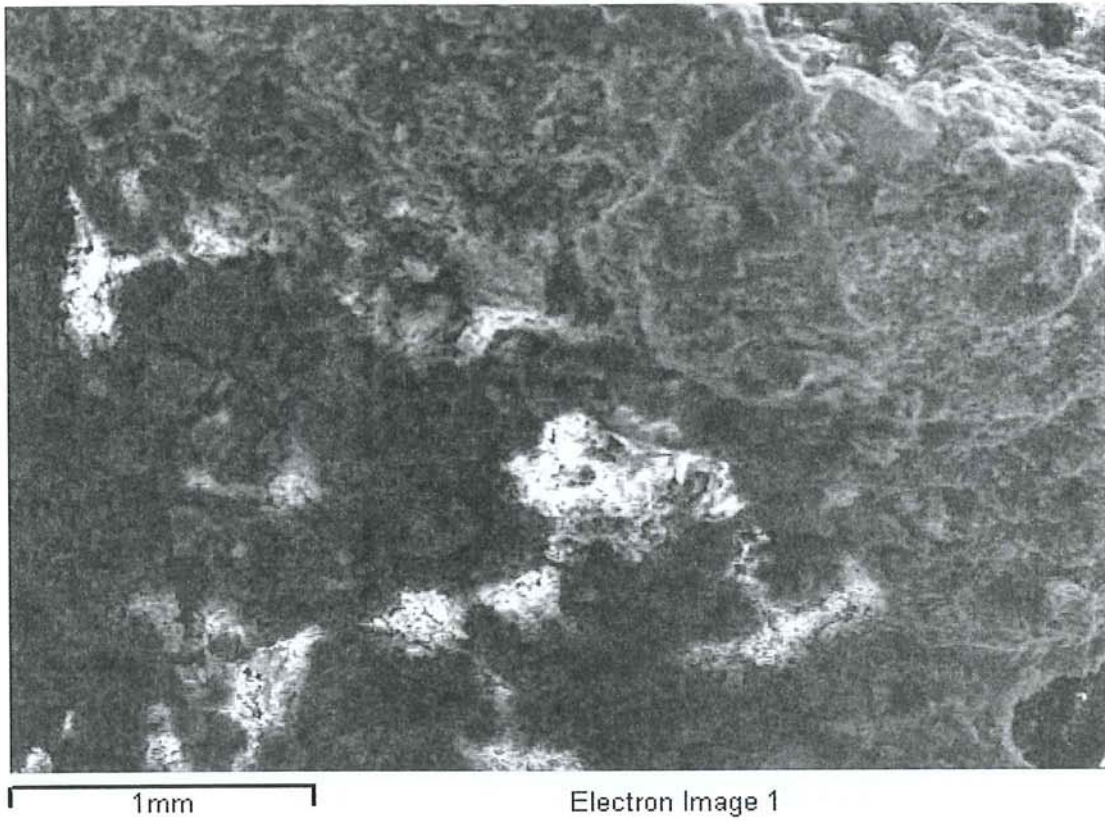
**Πίνακας 8.6:** Ανάλυση SEM/EDS του δείγματος CUP-1

Element	App Conc.	Intensity Corr.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic %
Mg K	0.38	0.2894	2.00	0.22	4.40
Al K	1.35	0.3800	5.35	0.18	10.62
Si K	1.36	0.4745	4.31	0.18	8.21
S K	0.67	0.6860	1.47	0.11	2.45
Cl K	0.14	0.6723	0.32	0.10	0.49
Ca K	0.89	1.0460	1.28	0.10	1.71
Fe K	1.93	1.1634	2.49	0.16	2.39
Cu K	53.18	0.9670	82.78	0.38	69.74
Os M	0.00	0.4744	0.00	0.00	0.00
Totals			100.00		

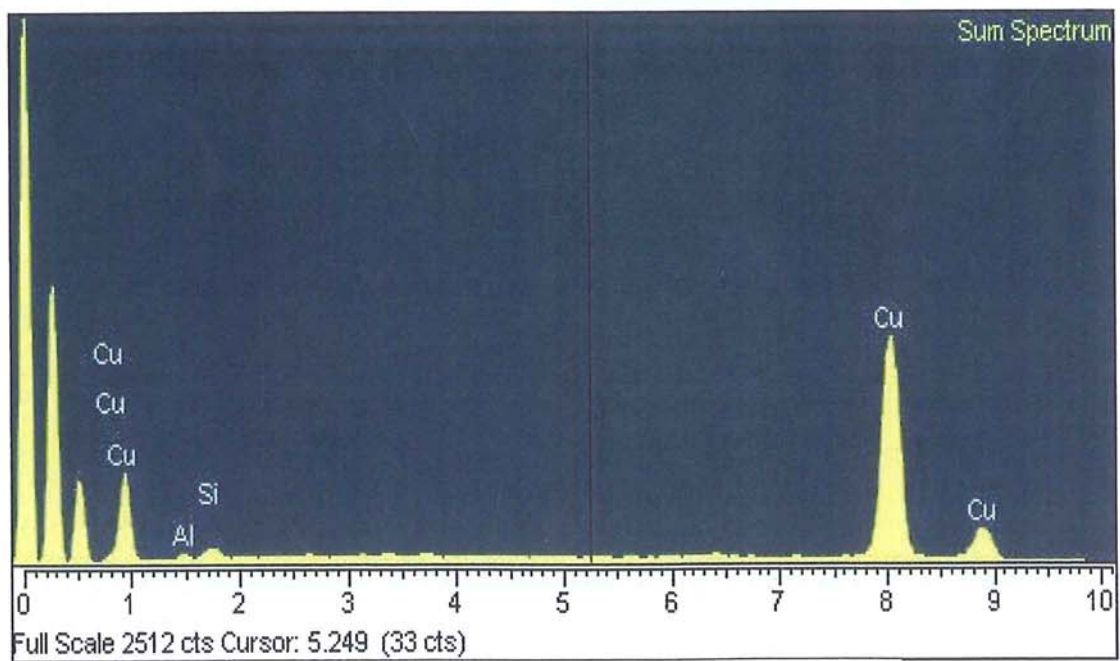
**Πίνακας 8.7:** Ανάλυση SEM/EDS του δείγματος CUP-1

(με υπολογισμό του οξυγόνου)

Element	App Conc.	Intensity Corr.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic %	Compd%	Formula	Number of ions
Mg K	0.38	0.3186	1.30	0.14	1.81	2.16	MgO	0.27
Al K	1.35	0.4183	3.48	0.12	4.36	6.58	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.65
Si K	1.36	0.5221	2.80	0.12	3.38	6.00	SiO <sub>2</sub>	0.50
S K	0.67	0.7284	0.99	0.07	1.04	2.47	SO <sub>3</sub>	0.15
Cl K	0.14	0.6998	0.22	0.07	0.21	0.00		0.03
Ca K	0.89	1.0335	0.93	0.07	0.78	1.30	CaO	0.12
Fe K	1.93	1.0932	1.90	0.13	1.15	2.44	FeO	0.17
Cu K	53.18	0.9106	62.98	0.40	33.54	78.84	CuO	4.98
Os M	0.00	0.5195	0.00	0.00	0.00	0.00	OsO <sub>2</sub>	0.00
O			25.40	0.36	53.72			7.97
Totals			100.00					
							Cation sum	6.83



Εικ. 8.67: Μικροφωτογραφία SEM του δείγματος CUP-2



Εικ. 8.68: Φάσμα SEM του δείγματος με κωδικό CUP-2



**Πίνακας 8.8:** Ανάλυση SEM/EDS του δείγματος CUP-2.

Element	App Conc.	Intensity Corr.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic %
Al K	0.32	0.3482	0.75	0.15	1.72
Si K	0.88	0.4596	1.56	0.14	3.43
Cu K	118.54	0.9953	97.69	0.20	94.85
Totals			100.00		

**Πίνακας 8.9:** Ανάλυση SEM/EDS του δείγματος CUP-2

( με υπολογισμό του οξυγόνου).

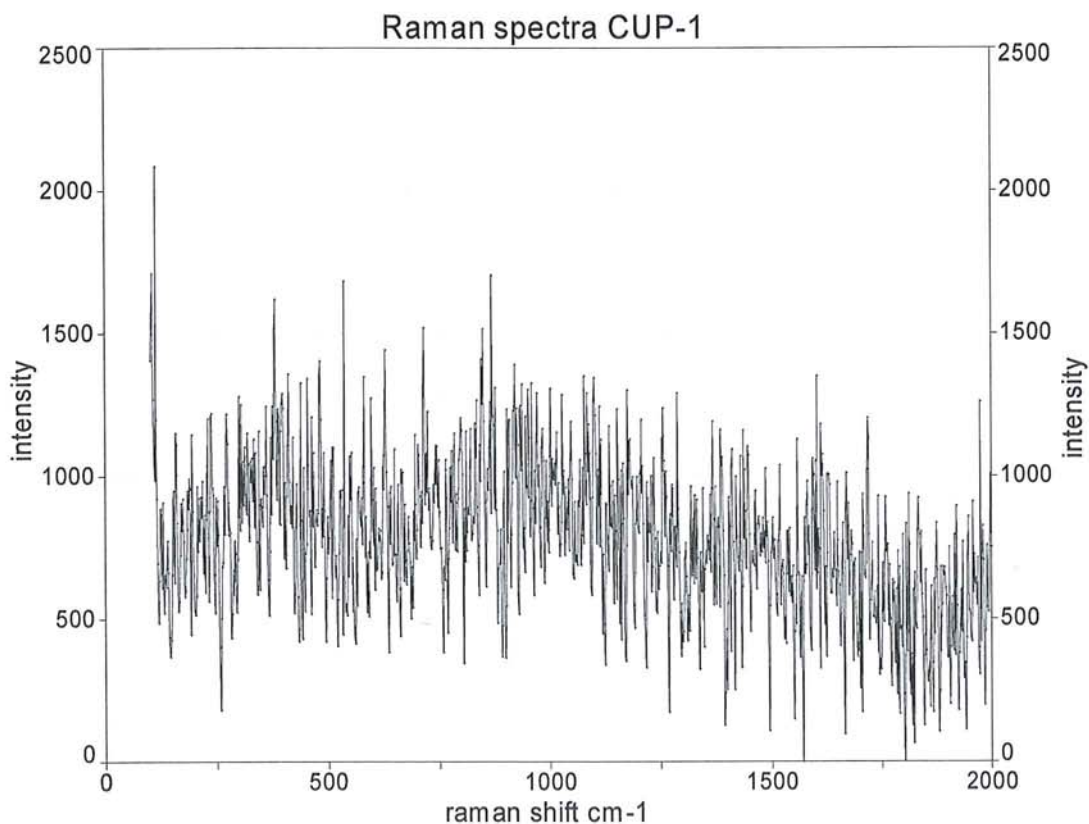
Element	App Conc.	Intensity Corr.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic %	Compd%	Formula	Number of ions
Al K	0.32	0.3830	0.51	0.10	0.73	0.96	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.11
Si K	0.88	0.4996	1.07	0.10	1.47	2.29	SiO <sub>2</sub>	0.23
Cu K	118.54	0.9385	77.28	0.49	46.88	96.74	CuO	7.37
O			21.13	0.48	50.92			8.00
Totals			100.00					
							Cation sum	7.71

#### 8.4.2.3 Αναλύσεις Raman

Οι αναλύσεις Raman έγιναν από τον Travis Thompson στην εταιρία DELTANU και η περαιτέρω ερμηνεία και ταύτιση των φασμάτων έγιναν από τον γράφοντα με χρήση του προγράμματος Tablecurve για εξακρίβωση της ακριβούς θέσης κάθε κορυφής στο φάσμα. Παρατηρείται ισχυρός φθορισμός διαφορετικής μορφής στα φάσματα που ακολουθούν αλλά

αντιμετωπίστηκε με χρήση του προαναφερθέντος προγράμματος και παραβολή των τιμών με αυτές της βιβλιογραφίας.

Στο φάσμα Raman του δείγματος CUP-1 μετρήθηκαν οι εξής τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές, παρά τον φαινομενικά θορυβικό του χαρακτήρα: 112, 153, 157, 189, 194, 239, 254, 272, 333, 382, 411, 454, 582, 537, 549, 582, 630, 716, 741, 764, 834, 849, 870, 921, 938, 1079, 1101, 1176, 1207, 1257, 1289, 1367, 1435, 1465, 1487, 1519, 1560, 1582, 1628, 1717, 1975  $\text{cm}^{-1}$  (Εικ. 8.69).



Εικ. 8.69: Φάσμα Raman του δείγματος CUP-1

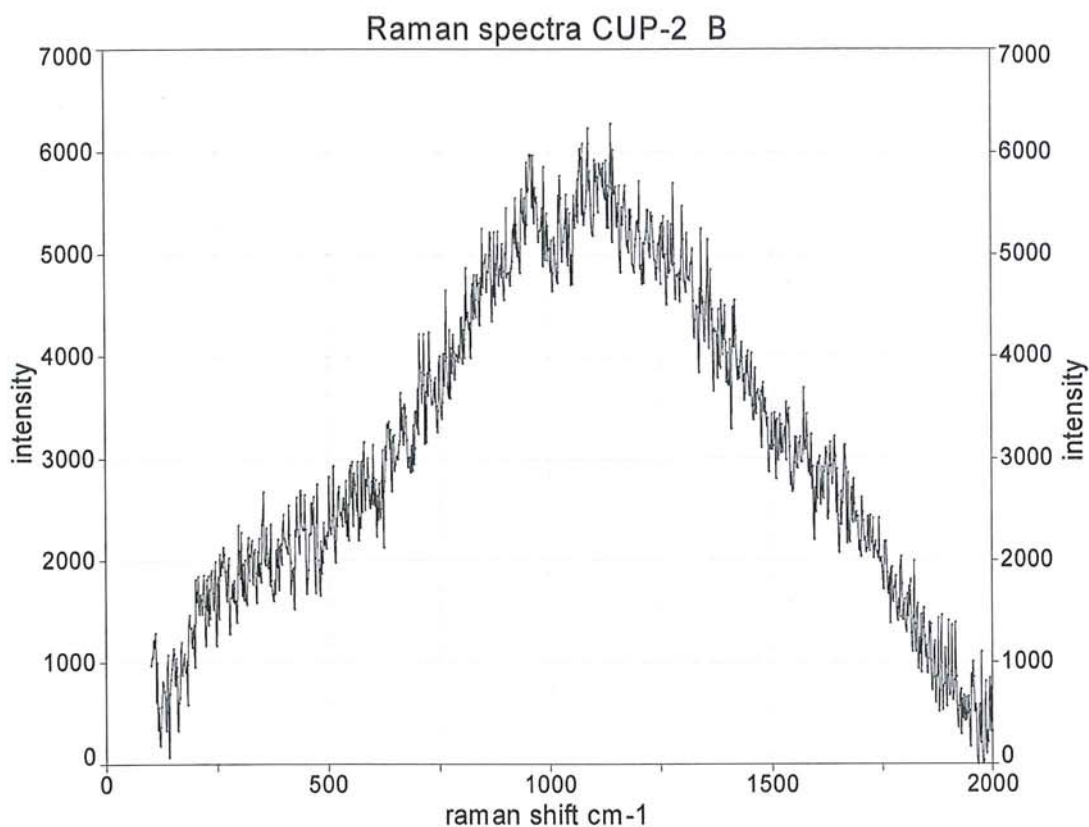
Από την βιβλιογραφία για τιμές φασματοσκοπίας Raman για αζουρίτη έχουμε τις εξής τιμές: 145, 180, 250, 284, 335, 403, 545, 746, 767, 839, 940, 1098, 1432, 1459, 1580, 1623  $\text{cm}^{-1}$  (UCL Raman spectra pigments Library).



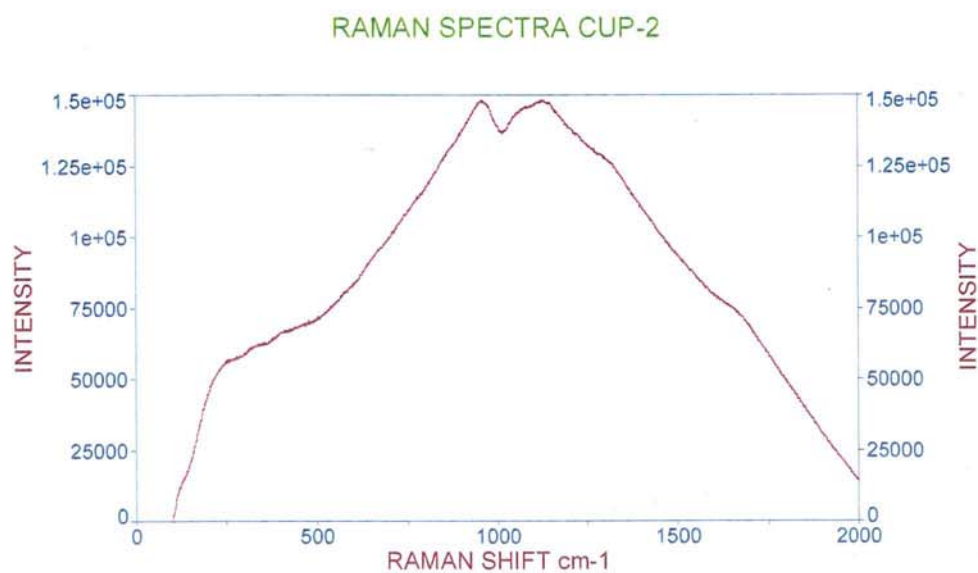
**Εικ 8.70:** Δείγμα ορυκτού αζουρίτη από τα αρχαία μεταλλεία του Λαυρίου με κωδικό CUP-2.

Σύμφωνα με τα παραπάνω έχουμε αντιστοιχία με τις τιμές από την βιβλιογραφία στα παρακάτω: 153, 189, 254, 272, 333, 411, 549, 741, 764, 834, 938, 1101, 1435, 1465, 1582, 1628  $\text{cm}^{-1}$  κατά συνέπεια το δείγμα μας ταυτίζεται με αζουρίτη (Εικ.8.70).

Στο φάσμα Raman του δείγματος CUP-2 B μετρήθηκαν οι εξής τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές, παρά τον φαινομενικά θορυβικό του χαρακτήρα: 111, 140, 189, 257, 289, 298, 320, 356, 400, 411, 437, 476, 513, 550, 582, 600, 634, 664, 729, 753, 767, 814, 849, 905, 953, 990, 1027, 1040, 1090, 1144, 1205, 1283, 1345, 1423, 1434, 1456, 1573, 1621, 1606, 1792, 1821, 1975  $\text{cm}^{-1}$  (Εικ. 8.71a).



Εικ. 8.71<sup>α</sup>: Φάσμα Raman του δείγματος CUP-2B.



Εικ. 8.71<sup>β</sup>: Φάσματα Ραμάν του δείγματος CUP-2.

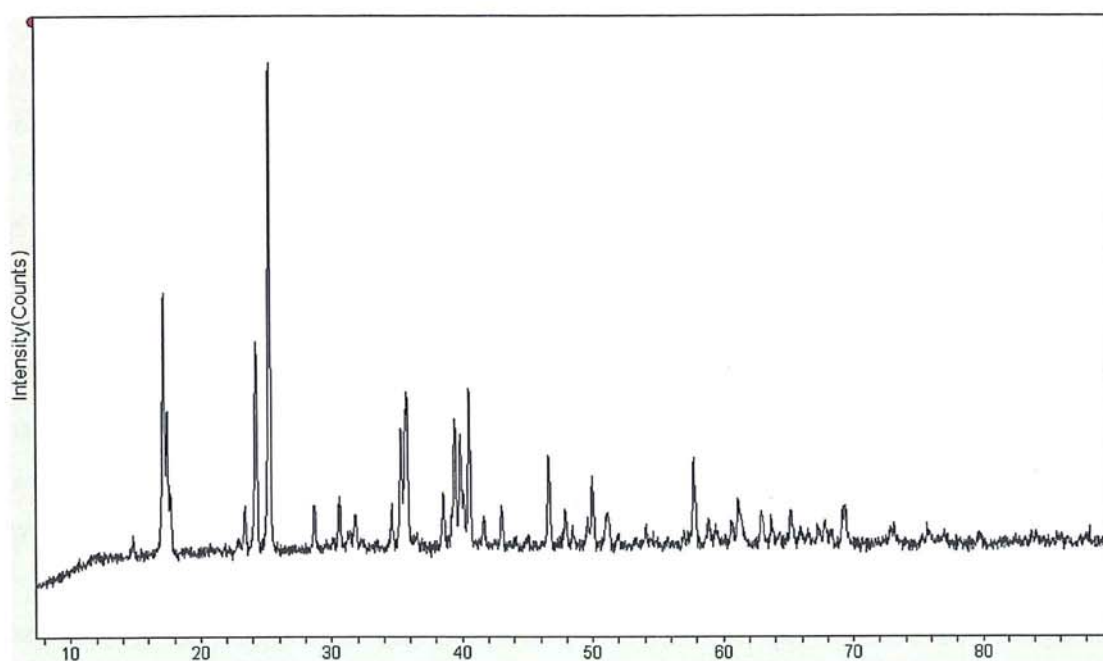
Από την βιβλιογραφία για τιμές φασματοσκοπίας Raman για αζουρίτη (Εικ. 8.71a) έχουμε τις εξής τιμές: 145, 180, 250, 284, 335, 403, 545, 746, 767, 839, 940, 1098, 1432, 1459, 1580, 1623 cm<sup>-1</sup> (UCL Raman spectra pigments Library).

Σύμφωνα με τα παραπάνω έχουμε τις παρακάτω τιμές οι οποίες αντιστοιχούν με αυτές της βιβλιογραφίας: 140, 189, 257, 289, 400, 550, 753, 767, 849, 953, 1090, 1434,

1456, 1573, 1621  $\text{cm}^{-1}$ . από την αντιστοίχιση με τις αναφερόμενες τιμές από την βιβλιοθήκη Raman του UCL έχουμε ταύτιση του δείγματος CUP-2 στην δεύτερη μέτρηση του με το Nuskope με το ορυκτό αζουρίτης.

#### 8.4.2.4 Αναλύσεις XRD

Οι μετρήσεις με φασματομετρία περίθλασης ακτίνων-X του δείγματος CUP-1, (Εικ.8.72) έγιναν στο εργαστήριο του Ινστιτούτου Επιστήμης Υλικών του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» σε συνεργασία με τον Δρα Βασ. Ψυχάρη. Ενώ η ταύτιση του δείγματος έγινε από τον γράφοντα με χρήση του προγράμματος EVA και στην συνέχεια με το πρόγραμμα Jade όπου διαπιστώθηκε και η ακριβής ταύτιση.



Εικ. 8.72: Φάσμα περίθλασης ακτίνων-X του δείγματος CUP-1

Το δείγμα CUP-1 ταυτίζεται με το πρότυπο φάσμα της τράπεζας Jade με κωδικό 11-0682  $\text{Cu}_3(\text{O}_3)_2(\text{OH})_2$  azurite και άρα πρόκειται για αζουρίτη.

#### 8.4.3 Συζήτηση επι των αποτελεσμάτων των αναλύσεων των δειγμάτων CUP-1, CUP-2.(ΚΥΑΝΟΣ ο ΚΥΠΡΙΟΣ)

Όσον αφορά τον κύανο τον κύπριο του Θεόφραστου δεχόμενοι την ταύτιση του με το ορυκτό αζουρίτης που προτείνει ο Caley (1956) αναζητήσαμε στην περιοχή των μεταλλείων της Σκουριώτισσας στην Κύπρο το συγκεκριμένο ορυκτό μετά από ειδική άδεια που μας παραχωρήθηκε από την Hellenic Mining Company. Δυστυχώς δεν κατέσται δυνατόν στο μικρό χρονικό διάστημα που είχαμε στην διάθεση μας να εντοπίσουμε και να συλλέξουμε

δείγματα αζουρίτη. Για τον λόγο αυτόν συλλέξαμε δείγματα από τα μεταλλεία του Λαυρίου της Αττικής τα οποία λειτουργούσαν κατά την εποχή του Θεόφραστου. Εξάλλου και ο ίδιος δεν κατονομάζει κάποιον ιδιαίτερο τόπο εξόρυξης του, αλλά αναφέρει ότι απαντάται σε μεταλλεία αργύρου και χαλκού.

Δεν πρέπει να ξεχνάμε ότι όταν ο Θεόφραστος αναφέρεται στον *κίανο*, άλλη φορά εννοεί τον λαζουρίτη, άλλη τον αζουρίτη και άλλη το αιγυπτιακό μπλε, ανάλογα με τους επιθετικούς προσδιορισμούς που τους προσάπτει.

Από τα αναλυτικά δεδομένα από την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης με ζεύξη μικροαναλυτή φθορισμού ακτίνων-Χ έχουμε για την περίπτωση των δειγμάτων CUP-1, και CUP-2 τα αναμενόμενα αποτελέσματα από την βιβλιογραφία δηλ. την παρουσία των χαρακτηριστικών κορυφών του χαλκού μαζί με κάποια ολιγοστοιχεία ανάλογα την καθαρότητα του δείγματος.

Από την φασματοσκοπία υπερύθρου με χρήση παστίλιας KBr είχαμε ταύτιση με τις τιμές που δίνονται από την σχετική βιβλιογραφία, ενώ προβήκαμε και σε μια επαναμέτρηση του δείγματος CUP-2 με την συγκεκριμένη τεχνική για λήψη καλλίτερου φάσματος.

Από την περίθλαση ακτίνων-Χ είχαμε την λήψη φάσματος του δείγματος CUP-1 το οποίο ταυτίζεται με πρότυπο φάσμα αζουρίτη από την τράπεζα δεδομένων Jade.

Από την φωτοακουστική φασματοσκοπία υπερύθρου είχαμε πολύ ικανοποιητικές μετρήσεις στην περιοχή 500-2000  $\text{cm}^{-1}$  για το δείγμα με κωδικό CUP-1 καθώς και επαναμέτρηση σε μεγαλύτερη περιοχή από 600-6000  $\text{cm}^{-1}$ . στην συνέχεια αυτό συγκρίθηκε με το φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος CUP-2 όπου διαπιστώθηκε ταύτιση τόσο μεταξύ τους, όσο και με τις τιμές της βιβλιογραφίας για την περιοχή του υπερύθρου. Αυτό αποτελεί κάτι νέο στον χώρο της ταυτοποίησης των χρωστικών υλών. Σαν εφαρμογή μπορεί στο μέλλον να τύχει ευρύτατης διάδοσης λόγω του μη καταστροφικού χαρακτήρα της συγκεκριμένης μεθόδου και της μη αναγκαιότητας ειδικής προετοιμασίας του προς ανάλυση δείγματος.

Από την φασματοσκοπία Raman αντιμετωπίσαμε κάποια προβλήματα τα οποία σχετίζονται με την χρήση των συγκεκριμένων οργάνων, του Rockhound και του Nuscope, τα οποία δεν διέθεταν τα κατάλληλα φίλτρα για την λήψη φασμάτων κυανών χρωστικών. Αυτό αντιμετωπίστηκε στην περίπτωση τόσο του δείγματος CUP-1 όσο και του δείγματος CUP-2 με την χρήση του προγράμματος Tablecurve όπου μετρήθηκαν εξονυχιστικά οι κορυφές των φαινομενικά θορυβικών φασμάτων και διαπιστώθηκε ταύτιση με τις δεδομένες τιμές από την τράπεζα φασμάτων Raman για χρωστικές του UCL.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9

### - Πράσινες Χρωστικές

**9.1 Χρυσόκολλα (κωδικός δείγματος MAL-1 από Λαύριο, MAL-2 από Ρωσσία, CHR-1 από Ειλάτ στο Ισραήλ, CHR-2 από Ρωσσία)**

#### 9.1.1 Εισαγωγή

Με τον όρο *χρυσόκολλα* ο Θεόφραστος αναφέρεται στο «*Περί λίθων*» σε δύο διαφορετικά ορυκτά, στον μαλαχίτη και στην χρυσόκολλα (Caley 1956).

Πράγματι αυτό το αντιλαμβανόμαστε από το παρακάτω απόσπασμα όπου δηλώνει ότι μαζί με τον κύανο συνυπάρχει και *χρυσόκολλα*, δηλαδή ορυκτά μπλε και πράσινου χρώματος, αναφερόμενος στις εμφανίσεις αζουρίτη με μαλαχίτη (Κατερινόπουλος 1993).

Lap 39.3 to Lap 39.4

καὶ κύανος αὐτοφυῆς ἔχων ἐν ἑαυτῷ χρυσοκόλλαν.

*Μ.τ.φ.: και κύανος φυσικός που περιέχει μέσα του χρυσόκολλα.*

Ο Θεόφραστος στο παρακάτω απόσπασμα αναφέρεται στην περίπτωση του ορυκτού που και σήμερα ονομάζουμε χρυσόκολλα (ένυδρο πυριτικό χαλκό) τονίζοντας την χρησιμότητα του στην κόλληση του χρυσού. Είναι όμως σημαντικό να παρατηρήσουμε την διευκρίνιση που κάνει ως προς την ομοιότητα της με άλλα ορυκτά του χαλκού με το ίδιο χρώμα. Άρα γνωρίζει την ακριβή της σύσταση και γιατί την διακρίνει από αυτά. Τέλος αναφέρεται στους τόπους που εμφανίζονται η *χρυσόκολλα*, στα χρυσορυχεία και περισσότερο στα χαλκορυχεία, αποκλείοντας την περίπτωση να μην είναι χαλκούχες ενώσεις.

Lap 26.2 to Lap 27.1

διὸ καὶ πρὸς τὴν κόλλησιν αὐτῇ χρῶνται τοῦ

χρυσίου· κολλᾶ γὰρ ὡσπερ ἡ χρυσοκόλλα. καὶ ἔνιοί γε δὴ καὶ ὑπολαμ-

βάνουσι τὴν αὐτὴν φύσιν εἶναι· καὶ γὰρ τὴν χροῖαν παρόμοιαι τυγ-

χάνουσιν. ἀλλ' ἡ μὲν χρυσοκόλλα δαψιλῆς καὶ ἐν τοῖς χρυσείοις καὶ

ἔτι μᾶλλον ἐν τοῖς χαλκωρυχείοις ὡσπερ ἐν τοῖς περὶ <τούτους> τοῦς τόπου

ς.

*Μ.τ.φ.: γι' αυτό και την χρησιμοποιούν στις κολλήσεις του χρυσού, γιατί κολλάει όπως η χρυσόκολλα. Μερικοί νομίζουν ότι πρόκειται για το ίδιο είδος γιατί έχουν το ίδιο χρώμα. Η χρυσόκολλα όμως βρίσκεται διάσπαρτη σε σε μεταλλεία χρυσού και ακόμα αφθονότερη σε μεταλλεία χαλκού και γύρω από αυτές τις περιοχές.*

Ο Θεόφραστος αναφέρεται στην περίπτωση του ορυκτού μαλαχίτη και αζουρίτη στην κοκκώδη μορφή τους κάτι το οποίο παρατηρήσαμε και στο δείγμα μας από το Λαύριο με κωδικό CUP-1 και CUP-2.

Lap 40.3 to Lap 40.3

τὰ δ' οἶον ἄμμου καθάπερ χρυσοκόλλα καὶ κύανος,

*Μ.τ.φ.: άλλες σαν άμμος όπως η χρυσόκολλα και ο κύανος.*

Άλλες αναφορές για χρυσόκολλα έχουμε στο έργο του Διοσκουρίδη περί ύλης ιατρικής στο βιβλίο 5, όπου τονίζει την ιδιαιτερότητα της χρυσόκολλας που προέρχεται από την Αρμενία, και παρακάτω στην χρήση της στην ιατρική.

De materia medica 5.89.1.1 to De materia medica 5.89.1.2

5.89.1 χρυσοκόλλα δὲ διαφέρει ἢ Ἀρμενιακῆ, τῆ χροῶα κατακόρως πρασίζουσα·

*Μ.τ.φ.: από την χρυσόκολλα καλύτερη είναι η Αρμενιακή, η οποία είναι έντονα πράσινη στο χρώμα.*

De materia medica 5.89.3.4 to De materia medica 5.89.3.4

δύναμιν δὲ ἔχει ἢ χρυσοκόλλα σμηκτικὴν οὐλῶν,

*Μ.τ.φ.: η χρυσόκολλα έχει την ιδιότητα να καθαρίζει τα ούλα,*

De materia medica 5.90.1.2 to De materia medica 5.90.1.3

ἰσοπαχὲς τῆ χρυσοκόλλη,

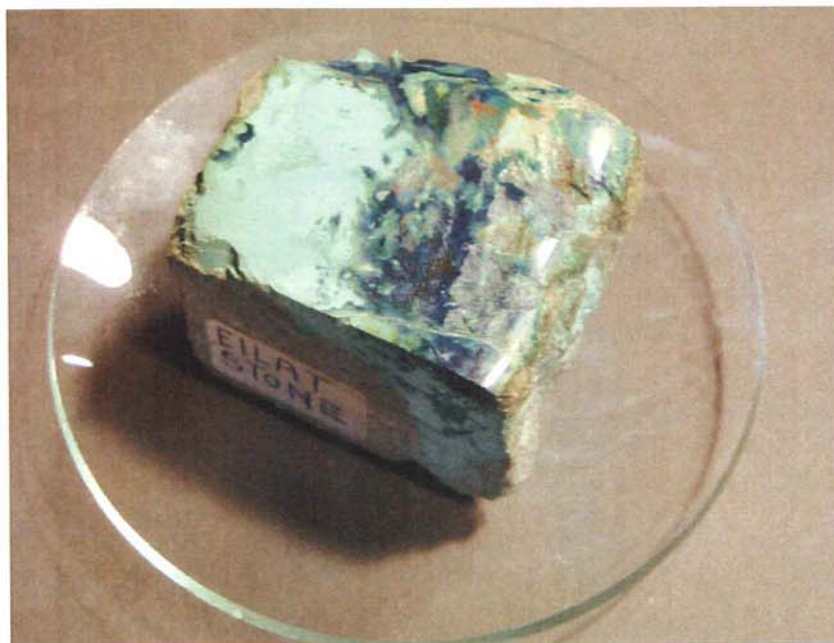
*Μ.τ.φ.: έχει το ίδιο πάχος με την χρυσόκολλα,*

### **9.1.2 Αναλύσεις**

Οι αναλύσεις που έγιναν στα δείγματα χρυσόκολλας CHR-1(Εικ.9.1), CHR-2 (Εικ.9.2) και μαλαχίτη MAL-1 (Εικ.9.3), MAL-2 (Εικ.9.4) σκοπό είχαν να μας τεκμηριώσουν την ταύτιση



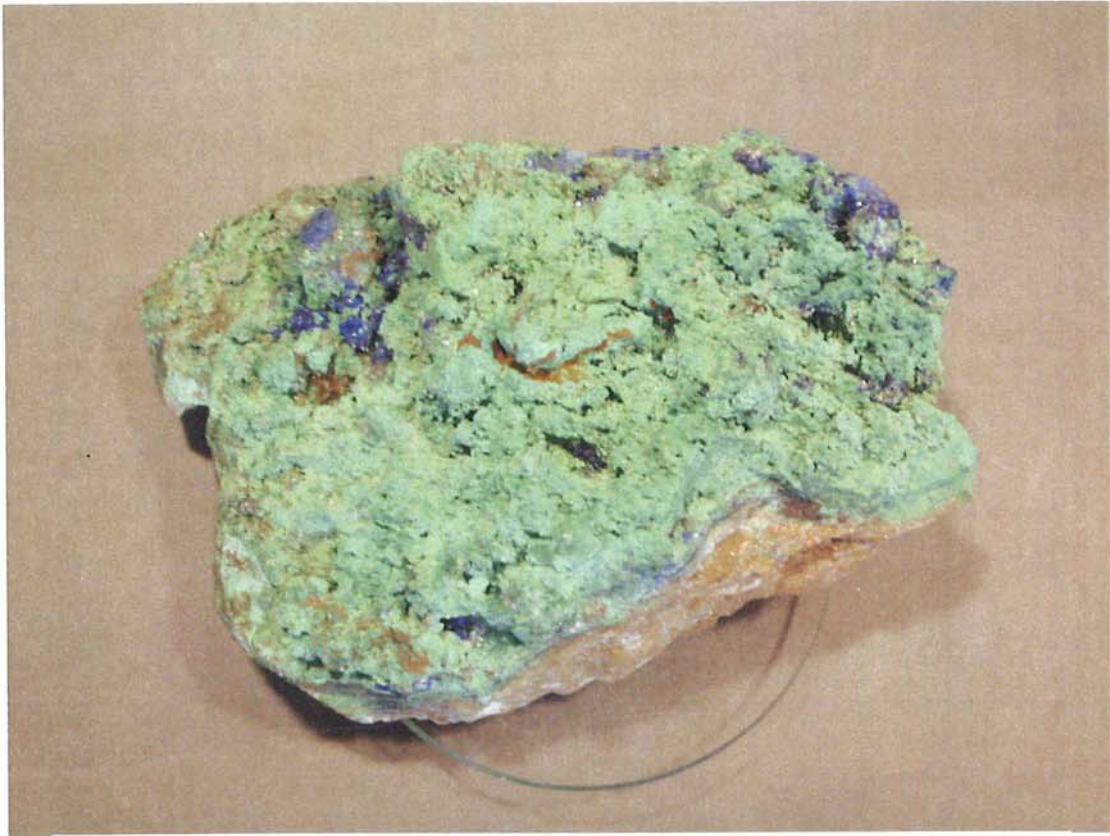
τους με τα αντίστοιχα ορυκτολογικά είδη. Έγιναν μετρήσεις με φωτοακουστική φασματοσκοπία υπερύθρου σε συνεργασία με τον καθ. Stevenson και με φασματοσκοπία υπερύθρου διέλευσης με μετασχηματισμό Φουριέ με χρήση παστίλιας βρωμιούχου καλίου σε συνεργασία με την καθ. Θ. Περάκη, επίσης έγιναν μετρήσεις με φασματοσκοπία Raman από τον Travis Thompson και φασματομετρία με περίθλαση ακτίνων-X σε συνεργασία με τον Δρα Β. Ψυχάρη ενώ η ταύτιση όλων των παραπάνω προκυψάντων αναλύσεων έγινε από τον γράφοντα.



**Εικ.9.1 :** Δείγμα ορυκτής χρυσόκολλας από το Εϊλάτ του Ισραήλ, με κωδικό CHR-1.



**Εικ. 9.2:** Δείγμα ορυκτής χρυσόκολλας από τα Ουράλια όρη Ρωσσία με κωδικό CHR-2.



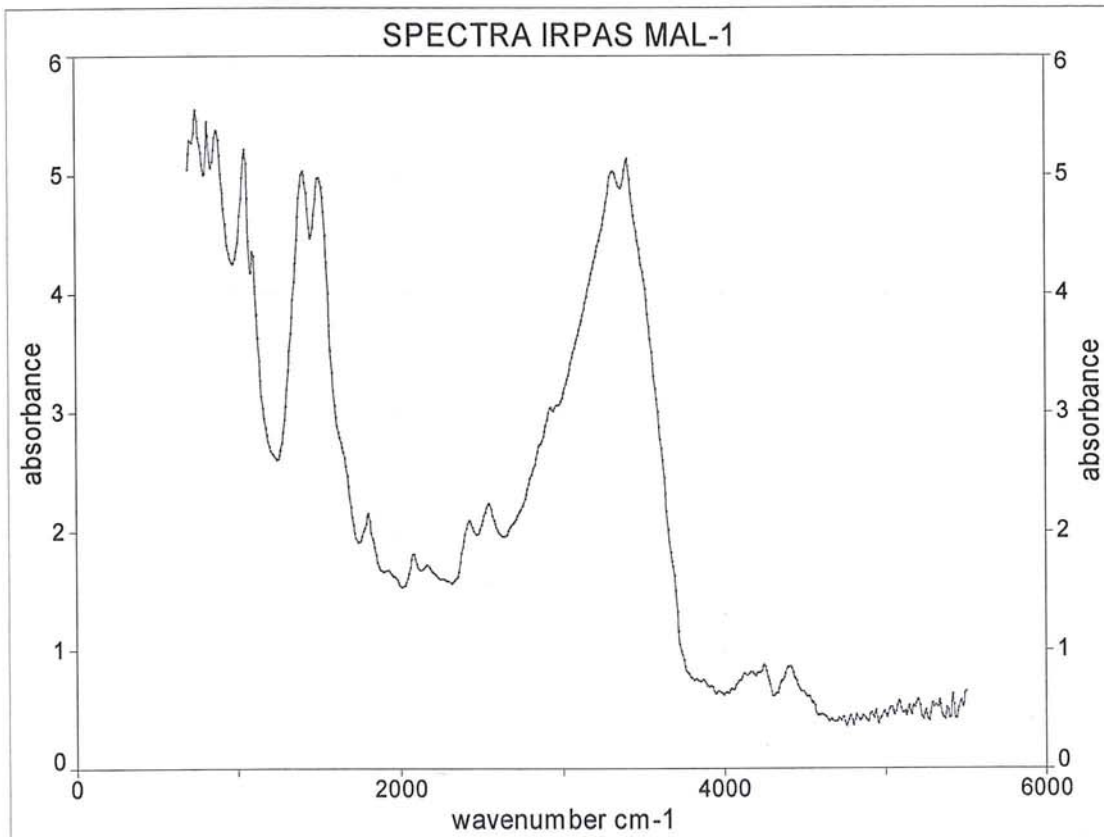
**Εικ.9.3:** Δείγμα ορυκτού μαλαχίτη από τα μεταλλεία του Λαυρίου με κωδικό MAL-1.



**Εικ. 9.4:** Δείγμα ορυκτού μαλαχίτη από τα Ουράλια της Ρωσίας με κωδικό MAL-2.

### 9.1.2.1 Αναλύσεις Φωτοακουστικής Φασματοσκοπίας στο ΥΕ

Στο φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος MAL-1 διαπιστώθηκαν οι εξής τιμές για τις κορυφές απορρόφησης: 748, 817, 871, 1049, 1095, 1404, 1504, 1805, 2075, 2430, 2549, 3317, 3409  $\text{cm}^{-1}$  (Εικ. 9.4).



**Εικ. 9.4:** Φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος MAL-1 κονιοποιημένο δείγμα χωρίς άλλη επεξεργασία, η μέτρηση έγινε από τον καθ. Stevenson και η ερμηνεία από τον γράφοντα. Απορρόφηση εναντι κυματαριθμου.

Με τον χαρακτηρισμό του Μαλαχίτη στην περιοχή του Υπερύθρου έχουν κατά καιρούς παρουσιάσει αναλυτικά δεδομένα οι ακόλουθοι Sadtler, Nyquist 1971, Flieder 1969, Kuhn 1964, Goldsmith and Ross 1968.

Σύμφωνα με τους παραπάνω έχουμε στο φάσμα υπέρυθρου του Μαλαχίτη έχουμε ισχυρή απορρόφηση στα  $1400 \text{ cm}^{-1}$  και στα  $1500 \text{ cm}^{-1}$  η οποία οφείλεται στην παρουσία ανθρακικών.

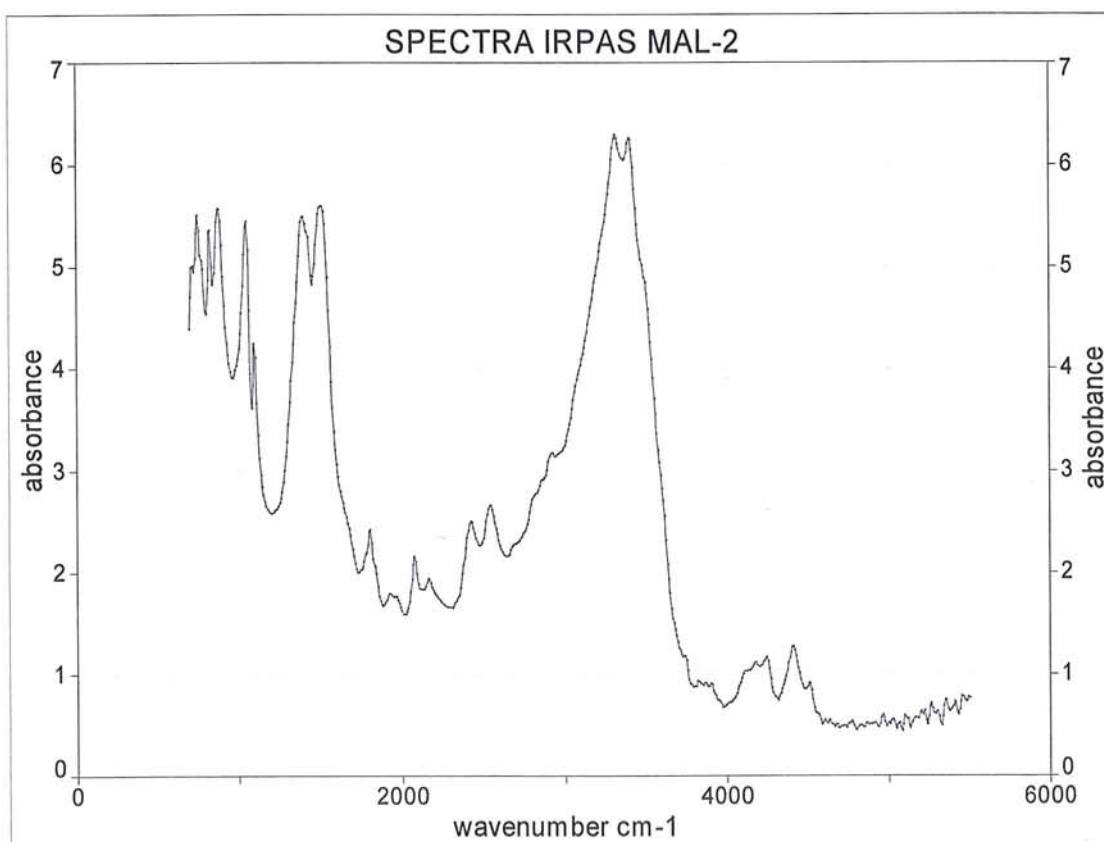
Στην περιοχή των  $3400 \text{ cm}^{-1}$  έχουμε κορυφή που οφείλεται στο Υδροξύλιο.

Στις παρακάτω τιμές έχουμε μεσαίας έντασης απορρόφηση στα  $1095, 820, 748 \text{ cm}^{-1}$  που οφείλεται στην ύπαρξη ανθρακικών καθώς επίσης και ασθενή απορρόφηση στα  $1800, 803, 710 \text{ cm}^{-1}$ .

Το O-H παρουσιάζει δύο χαρακτηριστικές κορυφές με μεγάλη ένταση στα 1045 και 875  $\text{cm}^{-1}$ .

Το φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος MAL-1 σε σύγκριση με τα δεδομένα της βιβλιογραφίας ταυτίζεται στις παρακάτω τιμές: 1404, 1504, στα 3400, 1095, 817, 748, 1805, 871  $\text{cm}^{-1}$  με τα προαναφερθέντα και προκύπτει ότι πρόκειται για μαλαχίτη.

Στο φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος MAL-2 διαπιστώθηκαν οι εξής τιμές για τις κορυφές απορρόφησης: 748, 817, 879, 1049, 1095, 1396, 1504, 1805, 1920, 2075, 2160, 2422, 2545, 2916, 3317, 3402  $\text{cm}^{-1}$  (Εικ. 9.5).



**Εικ. 9.5:** Φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος MAL-2.

Κονιοποιημένο δείγμα χωρίς άλλη επεξεργασία, η μέτρηση έγινε από τον καθ. Stevenson και η ερμηνεία από τον γράφοντα Απορρόφηση έναντι κυματάριθμου.

Με τον χαρακτηρισμό του Μαλαχίτη στην περιοχή του Υπερύθρου έχουν κατά καιρούς παρουσιάσει αναλυτικά δεδομένα οι ακόλουθοι Sadtler, Nyquist 1971, Flieder 1969, Kuhn 1964, Goldsmith and Ross 1968.

Σύμφωνα με τους παραπάνω έχουμε στο φάσμα υπέρυθρου του Μαλαχίτη έχουμε ισχυρή απορρόφηση στα 1400  $\text{cm}^{-1}$  και στα 1500  $\text{cm}^{-1}$  η οποία οφείλεται στην παρουσία ανθρακικών.

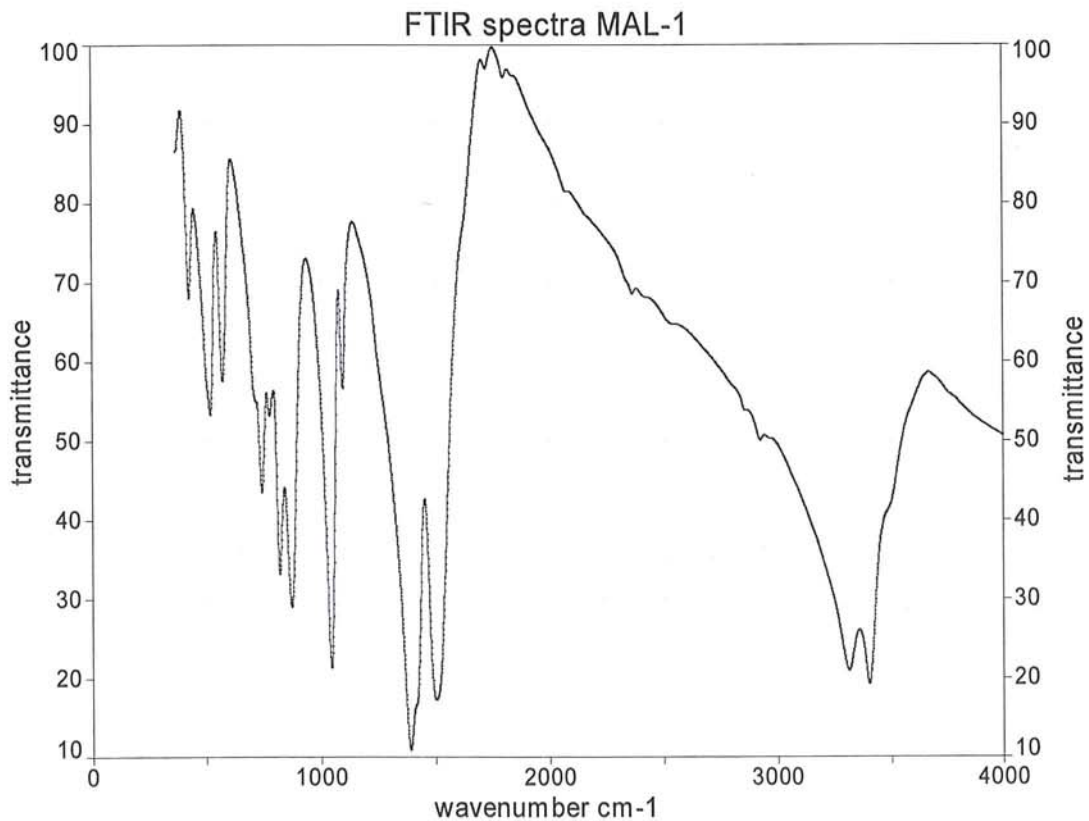
Στην περιοχή των 3400  $\text{cm}^{-1}$  έχουμε κορυφή που οφείλεται στο Υδροξύλιο.

Στις παρακάτω τιμές έχουμε μεσαίας έντασης απορρόφηση στα 1095, 820, 748  $\text{cm}^{-1}$  που οφείλεται στην ύπαρξη ανθρακικών καθώς επίσης και ασθενή απορρόφηση στα 1800, 803, 710  $\text{cm}^{-1}$ .

Το O-H παρουσιάζει δύο χαρακτηριστικές κορυφές με μεγάλη ένταση στα 1045 και 875  $\text{cm}^{-1}$ .

Το φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος MAL-2 σε σύγκριση με τα δεδομένα της βιβλιογραφίας ταυτίζεται στις παρακάτω τιμές: 748, 817, 1095, 1396, 1504, 1805, 3402  $\text{cm}^{-1}$  με τα προαναφερθέντα και προκύπτει ότι πρόκειται για μαλαχίτη.

Στο φάσμα υπέρυθρης φασματοσκοπίας με μετασχηματισμό Φουριέ του δείγματος MAL-1 διαπιστώθηκαν οι εξής τιμές για τις κορυφές διέλευσης: 430, 523, 575, 747, 778, 822, 878, 1047, 1097, 1389, 1501, 1805, 3314, 3405, 3408  $\text{cm}^{-1}$  (Εικ. 9.6).



**Εικ. 9.6:** Φάσμα υπέρυθρης φασματοσκοπίας με μετασχηματισμό Φουριέ ( σε παστίλια KBr) του δείγματος με κωδικό MAL-1. Η μέτρηση έγινε στο εργαστήριο Χημικών Μηχανικών του Πολυτεχνείου. Απορρόφηση έναντι κυματάρθμου.

Με τον χαρακτηρισμό του Μαλαχίτη στην περιοχή του Υπερύθρου έχουν κατά καιρούς παρουσιάσει αναλυτικά δεδομένα οι ακόλουθοι Sadtler, Nyquist 1971, Flieder 1969, Kuhn 1964, Goldsmith and Ross 1968.

Σύμφωνα με τους παραπάνω έχουμε στο φάσμα υπερύθρου του Μαλαχίτη έχουμε ισχυρή απορρόφηση στα 1400  $\text{cm}^{-1}$  και στα 1500  $\text{cm}^{-1}$  η οποία οφείλεται στην παρουσία ανθρακικών.

Στην περιοχή των 3400  $\text{cm}^{-1}$  έχουμε κορυφή που οφείλεται στο Υδροξύλιο.

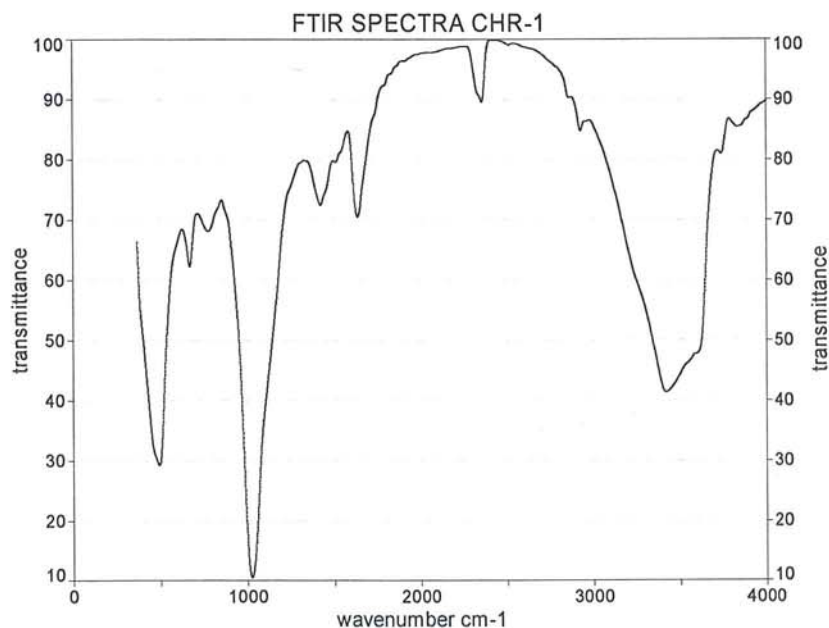
Στις παρακάτω τιμές έχουμε μεσαίας έντασης απορρόφηση στα 1095, 820, 748  $\text{cm}^{-1}$  που οφείλεται στην ύπαρξη ανθρακικών καθώς επίσης και ασθενή απορρόφηση στα 1800, 803, 710  $\text{cm}^{-1}$ .

Το Ο-Η παρουσιάζει δύο χαρακτηριστικές κορυφές με μεγάλη ένταση στα 1045 και 875  $\text{cm}^{-1}$ .

Κάτω από τα 600  $\text{cm}^{-1}$  έχουμε έκταση του δεσμού των οξειδίων του χαλκού Cu στα 570-580  $\text{cm}^{-1}$ , στα 522-505  $\text{cm}^{-1}$ , και στα 425-427  $\text{cm}^{-1}$  αντίστοιχα.

Το φάσμα υπερύθρου του δείγματος MAL-1 ταυτίζεται στις παρακάτω τιμές με τα δεδομένα από την παραπάνω βιβλιογραφία: 430, 523, 575, 747, 822, 878, 1047, 1097, 1501, 1805, 3408  $\text{cm}^{-1}$  και προκύπτει ότι πρόκειται για μαλαχίτη.

Στο φάσμα υπέρυθρης φασματοσκοπίας με μετασχηματισμό Φουριέ του δείγματος CHR-1 παρατηρούμε τις εξής κορυφές με τις παρακάτω τιμές: 493, 670, 778, 1024, 1424, 1637, 2360, 2926, 3415  $\text{cm}^{-1}$  (Εικ. 9.7).



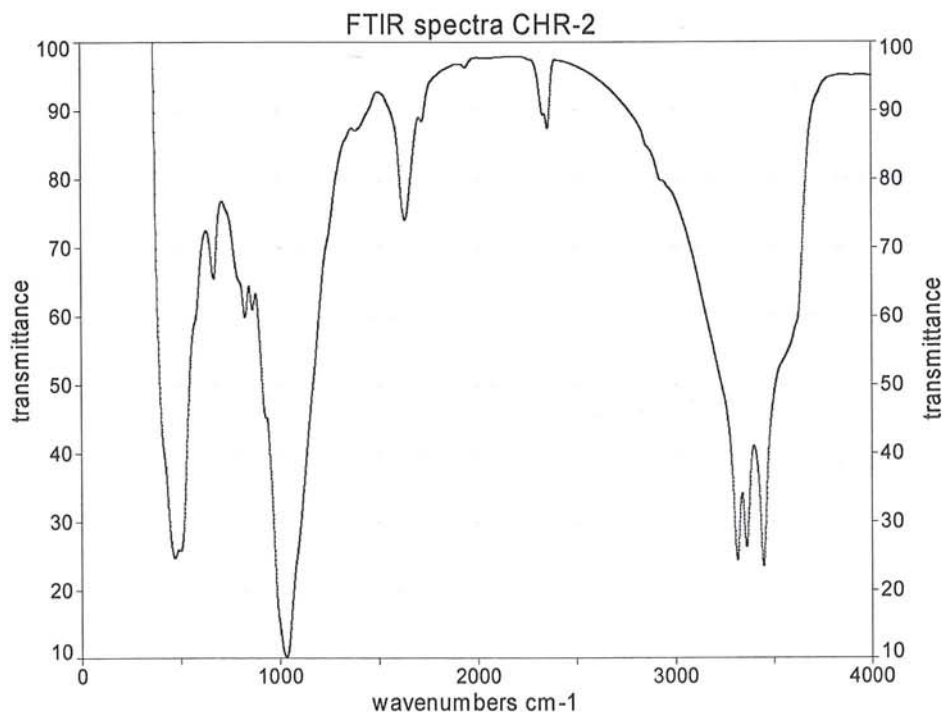
**Εικ. 9.7:** Φάσμα υπέρυθρης φασματοσκοπίας με μετασχηματισμό Φουριέ του δείγματος CHR-1. Απορρόφηση έναντι κυματάριθμου.

Από την βιβλιογραφία για την ταύτιση της χρυσόκολλας στην περιοχή του Υπερύθρου έχουμε τα παρακάτω δεδομένα από τους MrNc-SueN SuN 1963, Barbaro M., Herrera Urbina R., Cozza C., Fuerstenau D., Marabini A., 1997, McDonald 1958.

Στην περιοχή των 3410  $\text{cm}^{-1}$  παρατηρείται κορυφή η οποία οφείλεται στην δόνηση των μορίων του υδρογόνου του νερού. Στα 1614  $\text{cm}^{-1}$  έχουμε δόνηση του SiOH που οφείλεται σε προσρόφιση του νερού στους πόρους του υλικού. Στα 1450  $\text{cm}^{-1}$  έχουμε μιας μικρής έντασης κορυφή, ενώ στα 1010  $\text{cm}^{-1}$  έχουμε δόνηση έκτασης του δεσμού του Si-O καθώς και στα 770 και 660  $\text{cm}^{-1}$ . Στα 3547  $\text{cm}^{-1}$  και στα 3483  $\text{cm}^{-1}$  έχουμε δόνηση έκτασης του δεσμού του O-H από το προσροφηθέν νερό. Επίσης στα 1636  $\text{cm}^{-1}$  έχουμε επίσης δόνηση κάμψης του O-H. Στα 1034 έχουμε έκταση του δεσμού του Si-O-Si. Και στα 797 και 780  $\text{cm}^{-1}$  πιθανόν έχουμε μια δόνηση κάμψης του O-H της Χρυσόκολλας ή μια δόνηση έκτασης του δεσμού του Si-O όπως συμβαίνει με τον χαλαζία. Στα 672  $\text{cm}^{-1}$  έχουμε κάμψη του δεσμού του Si-O.

Το φάσμα υπερύθρου του δείγματος CHR-1 ταυτίζεται στις παρακάτω τιμές με τα δεδομένα από την παραπάνω βιβλιογραφία: 670, 778, 1024, 1637, 3415  $\text{cm}^{-1}$  άρα πρόκειται για Χρυσόκολλα.

Στο φάσμα υπέρυθρης φασματοσκοπίας με μετασχηματισμό Φουριέ του δείγματος CHR-2 παρατηρούμε τις εξής κορυφές με τις παρακάτω τιμές: 469, 500, 668, 827, 865, 1031, 1633, 2360, 3315, 3360, 3448  $\text{cm}^{-1}$  (Εικ. 9.8).



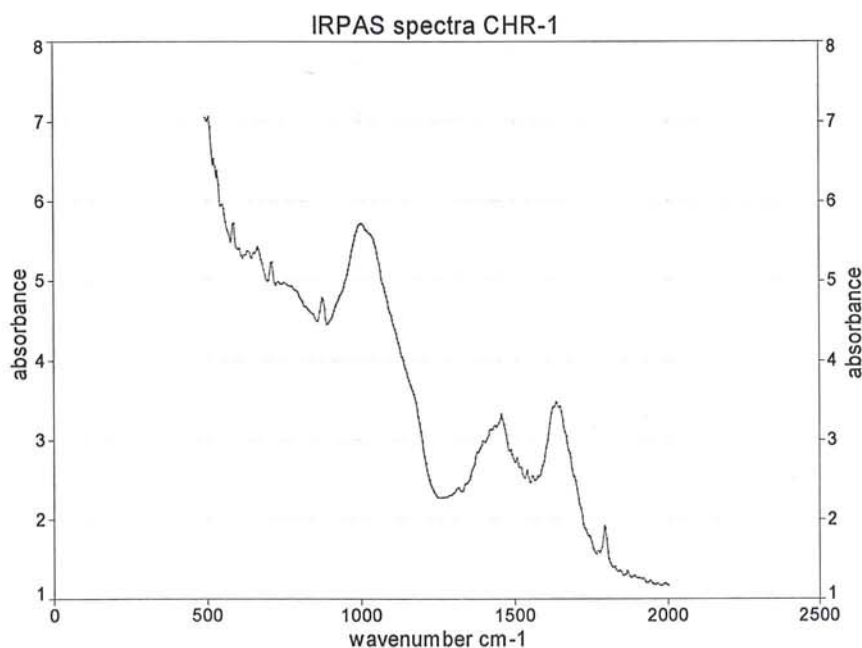
**Εικ. 9.8:** Φάσμα υπέρυθρης φασματοσκοπίας με μετασχηματισμό Φουριέ του δείγματος CHR-2. Απορρόφιση έναντι κυματάρθμου.

Από την βιβλιογραφία για την ταύτιση της χρυσόκολλας στην περιοχή του Υπερύθρου έχουμε τα παρακάτω δεδομένα από τους MrNc-SueN SuN 1963, Barbaro M., Herrera Urbina R., Cozza C., Fuerstenau D., Marabini A., 1997, McDonald 1958.

Στην περιοχή των 3410  $\text{cm}^{-1}$  παρατηρείται κορυφή η οποία οφείλεται στην δόνηση των μορίων του υδρογόνου του νερού. Στα 1614  $\text{cm}^{-1}$  έχουμε δόνηση του SiOH που οφείλεται σε προσρόφηση του νερού στους πόρους του υλικού. Στα 1450  $\text{cm}^{-1}$  έχουμε μιας μικρής έντασης κορυφή, ενώ στα 1010  $\text{cm}^{-1}$  έχουμε δόνηση έκτασης του δεσμού του Si-O καθώς και στα 770 και 660  $\text{cm}^{-1}$ . Στα 3547  $\text{cm}^{-1}$  και στα 3483  $\text{cm}^{-1}$  έχουμε δόνηση έκτασης του δεσμού του O-H από το προσροφηθέν νερό. Επίσης στα 1636  $\text{cm}^{-1}$  έχουμε επίσης δόνηση κάμψης του O-H. Στα 1034 έχουμε έκταση του δεσμού του Si-O-Si. Και στα 797 και 780  $\text{cm}^{-1}$  πιθανόν έχουμε μια δόνηση κάμψης του O-H της Χρυσόκολλας ή μια δόνηση έκτασης του δεσμού του Si-O όπως συμβαίνει με τον χαλαζία. Στα 672  $\text{cm}^{-1}$  έχουμε κάμψη του δεσμού του Si-O.

Το φάσμα υπέρυθρου του δείγματος CHR-2 ταυτίζεται στις παρακάτω τιμές με τα δεδομένα από την παραπάνω βιβλιογραφία: 668, 1031, 1633, 3448  $\text{cm}^{-1}$  άρα πρόκειται για Χρυσόκολλα.

Στο φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος CHR-1 διαπιστώθηκαν οι εξής τιμές για τις κορυφές απορρόφησης: 590, 667, 709, 875, 1002, 1010, 1400, 1458, 1542, 1635, 1793  $\text{cm}^{-1}$  (Εικ. 9.9).



**Εικ. 9.9:** Φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος CHR-1.  
Απορρόφηση έναντι κυματάριθμου.

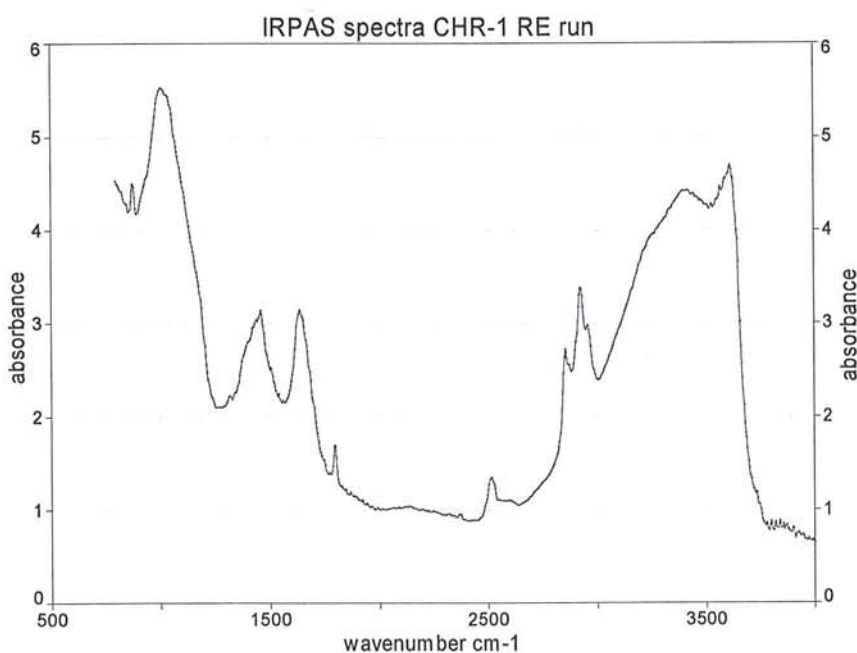


Από την βιβλιογραφία για την ταύτιση της χρυσόκολλας στην περιοχή του Υπερύθρου έχουμε τα παρακάτω δεδομένα από τους MrNc-SueN SuN 1963, Barbaro M., Herrera Urbina R., Cozza C., Fuerstenau D., Marabini A., 1997, McDonald 1958.

Στην περιοχή των 3410  $\text{cm}^{-1}$  παρατηρείται κορυφή η οποία οφείλεται στην δόνηση των μορίων του υδρογόνου του νερού. Στα 1614  $\text{cm}^{-1}$  έχουμε δόνηση του SiOH που οφείλεται σε προσρόφιση του νερού στους πόρους του υλικού. Στα 1450  $\text{cm}^{-1}$  έχουμε μιας μικρής έντασης κορυφή, ενώ στα 1010  $\text{cm}^{-1}$  έχουμε δόνηση έκτασης του δεσμού του Si-O καθώς και στα 770 και 660  $\text{cm}^{-1}$ . Στα 3547  $\text{cm}^{-1}$  και στα 3483  $\text{cm}^{-1}$  έχουμε δόνηση έκτασης του δεσμού του O-H από το προσροφηθέν νερό. Επίσης στα 1636  $\text{cm}^{-1}$  έχουμε επίσης δόνηση κάμψης του O-H. Στα 1034 έχουμε έκταση του δεσμού του Si-O-Si. Και στα 797 και 780  $\text{cm}^{-1}$  πιθανόν έχουμε μια δόνηση κάμψης του O-H της Χρυσόκολλας ή μια δόνηση έκτασης του δεσμού του Si-O όπως συμβαίνει με τον χαλαζία. Στα 672  $\text{cm}^{-1}$  έχουμε κάμψη του δεσμού του Si-O.

Στο φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος CHR-1 διαπιστώθηκε ταύτιση στις παρακάτω κορυφές με αυτές από την παραπάνω βιβλιογραφία: 667, 1002, 1010, 1635, 1793  $\text{cm}^{-1}$ . άρα πρόκειται για Χρυσόκολλα.

Στο φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος CHR-1 (επαναμέτρηση στα 500-4000  $\text{cm}^{-1}$ ) διαπιστώθηκαν οι εξής τιμές για τις κορυφές απορρόφησης: 875, 1002, 1010, 1458, 1635, 1793, 2511, 2858, 2923, 2954, 3398, 3614  $\text{cm}^{-1}$  (Εικ. 9.10).



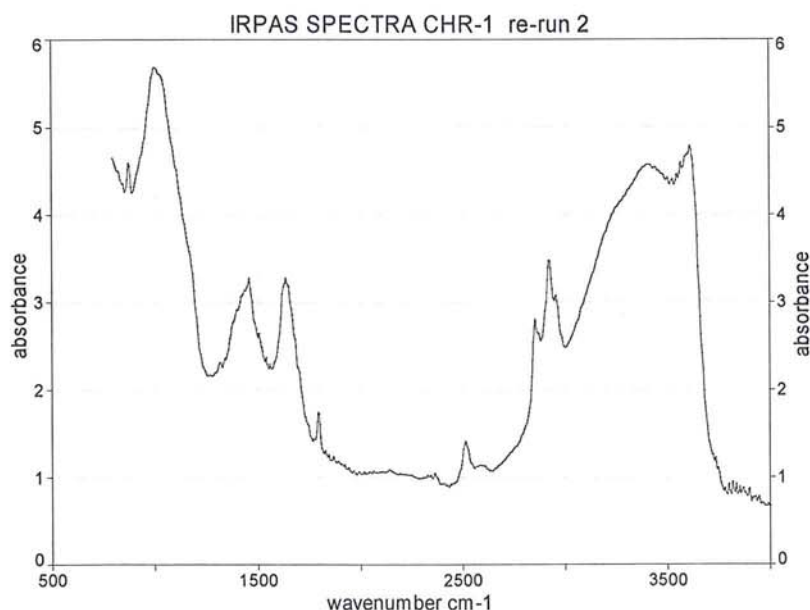
**Εικ. 9.10:** Φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος CHR-1. Επαναμέτρηση στα 500-4000  $\text{cm}^{-1}$ . Απορρόφηση έναντι κυματάρθμου.

Από την βιβλιογραφία για την ταύτιση της χρυσόκολλας στην περιοχή του Υπερύθρου έχουμε τα παρακάτω δεδομένα από τους McDonald (1958) και τον MrNc-SueN SuN (1963) και τους Barbaro M. et al, (1997).

Στην περιοχή των 3410  $\text{cm}^{-1}$  παρατηρείται κορυφή η οποία οφείλεται στην δόνηση των μορίων του υδρογόνου του νερού. Στα 1614  $\text{cm}^{-1}$  έχουμε δόνηση του SiOH που οφείλεται σε προσρόφηση του νερού στους πόρους του υλικού. Στα 1450  $\text{cm}^{-1}$  έχουμε μιας μικρής έντασης κορυφή, ενώ στα 1010  $\text{cm}^{-1}$  έχουμε δόνηση έκτασης του δεσμού του Si-O καθώς και στα 770 και 660  $\text{cm}^{-1}$ . Στα 3547  $\text{cm}^{-1}$  και στα 3483  $\text{cm}^{-1}$  έχουμε δόνηση έκτασης του δεσμού του O-H από το προσροφηθέν νερό. Επίσης στα 1636  $\text{cm}^{-1}$  έχουμε επίσης δόνηση κάμψης του O-H. Στα 1034 έχουμε έκταση του δεσμού του Si-O-Si. Και στα 797 και 780  $\text{cm}^{-1}$  πιθανόν έχουμε μια δόνηση κάμψης του O-H της Χρυσόκολλας ή μια δόνηση έκτασης του δεσμού του Si-O όπως συμβαίνει με τον χαλαζία. Στα 672  $\text{cm}^{-1}$  έχουμε κάμψη του δεσμού του Si-O.

Στο φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος CHR-1 (επαναμέτρηση στα 500-4000  $\text{cm}^{-1}$ ) διαπιστώθηκε ταύτιση στις παρακάτω κορυφές με αυτές από την παραπάνω βιβλιογραφία: 667, 1002, 1010, 1635, 1793  $\text{cm}^{-1}$  άρα πρόκειται για Χρυσόκολλα.

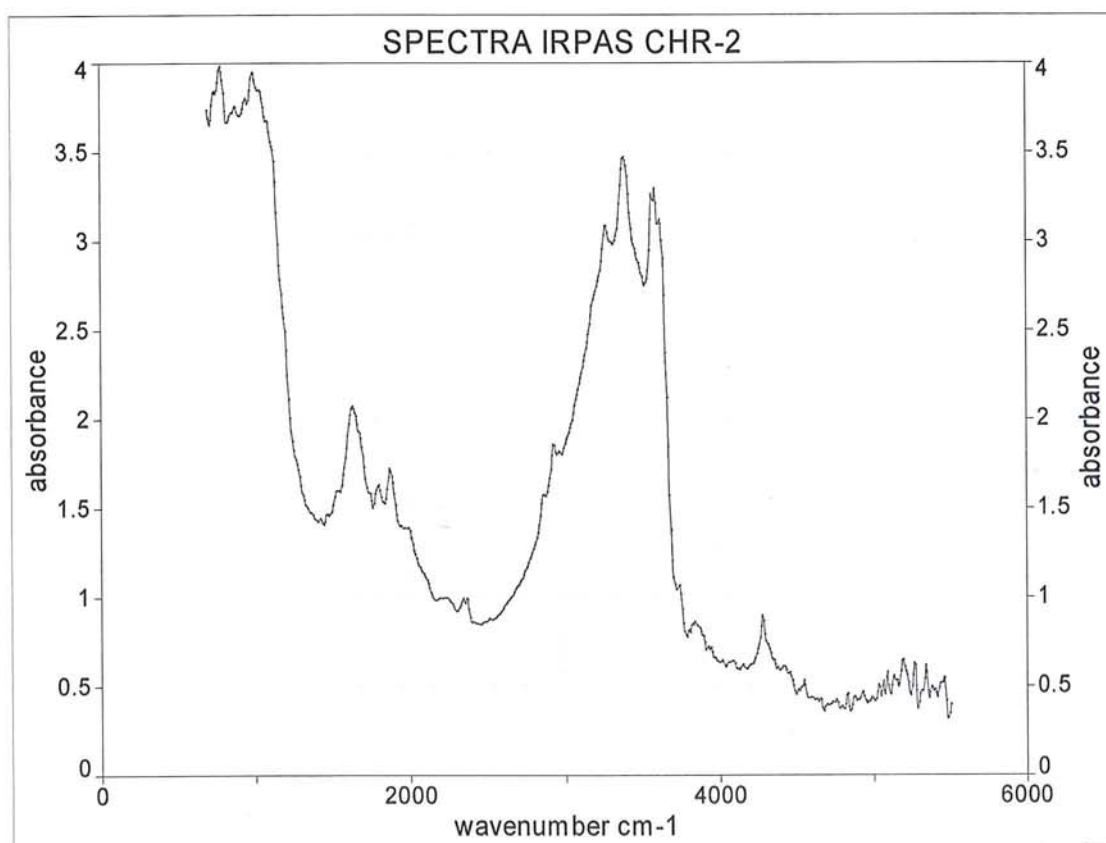
Στο φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος CHR-1 (της δεύτερης επαναμέτρησης στα 500-4000  $\text{cm}^{-1}$ ) διαπιστώθηκαν οι εξής τιμές για τις κορυφές απορρόφησης: 875, 1002, 1010, 1458, 1635, 1793, 2511, 2858, 2923, 2954, 3398, 3614  $\text{cm}^{-1}$  (Εικ. 9.11).



**Εικ. 9.11:** Φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος CHR-1. Δεύτερη Επαναμέτρηση στα 500-4000  $\text{cm}^{-1}$ . Απορρόφηση έναντι κυματάριθμου.

Σύμφωνα με τα δεδομένα της πρώτης επαναμέτρησης του δείγματος CHR-1 διαπιστώθηκε πλήρης ταύτιση με τις παρακάτω τιμές : 875, 1002, 1010, 1458, 1635, 1793, 2511, 2858, 2923, 2954, 3398, 3614  $\text{cm}^{-1}$ . Από αυτό προκύπτει ότι η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε κατά την δεύτερη επαναμέτρηση του δείγματος CHR-1 μας εγγυάται την επαναληψιμότητα των δεδομένων της τεχνικής της φωτοακουστικής φασματοσκοπίας.

Στο φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος CHR-2 ( στα 500-5500  $\text{cm}^{-1}$ ) διαπιστώθηκαν οι εξής τιμές για τις κορυφές απορρόφησης: 779, 871, 995, 1627, 1789, 1874, 2337, 2360, 2931, 3271, 3386, 3564, 3587, 3618  $\text{cm}^{-1}$  (Εικ. 9.12).



**Εικ. 9.12:** Φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος CHR-2.

Από την βιβλιογραφία για την ταύτιση της χρυσόκολλας στην περιοχή του Υπερύθρου έχουμε τα παρακάτω δεδομένα από τους MrNc-SueN SuN 1963, Barbaro M., Herrera Urbina R., Cozza C., Fuerstenau D., Marabini A., 1997, McDonald 1958.

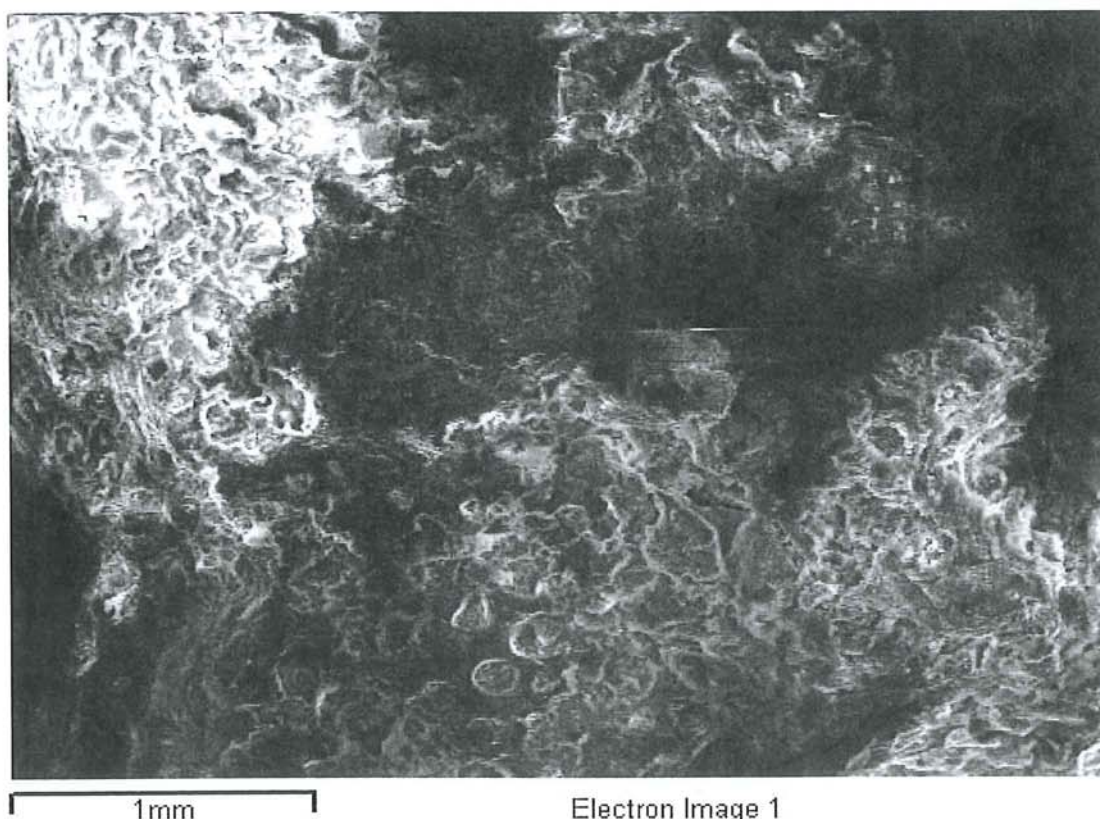
Στην περιοχή των 3410  $\text{cm}^{-1}$  παρατηρείται κορυφή η οποία οφείλεται στην δόνηση των μορίων του υδρογόνου του νερού. Στα 1614  $\text{cm}^{-1}$  έχουμε δόνηση του SiOH που οφείλεται σε προσρόφιση του νερού στους πόρους του υλικού. Στα 1450  $\text{cm}^{-1}$  έχουμε μιας μικρής έντασης κορυφή, ενώ στα 1010  $\text{cm}^{-1}$  έχουμε δόνηση έκτασης του δεσμού του Si-O

καθώς και στα 770 και 660  $\text{cm}^{-1}$ . Στα 3547  $\text{cm}^{-1}$  και στα 3483  $\text{cm}^{-1}$  έχουμε δόνηση έκτασης του δεσμού του O-H από το προσροφηθέν νερό. Επίσης στα 1636  $\text{cm}^{-1}$  έχουμε επίσης δόνηση κάμψης του O-H. Στα 1034 έχουμε έκταση του δεσμού του Si-O-Si. Και στα 797 και 780  $\text{cm}^{-1}$  πιθανόν έχουμε μια δόνηση κάμψης του O-H της Χρυσόκολλας ή μια δόνηση έκτασης του δεσμού του Si-O όπως συμβαίνει με τον χαλαζία. Στα 672  $\text{cm}^{-1}$  έχουμε κάμψη του δεσμού του Si-O.

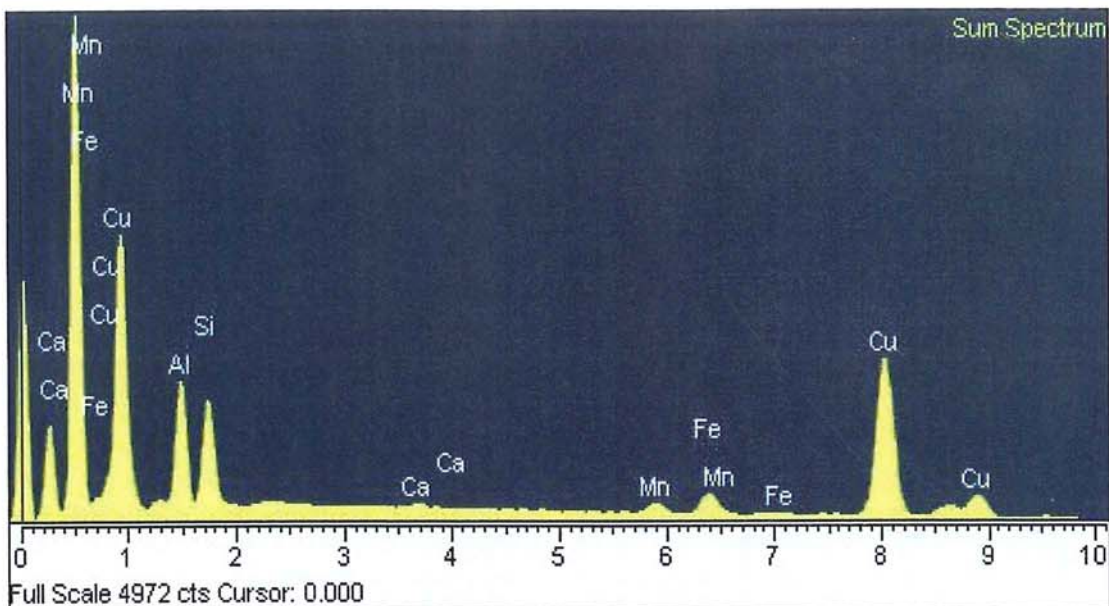
Στο φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος CHR-2 διαπιστώθηκε ταύτιση στις παρακάτω κορυφές με αυτές από την παραπάνω βιβλιογραφία: 779, 995, 1627, 3564, 3587  $\text{cm}^{-1}$  άρα πρόκειται για Χρυσόκολλα.

#### 9.1.2.2. Αναλύσεις SEM/EDS

Οι αναλύσεις των δειγμάτων με ηλεκτρική μικροσκοπία σάρωσης με ζεύξη μικροαναλυτή φθορισμού ακτίνων-X των δειγμάτων MAL-1(Εικ.9.13),(Εικ.9.14),(πιν.9.1), MAL-2 (Εικ.9.15),(Εικ.9.16),(πιν.9.2), CHR-1(Εικ.9.17) (Εικ.9.18) (πιν.9.3), CHR-2 (Εικ.9.19), (Εικ.9.20), (πιν.9.4) έγιναν στο εργαστήριο Ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης της Σχολής Συντήρησης Αρχαιοτήτων του ΤΕΙ Αθήνας σε συνεργασία με τον υπεύθυνο κ. Καραμπότσο Αθ..



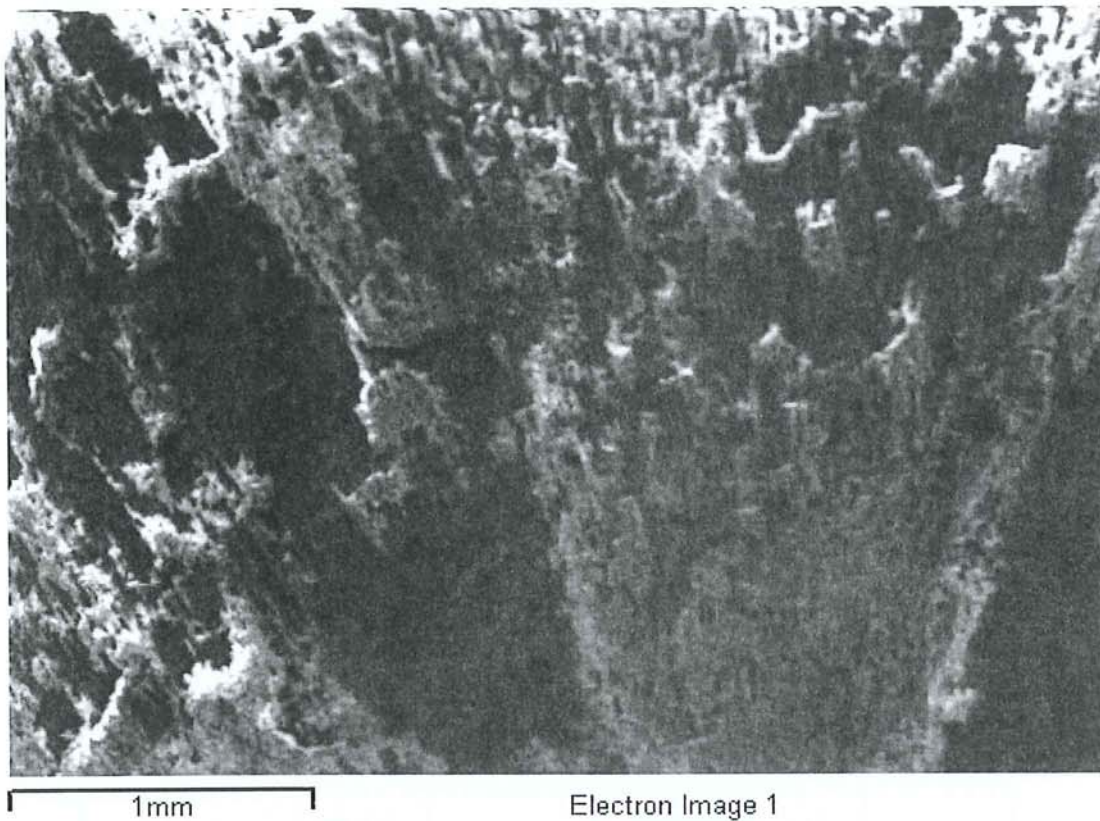
**Εικ. 9.13:** Φωτομικρογραφία SEM του δείγματος MAL-1 η οποία εμφανίζει την κοκκομετρία του μαλαχίτη που αναλύθηκε με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης.



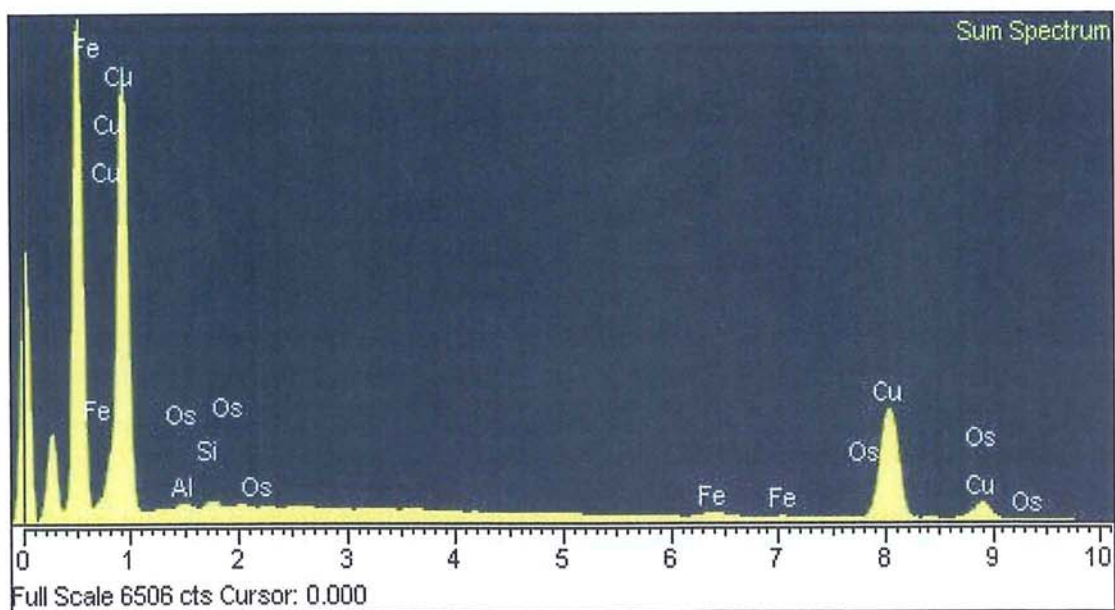
**Εικ. 9.14:** Φάσμα SEM του δείγματος MAL-1, όπου διακρίνεται η ανίχνευση κυρίως χαλκού ο οποίος πιστοποιεί την ταύτιση του δείγματος με χαλκούχο άλας.

**Πίνακας 9.1:** Ανάλυση SEM/EDS του δείγματος MAL-1.

Element	App Conc.	Intensity Corr.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic %
Al K	5.13	0.4425	14.65	0.21	25.27
Si K	4.78	0.4908	12.31	0.19	20.40
Ca K	0.34	1.0212	0.42	0.08	0.48
Mn K	1.54	1.0228	1.91	0.14	1.62
Fe K	3.43	1.0992	3.94	0.17	3.28
Cu K	49.74	0.9403	66.79	0.35	48.94
Totals			100.00		



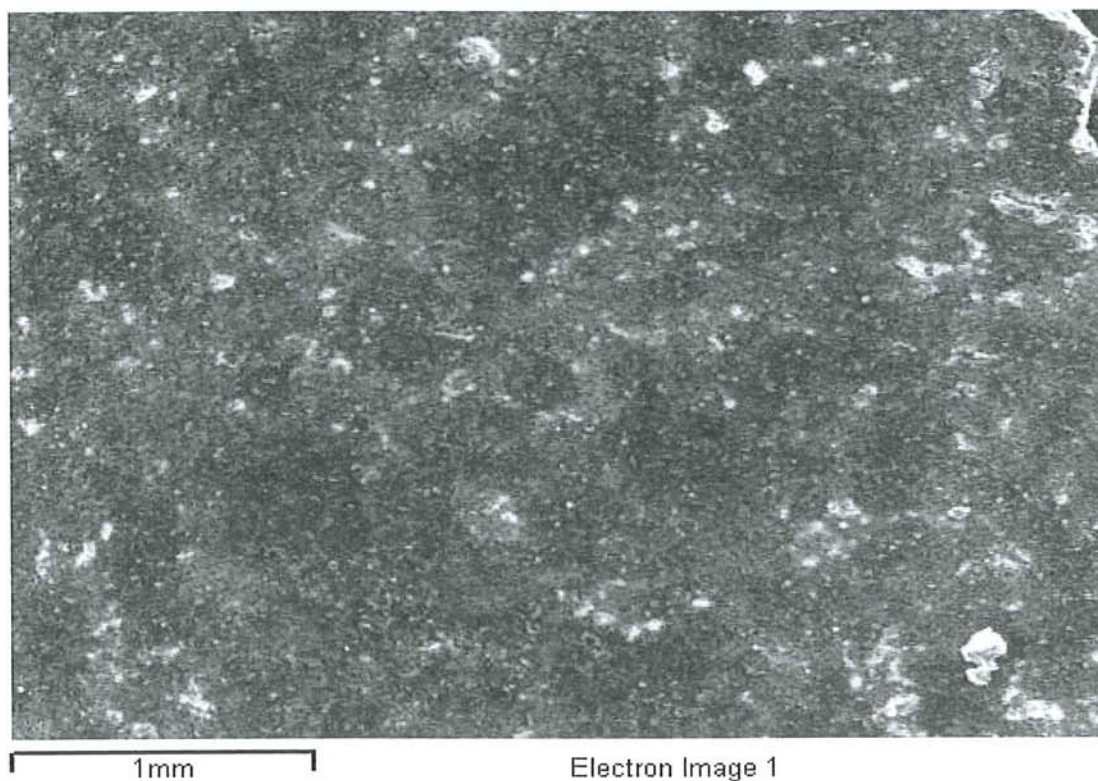
**Εικ. 9.15:** Φωτομικρογραφία SEM του δείγματος MAL-2.



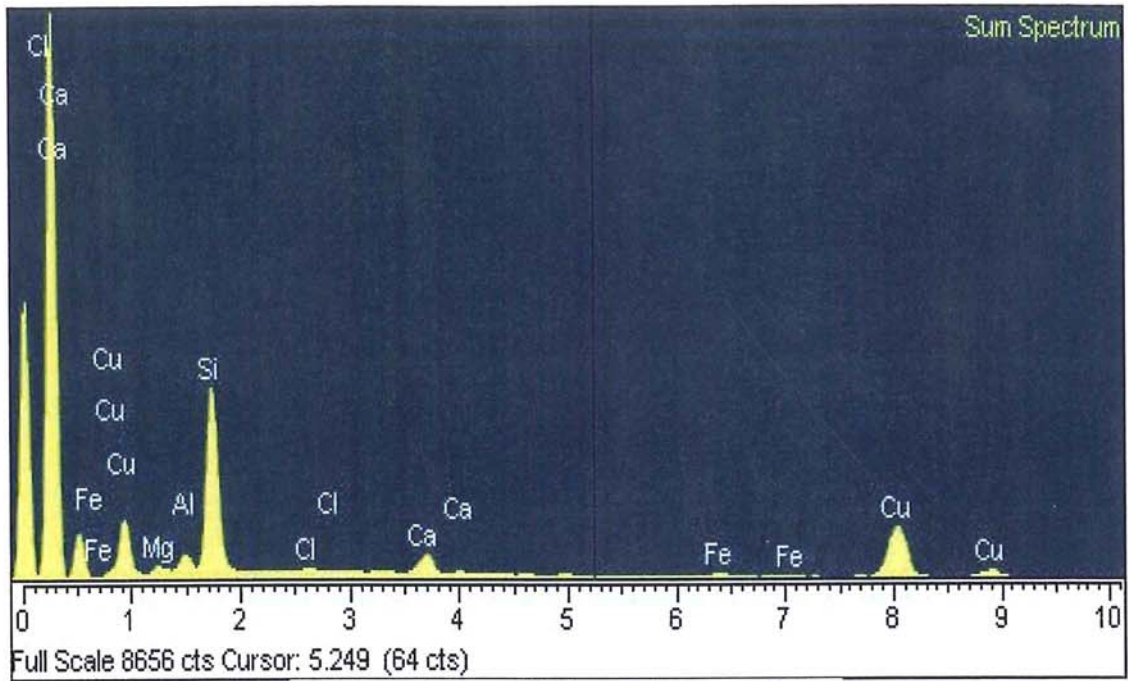
**Εικ. 9.16:** Φάσμα SEM του δείγματος MAL-2

**Πίνακας 9.2:** Ανάλυση SEM/EDS του δείγματος MAL-2.

Element	App Conc.	Intensity Corr.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic %
Al K	0.23	0.3518	1.49	0.25	3.36
Si K	0.34	0.4608	1.69	0.25	3.65
Fe K	0.84	1.2296	1.57	0.21	1.72
Cu K	40.72	0.9910	95.25	0.41	91.27
Os M	0.00	0.4749	0.00	0.00	0.00
Totals			100.00		



**Εικ. 9.17:** Φωτομικρογραφία SEM του δείγματος CHR-1.

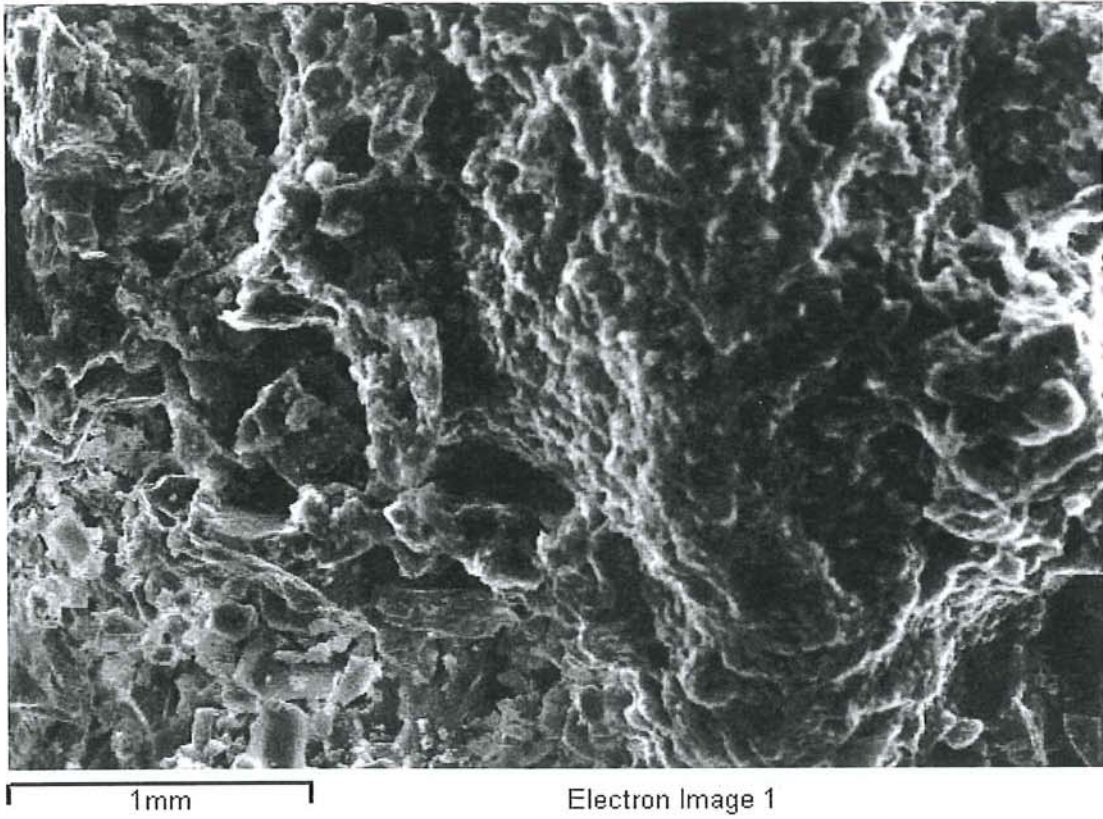


Εικ. 9.18: Φάσμα SEM του δείγματος CHR-1.

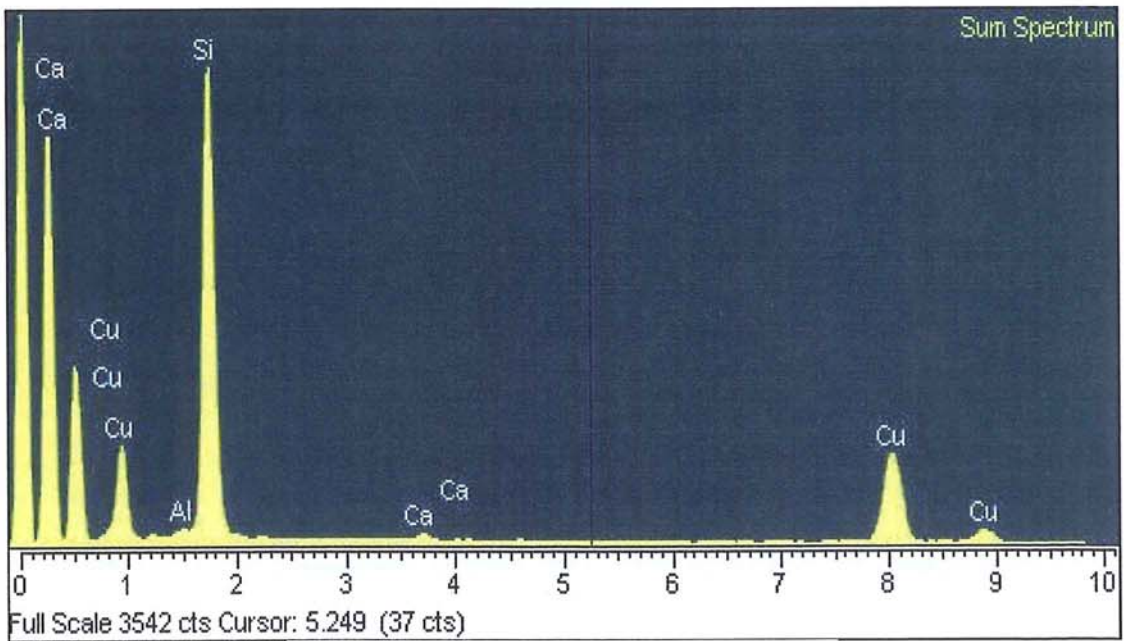
Πίνακας 9.3: Ανάλυση SEM/EDS του δείγματος CHR-1.

Element	App Conc.	Intensity Corr.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic %
Mg K	0.47	0.4204	1.80	0.19	2.96
Al K	1.18	0.5295	3.62	0.17	5.36
Si K	14.76	0.6269	38.18	0.39	54.29
Cl K	0.26	0.6182	0.67	0.13	0.76
Ca K	2.44	0.9679	4.09	0.14	4.08
Fe K	0.79	1.0132	1.27	0.18	0.91
Cu K	28.12	0.9046	50.37	0.47	31.66
Totals			100.00		





**Εικ. 9.19:** Φωτομικρογραφία SEM του δείγματος CHR-2.



**Εικ. 9.20:** Φάσμα SEM του δείγματος CHR-2.

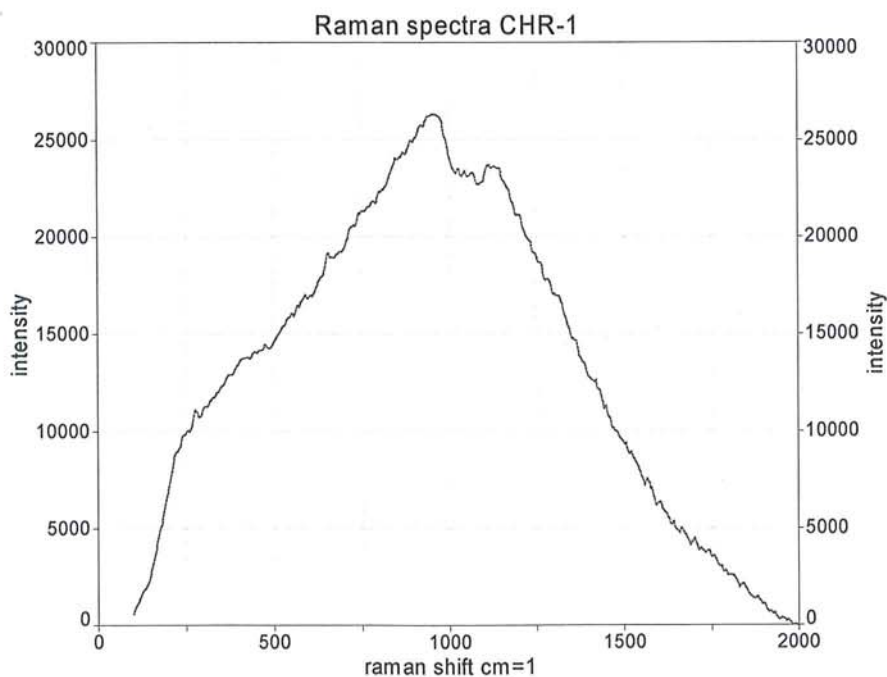
**Πίνακας 9.4:** Ανάλυση SEM/EDS του δείγματος CHR-2.

Element	App Conc.	Intensity Corr.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic %
Al K	0.25	0.5607	0.55	0.14	0.79
Si K	27.00	0.6776	49.41	0.50	68.35
Ca K	0.55	0.9498	0.72	0.10	0.70
Cu K	35.85	0.9014	49.32	0.51	30.16
Totals			100.00		

### 9.1.2.3 Αναλύσεις Raman

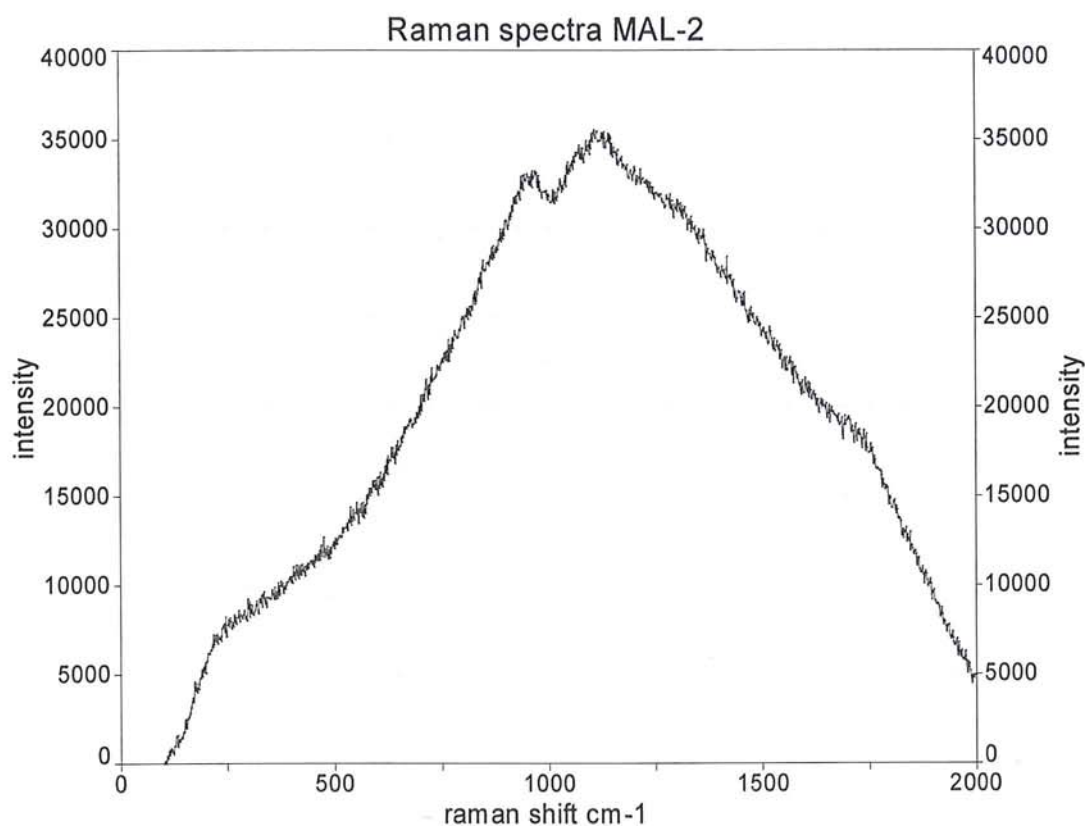
Οι μετρήσεις Raman των δειγμάτων CHR-1 και MAL-2 έγιναν από τον Travis Thompson στο εργαστήριο της DELTANU αλλά η ερμηνεία και η ταύτιση των φασμάτων κατέστη αδύνατη λόγω ισχυρού φθορισμού των δειγμάτων.

Στην περίπτωση του φάσματος Raman του δείγματος CHR-1 παρατηρήθηκε έντονο φαινόμενο φθορισμού, που δεν επέτρεψε την ταύτιση του με την συγκεκριμένη τεχνική. (Εικ.9.21).



**Εικ. 9.21:** Φάσμα Raman του δείγματος με κωδικό CHR-1.

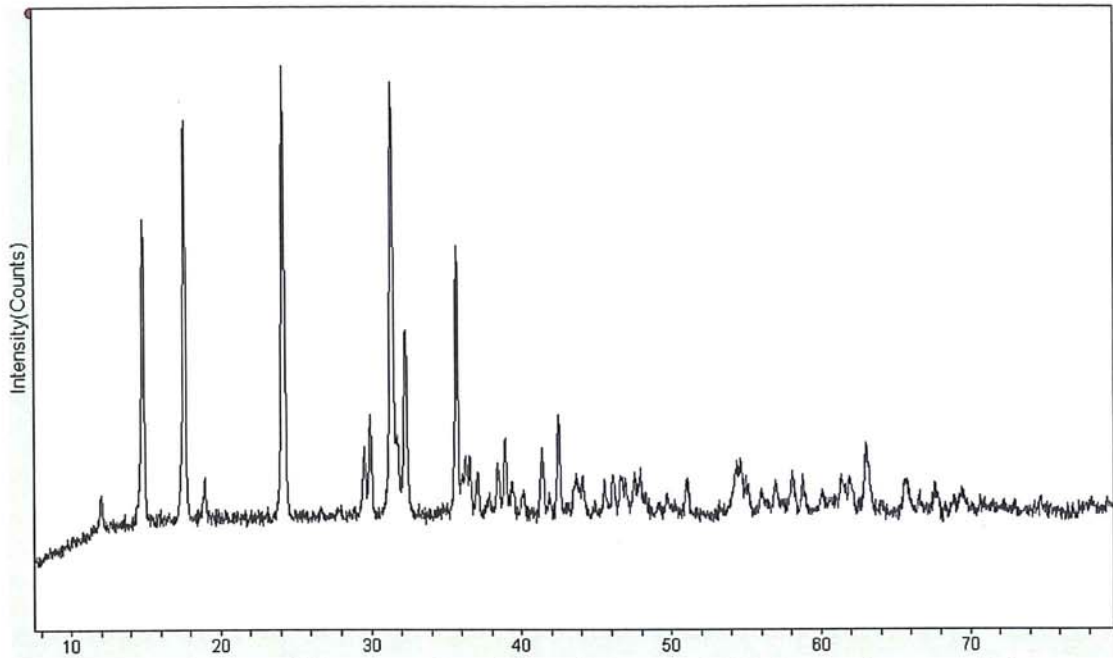
Στην περίπτωση του φάσματος Raman του δείγματος MAL-2 παρατηρήθηκε έντονο φαινόμενο φθορισμού, που δεν επέτρεψε την ταύτιση του με την συγκεκριμένη τεχνική (Εικ.9.22).



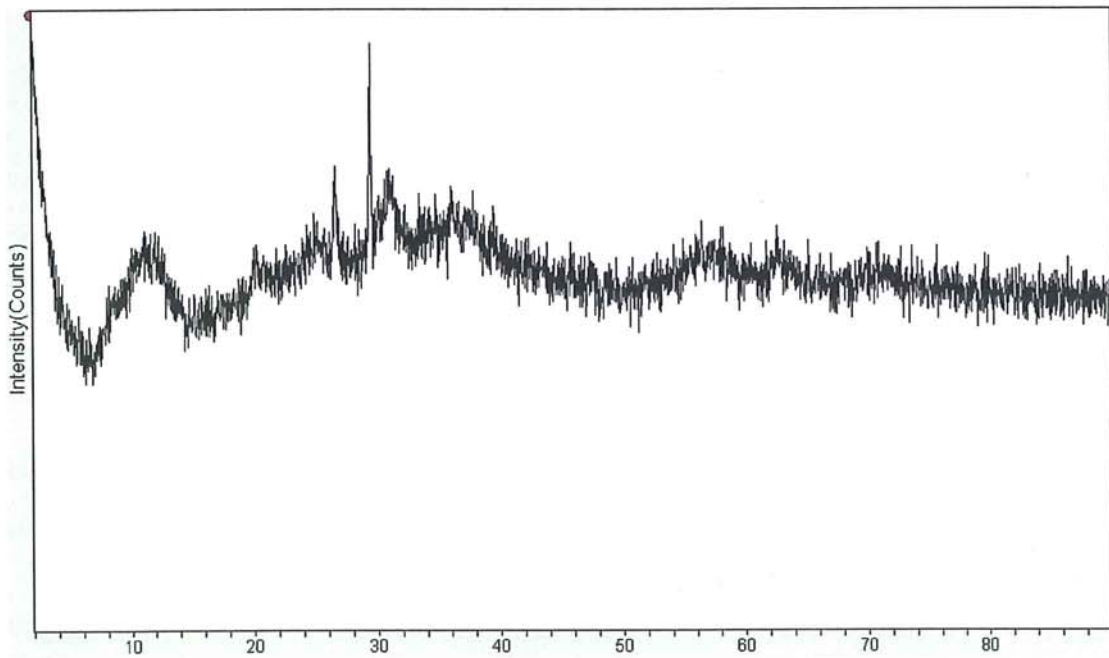
Εικ. 9.22: Φάσμα Raman του δείγματος με κωδικό MAL-2.

#### 9.1.2.4 Αναλύσεις XRD

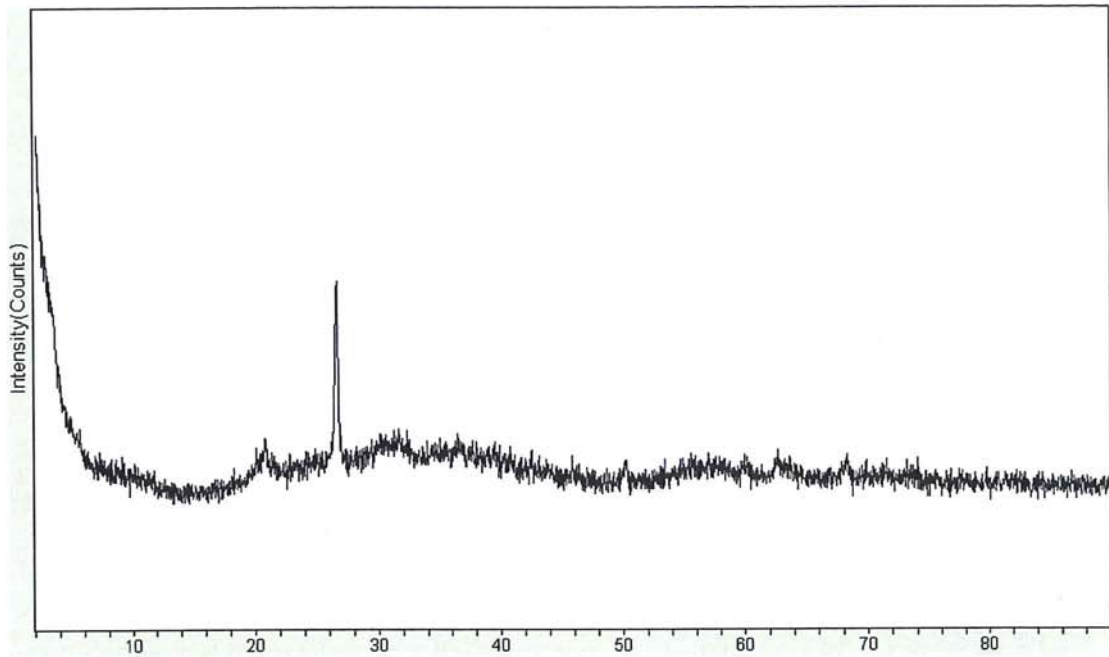
Η μέτρηση των δειγμάτων MAL-2 (Εικ.9.23), CHR-1 (Εικ.9.24), CHR-2 (Εικ.9.25) έγιναν στο ινστιτούτο επιστήμης υλικών του ΕΚΕΦΕ “Δημόκριτος” σε συνεργασία με τον Δρα Ψυχάρη. Ενώ η ταύτιση των φασμάτων έγινε από τον γράφοντα. Το δείγμα με κωδικό MAL-2 (Εικ.9.27) μετρήθηκε στο εργαστήριο περίθλασης ακτίνων-X του Τμήματος Μηχανικών Μεταλλείων του Πολυτεχνείου σε συνεργασία με την καθ. Θ. Περάκη. Τέλος παρατίθεται πρότυπο φάσμα χρυσόκολλας (Εικ.9.26) από την βάση δεδομένων RRUFF κατά τον Downs R T (2006) που συμπίπτει με αυτά των μετρήσεων μας.



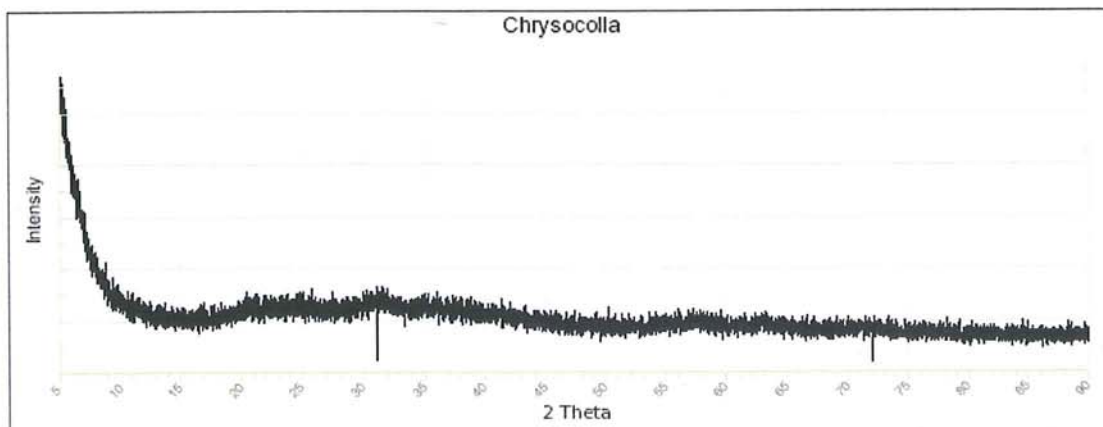
**Εικ. 9.23:** Φάσμα περίθλασης ακτίνων-X του δείγματος MAL-2, το φάσμα του δείγματος MAL-2 ταυτίζεται με το πρότυπο της τράπεζας Jade με κωδικό 41-1390  $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$  Malachite.



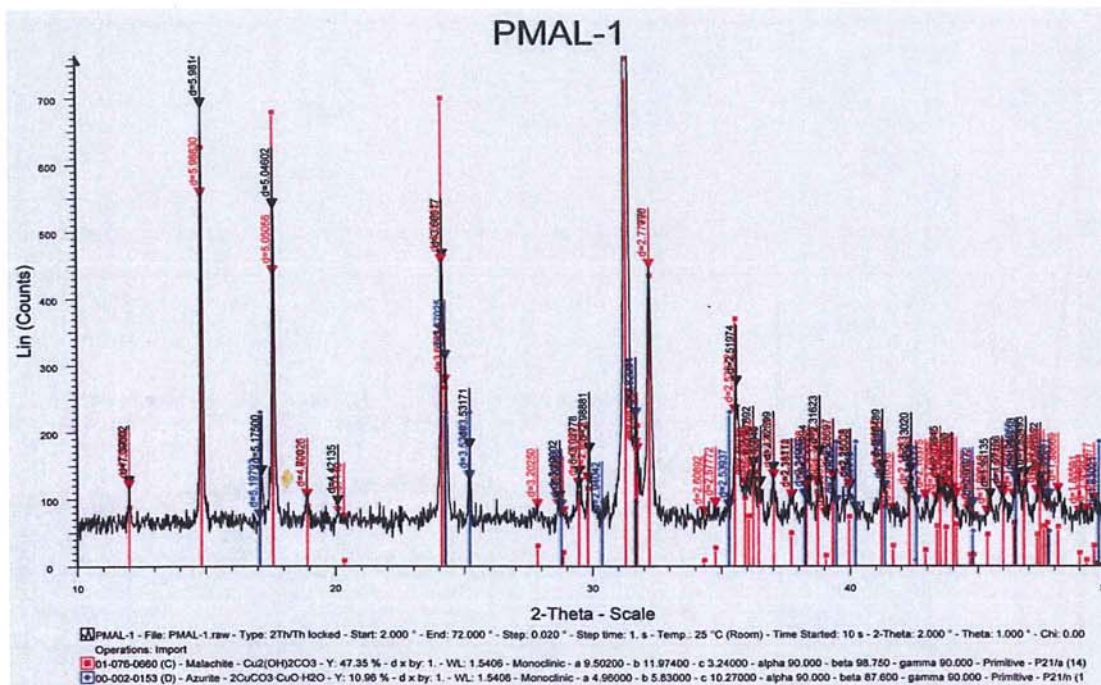
**Εικ. 9.24:** Φάσμα περίθλασης ακτίνων-X του δείγματος CHR-1 με άξονες  $2\theta$  σε σχέση με ένταση. Στο φάσμα παρατηρούνται δύο κορυφές οι οποίες αποδίδονται η πρώτη σε ασβεστίτη και η δεύτερη σε χαλαζία που εμπεριέχονται στο δείγμα ενώ το δείγμα ταυτίστηκε ως χρυσόκολλα.



**Εικ. 9.25:** Φάσμα περίθλασης ακτίνων-Χ του δείγματος CHR-2 . Το φάσμα περίθλασης ακτίνων-Χ του CHR-2 ταυτίστηκε ως χρυσόκολλα σύμφωνα με το πρότυπο της τράπεζας φασμάτων Rruff με κωδικό R050053.1



**Εικ. 9.26:** Φάσμα περίθλασης ακτίνων-Χ με κωδικό RRUFF ID: R050053.1 από την τράπεζα δεδομένων Downs R T (2006) ( The RRUFF Project: an integrated study of the chemistry, crystallography, Raman and infrared spectroscopy of minerals. Program and Abstracts of the 19th General Meeting of the International Mineralogical Association in Kobe, Japan. O03-13). Το φάσμα της εικόνας 9.26 είναι πρότυπο δείγμα χρυσόκολλας και ταυτίζεται πλήρως με αυτό των δικών μας δειγμάτων. Η χρυσόκολλα δεν εμφανίζει κορυφές γιατί είναι άμορφο μικροκρυσταλλικό ορυκτό.



Εικ. 9.27: Φάσμα περίθλασης ακτίνων-X του δείγματος MAL-1, το δείγμα ταυτίζεται με μαλαχίτη και περιέχει και ελάχιστο αζουρίτη.

### 9.1.3 Συζήτηση επι των αποτελεσμάτων των αναλύσεων των δειγμάτων MAL-1, MAL-2, CHR-1, CHR-2 (χρυσόκολλα)

Με το δεδομένο ότι ο Θεόφραστος αναφερόμενος στην χρυσόκολλα μπορεί να εννοεί δύο διαφορετικά μεταξύ τους ορυκτολογικά είδη προβήκαμε στην μελέτη ορυκτών από θέσεις οι οποίες στα χρόνια του λειτούργησαν ως τόποι εξόρυξης. Η μία τοποθεσία είναι τα μεταλλεία αργύρου στο Λαύριο της Αττικής και η άλλη είναι τα φημισμένα μεταλλεία χαλκού στο Εϊλάτ του Ισραήλ. Για παραβολή χρησιμοποιήσαμε δείγματα μαλαχίτη και χρυσόκολλας επιπλέον από την Ρωσία από την περιοχή των Ουραλίων. Ακολουθώντας την προσέγγιση των Caley (1956) και Κατερινόπουλου (1993) για την ταύτιση του όρου χρυσόκολλα στο έργο του Θεόφραστου που δέχεται την περίπτωση του να πρόκειται για μαλαχίτη ή για αυτό που και σήμερα ονομάζουμε χρυσόκολλα (Katsaros & Bassiakos 2002) διερευνήσαμε και τα δύο αυτά ορυκτολογικά είδη.

Από τα αναλυτικά αποτελέσματα είχαμε χαρακτηρισμό των δειγμάτων MAL-1, MAL-2, CHR-1, CHR-2 με την μέθοδο της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας με ζεύξη μικροαναλυτή φθορισμού ακτίνων-X για όλα τα παραπάνω δείγματα.

Επειδή ο Θεόφραστος δεν προβαίνει σε επακριβή προσδιορισμό θέσης εξόρυξης των παραπάνω υλικών δεν θεωρήσαμε σκόπιμο να επεκταθούμε σε χαρακτηρισμό και εξακρίβωση ολιγοστοιχείων ή και ιχνοστοιχείων που θα δήλωναν τον τόπο προέλευσης των συγκεκριμένων δειγμάτων.

Η μέθοδος υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας έδωσε πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα ταύτισης των παραπάνω δειγμάτων πράγμα που αποτελεί και μια πρωτότυπη εφαρμογή της συγκεκριμένης μεθόδου.

Η μέθοδος υπέρυθρης φασματοσκοπίας διέλευσης έδωσε ακριβέστατα αποτελέσματα τα οποία ταυτίζουν τα δείγματα μας τόσο του μαλαχίτη όσο και της χρυσόκολλας με τις τιμές των φασμάτων από την βιβλιογραφία.

Η τεχνική της φασματοσκοπίας Raman αξιολογήθηκε ανεπαρκής στην συγκεκριμένη περίπτωση, λόγω της μη ύπαρξης των κατάλληλων φίλτρων και των ειδικών κεφαλών, που δεν είχαμε στην διάθεση μας κατά την έρευνα στο συγκεκριμένο εργαστήριο, έτσι δεν κατέσκει δυνατή η ταύτιση του δείγματος MAL-2 και γιαυτό δεν προχωρήσαμε στην έρευνα του άλλου δείγματος μαλαχίτη. Στην περίπτωση του δείγματος CHR-1 ισχύει ότι και στην παραπάνω περίπτωση και έτσι δεν συνεχίσαμε την μέτρηση στο άλλο δείγμα.

Τέλος την πλήρη ταύτιση και χαρακτηρισμό όλων των δειγμάτων την είχαμε με την χρήση της περίθλασης ακτίνων-Χ όπου με σαφήνεια αποδόθηκαν τα ορυκτολογικά τους είδη.

Αξίζει τέλος να σημειωθεί ότι στην περίπτωση του δείγματος MAL-2 η παρουσία μικρής αλλά σημαντικής ποσότητας αζουρίτη μαζί με την κυρίαρχη φάση του μαλαχίτη μας υπενθυμίζει την σχετική αναφορά του Θεόφραστου για την συνύπαρξη *κάνου* με *χρυσόκολλα* στα μεταλλεία, πράγμα που σαφώς αναφέρεται σε ένα δείγμα με αυτά ακριβώς τα χαρακτηριστικά.

Άρα με τον όρο *χρυσόκολλα* μπορούμε να δεχθούμε ότι ο Θεόφραστος αναφέρεται τόσο στον *ένυδρο πυριτικό χαλκό* όσο και στον *βασικό ανθρακικό χαλκό* δηλαδή σε αυτά τα ορυκτολογικά είδη που είναι γνωστά σήμερα ως μαλαχίτης και χρυσόκολλα.

## 9.2 Ιός του χαλκού (κωδικός δείγματος IOS-1)

### 9.2.1 Εισαγωγή

Με τον όρο «*ιός του χαλκού*»\* ο Θεόφραστος εννοεί το γνωστό μας verdigris (Caley 1956). Ο συσχετισμός με το κείμενο του Διοσκουρίδη μας έδωσε την δυνατότητα να προβούμε σε πειραματισμό με ανάλογη οργάνολογία αυτής που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή του «*ψιμυθίου*». Εξάλλου και ο ίδιος ο Θεόφραστος στο απόσπασμα που ακολουθεί χρησιμοποιεί τον όρο *παραπλησίως* για να δηλώσει αυτήν ακριβώς την ομοιότητα των μεθόδων.

\* *ιός χαλκού*: εκ του *ιούμαι* (λατινικά *virus*) Υφαντής (2008).

Lap 57.1 to Lap 58.1

παραπλησίως δὲ καὶ ὁ ἰός γίνεται· χαλκὸς γὰρ ἐρυθρὸς ὑπὲρ τρυγὸς τίθεται καὶ ἀποξύεται τὸ ἐπιγινόμενον αὐτῷ, <ἐπεὶ> ἐπιφαίνεται γινόμενος <ὁ 58 ἰός>.

*Μ.τ.φ.:* με παρόμοιο τρόπο γίνεται και ο ἰός, χαλκός κόκκινος (μεταλλικός) τοποθετείται πάνω από στέμφυλα. Το επάνθισμα που το ζύνουν είναι ο ἰός.

Ο Διοσκουρίδης στο κείμενο «Περὶ ὕλης ἰατρικῆς» εἶναι πιο σαφῆς στην περιγραφή της μεθόδου παρασκευῆς του *ιού του χαλκού*, ὁπότε ἀποτελεῖ πολύτιμη πηγή πληροφοριῶν για την μέθοδο που ἀκολουθήσαμε κατὰ την πειραματικὴ προσομοίωση της διαδικασίας ἀναπαραγωγῆς του *ιού του χαλκού* που περιγράφεται ἀπὸ τον Θεόφραστο.

De materia medica 5.79.1.6 to De materia medica 5.79.2.3

ἰόν. ἢ λεπίδα ἀπὸ τοῦ αὐτοῦ ποιήσας χαλκοῦ ἐγκρέμασον εἰς τὸ <αὐτὸ> ἀγγεῖον, ἵνα μὴ ψάυση τοῦ ὄξους, καὶ διὰ τῶν ἴσων 5.79.2 ἡμερῶν ἀπόξυε. ἢ εἰς τὰ στέμφυλα μὴ πρόσφατα ὄντα, ὀξίζοντα ἐγκρύψας μᾶζαν ἢ λεπίδα μίαν ἢ καὶ πλείονας ὡσαύτως ἀναστρέφου.

*Μ.τ.φ.:* ἢ, ἀφοῦ φτιάξεις λεπίδα ἀπὸ τον ἴδιο χαλκό, κρέμασε τη στο ἴδιο ἀγγεῖο, ὥστε να μην ἀκουμπᾶ το ξύδι, και μετὰ ἀπὸ ἴσες μέρες ζώνε την. Ἢ ἀφοῦ βυθίσεις σε ξινὰ τσίπουρα που δεν εἶναι φρέσκα ἓνα κομμάτι ἢ μία λεπίδα ἢ και περισσότερες, με τον ἴδιο τρόπο να ἐπανεέλθεις.

De materia medica 5.79.2.3 to De materia medica 5.79.2.6

ἐνεστι δὲ καὶ ἐκ ῥινημάτων ποιῆσαι ἢ λεπίδων, αἷς περιεχόμενα τὰ χρυσᾶ πέταλα ἐλαύνεται, ἐάν τις αὐτὰ ἐπιρραίνων ὄξει ἀνακινήῃ τρίς ἢ τετράκις <τῆς> ἡμέρας, ἄχρι ἂν παντελῶς ἰωθῇ.

*Μ.τ.φ.:* εἶναι δυνατόν να φτιάξεις με ρινίσματα ἢ λεπίδες, ἀπὸ τις οποίες ἀπομακρύνονται τα χρυσᾶ ἐλάσματα που περιέχουν, αν τα βρέχει κανεὶς με ξύδι και τα κουνά τρεις ἢ τέσσερις φορές την ἡμέρα, ἕως να σκουριάσουν ἐντελῶς.



Στα παραπάνω κείμενα ο Διοσκουρίδης περιγράφει εναλλακτικές μεθόδους παρασκευής *ιού του χαλκού*. Ενώ ο Θεόφραστος τονίζει ότι πρέπει να κρέμεται το κομμάτι του χαλκού πάνω από το ξύδι η τα στέμφυλα (Κατσαρός 2005), ο Διοσκουρίδης αναφέρει και μια περίπτωση κατά την οποία μπορούν να διαβραχούν με ξύδι τα ρινίσματα χαλκού απευθείας. Η διευκρίνιση αυτή είναι ιδιαίτερα σημαντική γιατί δεν αφήνει περιθώρια ως προς την φύση της παραγόμενης ύλης δηλαδή του πράσινου του χαλκού.

Εμείς όπως και στην περίπτωση του *ψιμυθίου* χρησιμοποιήσαμε την ίδια διάταξη σκευών, δηλαδή το κεραμικό πιθοειδές σκεύος μέσα στο οποίο αναρτήσαμε ένα έλασμα χαλκού (Κατσαρός 2005) το οποίο στην συνέχεια καλύψαμε με ένα κομμάτι δέρμα και περιδέσαμε στα χείλη του αγγείου. Στον πυθμένα είχαμε τοποθετήσει ξύδι το οποίο δεν ερχόταν σε επαφή με το έλασμα. Ο χρόνος διάρκειας του πειράματος ήταν 10 ημέρες σε θερμοκρασία (μέση τιμή 25 C) κατά την διάρκεια του Ιουνίου. Τόσο ο χρόνος όσο και το τελικό προϊόν εκτιμήθηκαν ως απόλυτα συμπίπτοντα με τα αναφερόμενα από τον Θεόφραστο. Το επάνθισμα που κάλυψε το έλασμα του χαλκού υποβλήθηκε σε μια σειρά αναλύσεων προκειμένου να ταυτοποιηθεί. Οι αναλύσεις που έγιναν ήταν οι ακόλουθες: Φασματοσκοπία Raman με χρήση του φορητού φασματόμετρου τύπου Rockhound της εταιρείας DELTANU,

### 9.2.2 Αναλύσεις

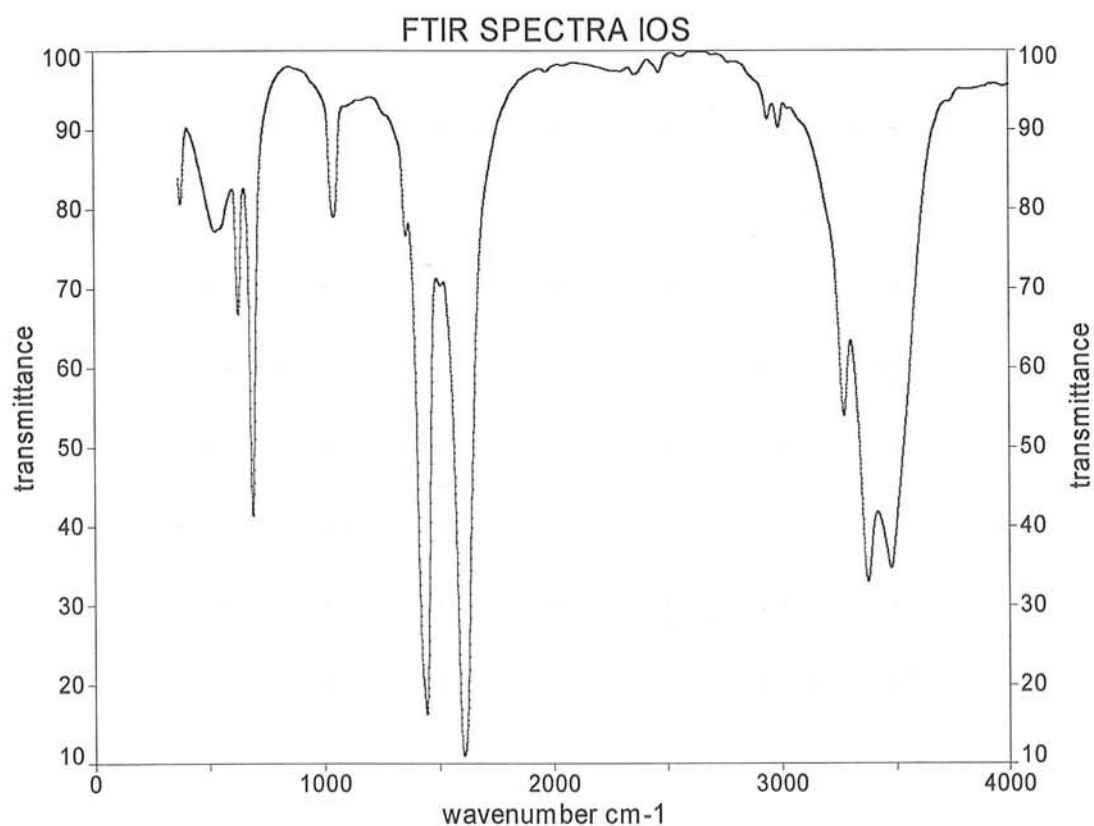
Οι μετρήσεις που έγιναν στο δείγμα IOS-1 εκτίθενται στον (πιν. 9.5) αναλυτικά έχουν ως εξής : η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης με ζεύξη μικροαναλυτή φθορισμού ακτίνων-X έγινε στο εργαστήριο Ηλεκτρονικής μικροσκοπίας του Τμήματος ΣΑΕΤ στην σχολή Συντήρησης Αρχαιοτήτων & Έργων Τέχνης του ΤΕΙ Αθηνών σε συνεργασία με τον υπεύθυνο κ. Καραμπότσο. Η μέτρηση με φασματοσκοπία Raman έγινε από τον Travis Thompson στην εταιρία DELTANU ενώ η ερμηνεία και ταύτιση του φάσματος έγιναν από τον γράφοντα. Η μέτρηση με φωτοακουστική φασματοσκοπία στο υπέρυθρο έγινε από τον καθ. Stevenson του πανεπιστημίου της Βιρτζίνια και η ερμηνεία και ταύτιση του φάσματος έγινε από τον γράφοντα. τέλος η μέτρηση με περίθλαση ακτίνων-X του δείγματος IOS-1 έγιναν στο Ινστιτούτο επιστήμης υλικών σε συνεργασία με τον Δρα Ψυχάρη και η ταύτιση του φάσματος έγινε από τον γράφοντα.

**Πίνακας 9.5:** Αναλύσεις που έγιναν στο δείγμα IOS-1 (ιός του χαλκού).

Κωδικός δειγματος	SEM/EDS	RAMAN	IRPAS	XRD
IOS-1	X	X	X	X

### 9.2.2.1 Αναλύσεις Φωτοακουστικής Φασματοσκοπίας στο ΥΕ

Από το φάσμα της εικ.2 προσδιορίστηκαν οι εξής τιμές για τις κορυφές ( υπο μορφή βυθισμάτων λόγω του ότι είναι απορρόφηση στο υπερώδες): 630, 692, 1043, 1357, 1446, 1610, 2465, 2940, 2992, 3274,3376,3477  $\text{cm}^{-1}$  (Εικ. 9.28).



Εικ. 9.28: Φάσμα Υπέρυθρης Φασματοσκοπίας διέλευσης με μετασχηματισμό Φουριέ του δείγματος IOS-1, με προετοιμασία παστίλιας KBr (Βρωμιούχου Καλίου).

Από την βιβλιογραφία γνωρίζουμε ότι στα 1610  $\text{cm}^{-1}$  παρατηρείται μια χαρακτηριστική δόνηση έκτασης του δεσμού της Οξεικής ομάδος (Kuhn 1993).

Το  $-\text{CH}_3$  δονείται στα 1032, 1053, 1365, 1445, 2935, 2985  $\text{cm}^{-1}$  (Kuhn 1993).

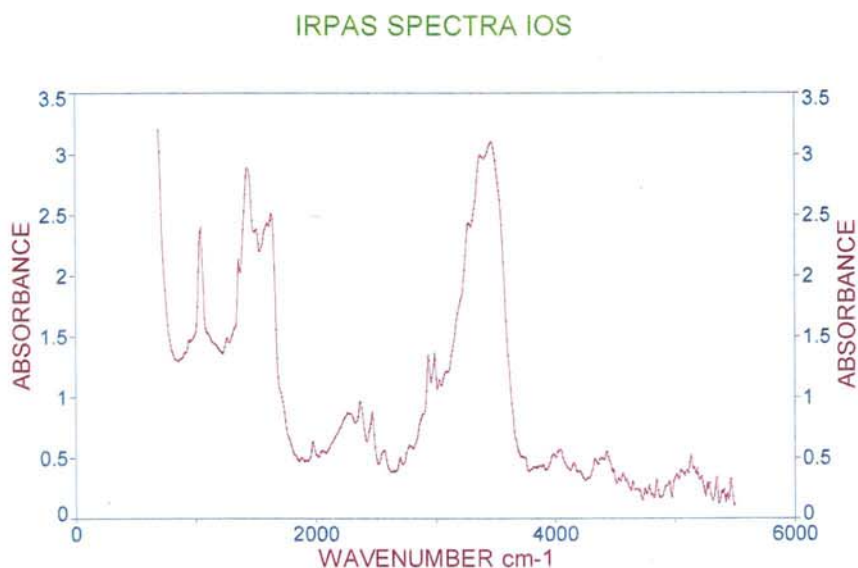
Ο δεσμός C-O δονείται με συμμετρικής έκτασης δόνηση στα 1421 και ασύμμετρης έκτασης δόνηση στα 1605  $\text{cm}^{-1}$  (Kuhn 1993).

Ο δεσμός  $-\text{COO}$  δονείται τα 691  $\text{cm}^{-1}$  (Heyns 1972).

Τα μόρια του νερού δονούνται στα 3482, 3378, 3278 και στα 1650  $\text{cm}^{-1}$  (Baraldi & Fabbri 1981).

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι έχουμε ταύτιση των τιμών του φάσματος μας με τον κωδικό IOS-1 με την βιβλιογραφία στις εξής τιμές: 692, 1043, 1357, 1446, 1610, 3274, 3376, 3477  $\text{cm}^{-1}$ .

Στο φάσμα της εικόνας 9.29 προκύπτουν οι εξής τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 1049, 1357, 1434, 1504, 1596, 1627, 1974, 2044, 2260, 2368, 2468, 2568, 2769, 2939, 2985, 3031, 3271, 3379, 3463  $\text{cm}^{-1}$ .



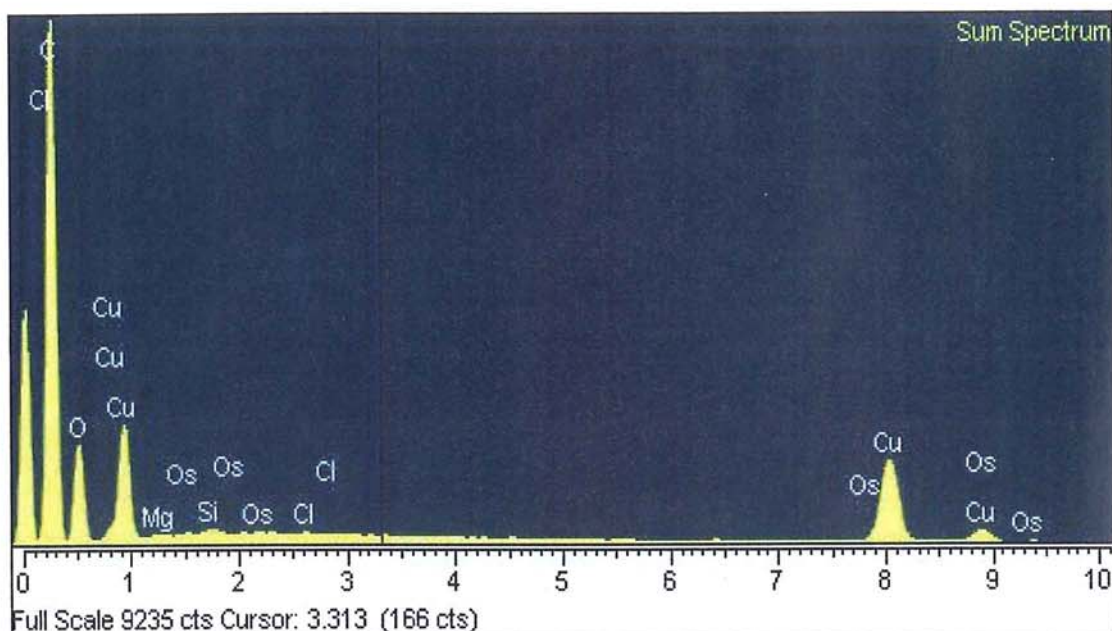
**Εικ. 9.29:** Φάσμα Υπέρυθρης Φωτοακουστικής Φασματοσκοπίας του δείγματος με κωδικό IOS-1. Αποτελεί πρότυπο φάσμα για παραβολή με άγνωστα δείγματα τα οποία έχουν ανάλογο πράσινο χρώμα.

Από την βιβλιογραφία γνωρίζουμε ότι έχουμε τις εξής τιμές στην περιοχή του υπέρυθρου για το πράσινο του χαλκού: 418, 481, 497, 557, 637, 792, 852, 1062, 1198, 1252, 1286, 1360, 1392, 1426, 1462, 1644, 3730  $\text{cm}^{-1}$ . ([www.ut.ee/katsekoda/IR\\_Spectra/](http://www.ut.ee/katsekoda/IR_Spectra/)).

Σύμφωνα με τα παραπάνω έχουμε αντιστοιχία στα 1045, 1357, 1434, 1627  $\text{cm}^{-1}$

### 9.2.2.2 Αναλύσεις SEM/EDS

Η μέτρηση του δείγματος IOS-1 (Εικ. 9.30),(πιν.9.6) με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης με ζεύξη μικροαναλυτή φθορισμού ακτίνων-Χ έγινε στο εργαστήριο ηλεκτρονικής μικροσκοπίας του ΤΕΙ Αθηνών σε συνεργασία του γράφοντα με τον υπεύθυνο του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου κ. Αθ.Καραμπότσο.



**Εικ. 9.30:** Φάσμα SEM του δείγματος IOS-1. παρατηρούμε ότι το δείγμα είναι υψηλής καθαρότητας και οι μικροπεριεκτικότητες που παρατηρούνται σε πυρίτιο και μαγνήσιο δεν μπορούν να είναι διακριτές από την φασματοσκοπία περίθλασης ακτίνων-Χ γιατί είναι κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας του 5%.

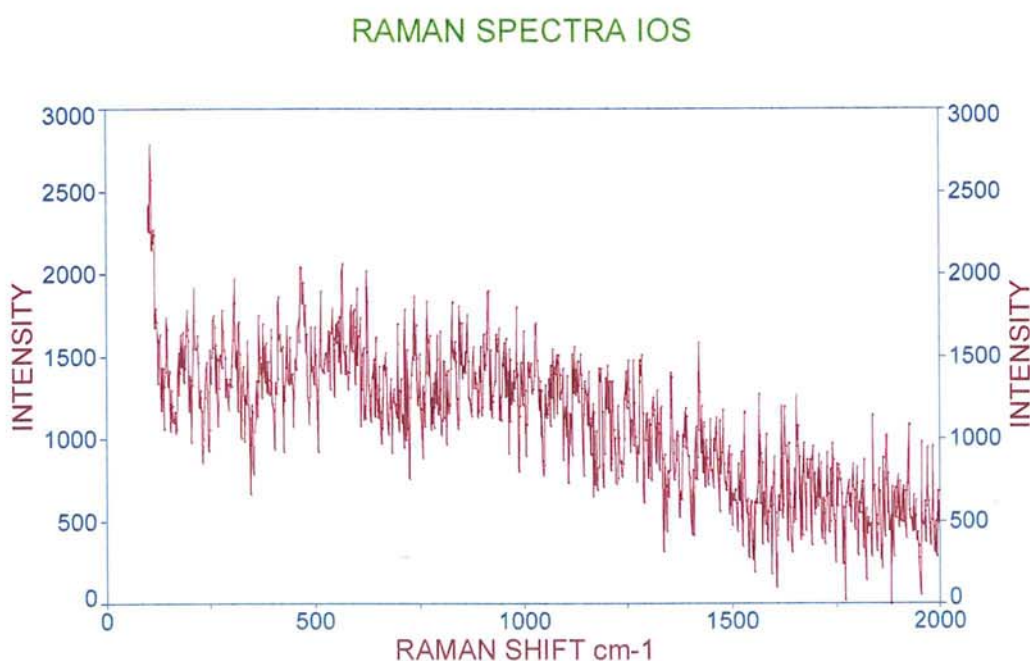
**Πίνακας 9.6:** Ανάλυση SEM /EDS του δείγματος IOS-1

Element	App Conc.	Intensity Corr.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic %	Compd%	Formula	Number of ions
Mg K	0.23	0.2885	1.21	0.24	1.90	2.01	MgO	0.30
Si K	0.41	0.5019	1.27	0.17	1.71	2.71	SiO <sub>2</sub>	0.27
Cl K	0.13	0.7042	0.28	0.10	0.30	0.00		0.05
Cu K	45.81	0.9356	75.89	0.52	45.39	95.00	CuO	7.12
Os M	0.00	0.5113	0.00	0.00	0.00	0.00	OsO <sub>2</sub>	0.00
O			21.35	0.47	50.71			7.95
Totals			100.00					
							Cation sum	7.68

Από το φάσμα SEM του δείγματος IOS-1 παρατηρούμε την παρουσία χαλκού στις αναμενόμενες από την βιβλιογραφία θέσεις . Οι κύριες κορυφές του χαλκού (Cu) είναι στα 8,0 keV και στα 8,9 keV αντίστοιχα κατά (Birks 1963).

### 9.2.2.3 Αναλύσεις Raman

Από το φάσμα Raman με τον κωδικό IOS-1 (πειραματική αναπαραγωγή κατά Θεόφραστο) λάβαμε τις παρακάτω κορυφές: 307, 328, 413, (465), 513, (567), (625), 645, 680, 697, 799, 940, 953, (1031), 1354, 1421, 1530  $\text{cm}^{-1}$  (Εικ. 9.31).

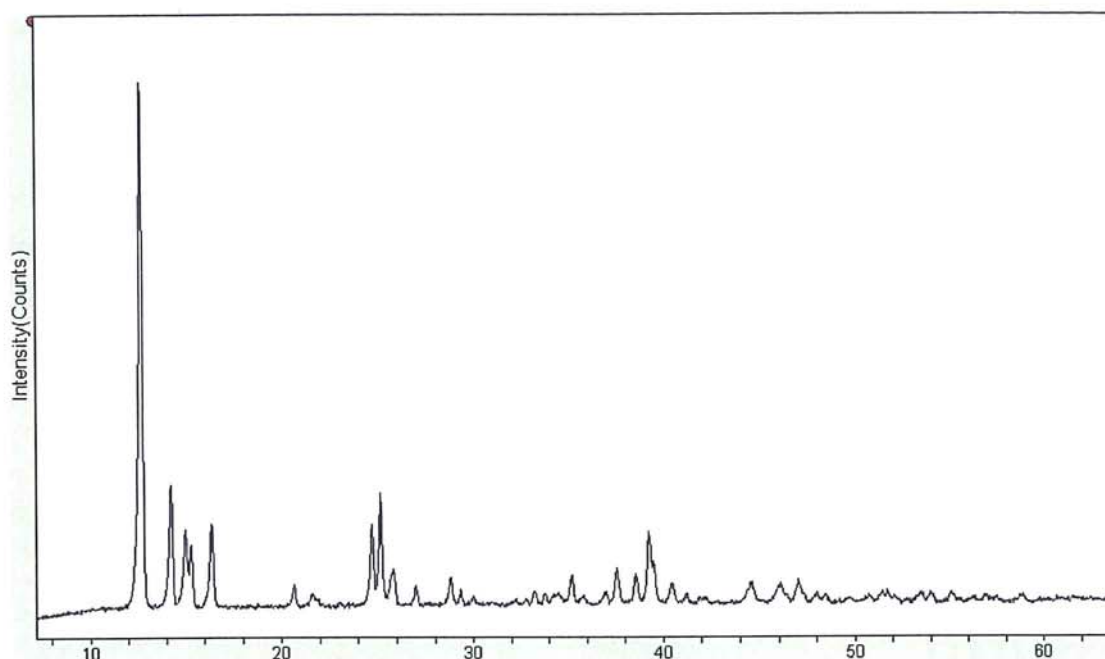


**Εικ.9.31:** Φάσμα Raman του δείγματος IOS-1 το οποίο παρήχθει με πειραματική προσομοίωση της αρχαίας μεθόδου. Το φάσμα που λάβαμε ταυτοποιήθηκε ως Verdigris παραβολή των κορυφών του φάσματος μας, με την βιβλιογραφία.

Από την παραβολή των παραπάνω τιμών Raman, προκύπτει ότι έχουμε ταύτιση του δείγματος μας με αυτό της βιβλιογραφίας.

Κορυφές φάσματος Raman από Verdigris κατά τους (M. de la Roja, V.G. Baonza and M. San Andrés 2007) : 1307, 327, 420, 498, 514, 635, 646, 685, 704, 797, 939, 949, 1053, 1359, 1417, 1440, 1531, 1669  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 9.2.2.4 Αναλύσεις XRD



**Εικ. 9.32:** Φάσμα XRD του δείγματος IOS-1 που ταυτίστηκε με το πρότυπο της τράπεζας δεδομένων Jade με κωδικό 27-0147  $C_4H_6CuO_4 \cdot xH_2O$  Hydroacetate of Cupper (verdigris) άξονας χ : 2 $\theta$ , άξονας ψ: ένταση.

#### 9.2.3 Συζήτηση επι των αποτελεσμάτων των αναλύσεων του δείγματος IOS-1 (ιός του χαλκού)

Όσον αφορά την περιγραφή της τεχνικής για την παρασκευή του *ιού του χαλκού* από τον Θεόφραστο στο έργο του *Περί λίθων* αποδείχθηκε πειραματικά ότι ισχύει. Το αναφερόμενο χρονοδιάγραμμα καθώς και η πολύ απλή στην σύλληψη της οργανολογίας φανερώνουν μια τεχνογνωσία υψηλού επιπέδου που θα πρέπει να είναι η κατάληξη και όχι η απαρχή μιας ερευνητικής διαδικασίας. Ο Θεόφραστος είναι ο πρώτος μέχρι σήμερα γνωστός συγγραφέας της αρχαιότητας που μας δίνει την συνταγή για την παραγωγή του χρώματος αυτού. (Εικ. 9.33)

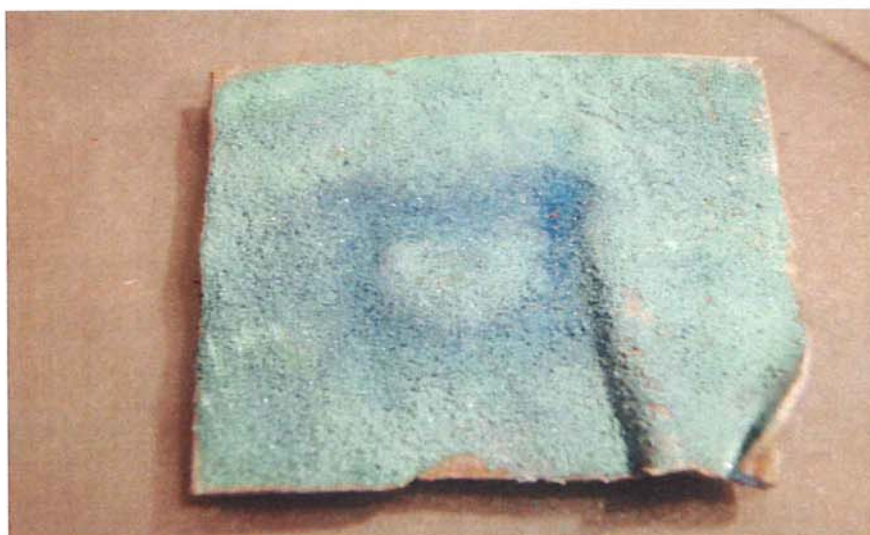
Ειδικότερα από την ανάλυση με ηλεκτρονική μικροσκοπία με ζεύξη μικροαναλυτή φθορισμού ακτίνων-X είχαμε αποτελέσματα τα οποία με σαφήνεια συμπίπτουν με αυτά της βιβλιογραφίας δεδομένου ότι η συγκεκριμένη μέθοδος αναγνωρίζει και μπορεί να υπολογίσει ακρίβεια την παρουσία του χαλκού στο παρακεύασμα στις αναμενόμενες ενεργειακές στάθμες (Εικ. 9.35).

Από την περιθλασιμετρία ακτίνων-X είχαμε την πλήρη ταύτιση της ουσίας που παρακευάσαμε χρησιμοποιώντας την τράπεζα δεδομένων του προγράμματος Jade.

Από την υπέρυθρη φασματοσκοπία διέλευσης με παστίλια KBr είχαμε πλήρη ταύτιση με τις δοσμένες τιμές από την βιβλιογραφία.

Από την υπέρυθρη φωτοακουστική φασματοσκοπία είχαμε ταύτιση με τις τιμές που δίνονται για την συμπεριφορά της ουσίας Verdigris στο υπέρυθρο.

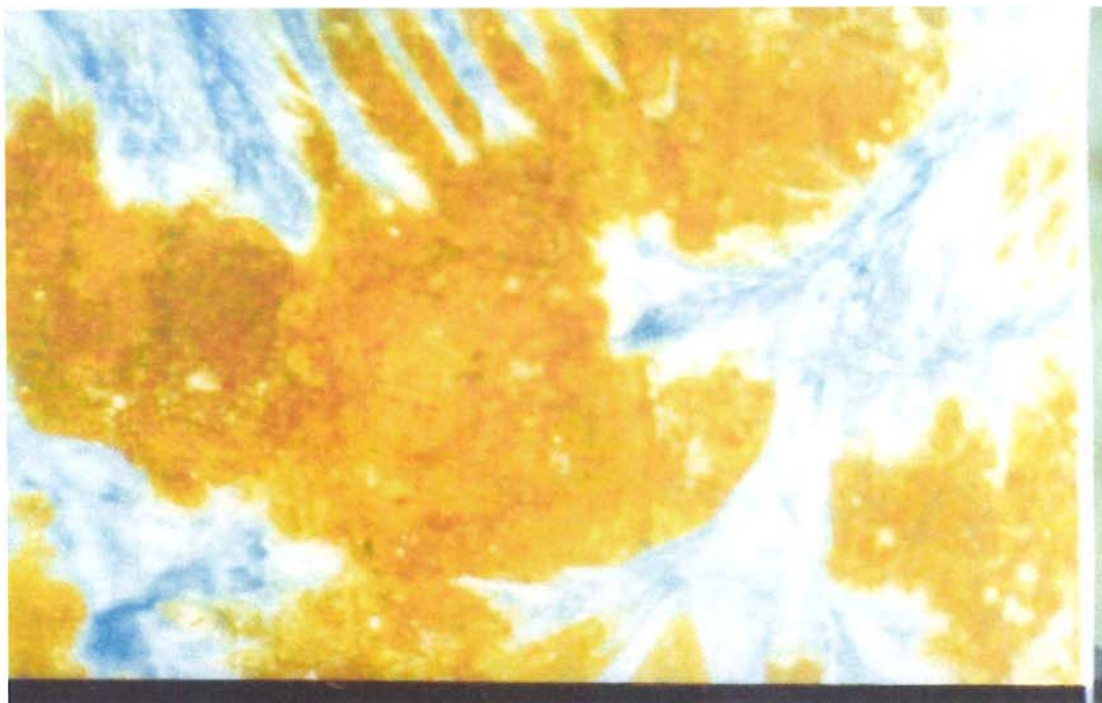
Τέλος από την φασματοσκοπία Raman παρά τον προβληματικό χαρακτήρα της καμπύλης του φάσματος μας, με ενδελεχή μελέτη του φάσματος επετεύχθει ταύτιση με τις τιμές της τράπεζας δεδομένων από την βιβλιοθήκη φασμάτων Raman από χρωστικές του UCL.



**Εικ. 9.33:** Το έλασμα με το επάνθισμα του ιού του χαλκού μετά το πείραμα με την ανακατασκευή της κηροτακίδος.



**Εικ.9.34:** Το δείγμα όπως προέκυψε μετά από την απόξεση του από το έλασμα του χαλκού με κωδικό IOS-1.



**Εικ. 9.35:** Φωτομικρογραφία (20X) του δείγματος IOS-1 όπως παρατηρήθηκε το έλασμα του χαλκού μετά το πείραμα της αναπαραγωγής του ιού του χαλκού. Παρατηρούνται οι κρύσταλλοι σε συστιχίες που έχουν αναπτυχθεί στην επιφάνεια του ελάσματος.



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10

### Αρχαιολογικά Υλικά

#### 10.1 Εισαγωγή

Στο πλαίσιο της γενικότερης έρευνας για τις χρωστικές που αναφέρονται στο «Περί λίθων» του Θεόφραστου εξετάστηκαν δείγματα που παραχωρήθηκαν από την Β' ΕΠΚΑ, Γ'ΕΚΠΑ, το Αρχαιολογικό Μουσείο Θεσσαλονίκης και συγκεκριμένα υλικό από την ανασκαφή της αρχαίας Ολύνθου Χαλκιδικής, από την ιερά Μονή του Σινά στην Αίγυπτο και κατόπιν παραχώρησης του Δρος. Βασ. Κυλίκογλου δείγματα χρωστικών από την ανασκαφή στο Ακρωτήρι της Θήρας. Στο πεδίο της ταύτοποίησης των χρωστικών ελήφθησαν υπόψη οι εργασίες των: Liritzis, I Polychroniadou, E., and Perdikatsis, V., (2007), Αλεξοπούλου, Α. (1993), Τσιμπίδου-Αυλωνίτη, Μ., Μπρεκουλάκη, Χ., (2002), Τσιμπίδου –Αυλωνίτη, Μ.(2005), Αλούπη, Ελ., κ.α.,(2005), Αλεξοπούλου, Α., Ιωακίμογλου, Ε., Μοίρα, Π. (1992) Profi, S., Weier, L., Filippakis, S.E., (1974), Profi, S.,Perdikatsis, B., Filippakis, S.E., (1977), Profi, S.,Weier, L., Filipakis,S.E., (1976) και Brekoulaki (2006).

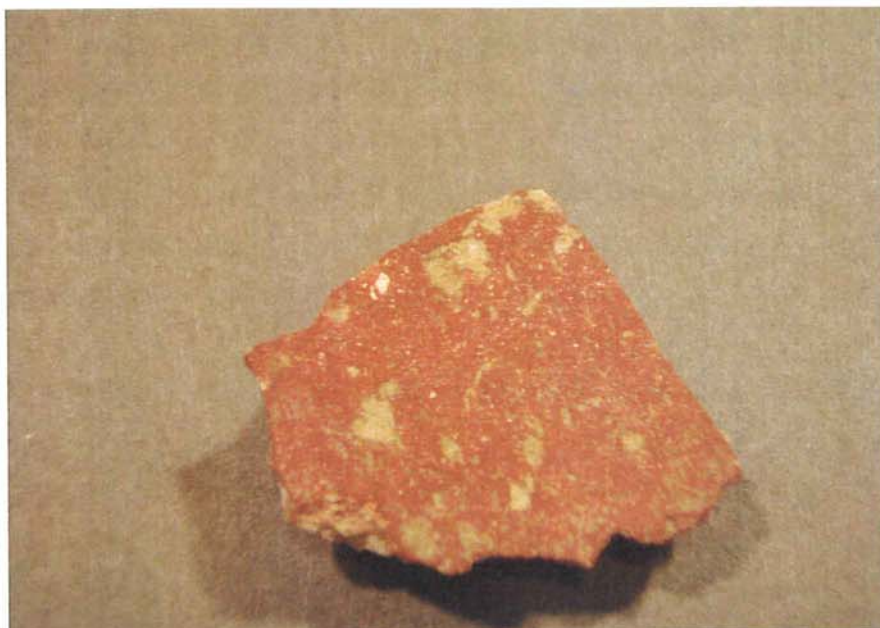
#### 10.2 Το αρχαιολογικό υλικό που αναλύθηκε

Πρόκειται για σπαράγματα κονιαμάτων που φέρουν κάλυψη με στρώμα χρωστικής ύλης.

Εφαρμόστηκαν οι παρακάτω μέθοδοι για την διερεύνηση και τον χαρακτηρισμό του υλικού: Ηλεκτρονική μικροσκοπία Σάρωσης σε ζεύξη με μικροαναλυτή φθορισμού ακτίνων-X, φασματομετρία περίθλασης ακτίνων-X, φασματοσκοπία Raman, φασματοσκοπία υπερύθρου διέλευσης και υπέρυθη φωτοακουστική φασματοσκοπία .

Τα δείγματα που εξετάστηκαν είναι τα εξής: απο την αρχαία ακρόπολη της Ολύνθου της Χαλκιδικής σπάραγμα κονιάματος με κόκκινη επίστρωση με κωδικό **OLT-1** (Εικ. 10.1), από την ανασκαφή του Ακρωτηριού της Θήρας 3 δείγματα κονιάματος με 3 διαφορετικά χρώματα στην επιφάνεια τους το **AKR-1** (Μπλε) (Εικ. 10.2) , **AKR-2** (κόκκινο) (Εικ. 10.3) και το **AKR-3** (κίτρινο) (Εικ. 10.4), από το Μουσείο του Κεραμεικού των Αθηνών 3 δείγματα με κωδικούς **ATH-1** (Εικ. 10.5), **ATH-2** (Εικ. 10.6), **KER-1** όπου τα μόν δύο πρώτα είναι σπαράγματα κονιάματος με κόκκινη χρωστική και το τρίτο είναι λευκή ύλη που φυλάσσεται στο μουσείο χαρακτηρισμένο ως *ψιμίθιο*. Από την Ιερά Μονή του Σινά ένα μικρό σπάραγμα (Εικ. 10.7) με ίχνη καφέ-κίτρινης χρωστικής στην επιφάνεια του με κωδικό **SNI-1** από το παρεκκλήσιο του Νότιου τείχους του μοναστηριού το οποίο είχε παραχωρηθεί στον γράφοντα από τον τότε (1999) σκυοφύλακα της μονής πατέρα Δανιήλ. Από την Β'ΕΠΚΑ παραχωρήθηκε δείγμα μπλε σκόνης που ανακαλύφθηκε σε ταφή του 4<sup>ου</sup> αιώνα σε

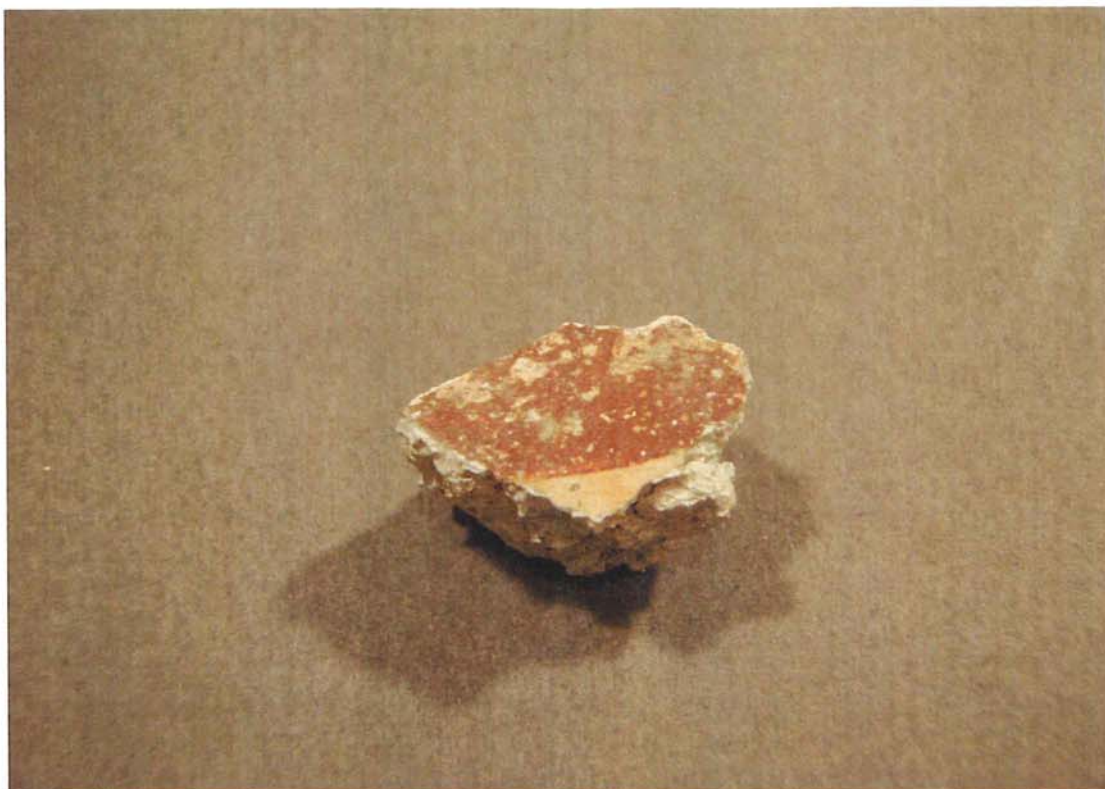
σωστική ανασκαφή της οδού Πλειάδων με κωδικό **EGY-1**. Καθώς και ένα θραύσμα κεραμικού αρχαϊκής εποχής από την Ιθάκη το οποίο προέρχεται από το εργαστήριο Αρχαιομετρίας με κωδικό **ΙΤΗ-1** του Παν. Αιγαίου στην Ρόδο και παραχωρήθηκε από τον Διευθυντή του εργαστηρίου καθηγητή κ. Ι. Λυριτζή.



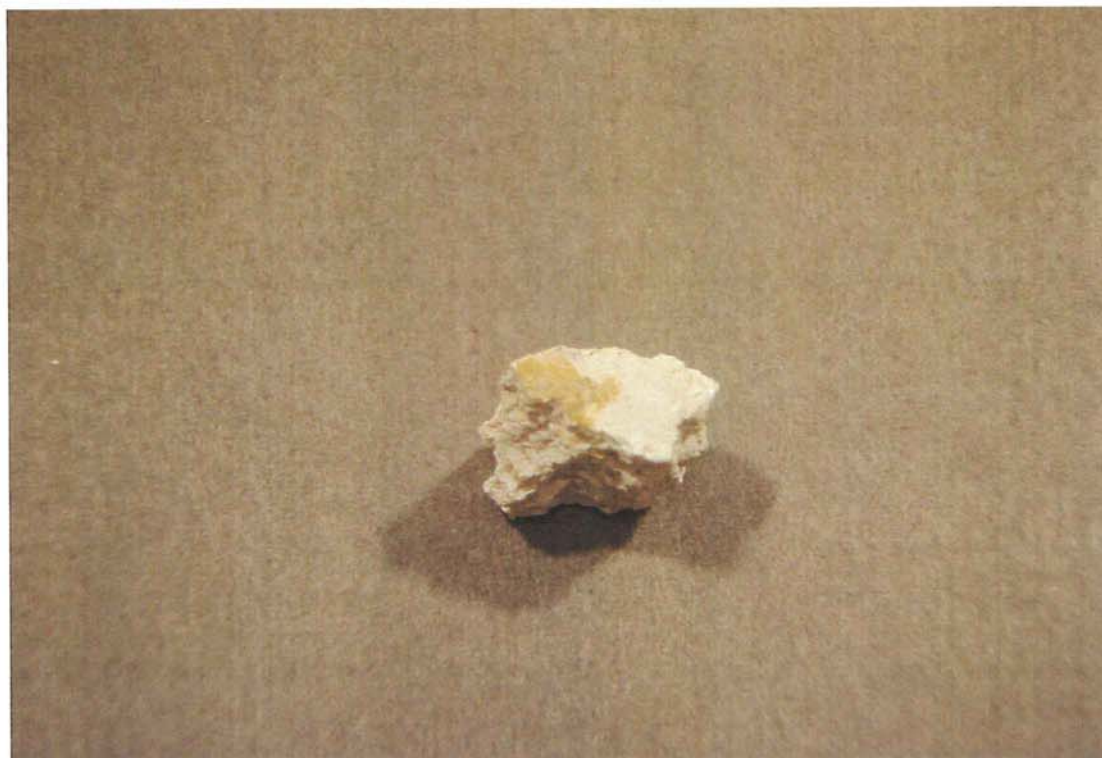
**Εικ. 10.1:** Σπάραγμα κονιάματος με κόκκινη χρωστική από την Ακρόπολη της Αρχαίας Ολύνθου με κωδικό OLT-1.



**Εικ.10.2:** Σπάραγμα κονιάματος με μπλέ χρωστική από την ανασκαφή στο Ακρωτήρι Θήρας με κωδικό AKR-1.



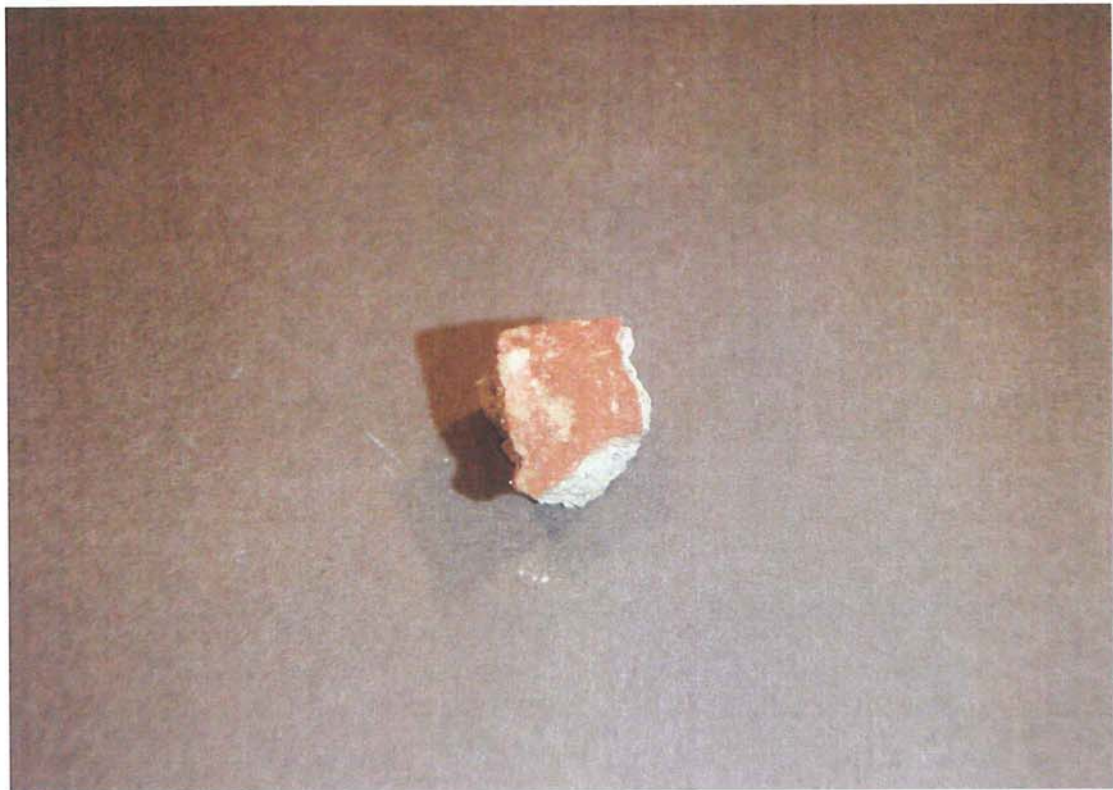
**Εικ. 10.3:** Σπάραγμα κονιάματος με κόκκινη χρωστική από την ανασκαφή στο Ακρωτήριο Θήρας με κωδικό AKR-2



**Εικ.10.4:** Σπάραγμα κονιάματος με κίτρινη χρωστική από την ανασκαφή στο Ακρωτήριο Θήρας με κωδικό AKR-3 .



**Εικ. 10.5:** Σπάραγμα κονιάματος με κόκκινη χρωστική από το Μουσείο του Κεραμεικού Αθήνας με κωδικό ΑΤΗ-1.



**Εικ.10.6:** Σπάραγμα κονιάματος με κόκκινη χρωστική από το Μουσείο του Κεραμεικού Αθήνας με κωδικό ΑΤΗ-2.



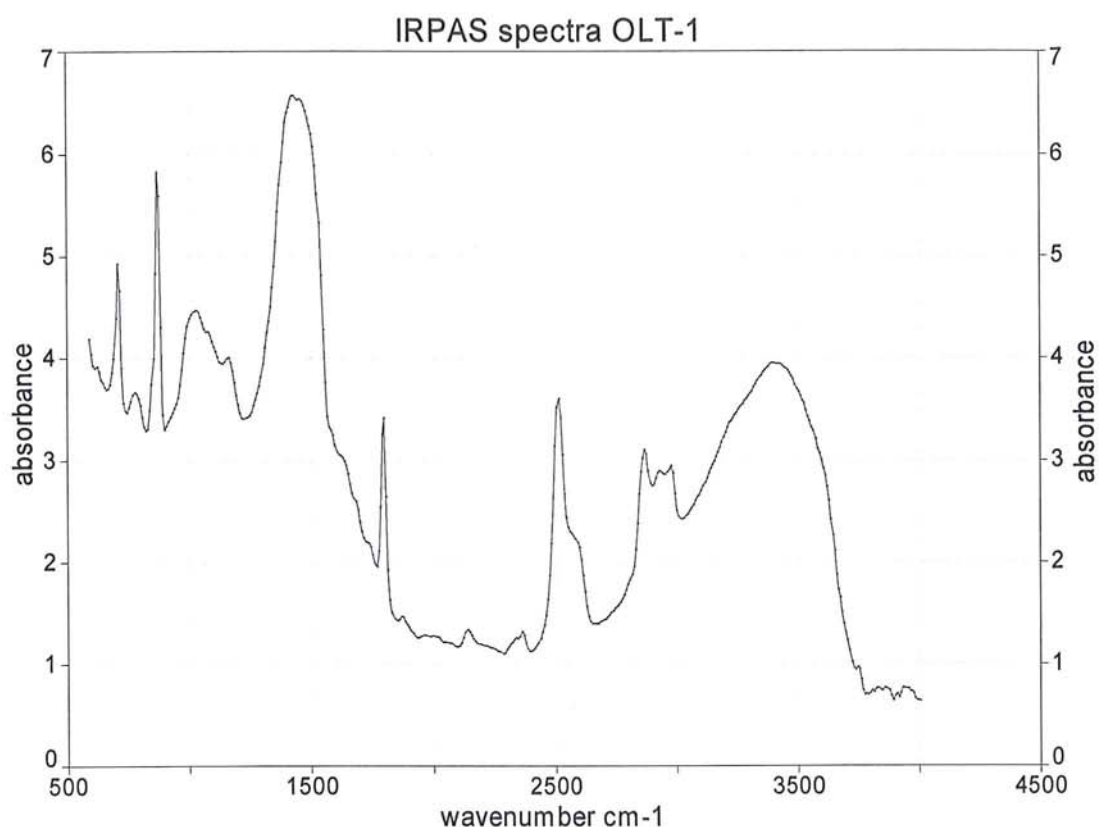
**Εικ. 10.7:** Σπάραγμα κονιάματος με ίχνη χρωστικής από το παρεκλήσι του Νότιου τοίχους της Μονής του Σινά.

### 10.3 Αναλύσεις

#### 10.3.1 Αναλύσεις Φωτοακουστικής Φασματοσκοπίας στο ΥΕ

Οι μετρήσεις με την μέθοδο της φωτοακουστικής φασματοσκοπίας στο υπέρυθρο έγιναν από τον καθ. Stevenson του πανεπιστημίου της Βιρτζίνια, ενώ η ερμηνεία και ταύτιση των φασμάτων έγιναν από τον γράφοντα. Οι μετρήσεις υπέρυθρης φασματοσκοπίας διέλευσης έγιναν σε συνεργασία με τον καθ. κ. Θ.Γκανέτσο στο ΤΕΙ Λαμίας με την βοήθεια και του υποψηφίου Διδάκτορα κ. Ν.Λάσκαρη, η ταύτιση των φασμάτων έγινε από τον γράφοντα. Ο λόγος που επελέγει να γίνουν επικουρικά αυτές οι μετρήσεις ήταν γιατί το εύρος του οργάνου που διέθετε ο καθ. Stevenson περιοριζόταν στην περιοχή 400-5500  $\text{cm}^{-1}$ , ενώ για την ταυτοποίηση των χρωστικών που αναζητούσαμε απαιτούντο περιοχές του φάσματος πέρα από αυτές.

Στο φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος OLT-1 μετρήθηκαν οι εξής τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 624, 709, 779, 871, 1033, 1157, 1427, 1458, 1797, 1866, 2136, 2368, 2514, 2584, 2869, 2931, 2977, 3400 $\text{cm}^{-1}$  (Εικ. 10.8).



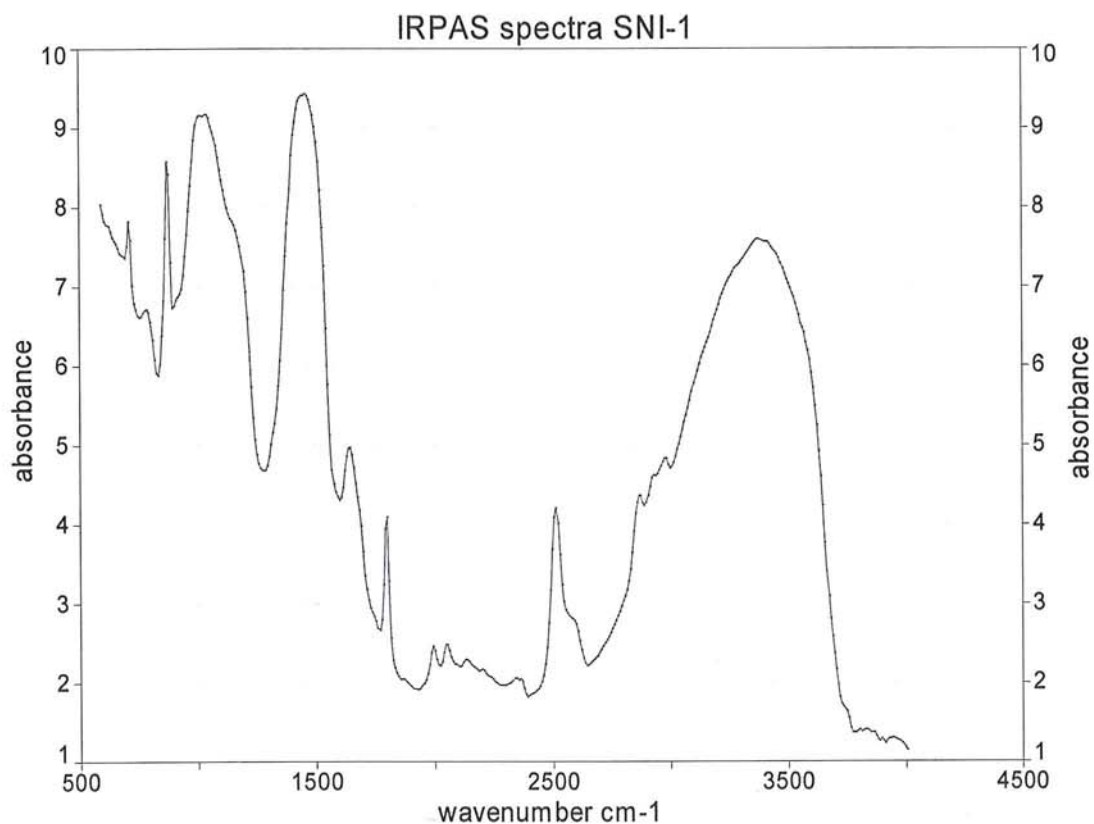
**Εικ. 10.8:** Φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος OLT-1.

Από την βιβλιογραφία γνωρίζουμε ότι στην περιοχή του υπέρυθρου έχουμε τις παρακάτω τιμές για δείγμα αναφοράς Chalk CaCO<sub>3</sub> : 503, 712, 1033, 1156, 1255, 1426, 1615, 1794, 2363, 2510, 2869, 2934, 3443 cm<sup>-1</sup> κατά τον Ivo Leito (ivo.leito[at]ut.ee), [UT Testing Centre](#).

Σύμφωνα με τα παραπάνω προκύπτει ότι στην περιοχή του υπέρυθρου που διερευνήσαμε δηλ. πάνω από τα 624 cm<sup>-1</sup> μας εμφανίζονται κορυφές με τιμές που αντιστοιχούν στον ασβεστίτη. Συγκεκριμένα οι τιμές αυτές είναι οι εξής: 709 cm<sup>-1</sup> με 712 cm<sup>-1</sup>, 871 cm<sup>-1</sup> με 875 cm<sup>-1</sup>, 1033 cm<sup>-1</sup> με 1033 cm<sup>-1</sup>, 1157 cm<sup>-1</sup> με 1156 cm<sup>-1</sup>, 1427 cm<sup>-1</sup> με 1426 cm<sup>-1</sup>, 1797 cm<sup>-1</sup> με 1794 cm<sup>-1</sup>, 2368 cm<sup>-1</sup> με 2363 cm<sup>-1</sup>, 2514 cm<sup>-1</sup> με 2510 cm<sup>-1</sup>, 2869 cm<sup>-1</sup> με 2869 cm<sup>-1</sup>, και 2931 cm<sup>-1</sup> με 2934 cm<sup>-1</sup>.

Επειδή το δείγμα με τον κωδικό OLT-1 είναι κονίαμα και δικαιολογείται η παρουσία του ασβεστίτη σε αυτό δεν κατέσται δυνατόν να ταυτιστεί η παρουσία του αιματίτη αφού το δείγμα έχει κόκκινο χρώμα. Αυτό οφείλεται στο ότι ο αιματίτης στο υπέρυθρο παρουσιάζει χαρακτηριστικές κορυφές κάτω από τα 600 cm<sup>-1</sup>. Για τον λόγο αυτό έγινε μέτρηση του συγκεκριμένου δείγματος στην ανάλογη περιοχή όπως θα δούμε παρακάτω.

Στο φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος SNI-1 μετρήθηκαν οι εξής τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 624, 709, 786, 871, 1010, 1041, 1149, 1434, 1458, 1635, 1797, 1990, 2052, 2129, 2337, 2514, 2584, 2869, 2931, 2977, 3379, 3417  $\text{cm}^{-1}$  (Εικ. 10.9).

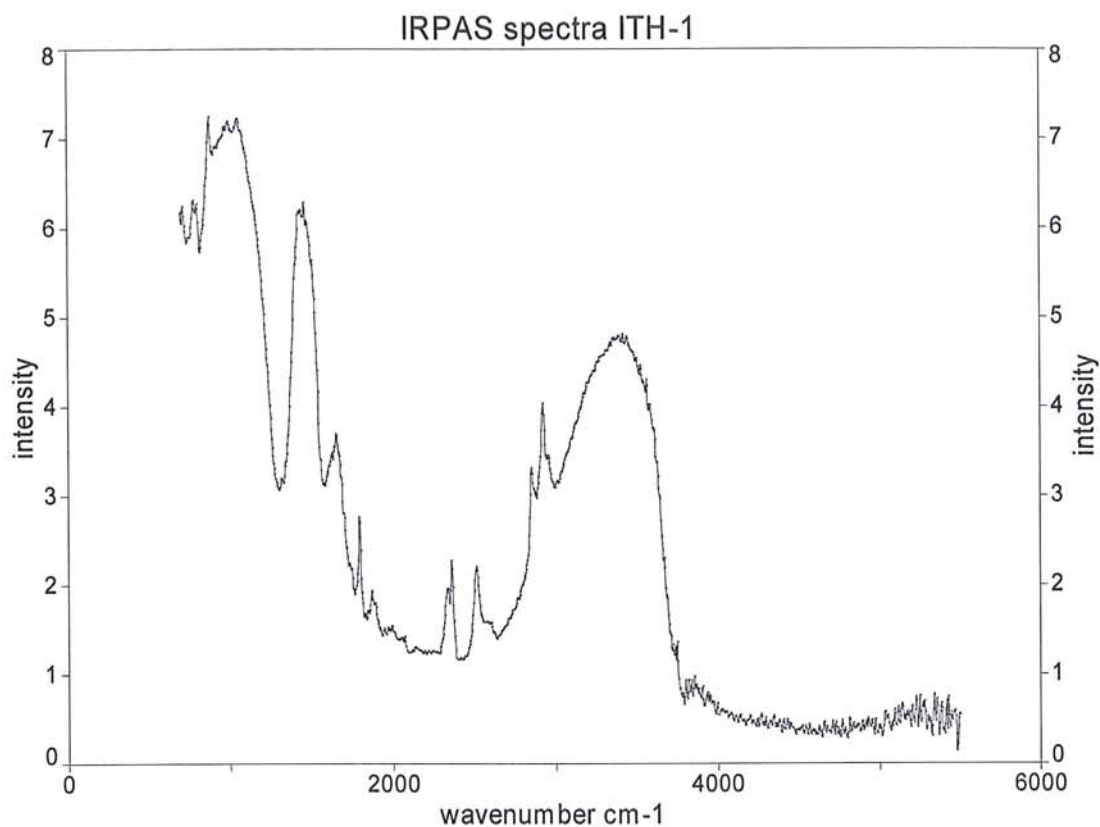


**Εικ. 10.9:** Φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος SNI-1.

Από την βιβλιογραφία γνωρίζουμε ότι για την περιοχή του υπέρυθρου έχουμε τις εξής χαρακτηριστικές τιμές για τις παρακάτω χρωστικές 1<sup>η</sup> Fawn ochre (40241) : 429, 470, 518, 606, 646, 694, 797, 913, 1030, 1077, 1272, 1430, 1570, 1637, 2849, 2919, 3416  $\text{cm}^{-1}$  και 2<sup>η</sup> Burnt Umber (calcined natural iron oxide) : 421,474, 544, 778, 798, 1031, 1419, 1457, 1507, 1558, 1636, 2853, 2925, 3438  $\text{cm}^{-1}$  κατά τον Ivo Leito (ivo.leito[at]ut.ee), [UT Testing Centre](#).

Σύμφωνα με τα παραάνω έχουμε αντιστοιχίες μεταξύ του του δείγματος SNI-1 και των δειγμάτων αναφοράς από την βιβλιογραφία στις παρακάτω τιμές: 709, 786, 1010, 1041, 1434, 1458, 1635, 3417  $\text{cm}^{-1}$ .

Στο φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος ITH-1 μετρήθηκαν οι εξής τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 713, 779, 783, 875, 964, 995, 1045, 1434, 1458, 1654, 1797, 1870, 2329, 2360, 2518, 2854, 2923, 3400, 3421  $\text{cm}^{-1}$  (Εικ. 10.10).



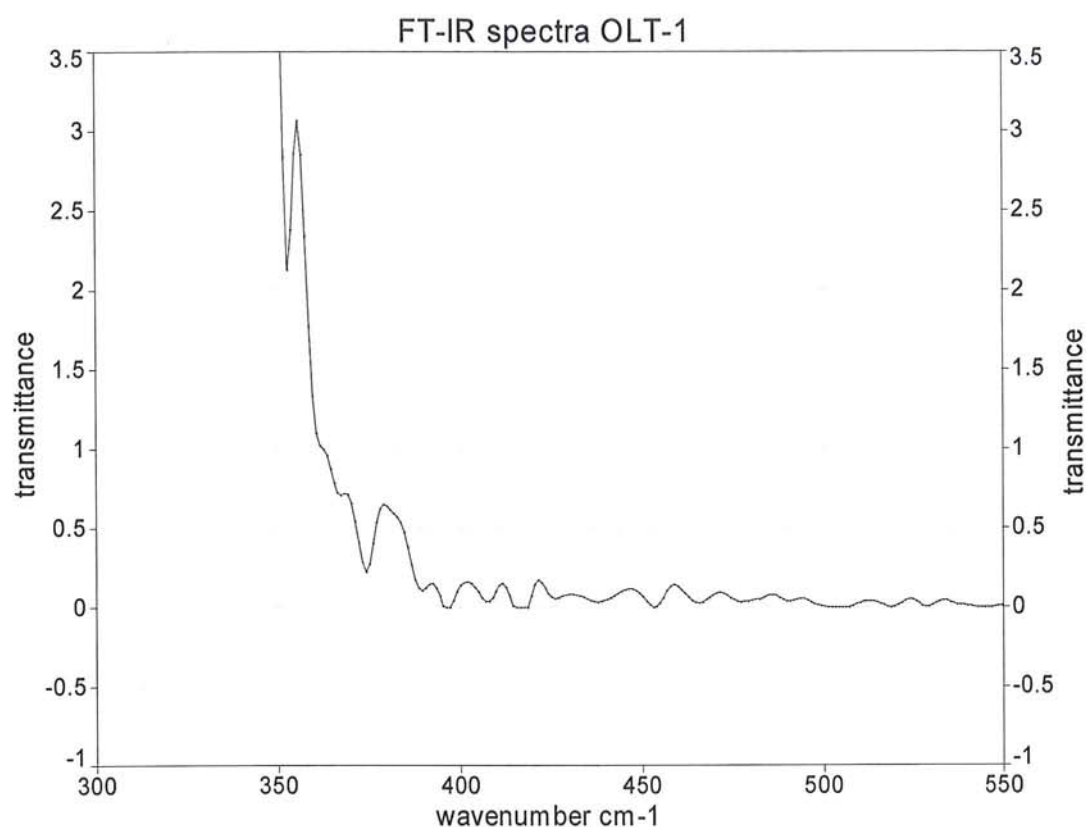
**Εικ. 10.10:** Φάσμα υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας του δείγματος ΙΤΗ-1.

Από την βιβλιογραφία γνωρίζουμε ότι για την περιοχή του υπέρυθρου έχουμε τις εξής χαρακτηριστικές τιμές για την παρακάτω χρωστική Red ochre ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ): 874, 963, 1024, 1016, 1156, 1251, 1385, 1457, 1628, 1734, 2849, 2923, 3427  $\text{cm}^{-1}$  κατά τον Ivo Leito (ivo.leito[at]ut.ee), [UT Testing Centre](#).

Σύμφωνα με τα παραπάνω έχουμε την αντιστοιχία με τις τιμές της βιβλιογραφίας και του δείγματος ΙΤΗ-1 στις εξής τιμές: 875  $\text{cm}^{-1}$  με 874  $\text{cm}^{-1}$ , 964  $\text{cm}^{-1}$  με 963  $\text{cm}^{-1}$ , 1458  $\text{cm}^{-1}$  με 1457  $\text{cm}^{-1}$ , 2923  $\text{cm}^{-1}$  με 2923  $\text{cm}^{-1}$ , 3421  $\text{cm}^{-1}$  με 3427  $\text{cm}^{-1}$ .

Στο φάσμα υπέρυθρης φασματοσκοπίας διέλευσης του δείγματος ΟΛΤ-1 (350-550  $\text{cm}^{-1}$ ) μετρήθηκαν οι εξής τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 355, 362, 368, 378, 392, 402, 411, 421, 445, 458, 470, 485, 494, 512, 523, 533  $\text{cm}^{-1}$  (Εικ. 10.11).



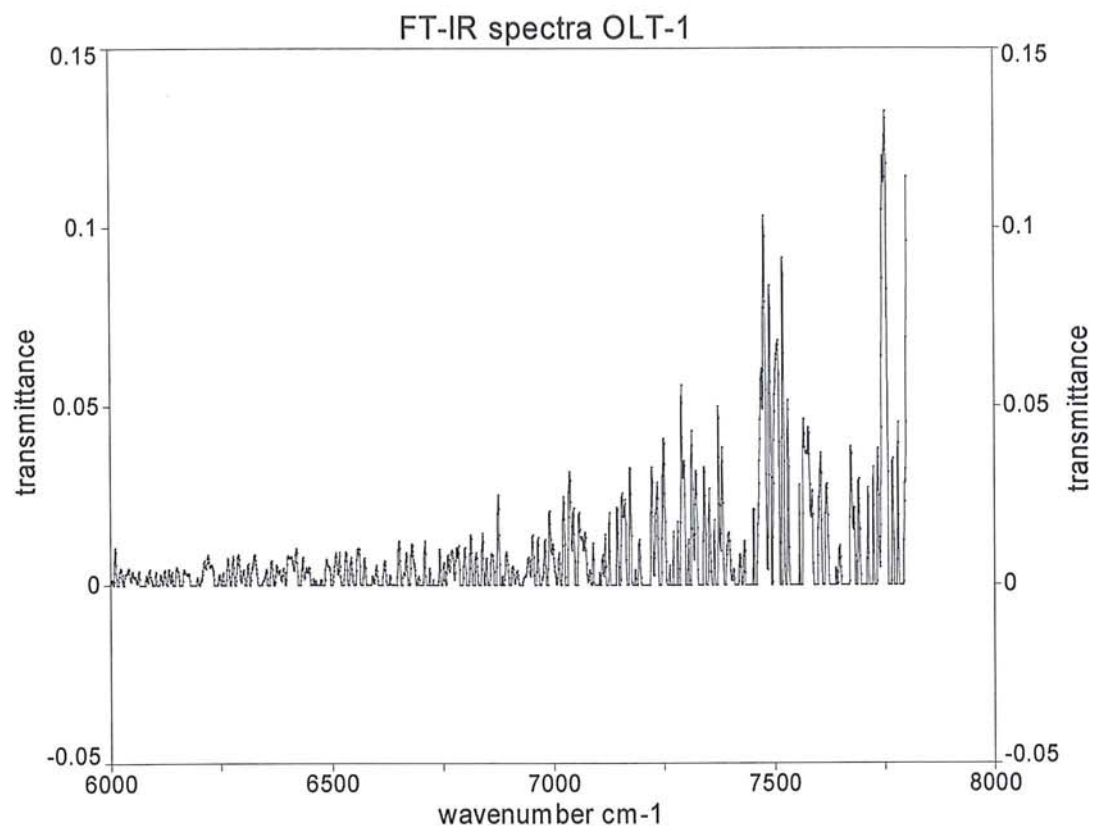


**Εικ. 10.11:** Φάσμα υπέρυθρης φασματοσκοπίας διέλευσης του δείγματος OLT-1 (350-550 cm-1).

Από την βιβλιογραφία γνωρίζουμε ότι για την περιοχή του υπερόθρου έχουμε τις εξής χαρακτηριστικές τιμές για την παρακάτω χρωστική Natural red earth (4050) το 540 cm-1 και το 473 cm-1 και το 425 cm-1 κατά τον Ivo Leito (ivo.leito[at]ut.ee), [UT Testing Centre](#).

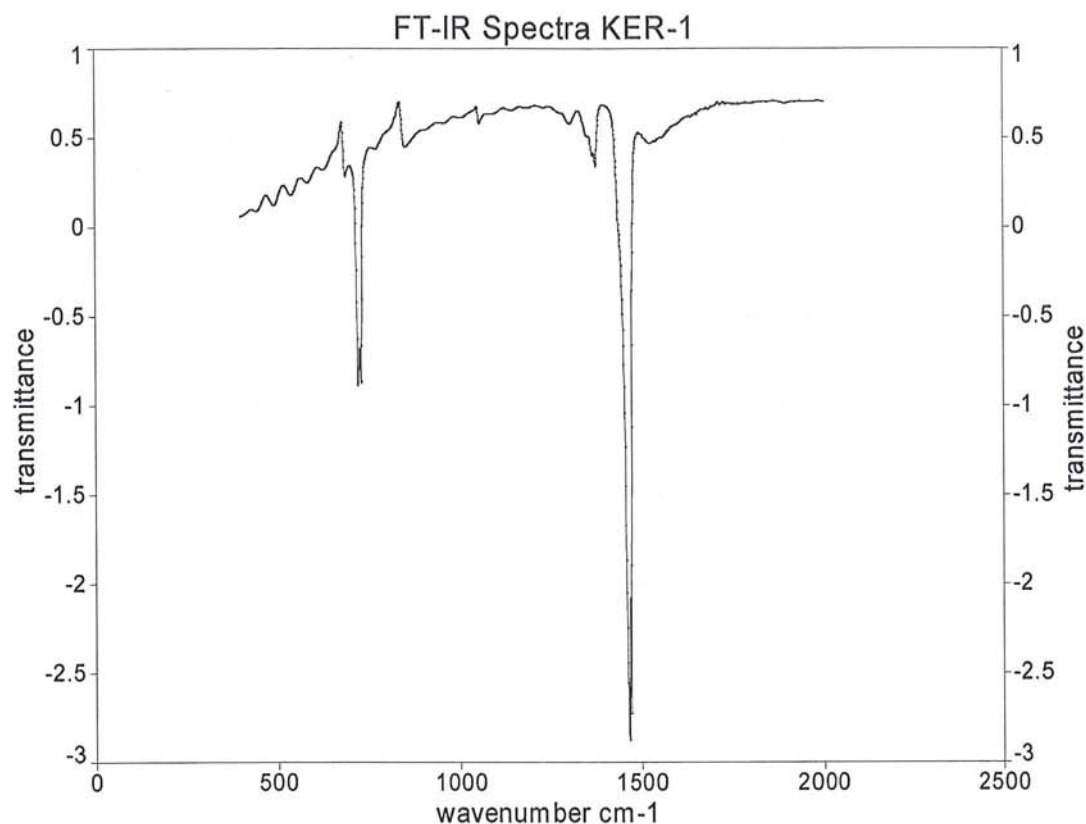
Σύμφωνα με τα παραπάνω εμφανίζεται ταύτιση στις παρακάτω τιμές του δείγματος μας με αυτές της βιβλιογραφίας: 421 cm-1 με 425 cm-1, 470 cm-1 με 473 cm-1, 533 cm-1 με 540 cm-1. Άρα στην περιοχή αυτή έχουμε την ταύτιση του αιματίτη στο δείγμα OLT-1 συμπληρωματικά με την μέτρηση με την μέθοδο με υπέρυθρη φωτοακουστική φασματοσκοπία του ίδιου δείγματος απ' όπου προέκυψε η παρουσία του ασβεστίτη.

Στο Φάσμα υπέρυθρης φασματοσκοπίας διέλευσης του δείγματος OLT-1 (6000-8000 cm-1) μετρήθηκαν οι εξής τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 6012,6221, 6326, 6419, 6561, 6650, 6680, 6709, 6814, 6839, 6875, 6954, 6992, 7023, 7037, 7127, 7173, 7224, 7250, 7291, 7314, 7374, 7479, 7522, 7567, 7578, 7603, 7673, 7754, 7800 cm-1 (Εικ. 10.12).



**Εικ. 10.12:** Φάσμα υπέρυθρης φασματοσκοπίας διέλευσης του δείγματος OLT-1 (6000-8000 cm-1) με την συγκεκριμένη μέτρηση διερευνήσαμε μία τελείως άγνωστη περιοχή αναζητώντας στοιχεία ταύτισης σε αυτά τα μήκη κύματος, ό λόγος είναι καθαρά ερευνητικός. Και παραθέτουμε τις μετρήσεις για μελλοντική χρήση των αποτελεσμάτων.

Στο φάσμα υπέρυθρης φασματοσκοπίας διέλευσης του δείγματος KER-1 μετρήθηκαν οι εξής τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 429, 468, 515, 564, 608, 676, 697, 755, 834, 941, 987, 1049, 1075, 1125, 1169, 1208, 1248, 1327, 1396, 1497 cm-1 (Εικ. 10.13).

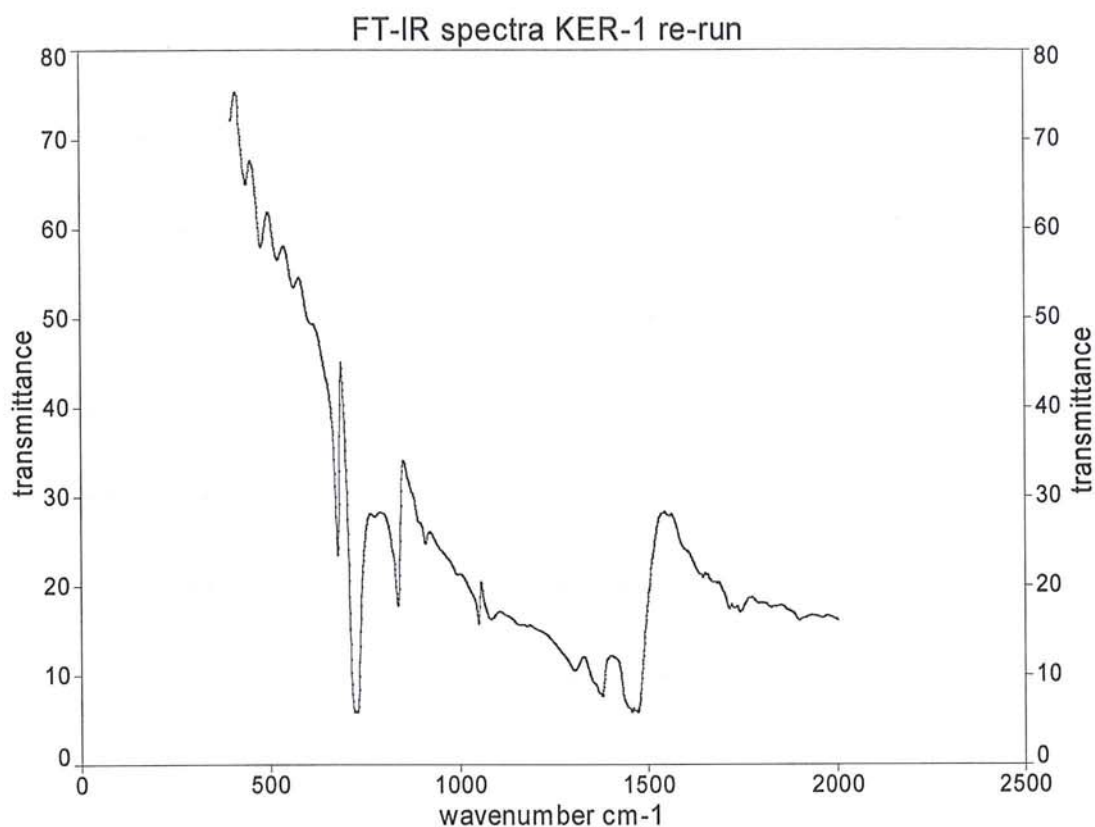


**Εικ. 10.13:** Φάσμα υπέρυθρης φασματοσκοπίας διέλευσης του δείγματος KER-1.

Από την βιβλιογραφία γνωρίζουμε ότι για την περιοχή του υπέρυθρου έχουμε τις εξής χαρακτηριστικές τιμές για την χρωστική Lead White  $PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$  : 1406  $cm^{-1}$  1043  $cm^{-1}$  , 682  $cm^{-1}$  κατά τον Ivo Leito (ivo.leito[at]jut.ee), [UT Testing Centre](#). FT-IR SPECTRA OF BINDERS AND COLORANTS

Σύμφωνα με τα παραπάνω προκύπτει σαφής ταύτιση του δείγματος μας με τις τιμές της βιβλιογραφίας στις εξής τιμές: 676  $cm^{-1}$  με 682  $cm^{-1}$ , 1049  $cm^{-1}$  με το 1043  $cm^{-1}$ , και η χαρακτηριστική κορυφή στα 1396  $cm^{-1}$  με 1406  $cm^{-1}$ .

Στο φάσμα υπέρυθρης φασματοσκοπίας διέλευσης του δείγματος KER-1 σε επαναμέτρηση μετρήθηκαν οι εξής τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 409, 449, 494, 537, 576, 686, 765, 796, 848, 921, 1055, 1104, 1326, 1402, 1541, 1560, 1652, 1773  $cm^{-1}$  (Εικ. 10.14).

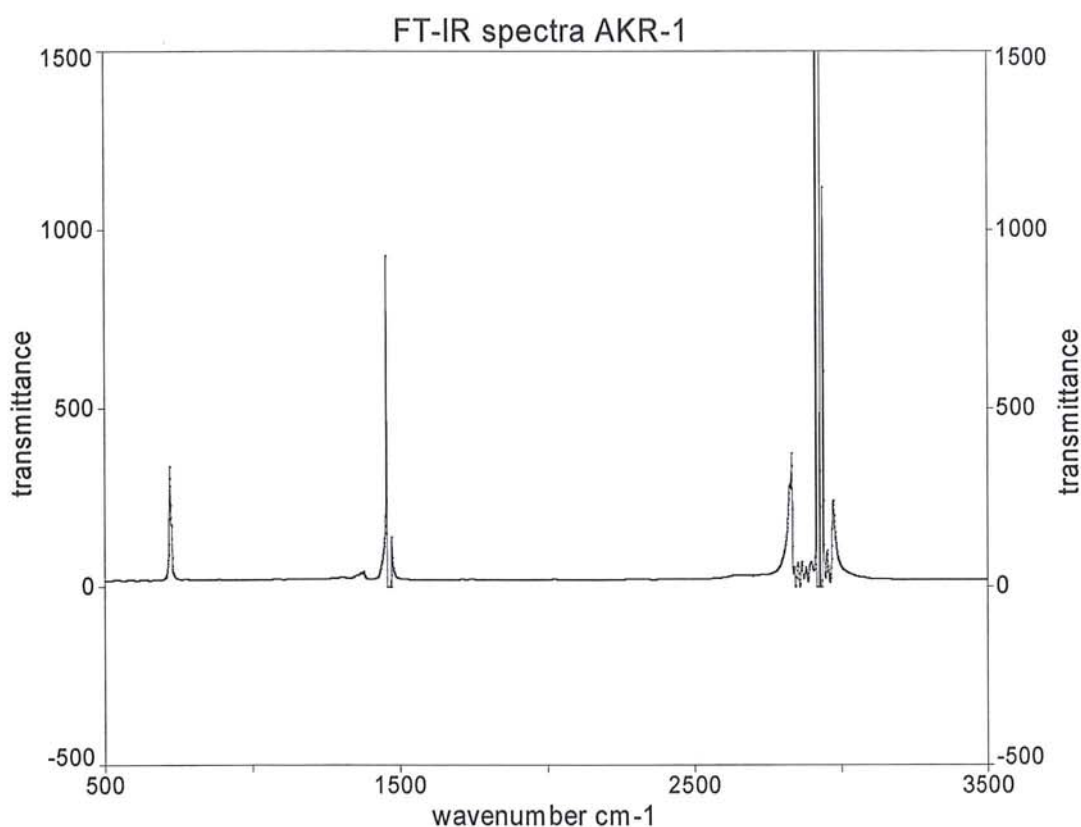


**Εικ. 10.14:** Φάσμα υπέρυθρης φασματοσκοπίας διέλευσης του δείγματος KER-1 σε επαναμέτρηση.

Από την βιβλιογραφία γνωρίζουμε ότι για την περιοχή του υπέρυθρου έχουμε τις εξής χαρακτηριστικές τιμές για την χρωστική Lead White  $PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$  : 1406  $cm^{-1}$  1043  $cm^{-1}$  , 682  $cm^{-1}$  κατά τον Ivo Leito (ivo.leito[at]ut.ee), [UT Testing Centre](#). FT-IR SPECTRA OF BINDERS AND COLORANTS

Κατά την επαναμέτρηση του δείγματος KER-1 προέκυψαν καλύτερες προσεγγίσεις στις τιμές του φάσματος με αυτές της βιβλιογραφίας, ειδικά στην χαρακτηριστική κορυφή των 1406  $cm^{-1}$  με την τιμή 1402  $cm^{-1}$ .

Στο φάσμα υπέρυθρης φασματοσκοπίας διέλευσης του δείγματος AKR-1 μετρήθηκαν οι εξής τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 722, 1376, 1455, 1473, 2830, 2851, 2865, 2880, 2895, 2913, 2927, 2937, 2950, 2970  $cm^{-1}$  (Εικ. 10.15).



**Εικ. 10.15:** Φάσμα υπέρυθρης φασματοσκοπίας διέλευσης του δείγματος AKR-1.

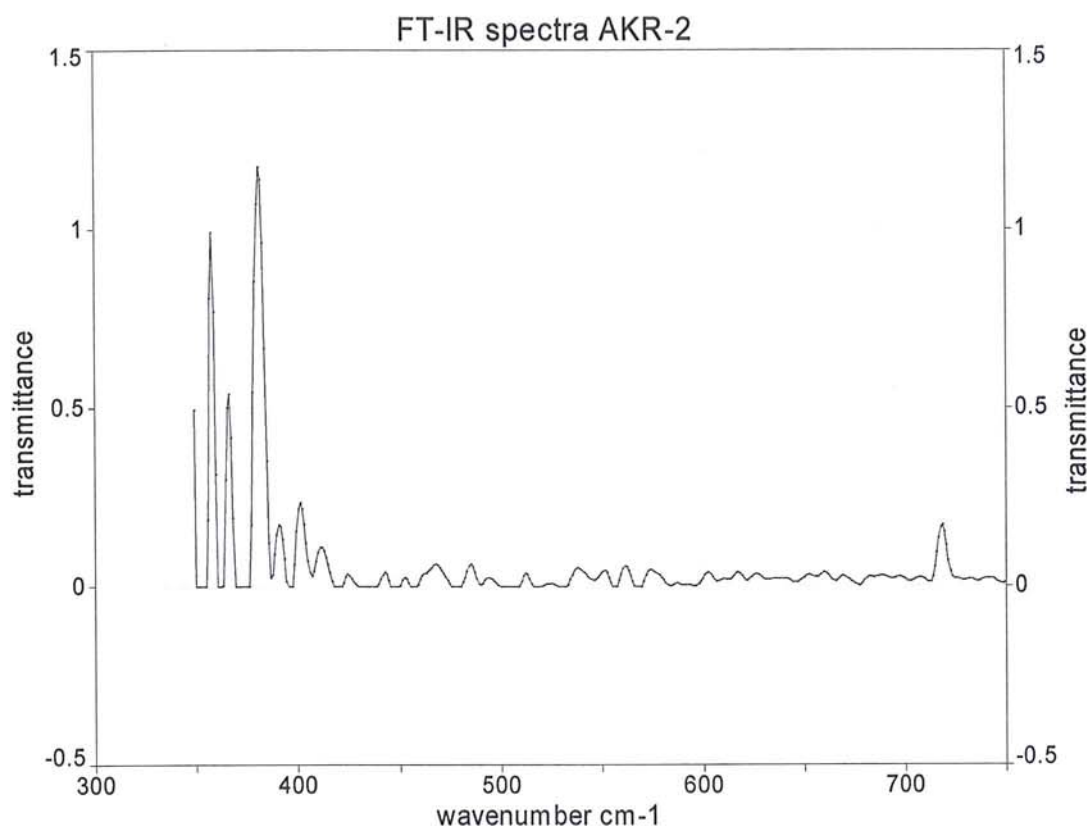
Στο φάσμα υπέρυθρης φασματοσκοπίας διέλευσης του δείγματος EGY-2 μετρήθηκαν οι εξής τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 351, 719, 1459, 2850, 2898, 2900, 2938, 2950, 2957, 2964  $\text{cm}^{-1}$ .

Το δείγμα με τον κωδικό EGY-2 είναι αιγυπτιακό μπλε των εργαστηρίων της εταιρίας Kremer και αποτελεί πρότυπο. Τα δεδομένα που προέκυψαν είναι πολύ χρήσιμα γιατί μπορούμε να τα παραβάλουμε με άλλα δείγματα που θέλουμε να διερευνήσουμε.

Σύμφωνα με τα παραπάνω από την σύγκριση των δύο φασμάτων του AKR-1 και EGY-2 προκύπτουν οι εξής αντιστοιχίσεις: 722  $\text{cm}^{-1}$  με 719  $\text{cm}^{-1}$ , 1455  $\text{cm}^{-1}$  με 1459  $\text{cm}^{-1}$ , 2851  $\text{cm}^{-1}$  με 2850  $\text{cm}^{-1}$ , 2895  $\text{cm}^{-1}$  με 2898  $\text{cm}^{-1}$ , 2937  $\text{cm}^{-1}$  με 2938  $\text{cm}^{-1}$ , 2950  $\text{cm}^{-1}$  με 2950  $\text{cm}^{-1}$ , 2970  $\text{cm}^{-1}$  με 2964  $\text{cm}^{-1}$ .

Κατά συνέπεια μετά από την σύγκριση των δύο φασμάτων AKR-1 με EGY-2 προκύπτει σαφώς ότι το AKR-1 περιέχει αιγυπτιακό μπλε.

Στο φάσμα υπέρυθρης φασματοσκοπίας διέλευσης του δείγματος AKR-2 μετρήθηκαν οι εξής τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 349, 357, 366, 380, 390, 401, 411, 425, 441, 453, 467, 485, 493, 512, 537, 550, 561, 574, 602, 617, 625, 659, 718  $\text{cm}^{-1}$  (Εικ. 10.16).

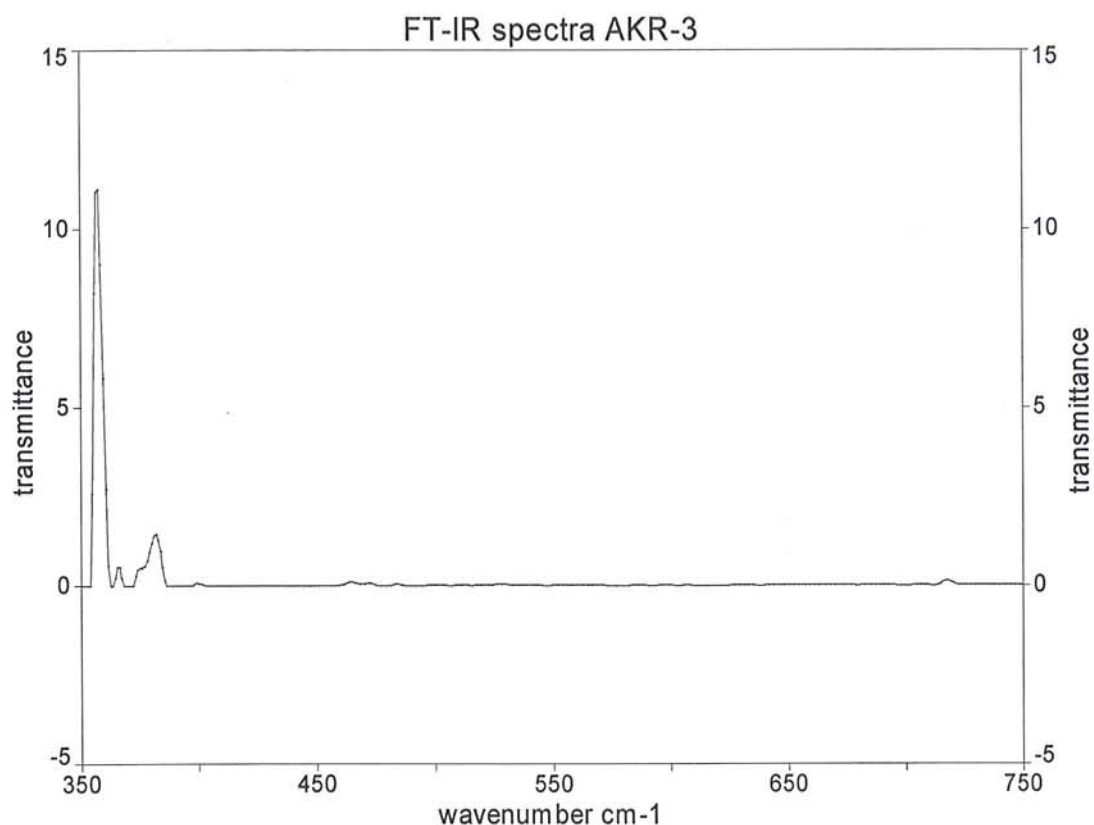


**Εικ. 10.16:** Φάσμα υπέρυθρης φασματοσκοπίας διέλευσης του δείγματος AKR-2.

Από την βιβλιογραφία γνωρίζουμε ότι για την περιοχή του υπέρυθρου έχουμε τις εξής χαρακτηριστικές τιμές για την χρωστική κόκκινη γη (Natural red earth) με κωδικό δείγματος αναφοράς{4050}: 540  $\text{cm}^{-1}$ , 473  $\text{cm}^{-1}$ , 425  $\text{cm}^{-1}$ . κατά τον Ivo Leito (ivo.leito[at]ut.ee), [UT Testing Centre](#). FT-IR SPECTRA OF BINDERS AND COLORANTS

Σύμφωνα με τα παραπάνω μπορούμε να παραβάλουμε τις τιμές του φάσματος μας με αυτές της βιβλιογραφίας : 425  $\text{cm}^{-1}$  με 425  $\text{cm}^{-1}$ , 467  $\text{cm}^{-1}$  με 473  $\text{cm}^{-1}$ , 537  $\text{cm}^{-1}$  με 540  $\text{cm}^{-1}$ . Το δείγμα με κωδικό AKR-2 ταυτίζεται με κόκκινη γη.

Στο φάσμα υπέρυθρης φασματοσκοπίας διέλευσης του δείγματος AKR-3 μετρήθηκαν οι εξής τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 357, 366, 380, 399, 429, 464, 472, 484, 500, 512, 519, 607, 615, 717  $\text{cm}^{-1}$  (Εικ. 10.17).

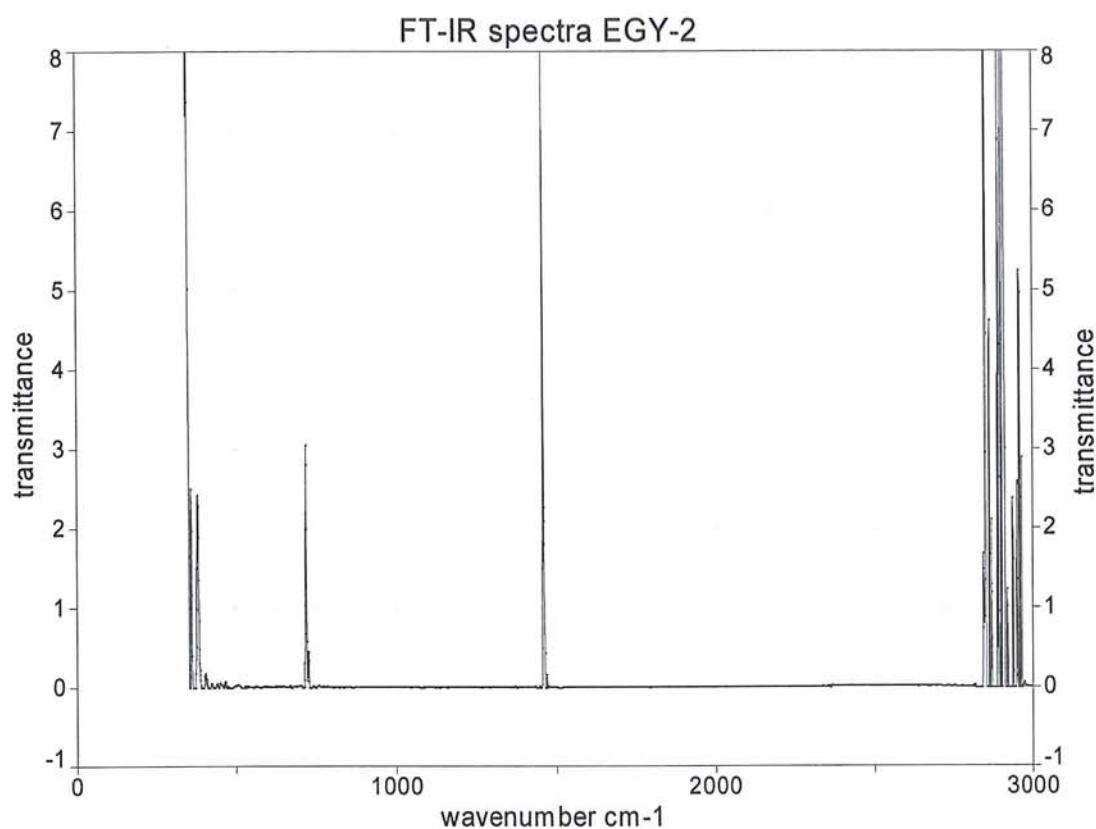


**Εικ. 10.17:** Φάσμα υπέρυθρης φασματοσκοπίας διέλευσης του δείγματος AKR-3.

Από την βιβλιογραφία γνωρίζουμε ότι για την περιοχή του υπέρυθρου έχουμε τις εξής χαρακτηριστικές τιμές για την χρωστική όχρα από την βάση δεδομένων [UT Testing Centre](#) FT-IR SPECTRA OF BINDERS AND COLORANTS: 425 cm-1, 464 cm-1, 601 cm-1, 669 cm-1, 798 cm-1 (Italian gold ochre). και 419 cm-1, 471 cm-1, 604 cm-1, 670 cm-1, 799 cm-1 (Satin ochre 40260).

Σύμφωνα με τα παραπάνω οι τιμές του φάσματος AKR-3 αντιστοιχούν με αυτές από την βιβλιογραφία : 429 cm-1 με 425 cm-1, 464 cm-1 με 464 cm-1, 472 cm-1 με 471 cm-1, 607 cm-1 με 604 cm-1. Κατά συνέπεια το δείγμα με κωδικό AKR-3 προκύπτει να είναι όχρα κ

Στο φάσμα υπέρυθρης φασματοσκοπίας διέλευσης του δείγματος EGY-2 μετρήθηκαν οι εξής τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 351, 719, 1459, 2850, 2898, 2900, 2938, 2950, 2957, 2964 cm-1 (Εικ. 10.18).



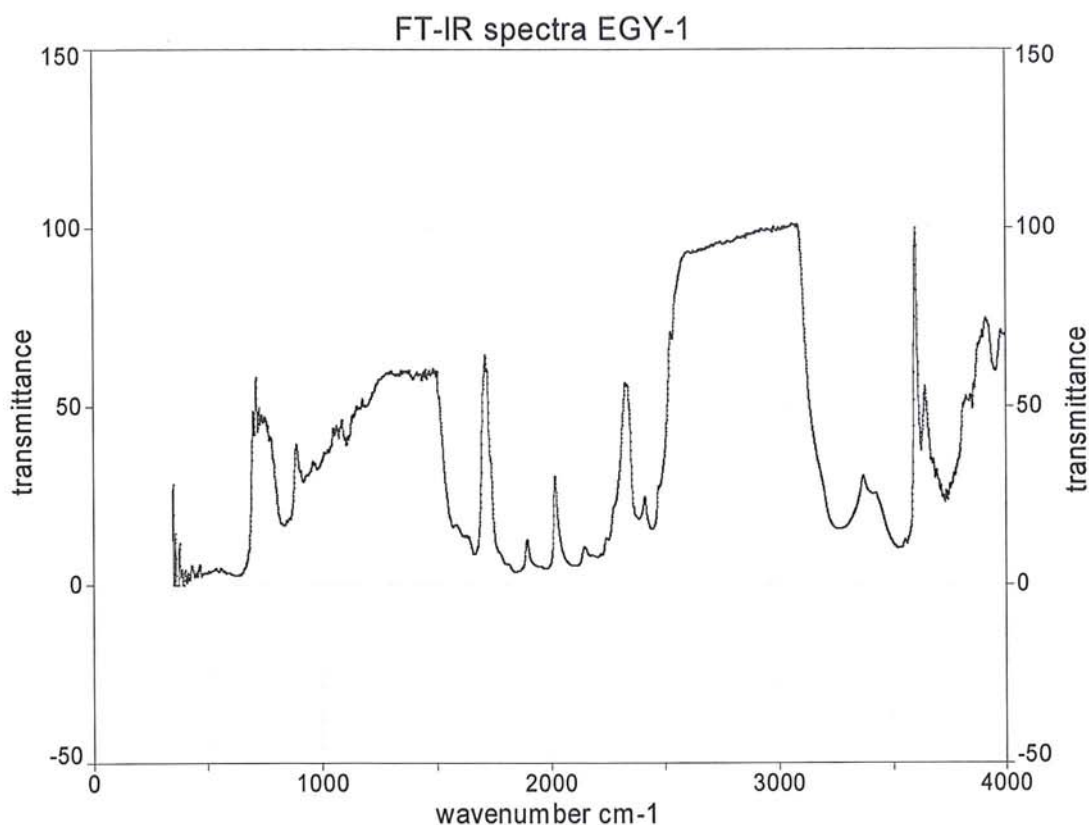
**Εικ. 10.18:** Φάσμα υπέρυθρης φασματοσκοπίας διέλευσης του δείγματος EGY-2.

Το δείγμα με τον κωδικό EGY-2 είναι αιγυπτιακό μπλε των εργαστηρίων της εταιρίας Kremer και αποτελεί πρότυπο. Τα δεδομένα που προέκυψαν είναι πολύ χρήσιμα γιατί μπορούμε να τα παραβάλουμε με άλλα δείγματα που θέλουμε να διερευνήσουμε.

Στην περίπτωση του δείγματος EGY-1 (αρχαιολογικό δείγμα από ανασκαφή στην Κηφισσιά του 4<sup>ου</sup> αιώνα π.Χ.) έχουμε τις εξής αντιστοιχίσεις στις τιμές των φασμάτων τους στο υπέρυθρο:

Στο φάσμα υπέρυθρης φασματοσκοπίας διέλευσης του δείγματος EGY-1 μετρήθηκαν οι εξής τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 351, 716, 890, 960, 1090, 1178, 1301, 1452, 1455, 1462, 1485, 1715, 1895, 2021, 2051, 2339, 2414, 2527, 2616, 2850, 2930, 2957, 2984, 3062, 3371, 3604, 3641, 3821, 3914, 3979 cm<sup>-1</sup> (Εικ. 10.19).





**Εικ. 10.19:** Φάσμα υπέρυθρης φασματοσκοπίας διέλευσης του δείγματος EGY-1.

Στην περίπτωση του δείγματος EGY-1 (αρχαιολογικό δείγμα από ανασκαφή στην Κηφισσιά του 4<sup>ου</sup> αιώνα π.Χ.) έχουμε τις εξής αντιστοιχίσεις με το πρότυπο δείγμα αναφοράς EGY-2 στις τιμές των φασμάτων τους στο υπέρυθρο: 351 cm-1 με 351 cm-1, 716 cm-1 με 719 cm-1, 1462 cm-1 με 1459 cm-1, 2850 cm-1 με 2850 cm-1, 2930 cm-1 με 2938 cm-1, 2957 cm-1 με 2957cm-1.

Σύμφωνα με τα παραπάνω προκύπτει ταύτιση μεταξύ του EGY-1 και EGY-2 στις παραπάνω τιμές κορυφών και άρα πρόκειται για αιγυπτιακό μπλε.

### 10.3.2 Αναλύσεις SEM/EDS

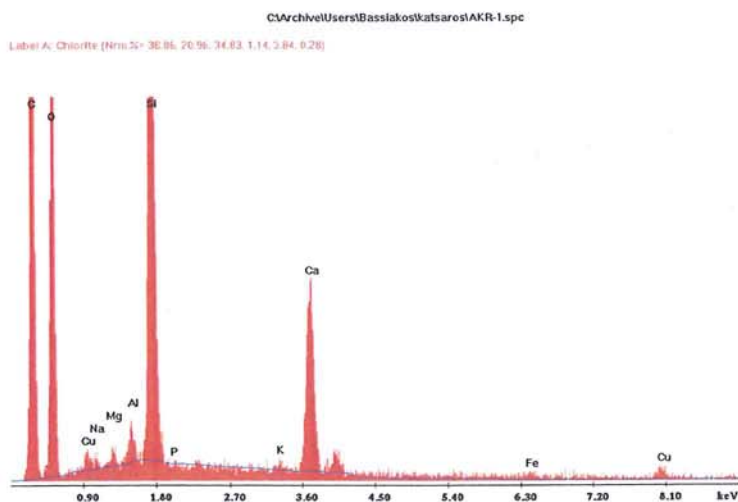
Οι μετρήσεις με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης με ζεύξη με μικροαναλυτή φθορισμού ακτίνων-Χ των αρχαιολογικών δειγμάτων έγιναν χωρίς να υποστούν τα δείγματα καμία απολύτως επεξεργασία στην ελεύθερη επιφάνεια τους που έφερε ίχνη χρωστικής. Οι αναλύσεις έγιναν των δειγμάτων SNI-1, AKR-1, AKR-2, AKR-3, OLT-1 έγιναν στο Ινστιτούτο επιστήμης υλικών του ΕΚΕΦΕ “Δημόκριτος” σε συνεργασία με τον Δρα Μπασιάκο και τον γράφοντα, ενώ τα υπόλοιπα δείγματα μετρήθηκαν στο εργαστήριο Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας της Σχολής Συντηρητών Αρχαιοτήτων & Έργων Τέχνης του ΤΕΙ Αθηνών σε συνεργασία με τον υπεύθυνο κ. Καραμπότσο.

**Πίνακας 10.1:** Ανάλυση SEM/EDS του δείγματος SNI-1

Στοιχεία σε οξείδια	% κατά βάρος
NaO	1,1
MgO	1,6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,6
SiO <sub>2</sub>	21,3
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,2
SO <sub>3</sub>	3,6
K <sub>2</sub> O	2,5
CaO	48,2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,7
Total	100,00



**Εικ. 10.20:** Μικροφωτογραφία SEM του δείγματος AKR-1.



**Εικ. 10.21:** Φάσμα SEM του δείγματος AKR-1

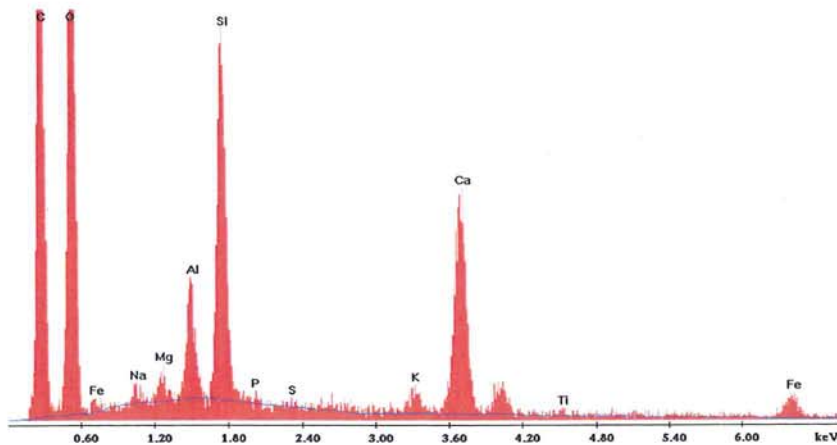
**Πίνακας 10.2:** Ανάλυση SEM/EDS του δείγματος AKR-1

Το Z.A.F. είναι το πρόγραμμα αυτόματης υπολογιστικής διόρθωσης σφάλματος του SEM/EDS ώστε τα αποτελέσματα να έχουν κανονικοποιηθεί και να έχουν τύχει διορθώσεων σφάλματος κατά την εξαγωγή τους.

Elements	Wt%	Mol%	K-Ratio	Z	A	F
CuO	4.93	3.83	0.0139	0.8732	0.4037	1.0025
Na2O	1.77	1.76	0.0033	0.9686	0.2606	1.0037
MgO	2.07	3.16	0.0045	0.9935	0.3617	1.0071
Al2O3	3.52	2.13	0.0089	0.9648	0.4886	1.0126
SiO2	65.51	67.25	0.1852	0.9935	0.6078	1.0017
P2O5	0.00	0.00	0.0000	0.9611	0.4627	1.0026
K2O	0.62	0.41	0.0042	0.9431	0.8390	1.0202
CaO	16.52	18.17	0.1015	0.9664	0.8876	1.0022
Fe2O3	1.61	0.62	0.0100	0.8863	0.9808	1.0199
CuO	3.45	2.68	0.0236	0.8584	0.9983	1.000
Total	100.00	100.00				

C:\Archive\Users\Bassiakos\katsaros\AKR-2.spc

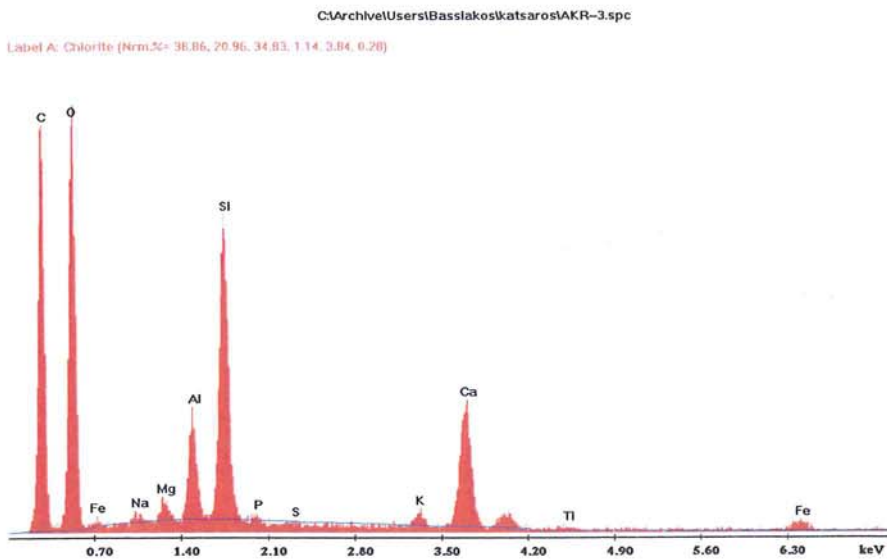
Label A: Chlorite (Norm.F= 36.86, 20.96, 34.83, 1.14, 3.94, 0.20)



Εικ.10.22: Φάσμα SEM του δείγματος AKR-2.

**Πίνακας 10.3:** Ανάλυση SEM/EDS του δείγματος AKR-2. Το Z.A.F. είναι το πρόγραμμα αυτόματης υπολογιστικής διόρθωσης σφάλματος του SEM/EDS ώστε τα αποτελέσματα να έχουν κανονικοποιηθεί και να έχουν τύχει διορθώσεων σφάλματος κατά την εξαγωγή τους.

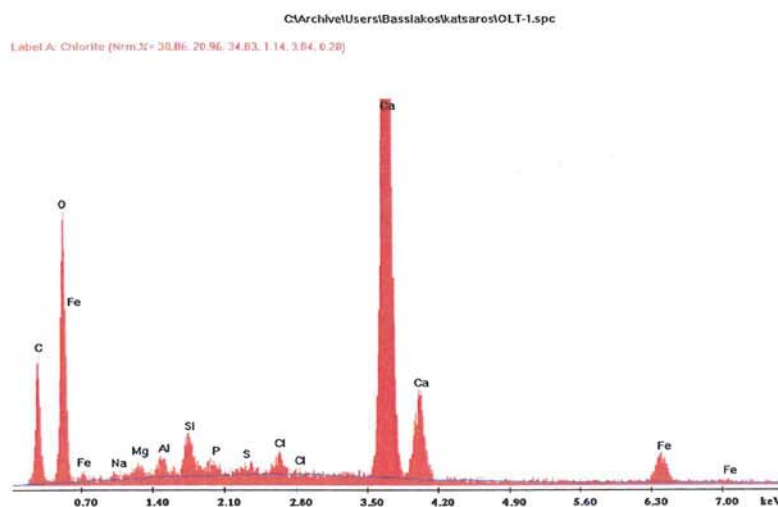
Elements	Wt%	Mol%	K-Ratio	Z	A	F
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.60	7.00	0.0278	0.9021	0.2826	1.0008
Na <sub>2</sub> O	2.53	2.93	0.0044	0.9766	0.2378	1.0029
MgO	3.08	5.49	0.0063	1.0017	0.3376	1.0053
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.66	8.20	0.0275	0.9728	0.4553	1.0077
SiO <sub>2</sub>	40.57	48.42	0.1017	1.0017	0.5340	1.0025
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.01	0.51	0.0021	0.9690	0.4988	1.0038
SO <sub>3</sub>	0.89	0.80	0.0022	0.9946	0.6118	1.0064
CaO	17.56	22.46	0.1109	0.9751	0.8986	1.0084
TiO <sub>2</sub>	1.03	0.92	0.0050	0.8936	0.9013	1.0163
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.36	1.96	0.0267	0.8941	0.9802	1.0000
Total	100.00	100.00				



**Εικ. 10.23:** Φάσμα SEM του δείγματος AKR-3

**Πίνακας 10.4:** Ανάλυση SEM/EDS του δείγματος AKR-3. Το Z.A.F. είναι το πρόγραμμα αυτόματης υπολογιστικής διόρθωσης σφάλματος του SEM/EDS ώστε τα αποτελέσματα να έχουν κανονικοποιηθεί και να έχουν τύχει διορθώσεων σφάλματος κατά την εξαγωγή τους.

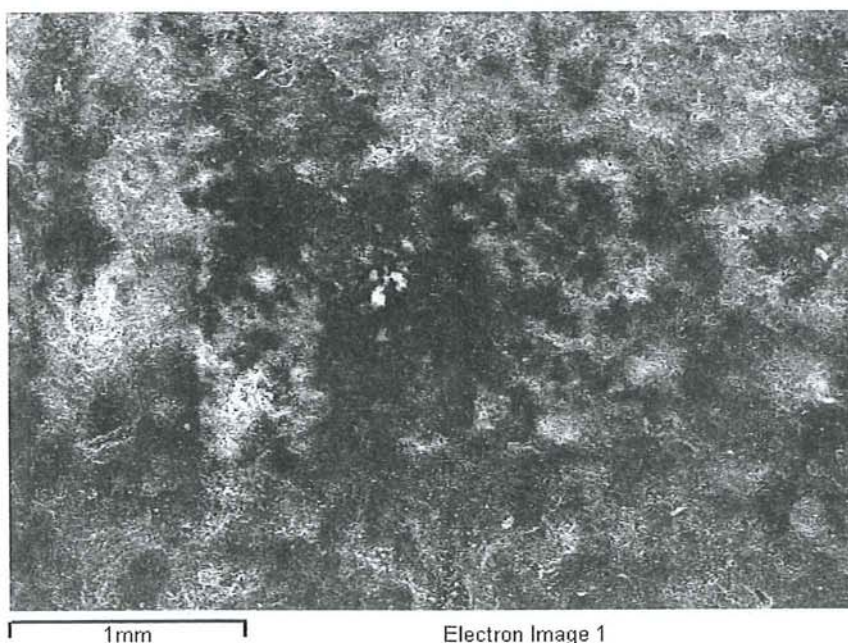
Elements	Wt%	Mol%	K-Ratio	Z	A	F
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.65	5.55	0.0226	0.8988	0.2835	1.0009
Na <sub>2</sub> O	2.08	2.35	0.0038	0.9730	0.2524	1.0034
MgO	3.41	5.92	0.0074	0.9980	0.3594	1.0062
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.32	9.84	0.0355	0.9692	0.4787	1.0085
SiO <sub>2</sub>	46.96	54.78	0.1188	0.9980	0.5415	1.0019
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.70	0.35	0.0014	0.9655	0.4828	1.0029
SO <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.0000	0.9910	0.5966	1.0051
K <sub>2</sub> O	1.29	0.96	0.0089	0.9476	0.8523	1.0214
CaO	14.45	18.07	0.0904	0.9710	0.8947	1.0068
TiO <sub>2</sub>	0.83	0.73	0.0041	0.8900	0.9093	1.0137
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.31	1.45	0.0203	0.8904	0.9841	1.0000
Total	100.00	100.00				



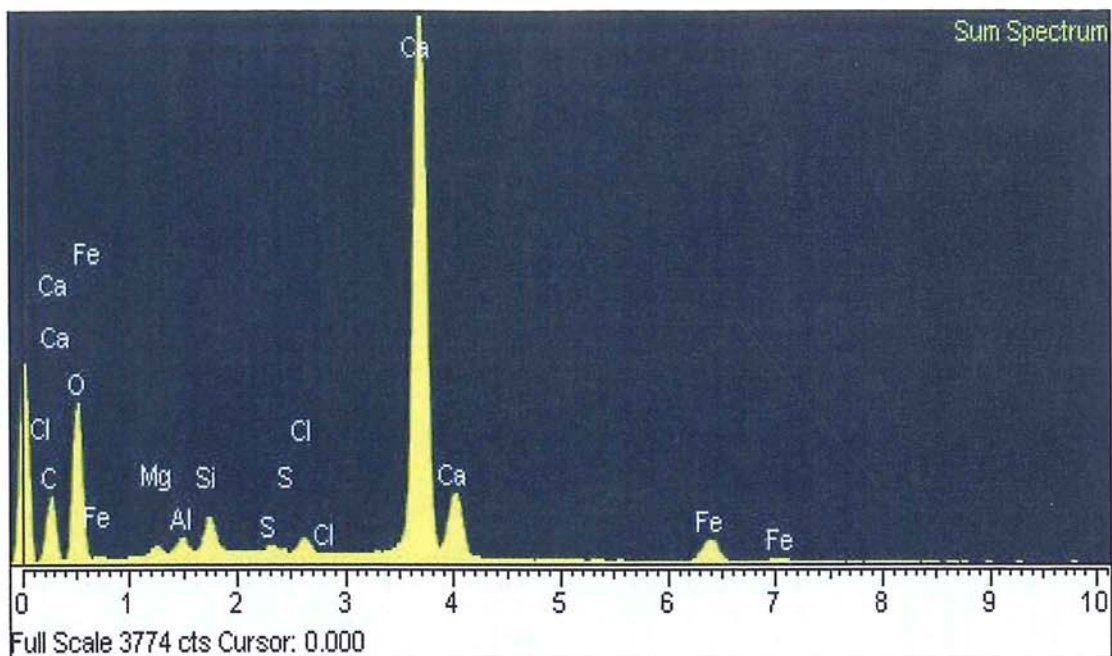
**Εικ. 10.24:** Φάσμα SEM του δείγματος OLT-1.

**Πίνακας 10.5:** Ανάλυση SEM/EDS του δείγματος OLT-1 Το Z.A.F. είναι το πρόγραμμα αυτόματης υπολογιστικής διόρθωσης σφάλματος του SEM/EDS ώστε τα αποτελέσματα να έχουν κανονικοποιηθεί και να έχουν τύχει διορθώσεων σφάλματος κατά την εξαγωγή τους.

Elements	Wt%	Mol%	K-Ratio	Z	A	F
Na2O	1.69	1.67	0.0028	0.9789	0.2248	1.0018
MgO	2.70	4.11	0.0053	1.0040	0.3246	1.0033
Al2O3	3.45	2.08	0.0079	0.9750	0.4434	1.0059
SiO2	6.66	6.81	0.0178	1.0039	0.5646	1.0093
P2O5	2.13	0.92	0.0061	0.9711	0.6588	1.0160
SO3	1.71	1.31	0.0053	0.9966	0.7574	1.0274
Cl2O	1.46	1.03	0.0099	0.9522	0.8352	1.0451
CaO	72.09	78.94	0.4888	0.9792	0.9664	1.0026
Fe2O3	8.11	3.12	0.0470	0.8976	0.9238	1.000
Total	100.00	100.00				



**Εικ. 10.25:** Μικροφωτογραφία SEM του δείγματος ATH-1

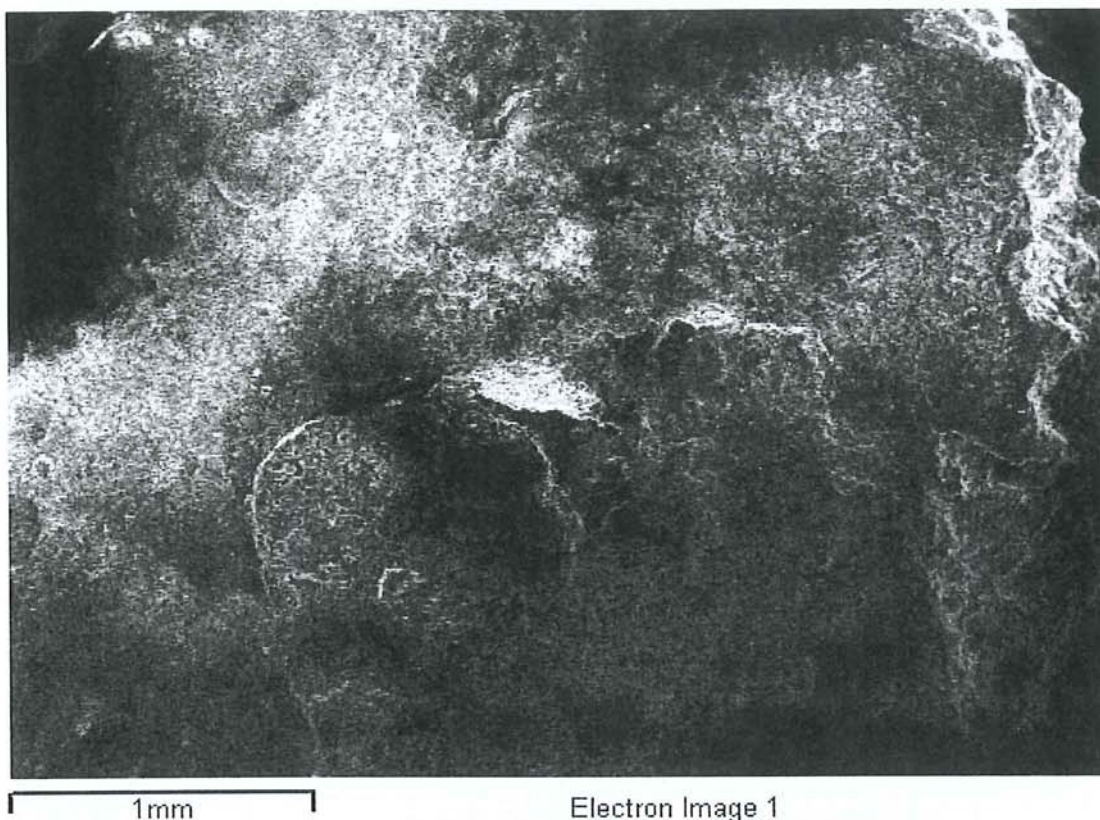


Εικ. 10.26: Φάσμα SEM του δείγματος ATH-1

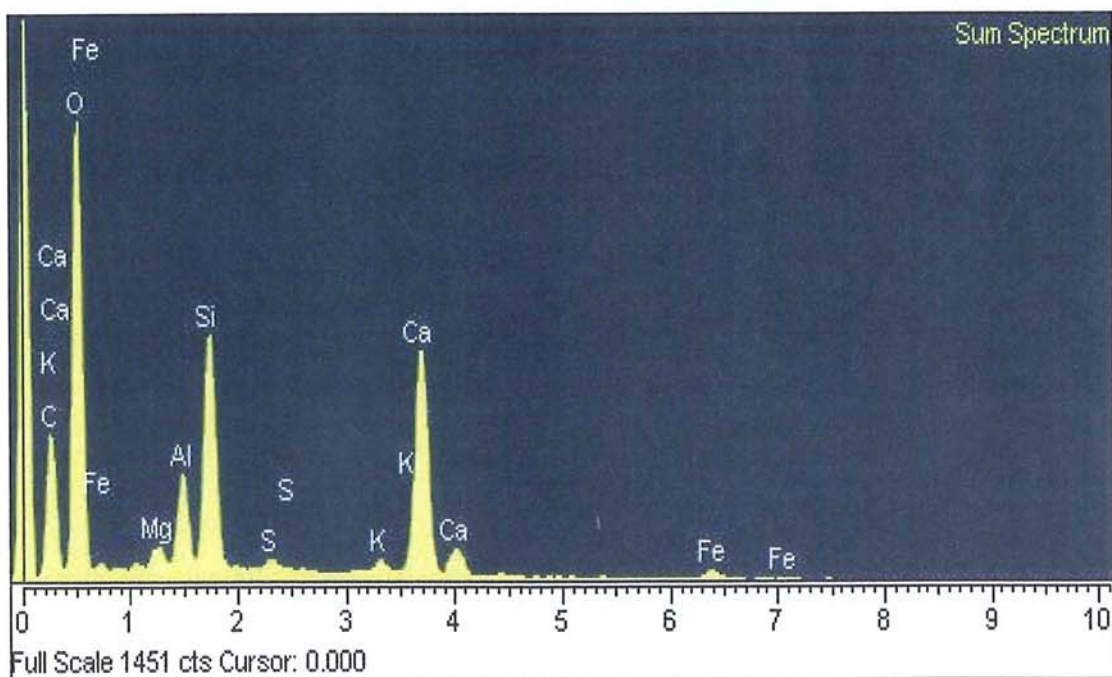
Πίνακας 10.6: Ανάλυση SEM/EDS του δείγματος ATH-1

Element	App Conc.	Intensity Corr.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic %	Compd%	Formula	Number of ions
Mg K	0.52	0.5767	0.91	0.11	1.02	1.50	MgO	0.16
Al K	0.87	0.7001	1.24	0.10	1.26	2.33	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.19
Si K	2.08	0.8103	2.56	0.10	2.51	5.48	SiO <sub>2</sub>	0.38
S K	0.43	0.9496	0.45	0.08	0.38	1.12	SO <sub>3</sub>	0.06
Cl K	1.08	0.8647	1.25	0.09	0.97	0.00		0.15
Ca K	60.55	1.0574	57.10	0.31	39.17	79.90	CaO	5.98
Fe K	5.32	0.8110	6.54	0.26	3.22	8.42	FeO	0.49
O			29.95	0.27	51.47			7.85
Totals			100.00					
							Cation sum	7.26

Είναι σε μορφή οξειδίων επι % κατά βάρος όπως φαίνεται στην στήλη με τον τίτλο τύπος ενώ στην στήλη με τις αναλογίες κατά βάρος % είναι οι αναλογίες της ανάλυσης και δίπλα ο υπολογισμός των σφαλμάτων ανά στοιχείο.



**Εικ. 10.27:** Μικροφωτογραφία SEM του δείγματος OLT-1 λευκής περιοχής του κονιάματος.



**Εικ. 10.28:** Φάσμα SEM του δείγματος OLT-1 της λευκής περιοχής του κονιάματος.



**Πίνακας 10.7:** Ανάλυση SEM/EDS του δείγματος OLT-1.

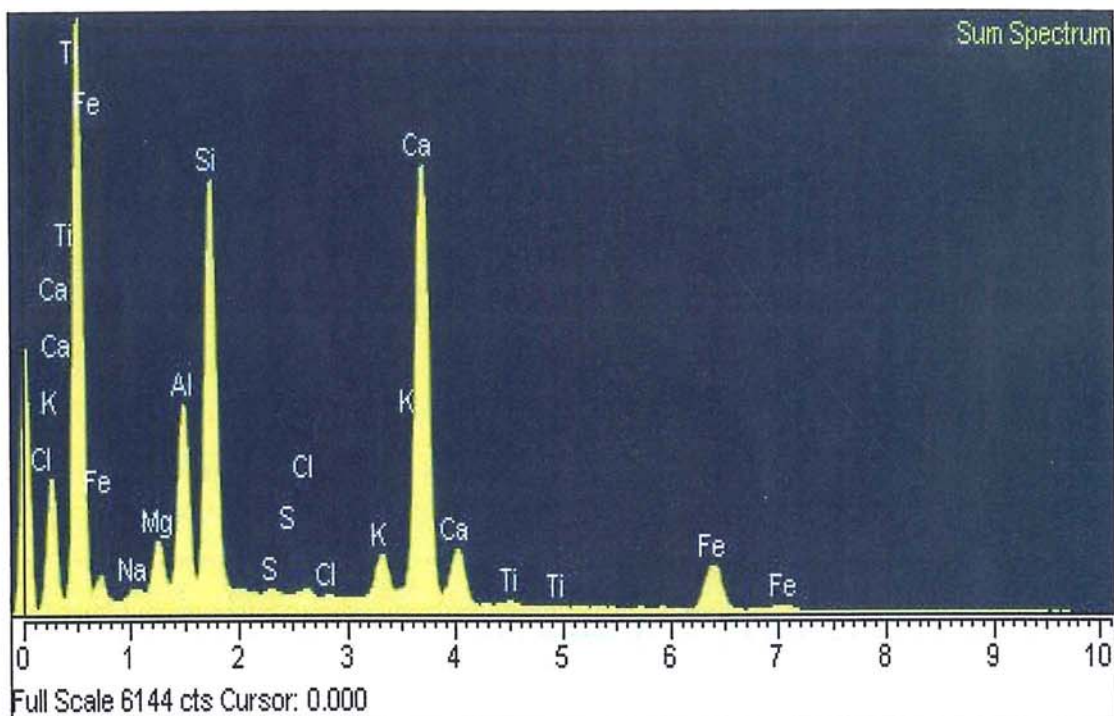
Element	App Conc.	Intensity Corr.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic %	Compd%	Formula	Number of ions
Mg K	1.18	0.6837	1.87	0.21	1.75	3.10	MgO	0.23
Al K	4.95	0.7844	6.85	0.23	5.77	12.93	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.77
Si K	14.61	0.8030	19.74	0.32	16.00	42.24	SiO <sub>2</sub>	2.13
S K	0.70	0.7828	0.97	0.15	0.69	2.43	SO <sub>3</sub>	0.09
K K	0.94	1.0463	0.97	0.15	0.56	1.17	K <sub>2</sub> O	0.08
Ca K	22.74	0.9733	25.34	0.37	14.39	35.46	CaO	1.92
Fe K	1.56	0.8154	2.07	0.30	0.84	2.66	FeO	0.11
O			42.18	0.46	59.99			8.00
Totals			100.00					
							Cation sum	5.34



1mm

Electron Image 1

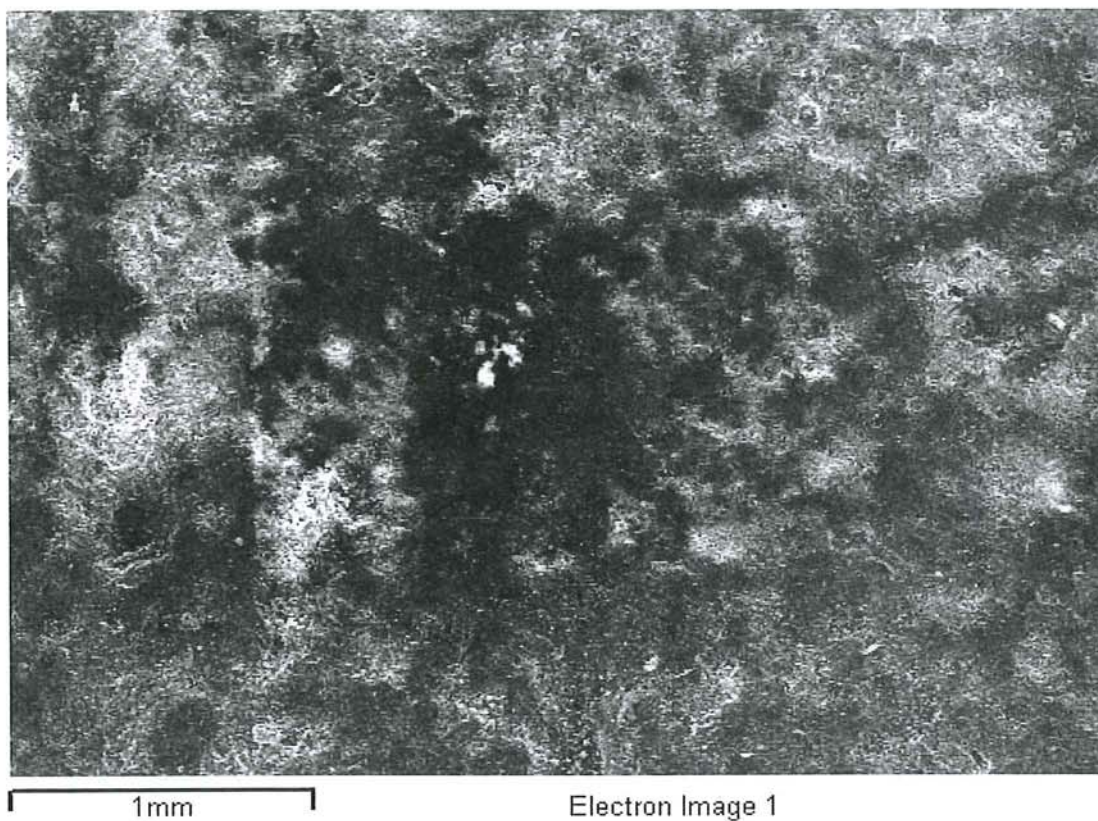
**Εικ. 10.29:** Μικροφωτογραφία SEM του δείγματος ATH-2 το συγκεκριμένο δείγμα αναλύθηκε για να διαπιστώσουμε την σύσταση και το είδος της ερυθρής χρωστικής που φέρει το δείγμα.



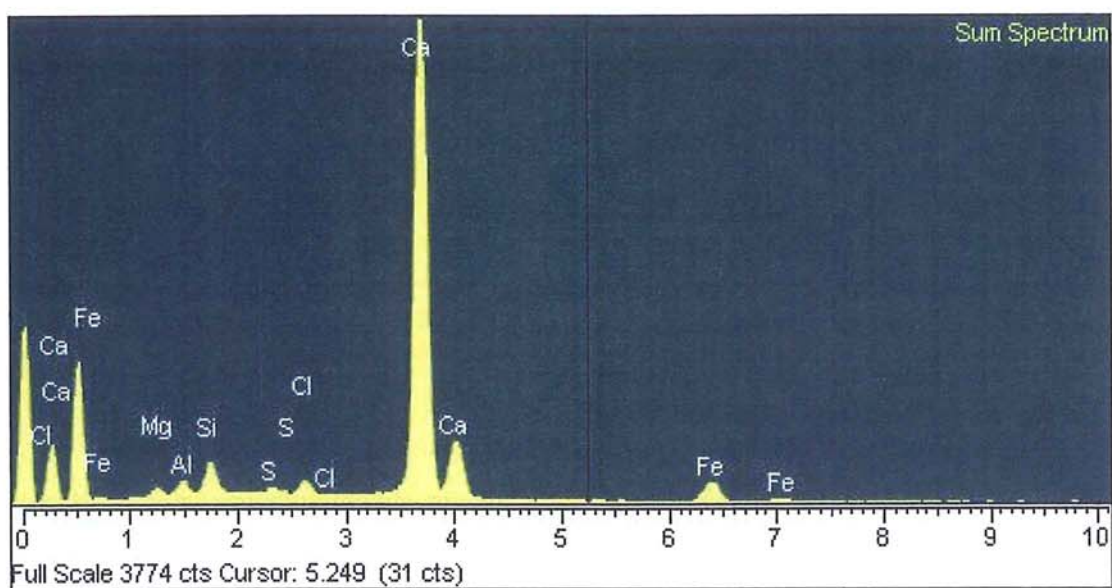
Εικ. 10.30: Φάσμα SEM του δείγματος ATH-2.

Πίνακας 10.8: Ανάλυση SEM/EDS του δείγματος ATH-2

Element	App Conc.	Intensity Corr.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic %
Na K	0.92	0.7663	1.79	0.12	2.64
Mg K	1.84	0.7133	3.85	0.11	5.37
Al K	6.08	0.7891	11.48	0.13	14.43
Si K	14.14	0.7667	27.48	0.18	33.17
S K	0.22	0.7365	0.45	0.08	0.48
Cl K	0.27	0.7067	0.56	0.08	0.54
K K	2.23	1.0556	3.14	0.10	2.72
Ca K	26.10	0.9772	39.79	0.21	33.66
Ti K	0.22	0.7382	0.44	0.10	0.31
Fe K	6.19	0.8378	11.01	0.22	6.68
Totals			100.00		



**Εικ. 10.31:** Μικροφωτογραφία SEM του δείγματος ATH-1.



**Εικ. 10.32:** Φάσμα SEM του δείγματος ATH-1

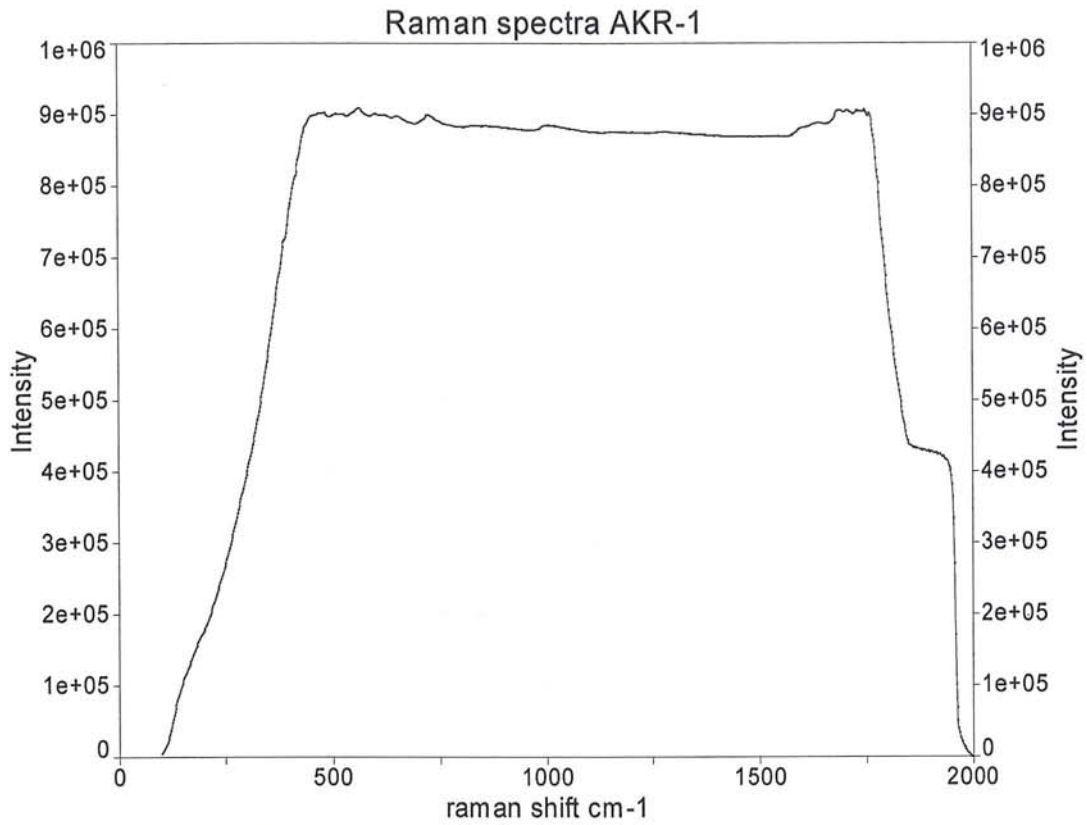
**Πίνακας 10.9:** Ανάλυση SEM/EDS του δείγματος ATH-1 (επαναληπτική).

Element	App Conc.	Intensity Corr.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic %
Mg K	0.52	0.5902	1.29	0.15	2.11
Al K	0.87	0.7120	1.78	0.14	2.61
Si K	2.08	0.8210	3.70	0.15	5.22
S K	0.43	0.9659	0.64	0.11	0.79
Cl K	1.08	0.8873	1.78	0.12	1.99
Ca K	60.55	1.0862	81.29	0.42	80.50
Fe K	5.32	0.8152	9.52	0.36	6.77
Totals			100.00		

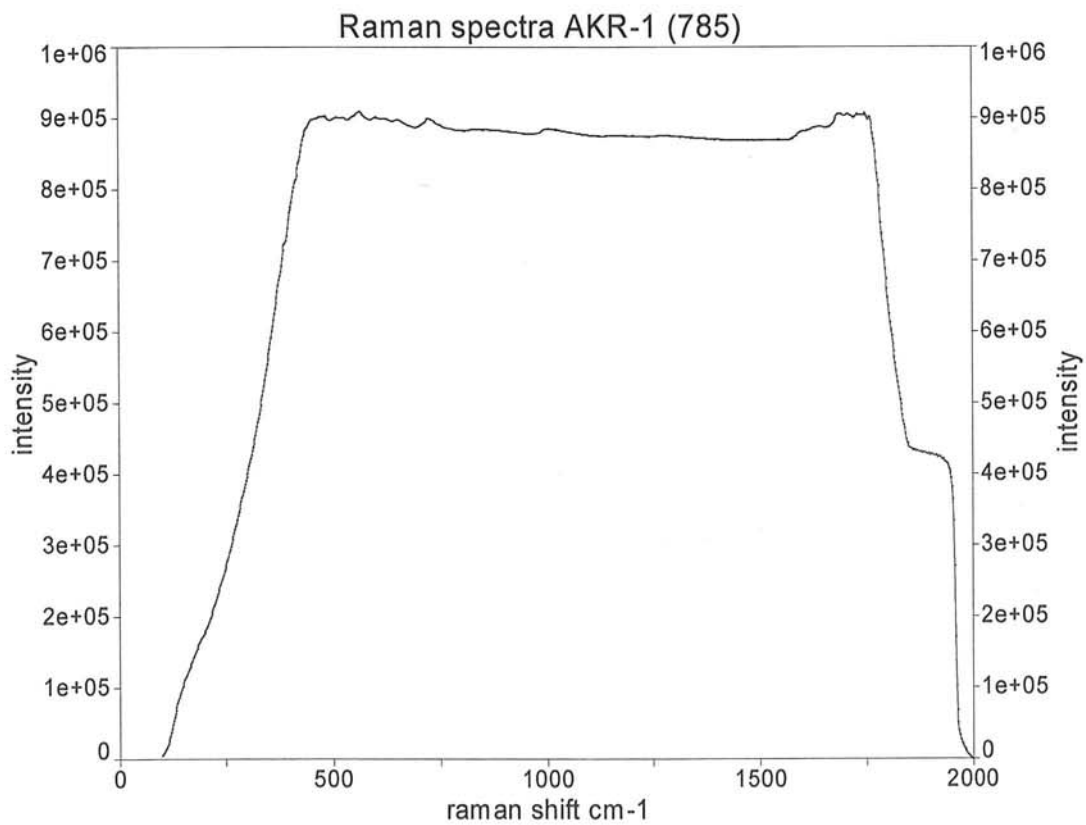
### 10.3.3 Αναλύσεις Raman

Οι μετρήσεις Raman έγιναν σε συνεργασία με τον τεχνικό Travis Thompson της εταιρείας DELTANU ενώ η ερμηνεία και ταύτιση των ληφθέντων φασμάτων έγιναν από τον γράφοντα με χρήση του προγράμματος TableCurve.

Στο φάσμα του Raman δείγματος AKR-1 παρά τον ισχυρό φθορισμό που παρουσίασε το δείγμα μετρήθηκαν οι παρακάτω τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 480, 512, 527, 562, 601, 621, 651, 725, 844, 1006, 1270, 1635, 1687, 1708, 1732, 1749, 1758  $\text{cm}^{-1}$  (Εκ. 10.33 - 10.34).



Εικ. 10.33: Φάσμα Ραμάν του δείγματος AKR-1.

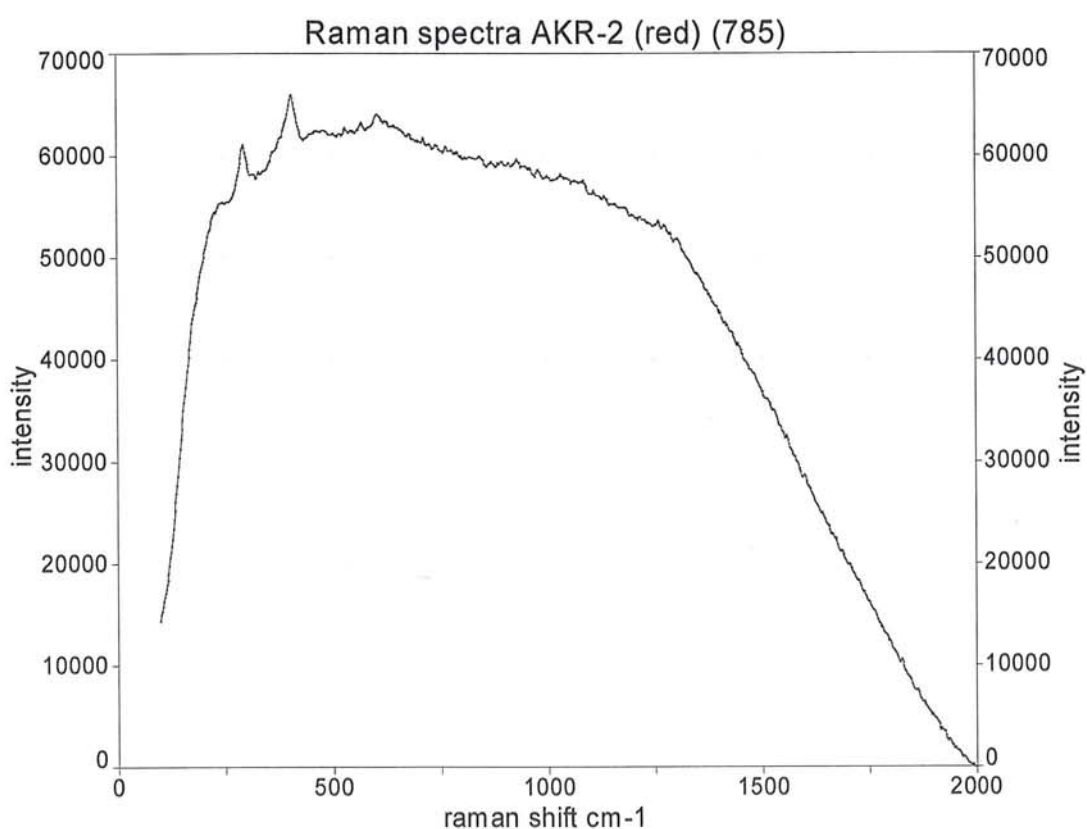


Εικ. 10.34: Φάσμα Raman του δείγματος AKR-1 επανάληψη μέτρησης.

Από την βιβλιογραφία γνωρίζουμε ότι το αιγυπτιακό μπλε παρουσιάζει τις ακόλουθες τιμές στην φασματοσκοπία Raman: 475, 571, 597, 762, 789, 992, 1012, 1040, 1086  $\text{cm}^{-1}$  (UCL raman spectra pigments).

Από τα παραπάνω μπορούμε με κάποια επιφύλαξη λόγω του ισχυρού φθορισμού να αντιστοιχίσουμε τις παρακάτω τιμές: 480  $\text{cm}^{-1}$  με 475  $\text{cm}^{-1}$ , 601  $\text{cm}^{-1}$  με 597  $\text{cm}^{-1}$ , 1006  $\text{cm}^{-1}$  με 1012  $\text{cm}^{-1}$ .

Στο φάσμα Raman του δείγματος AKR-2 στην κόκκινη περιοχή μετρήθηκαν οι εξής τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 295, 406, 607  $\text{cm}^{-1}$  (Εικ. 10.35).

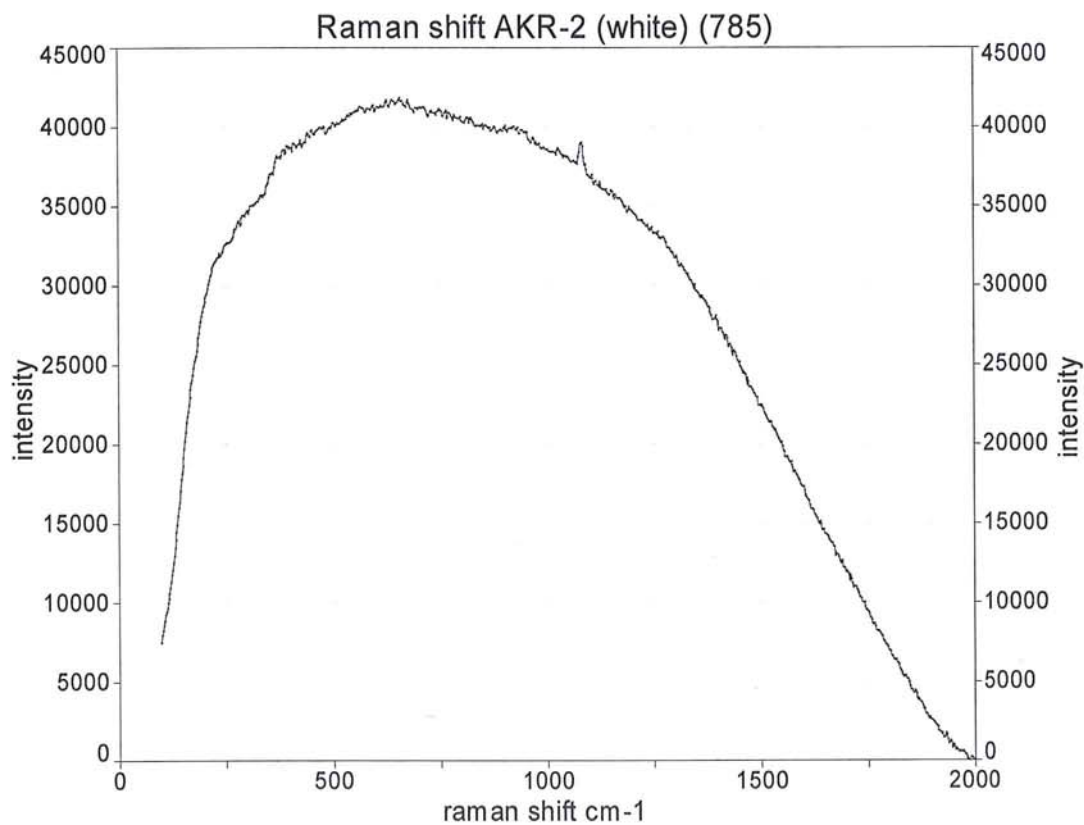


**Εικ.10.35:** Φάσμα Raman του δείγματος AKR-2 της κόκκινης περιοχής.

Από την βιβλιογραφία γνωρίζουμε ότι στην φασματοσκοπία Raman κορυφές με τις παρακάτω τιμές προσδιορίζουν την παρουσία  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  και συγκεκριμένα: 224,; 291, 407, 494, 608  $\text{cm}^{-1}$  (UCL Raman Spectra Library Pigments).

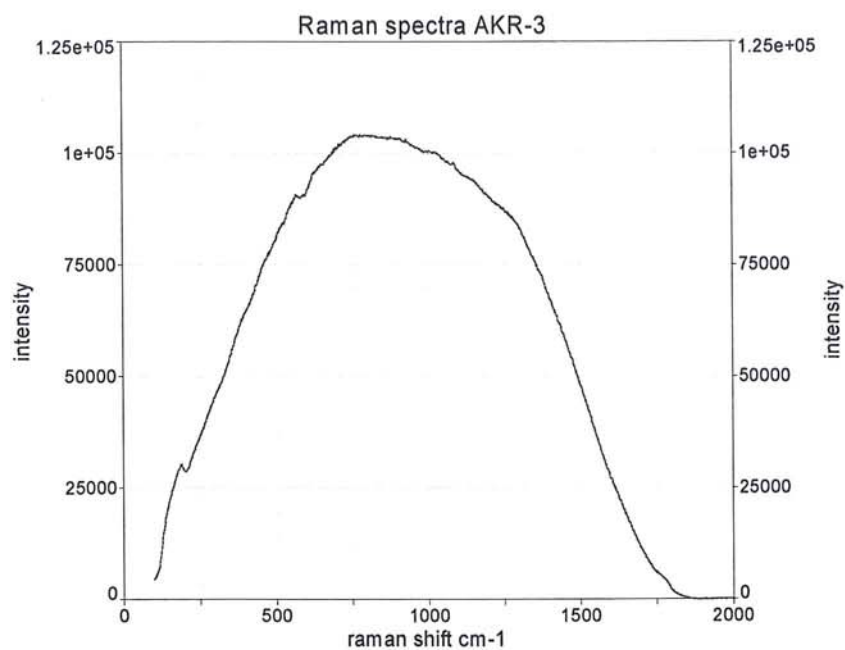
Σύμφωνα με τα παραπάνω έχουμε σύμπτωση τιμών στα ακόλουθα ζεύγη με τις τιμές της βιβλιογραφίας: 295  $\text{cm}^{-1}$  με 291  $\text{cm}^{-1}$ , 406  $\text{cm}^{-1}$  με 407  $\text{cm}^{-1}$ , 607  $\text{cm}^{-1}$  με 608  $\text{cm}^{-1}$ . Κατά συνέπεια πρόκειται για αιματίτη αφού οι τιμές στο φάσμα Raman με κωδικό AKR-2 στην κόκκινη περιοχή του συμπίπτουν με αυτές της βιβλιογραφίας.

Στο φάσμα Raman του δείγματος AKR-2 στην λευκή περιοχή του δείγματος (Εικ. 10.36) μετρήθηκε η παρακάτω τιμή για μία μόνο κορυφή παρά τον ισχυρό φθορισμό που παρουσιάστηκε. Η κορυφή αυτή αντιστοιχεί στα 1084  $\text{cm}^{-1}$  και ταυτίζεται το υλικό με ασβεστίτη αφού από την βιβλιογραφία γνωρίζουμε ότι η περιοχή αυτή είναι χαρακτηριστική του ανθρακικού ασβεστίου στα 1088  $\text{cm}^{-1}$  (UCL RAMAN SPECTRA PIGMENTS).



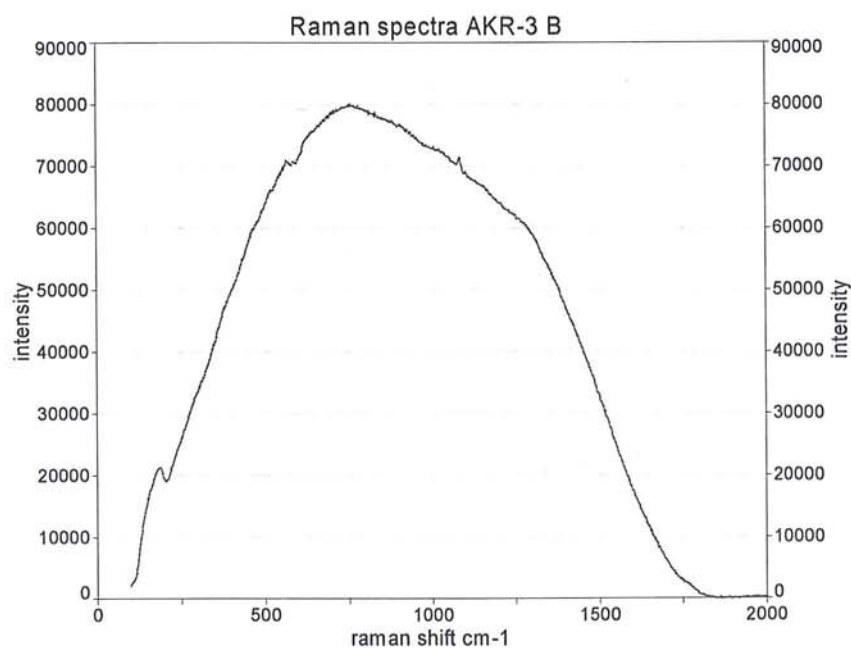
**Εικ. 10.36:** Φάσμα Raman του δείγματος AKR-2 της λευκής περιοχής του δείγματος.

Στο φάσμα Raman του δείγματος AKR-3 μετρήθηκαν οι εξής τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές παρά τον ισχυρό φθορισμό του δείγματος: 191, 566, 692, 707, 1086  $\text{cm}^{-1}$  (Εικ. 10.37).



**Εικ. 10.37:** Φάσμα Raman του δείγματος AKR-3.

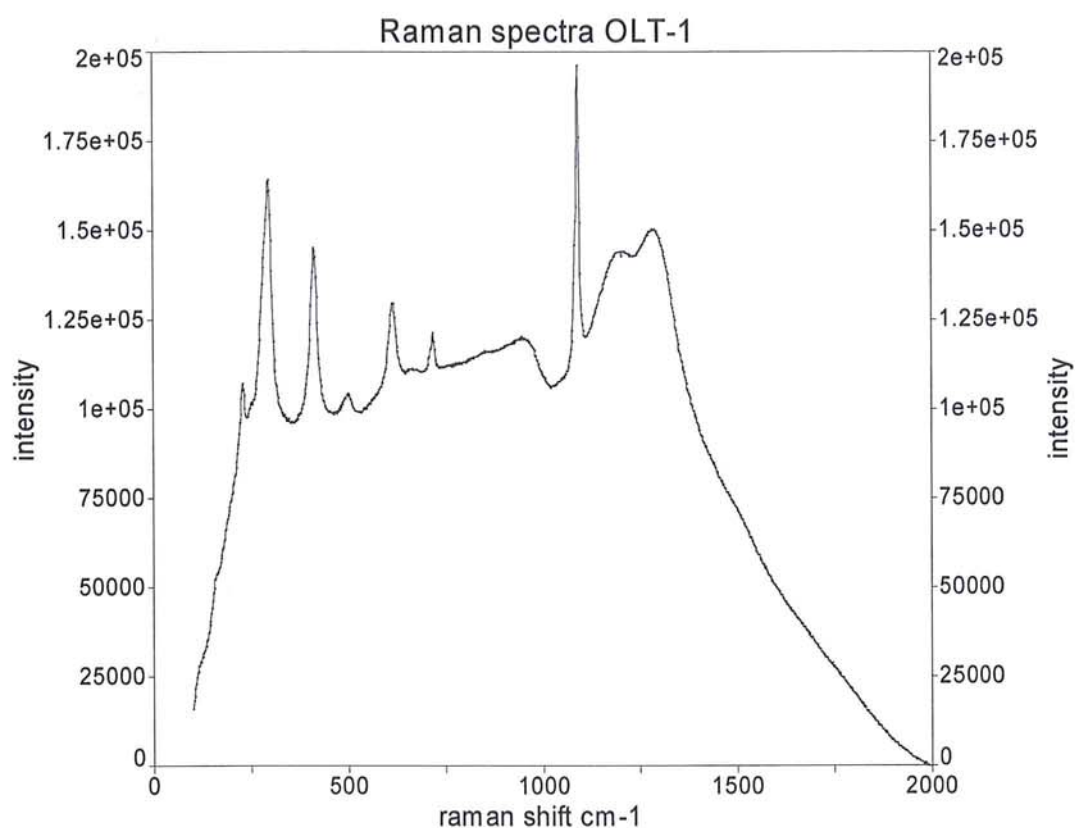
Στο φάσμα Raman του δείγματος AKR-3 σε επαναμέτρηση μετρήθηκαν οι εξής τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές παρά τον ισχυρό φθορισμό του δείγματος: 185, 566, 586, 757, 1084  $\text{cm}^{-1}$  (Εικ. 10.38).



**Εικ. 10.38:** Φάσμα Raman του δείγματος AKR-3 B σε επαναμέτρηση.

Στο φάσμα Raman του δείγματος OLT-1 μετρήθηκαν οι εξής τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 229, 295, 411, 502, 612, 716, 1092  $\text{cm}^{-1}$  (Εικ. 10.39).





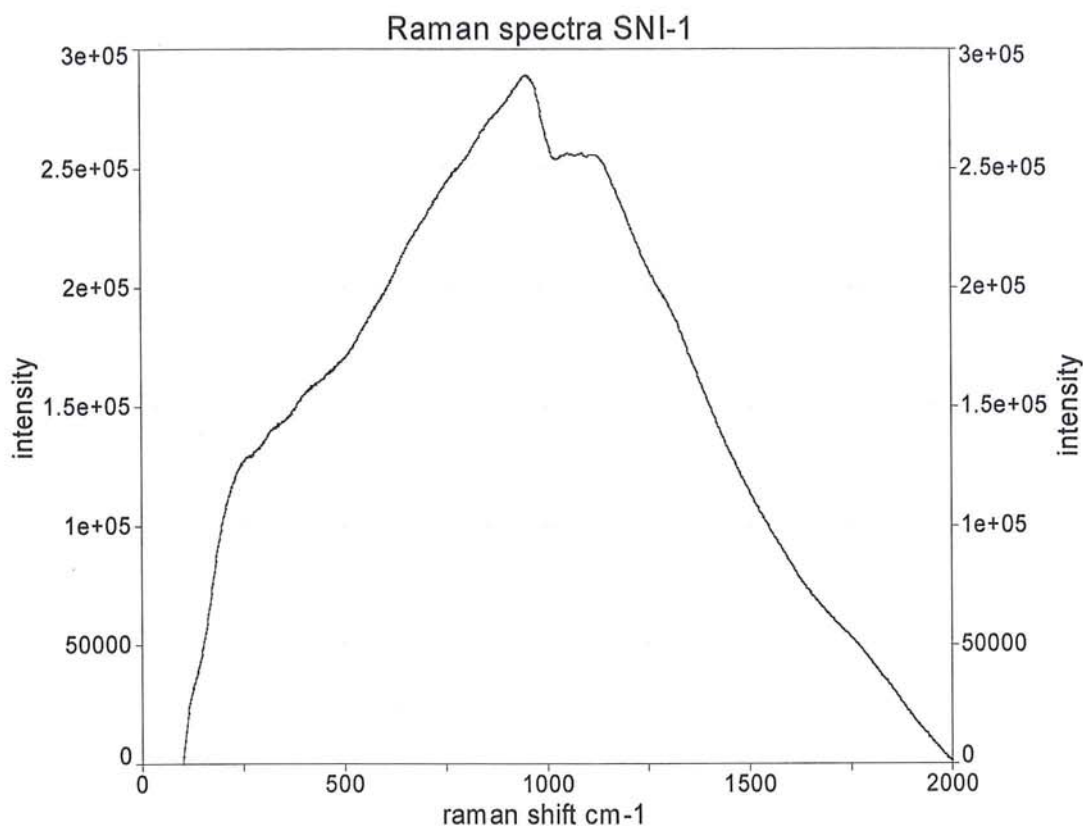
**Εικ. 10.39:** Φάσμα Raman του δείγματος OLT-1.

Από την βιβλιογραφία γνωρίζουμε ότι στην φασματοσκοπία Raman κορυφές με τις παρακάτω τιμές προσδιορίζουν την παρουσία  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  και συγκεκριμένα: 224, 291, 407, 494, 608  $\text{cm}^{-1}$  (UCL Raman Spectra Library Pigments).

Από την βιβλιογραφία γνωρίζουμε επίσης ότι η χαρακτηριστική κορυφή στην φασματοσκοπία Raman του ανθρακικού ασβεστίου στα 1088  $\text{cm}^{-1}$  (UCL RAMAN SPECTRA PIGMENTS).

Σύμφωνα με τα παραπάνω το δείγμα OLT-1 ταυτίζεται με αιματίτη και ασβεστίτη στις αντίστοιχες κορυφές Raman : ασβεστίτης 1088  $\text{cm}^{-1}$  με 1092  $\text{cm}^{-1}$  και αιματίτης 224  $\text{cm}^{-1}$  με 229  $\text{cm}^{-1}$ , 291  $\text{cm}^{-1}$  με 295  $\text{cm}^{-1}$ , 407  $\text{cm}^{-1}$  με 411  $\text{cm}^{-1}$ , 494  $\text{cm}^{-1}$  με 502  $\text{cm}^{-1}$ , 608  $\text{cm}^{-1}$  με 612  $\text{cm}^{-1}$ .

Στο φάσμα Raman του δείγματος SNI-1 μετρήθηκαν οι εξής τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 951, 1088  $\text{cm}^{-1}$  (Εικ. 10.40).

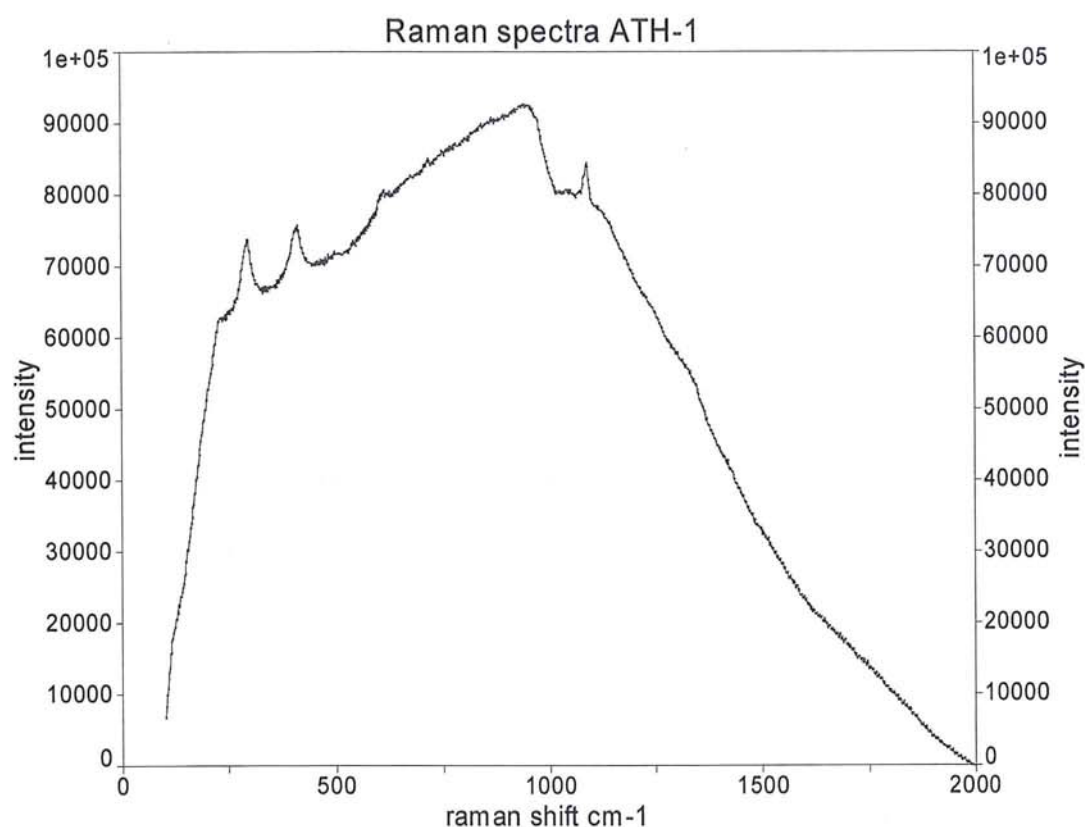


**Εικ. 10.40:** Φάσμα Raman του δείγματος SNI-1.

Από την βιβλιογραφία γνωρίζουμε επίσης ότι η χαρακτηριστική κορυφή στην φασματοσκοπία Raman του ανθρακικού ασβεστίου στα 1088 cm<sup>-1</sup> (UCL RAMAN SPECTRA PIGMENTS).

Σύμφωνα με τα παραπάνω η μόνη πληροφορία που μπορούμε να αποκομίσουμε απότο φάσμα ραμάν του δείγματος SNI-1 είναι ότι αυτό περιέχει και ανθρακικό ασβέστιο γιατί παρουσιάζει αυτή την ανώμαλη πλάτυνση και όχι καριβώς κορυφή λόγω του φθορισμού στην περιοχή του 1088 cm<sup>-1</sup> όπου εμφανίζεται ο ασβεστίτης στο Raman.

Στο φάσμα Raman του δείγματος ATH-1 μετρήθηκαν οι εξής τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 294, 408, 608, 1090 cm<sup>-1</sup> (Εικ. 10.41).



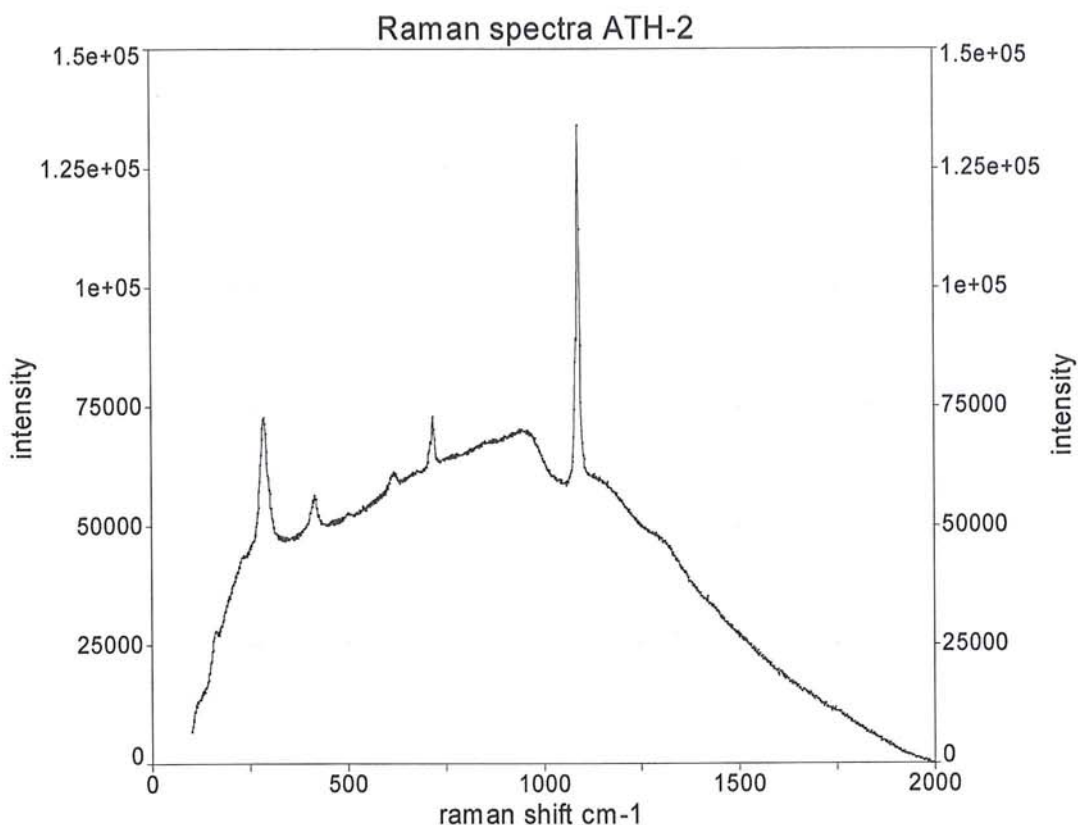
**Εικ. 10.41:** Φάσμα Raman του δείγματος ATH-1.

Από την βιβλιογραφία γνωρίζουμε ότι στην φασματοσκοπία Raman κορυφές με τις παρακάτω τιμές προσδιορίζουν την παρουσία  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  και συγκεκριμένα: 224, 291, 407, 494, 608  $\text{cm}^{-1}$  (UCL Raman Spectra Library Pigments).

Από την βιβλιογραφία γνωρίζουμε επίσης ότι η χαρακτηριστική κορυφή στην φασματοσκοπία Raman του ανθρακικού ασβεστίου στα 1088  $\text{cm}^{-1}$  (UCL RAMAN SPECTRA PIGMENTS).

Σύμφωνα με τα παραπάνω το δείγμα μας ταυτίζεται με αιματίτη γιατί παρατηρούμε την εξής αντιστοιχία: 294  $\text{cm}^{-1}$  με 291  $\text{cm}^{-1}$ , 407  $\text{cm}^{-1}$  με 408  $\text{cm}^{-1}$ , 608  $\text{cm}^{-1}$  με 608  $\text{cm}^{-1}$  και ασβεστίτη γιατί έχουμε την παρουσία της κορυφής στα 1090  $\text{cm}^{-1}$  η οποία αντιστοιχεί με την κορυφή Raman της βιβλιογραφίας στα 1088  $\text{cm}^{-1}$ .

Στο φάσμα Raman του δείγματος ATH-2 μετρήθηκαν οι εξής τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 285, 415, 615, 717, 1092  $\text{cm}^{-1}$  (Εικ. 10.42).



**Εικ. 10.42:** Φάσμα Raman του δείγματος ATH-2.

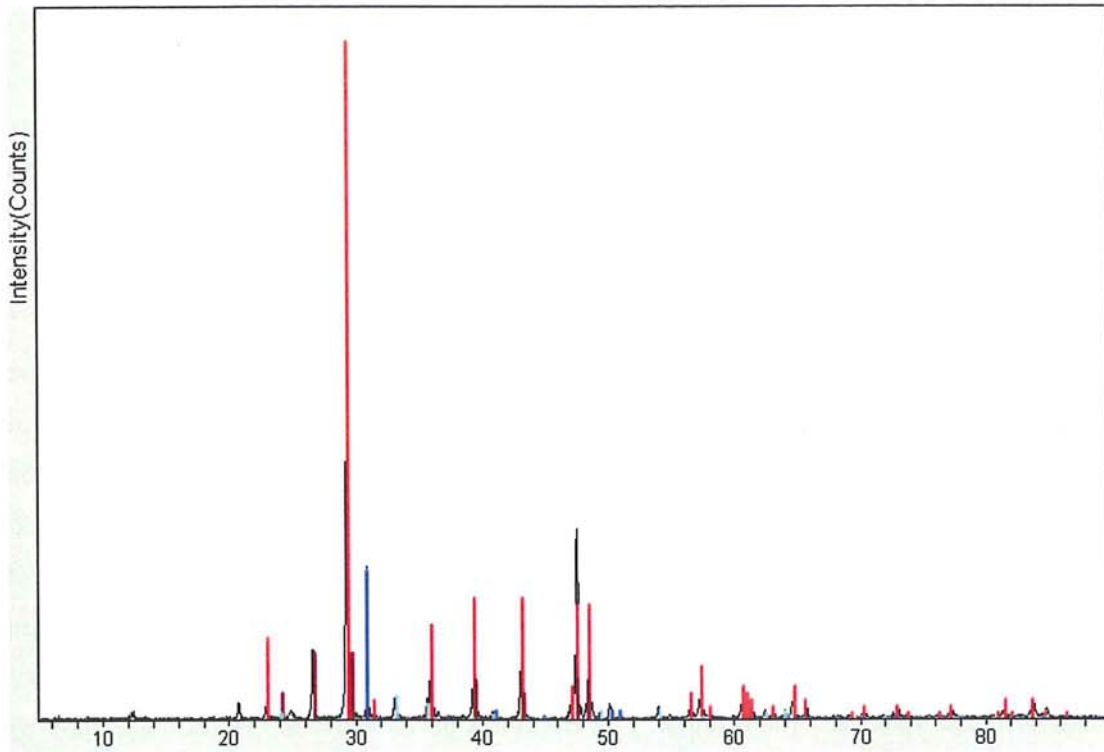
Από την βιβλιογραφία γνωρίζουμε ότι στην φασματοσκοπία Raman κορυφές με τις παρακάτω τιμές προσδιορίζουν την παρουσία  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  και συγκεκριμένα: 224, 291, 407, 494, 608  $\text{cm}^{-1}$  (UCL Raman Spectra Library Pigments).

Από την βιβλιογραφία γνωρίζουμε επίσης ότι η χαρακτηριστική κορυφή στην φασματοσκοπία Raman του ανθρακικού ασβεστίου στα 1088  $\text{cm}^{-1}$  (UCL RAMAN SPECTRA PIGMENTS).

Σύμφωνα με τα παραπάνω το δείγμα περιέχει αιματίτη και ασβεστίτη γιατί παρατηρούνται οι εξής αντιστοιχίες: 285  $\text{cm}^{-1}$  με 291  $\text{cm}^{-1}$ , 415  $\text{cm}^{-1}$  με 407  $\text{cm}^{-1}$ , 615  $\text{cm}^{-1}$  με 608  $\text{cm}^{-1}$  για τον αιματίτη και στην παρακάτω αντιστοιχία στην τεχνική Raman για τον ασβεστίτη 1092  $\text{cm}^{-1}$  με 1088  $\text{cm}^{-1}$ .

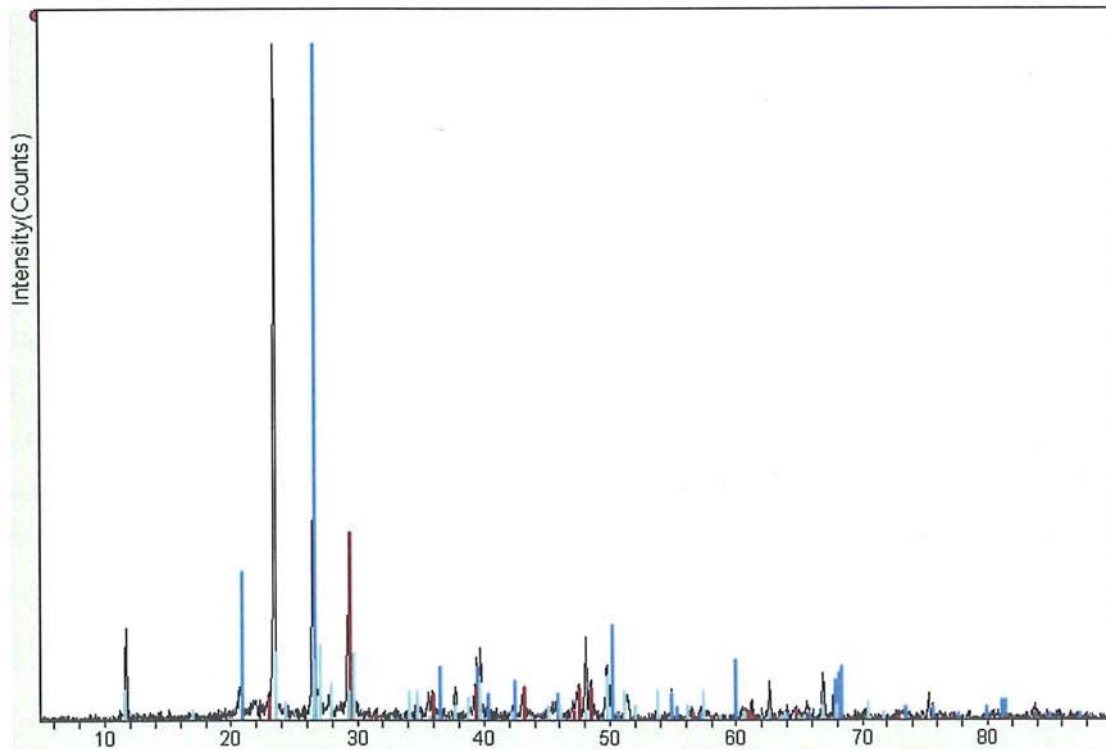
#### 10.3.4 Αναλύσεις XRD

Οι μετρήσεις των αρχαιολογικών δειγμάτων OLT-1, AKR-1, έγιναν στο Ινστιτούτο Επιστήμης Υλικών του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» σε συνεργασία με τον Δρα Β.Ψυχάρη ενώ η ταύτιση των ληφθέντων φασμάτων έγινε από τον γράφοντα με χρήση του προγράμματος EVA και στην συνέχεια μεταφορά των δεδομένων στο πρόγραμμα Jade.(Εικ.10.43), (Εικ.10.44).



Εικ. 10.43: Φάσμα περίθλασης ακτίνων-Χ του δείγματος OLT-1.

5-0586 Calcite 12-0088 Ankerite 28-0775 Calcium Oxide 33-0664 Hematite



Εικ. 10.44: Φάσμα περίθλασης ακτίνων-Χ του δείγματος AKR-1.

33-1161 Quartz 5-0586 Calcite 12-0512 Cuprorivaite

## **10.4 Συζήτηση επι των αποτελεσμάτων των αρχαιολογικών δειγμάτων: SNI-1, AKR-1, AKR-2, AKR-3, OLT-1, ATH-1, ATH-2, EGY-1, KER-1, ITH-1**

### **10.4.1 Το δείγμα με κωδικό SNI-1**

Το δείγμα με κωδικό SNI-1 προέρχεται από την Μονή της Αγίας Αικατερίνης του Σινά και συγκεκριμένα από το παρεκκλήσιο στο νότιο τείχος. Είναι σπάραγμα κονιάματος από το εσωράχιο του παραθύρου του προαναφερθέντος παρεκκλησίου, το οποίο φέρει καστανόχρωμη χρωστική στην επιφάνεια του.

Το δείγμα αναλύθηκε με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης με ζεύξη μικροαναλυτή φθορισμού ακτίνων-Χ από όπου προέκυψε ότι περιέχει σίδηρο ως βάση της χρωστικής του. Στη συνέχεια από το φάσμα Raman του δείγματος λόγω του ισχυρού φθορισμού του δεν κατέστη δυνατή η πλήρης ταύτιση του παρά μόνο ότι περιέχει ανθρακικό ασβέστιο επειδή στα 1088 cm<sup>-1</sup> είχαμε μία έξαρση στο φάσμα, πράγμα λογικό άλλωστε αν σκεφτούμε ότι πρόκειται για κονίαμα. Στην συνέχεια το δείγμα μετρήθηκε με την μέθοδο της υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας από όπου προέκυψαν οι τιμές που το ταυτίζουν με ψημένη ούμπρα (καφέ χρωστική του σιδήρου) με σύγκριση με το πρότυπο φάσμα υπέρυθρου του δείγματος *Burnt umber* ( calcined natural Iron oxide) KBr pellet της βάσης ηλεκτρονικής δεδομένων [Infrared Spectra \(IR Spectra\) of paints and coatings](http://www.ut.ee/katsekoda/IR_Spectra/) κατά (www.ut.ee/katsekoda/IR\_Spectra/).

### **10.4.2 Το δείγμα με κωδικό AKR-1**

Το δείγμα με κωδικό AKR-1 προέρχεται από την ανασκαφή του Ακρωτηριού της Θήρας (Σαντορίνης) και πρόκειται για αντίδειγμα το οποίο ευγενώς παραχωρήθηκε από τον Δρ. Β. Κυλίκογλου. Πρόκειται για σπάραγμα κονιάματος με κυανή χρωστική στην επιφάνεια του. Το δείγμα αναλύθηκε με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης με ζεύξη μικροαναλυτή φθορισμού ακτίνων-Χ από όπου προέκυψε ότι περιέχει πυρίτιο, χαλκό και ασβέστιο και μία σειρά ολιγοστοιχείων που παρατείνονται την ανάλυση του. Η πλήρης ταύτιση του έγινε με την χρήση της περίθλασης ακτίνων-Χ, όπου διαπιστώθηκε η παρουσία αιγυπτιακού μπλε (κυπροριβαΐτη) ως χρωστικής που χαρακτηρίζει το χρώμα της επιφάνειάς του. Η μέτρηση με την τεχνική Raman δεν κατέστη δυνατόν να ταυτίσει το συγκεκριμένο δείγμα λόγω ισχυρού φθορισμού. Κατά την μέτρηση του με υπέρυθρη φασματοσκοπία διέλευσης παρατηρήθηκε σύμπτωση τιμών με πρότυπο δείγμα *αιγυπτιακού μπλε* που χρησιμοποιήσαμε με κωδικό EGY-2 (Kremer pigmente).

### **10.4.3 Το δείγμα με κωδικό AKR-2**

Το δείγμα με κωδικό AKR-2 προέρχεται από την ανασκαφή του Ακρωτηριού της Θήρας (Σαντορίνης) και πρόκειται για αντίδειγμα το οποίο ευγενώς παραχωρήθηκε από τον

Δρ. Β. Κυλίκου. Πρόκειται για σπάραγμα κονιάματος με κόκκινη χρωστική σε λευκή επιφάνεια.

Το δείγμα AKR-2 αναλύθηκε με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης με ζεύξη μικροαναλυτή φθορισμού ακτίνων-Χ από όπου προέκυψε ότι περιέχει σίδηρο μαζί με πυρίτιο και ασβέστιο και μια σειρά ολιγοστοιχεία. Πρόκειται για μία κόκκινη χρωστική του σιδήρου. Από την μελέτη του δείγματος με φασματοσκοπία Raman προέκυψε ότι στην λευκή περιοχή παρουσιάζει ταύτιση με ασβεστίτη και η κόκκινη περιοχή παρουσιάζει ταύτιση με αιματίτη. Κάτι που πιστοποιήθηκε στην συνέχεια και με την χρήση της υπέρυθρης φασματοσκοπίας διέλευσης όπου διαπιστώθηκε ταύτιση με πρότυπο δείγμα αναφοράς από την βάση δεδομένων [Infrared Spectra \(IR Spectra\) of paints and coatings](http://www.ut.ee/katsekoda/IR_Spectra/) (www.ut.ee/katsekoda/IR\_Spectra/).

#### 10.4.4 Το δείγμα με κωδικό AKR-3

Το δείγμα με κωδικό AKR-3 προέρχεται από την ανασκαφή του Ακρωτηριού (15<sup>ος</sup> αιώνας π.Χ.) της Θήρας (Σαντορίνης) και πρόκειται για αντίδειγμα το οποίο ευγενώς παραχωρήθηκε από τον Δρ. Β. Κυλίκου. Πρόκειται για σπάραγμα κονιάματος με κίτρινη χρωστική σε λευκή επιφάνεια.

Το δείγμα AKR-2 αναλύθηκε με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης με ζεύξη μικροαναλυτή φθορισμού ακτίνων-Χ από όπου προέκυψε ότι περιέχει σίδηρο μαζί με πυρίτιο και ασβέστιο και μια σειρά ολιγοστοιχεία. Πρόκειται για μία κίτρινη χρωστική του σιδήρου. Με την φασματοσκοπία Raman δεν μπορέσαμε να ταυτίσουμε την χρωστική του δείγματος παρά μόνο την παρουσία ασβεστίτη κατά την δεύτερη του μέτρηση. Η ταύτιση προέκυψε με την χρήση της υπέρυθρης φασματοσκοπίας διέλευσης όπου το είδος της χρωστικής ταυτίστηκε με γκαιτίτη κατόπιν σύγκρισης του με πρότυπο φάσμα της τράπεζας δεδομένων [Infrared Spectra \(IR Spectra\) of paints and coatings](http://www.ut.ee/katsekoda/IR_Spectra/) (www.ut.ee/katsekoda/IR\_Spectra/).

#### 10.4.5 Το δείγμα με κωδικό OLT-1

Το δείγμα με κωδικό OLT-1 προέρχεται από την ανασκαφή ακρόπολης της αρχαίας Ολύνθου (4<sup>ος</sup> αιώνας π.Χ.) της Χαλκιδικής, Πρόκειται για σπάραγμα κονιάματος με κόκκινη χρωστική στην επιφάνεια του.

Το δείγμα OLT-1 αναλύθηκε με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης με ζεύξη μικροαναλυτή φθορισμού ακτίνων-Χ από όπου προέκυψε ότι περιέχει σίδηρο μαζί με πυρίτιο και ασβέστιο και μια σειρά ολιγοστοιχεία. Έγιναν δύο διαφορετικές αναλύσεις τόσο στην περιοχή την λευκή του δείγματος όσο και στην κόκκινη περιοχή με χρήση της προαναφερθείσας μεθόδου, αλλά η ταύτιση της χρωστικής προέκυψε με την ανάλυση με περίθλαση ακτίνων-Χ όπου ταυτίστηκε με αιματίτη η κόκκινη χρωστική ενώ το κονίαμα περιέχει εκτός από ασβεστίτη και αγκερίτη.

Με την χρήση της φασματοσκοπίας Raman προέκυψε ταύτιση με ασβεστίτη και αιματίτη στο δείγμα OLT-1 με παραβολή από τιμές της βιβλιογραφίας. Η εφαρμογή της μεθόδου της υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας μας έδωσε ταύτιση με αιματίτη για την κόκκινη χρωστική του δείγματος με σύγκριση με τιμές από την βιβλιογραφία. Επίσης χρησιμοποιήθηκε και η μέθοδος της υπέρυθρης φασματοσκοπίας διέλευσης για να επιβεβαιωθεί η προηγούμενη μέθοδος με ασφάλεια, με αποτέλεσμα την ταύτιση της κόκκινης χρωστικής με αιματίτη.

#### **10.4.6 Το δείγμα με κωδικό ΑΤΗ-1**

Το δείγμα με κωδικό ΑΤΗ-1 προέρχεται από το μουσείο του Κεραμικού της Αθήνας και πρόκειται για σπάραγμα κονιάματος με κόκκινη χρωστική στην επιφάνεια του.

Το δείγμα ΑΤΗ-1 αναλύθηκε με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης με ζεύξη μικροαναλυτή φθορισμού ακτίνων-Χ από όπου προέκυψε ότι περιέχει σίδηρο μαζί με πυρίτιο και ασβέστιο και μια σειρά ολιγοστοιχεία. Η ταύτιση του δείγματος ΑΤΗ-1 επιτεύχθηκε με τη χρήση της φασματοσκοπίας Raman. Διαπιστώθηκε η παρουσία ασβεστίτη με την χαρακτηριστική του κορυφή Raman στα  $1088\text{cm}^{-1}$  και η κόκκινη χρωστική ταυτίστηκε με αιματίτη με τιμές από την βιβλιογραφία.

#### **10.4.7 Το δείγμα με κωδικό ΑΤΗ-2**

Το δείγμα με κωδικό ΑΤΗ-2 προέρχεται από το μουσείο του Κεραμικού της Αθήνας και πρόκειται για σπάραγμα κονιάματος με κόκκινη χρωστική στην επιφάνεια του.

Το δείγμα ΑΤΗ-2 αναλύθηκε με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης με ζεύξη μικροαναλυτή φθορισμού ακτίνων-Χ από όπου προέκυψε ότι περιέχει σίδηρο μαζί με πυρίτιο και ασβέστιο και μια σειρά ολιγοστοιχεία. Η ταύτιση του δείγματος ΑΤΗ-1 επιτεύχθηκε με τη χρήση της φασματοσκοπίας Raman. Διαπιστώθηκε η παρουσία ασβεστίτη με την χαρακτηριστική του κορυφή Raman στα  $1088\text{cm}^{-1}$  και η κόκκινη χρωστική ταυτίστηκε με αιματίτη με τιμές από την βιβλιογραφία.

#### **10.4.8 Το δείγμα με κωδικό ΕGY-1**

Το δείγμα με κωδικό ΕGY-1 προέρχεται από την 2<sup>η</sup> Εφορεία Προϊστορικών και Κλασσικών Αρχαιοτήτων και συγκεκριμένα από την Κηφισσιά. Πρόκειται για *κυανή σκόνη* η οποία βρέθηκε σε σωστική ανασκαφή νεκροταφείου του 4<sup>ου</sup> αιώνα π.Χ. στο οικόπεδο της οδού Πλειάδων στην Κηφισσιά.

Το δείγμα ΕGY-1 αναλύθηκε με διάφορες τεχνικές τα αποτελέσματα των οποίων παρατίθενται εκτενώς στο κεφάλαιο 8 για το *αιγυπτιακό μπλε*. Εδώ θα περιοριστούμε στην χρήση της φασματοσκοπίας υπέρυθρου διέλευσης. Η ταύτιση του δείγματος ΕGY-1 έγινε



μετά από σύγκριση του φάσματος του με φάσμα που λήφθηκε από το δείγμα EGY-1 το οποίο γνωρίζαμε ότι ταυτίζεται με κυπριονοβιβαίτη από την περίθλαση ακτίνων-Χ που του έγινε. Η σύμπτωση των τιμών στην περιοχή του υπερύθρου μεταξύ των δειγμάτων EGY-1 με το EGY-2 και με το AKR-1 μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι πρόκειται για *αιγυπτιακό μπλε*. Με αυτόν τον τρόπο με μία ακόμα τεχνική την φασματοσκοπία υπερύθρου διέλευσης διαπιστώθηκε η ταύτιση του δείγματος EGY-1 με *αιγυπτιακό μπλε*.

#### 10.4.9 Το δείγμα με κωδικό KER-1

Το δείγμα με κωδικό KER-1 προέρχεται από την 3<sup>η</sup> Εφορεία Προϊστορικών και Κλασικών Αρχαιοτήτων και συγκεκριμένα από το Μουσείο του Κεραμεικού της Αθήνας. Είναι δείγμα *ψιμυθίου* το βρέθηκε σε ταφή του 4<sup>ου</sup> αιώνα π.Χ. στις υπώρειες του βράχου της Ακρόπολης των Αθηνών μέσα σε κεραμική λεκανίδα η οποία εκτίθεται σήμερα στο Μουσείο του Κεραμεικού με τον αριθμό 15.

Εκτενώς τα αναλυτικά δεδομένα για το δείγμα εκτίθενται στο κεφάλαιο για τις λευκές χρωστικές και συγκεκριμένα για το *ψιμύθιο*, εδώ θα παραθέσουμε τα αναλυτικά δεδομένα από την μέθοδο της υπέρυθρης φασματοσκοπίας διέλευσης του δείγματος KER-1. Πιο συγκεκριμένα το δείγμα μετρήθηκε με φασματοσκοπία υπερύθρου διέλευσης όπου παρατηρήθηκε ταύτιση μετά από σύμπτωση των τιμών του με αυτές από την βιβλιογραφία. Κατά την επαναμέτρηση του δείγματος διαπιστώθηκαν τιμές με καλλίτερη προσέγγιση με αυτές της βιβλιογραφίας και το δείγμα ταυτίζεται με *λευκό του μολύβδου* κατόπιν σύγκρισης του με πρότυπο φάσμα από την τράπεζα δεδομένων: [Infrared Spectra \(IR Spectra\) of paints and coatings](http://www.ut.ee/katsekoda/IR_Spectra/) (www.ut.ee/katsekoda/IR\_Spectra/).

#### 10.4.10 Το δείγμα με κωδικό ΙΤΗ-1

Το δείγμα με κωδικό ΙΤΗ-1 προέρχεται από αντίδειγμα κεραμικού με ερυθρό γραπτό διάκοσμο της αρχαϊκής εποχής το οποίο φυλάσσεται στο εγαστήριο Αρχαιομετρίας του Πανεπιστημίου Αιγαίου στην Ρόδο.

Το δείγμα μετρήθηκε με την μέθοδο φωτοακουστικής φασματοσκοπίας υπερύθρου όπου διαπιστώθηκε ταύτιση με τιμές της βιβλιογραφίας με πρότυπο δείγμα από αιματίτη Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> της βάσης δεδομένων [Infrared Spectra \(IR Spectra\) of paints and coatings](http://www.ut.ee/katsekoda/IR_Spectra/) (www.ut.ee/katsekoda/IR\_Spectra/).

Κατά συνέπεια η ερυθρή αυτή διακόσμηση στην επιφάνεια του κεραμικού ταυτίζεται με αιματίτη Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11 –**  
**ΣΥΝΟΨΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ -**  
**ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ**

**11.1 Αναλυτικές Τεχνικές: Αποτελεσματικότητα και διαφοροποιήσεις**

Οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν στον χαρακτηρισμό του υλικού μας ήταν η 1) Οπτική μικροσκοπία, 2) Περίθλαση ακτίνων-X, 3) η Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης σε ζεύξη με μικροαναλυτή φθορισμού ακτίνων-X, 4) η Φασματοσκοπία Raman, 5) η Φασματομετρία Μάζας με σύζευξη επαγωγικού πλάσματος, 6) η Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Φουριέ, 7) η Φωτοακουστική φασματοσκοπία υπερύθρου,

α) Αναφορικά με την οπτική μικροσκοπία ο λόγος που χρησιμοποιήθηκε είναι για να μπορέσουμε να παρατηρήσουμε τα δείγματα μας κυρίως από άποψη κοκκομετρίας. Έχουμε το παράδειγμα του *αιγυπτιακού μπλέ* του οποίου μπορέσαμε να παρατηρήσουμε τους κρυσταλλίτες, την τάξη μεγέθους τους και διαπιστώσαμε ότι κυμαίνεται από 80-100 μικρά.

β) Η περίθλαση ακτίνων-X (με δείγμα σε σκόνη) χρησιμοποιήθηκε για να ταυτιστούν τα διάφορα ορυκτολογικά είδη που περιέχονται στα δείγματα που εξετάστηκαν. Όμως το βασικό μειονέκτημα της μεθόδου είναι ότι το όριο της ανιχνευσιμότητας φθάνει μέχρι 5% περίπου για κάθε ένωση που περιέχεται στο προς εξέταση δείγμα. Άρα για μικροπεριεκτικότητες η μέθοδος αυτή δεν είναι ικανή να δώσει αποτελέσματα. Δυστυχώς δεν είχαμε στην διάθεση μας μικρο- Περίθλαση Ακτίνων-X για δείγματα μικρότερης ποσότητας.

γ) με την Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης με ζεύξη μικροαναλυτή φθορισμού ακτίνων-X μπορούμε να έχουμε ποσοτικές αναλύσεις σε μορφή οξειδίων σε εκατοστιαία αναλογία με όριο τα 700 με 1000 ppm. Άρα μπορούμε να εξετάσουμε την χημική σύσταση ενός δείγματος μέχρι τα ολιγοστοιχεία που τυχόν αυτό περιέχει. Όμως και εδώ το όριο αυτό δεν ήταν ικανό για την διερεύνηση των δειγμάτων από την Σάμο ή από την Λήμνο όπου αναζητήσαμε ιχνοστοιχεία όπως θα δούμε παρακάτω.

δ) Η μέθοδος φασματοσκοπίας Raman έχει χρησιμοποιηθεί με ικανοποιητικά αποτελέσματα στην ταυτοποίηση χρωστικών, όμως υπάρχουν προβλήματα στην εφαρμογή της σε σχέση με το είδος των χρωστικών που αναλύουμε. Ένα από τα μεγαλύτερα προβλήματα είναι ο φθορισμός του δείγματος, ο οποίος μπορεί να οφείλεται στην απορρόφηση της ακτινοβολίας Laser. Ένας τρόπος αποφυγής, δυστυχώς μερικής του προβλήματος αυτού, είναι η χρησιμοποίηση διορθωτικών παρεμβάσεων στο φάσμα με Baseline correction. Τότε μπορεί να έχουμε την εμφάνιση κορυφών εκεί που προηγουμένως αυτές καλύπτονταν από το σήμα

του φθορισμού. Ένα τέτοιο πρόβλημα αντιμετωπίσαμε με την περίπτωση των δειγμάτων του σύγχρονου αιγυπτιακού μπλέ από τα εργαστήρια Κρέμερ και από το αντίστοιχο αρχαιολογικό δείγμα αιγυπτιακού μπλε από την ανασκαφή της Κηφισιάς.

ε) Η μέθοδος Φασματομετρίας Μάζας με σύζευξη επαγωγικού πλάσματος είναι η πλέον κατάλληλη για να ανιχνεύσει περιεκτικότητες της τάξεως μερικών μόνο ppm (2-5).

Επιλέχθηκε για να διερευνήσουμε τα δείγματα από την Σάμο και την Λήμνο και αυτό γιατί από τις άλλες μεθόδους δεν ήταν δυνατή η ανίχνευση συγκεντρώσεων τόσο μικρών όπως στην περίπτωση της Λήμνου όπου διαπιστώσαμε περιεκτικότητες σε As της τάξης 22 με 45 ppm.

στ) Η μέθοδος της Φασματοσκοπίας υπέρυθρου με μετασηματισμό Φουριέ, χρησιμοποιήθηκε γιατί μπορεί να δώσει ικανοποιητικά αποτελέσματα ταύτισης, αφού υπάρχουν διαθέσιμα φάσματα πρότυπων χρωστικών από την βιβλιογραφία. Είναι μια μέθοδος όμως που απαιτεί προετοιμασία του δείγματος σε δισκία Βρωμιούχου Καλίου.

ζ) Η Φωτοακουστική φασματοσκοπία υπέρυθρου είναι μια μέθοδος που χρησιμοποιείται για πρώτη φορά στο πεδίο της ταυτοποίησης χρωστικών υλών αποτελεί καινοτομία. Η μη αναγκαιότητα προετοιμασίας του δείγματος και η ελάχιστη ποσότητα δείγματος που απαιτείται, την καθιστούν μη καταστροφική μέθοδο από τη μια και ως την πλέον κατάλληλη για έργα τέχνης. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα αποτελέσματα που έδωσε στην περίπτωση του *θειούχου αρσενικού* (AsS) *realgar* κ.α. ήταν ικανά να αποδώσουν ταύτιση. Όπως ταύτιση είχαμε και στην περίπτωση του *αιγυπτιακού μπλε* του αρχαιολογικού με το σύγχρονο, με επιπλέον την πληροφορία της παρουσίας υδροξυλίων (OH), υγρασίας στο αρχαιολογικό δείγμα του *αιγυπτιακού μπλε*. Υγρασίας η οποία απουσίαζε στην περίπτωση του σύγχρονου *αιγυπτιακού μπλε* όπως σαφώς διαπιστώθηκε με την συγκεκριμένη τεχνική.

## 11.2 Κιννάβαρι

Όσον αφορά το *κιννάβαρι* όπως αυτό αναφέρεται στο «*Περί Λίθων*», πρωταρχικό ερώτημα που θα μπορούσε να θέσει κάποιος είναι εάν πρόκειται για το σουλφίδιο του υδραργύρου που και σήμερα ονομάζεται *κιννάβαρη* (η) (Cinnabar HgS). Μέσα στο ίδιο το κείμενο του Θεόφραστου μπορούμε να διακρίνουμε την απάντηση σε αυτό, εάν σκεφτούμε την αναφορά στο χωρίο 60 του «*Περί λίθων*», όπου γίνεται περιγραφή της παραγωγής υδραργύρου από το *κιννάβαρι*. Η περιγραφή του Θεόφραστου έχει ως εξής: «*παρασκευάζεται δε, όταν το κιννάβαρι τριφτεί με ξύδι σε χάλκινο γουδί με χάλκινο γουδοχέρι*». Εάν ήταν

οξειδίο του υδραργύρου το *κιννάβαρι* και όχι σουλφίδιο αυτό δεν θα μπορούσε να μας δώσει ως τελικό προϊόν της αντίδρασης υδράργυρο.

Εάν πάλι κάτω από την ονομασία *κιννάβαρι* ο Θεόφραστος εννοούσε κάποιο άλλο ορυκτό δεν θα ήταν δυνατή η εξαγωγή υδραργύρου από αυτό, με την μέθοδο που αυτός περιγράφει.

Άρα οδηγούμαστε στην παραδοχή ότι με τον όρο *κιννάβαρι* ο Θεόφραστος αναφέρεται στην ένωση του θειούχου υδραργύρου με το χαρακτηριστικό ερυθρό χρώμα.

Αναφορικά δε με την προέλευση του ορυκτού με το όνομα *κιννάβαρι* ο Θεόφραστος μας πληροφορεί για διάφορες πηγές που προφανώς ήταν γνωστές στην εποχή του.

Κάνει λόγο για *κιννάβαρι* στην περιοχή της Μ.Ασίας σε σχέση με την πόλη της Εφέσου και συγκεκριμένα στο χωρίο 58 του «*Περί λίθων*» όπου αναφέρει :

*«το δε κατ' εργασίαν υπέρ Εφέσου μικρόν...εξ ενός τόπου μόνον...το μεν υφιστάμενον κάτω κιννάβαρι».*

*Μτφ.: το δε τεχνητό γίνεται (πάνω) ή κοντά από την Έφεσο λίγο... σε ένα μέρος μόνο...και αυτό που μένει κάτω (εννοεί σαν ίζημα) είναι το κιννάβαρι.*

Εδώ έχουμε ένα θέμα αρχικά με την σημασία της λέξης «*υπέρ*» η οποία μπορεί να σημαίνει *κοντά σε, πάνω από ή απέναντι από* (όπως υπερατλαντικό ταξίδι δηλ. πάνω από τον ατλαντικό ωκεανό), ενώ *υπερπόντιο* είναι αυτό που προέρχεται *πέρα από τον Πόντο* δηλ. την θάλασσα. Όποια και αν είναι όμως η ακριβής σημασία το σίγουρο είναι η θέση της αρχαίας Εφέσου.

Το ερώτημα που τίθεται λοιπόν είναι εάν υπάρχουν μεταλλεία υδραργύρου στην περιοχή της ευρύτερης ζώνης της αρχαίας Εφέσου.

Πράγματι κατά την διάρκεια της έρευνας στην Μ. Ασία διαπιστώσαμε την ύπαρξη τέτοιων μεταλλείων στην περιοχή της επαρχίας Αϊδινίου-Σμύρνης. Υπάρχουν μεταλλεία στην θέση Οντεμύς, στην θέση Σελτζούκ, στην θέση Τύρε, και 3 μεταλλεία επίσης μεταλλείας υδραργύρου στην βόρεια πλευρά της χερσονήσου του Ερυθραίας (Karaburun), με μεγαλύτερο αυτό του Αχιρλί. Δυστυχώς κατά την επιτόπια έρευνα δεν κατέστη δυνατό να λάβουμε δείγματα από αυτά, γιατί τα μεν 3 πρώτα είναι παντελώς καλυμμένα από σύγχρονες κατασκευές, τα δε της Ερυθραίας είναι μέσα σε στρατιωτική ζώνη. Υπάρχει επίσης και το μεταλλείο υδραργύρου Χαλλικού στο Μεντερές πάνω από την Σμύρνη το οποίο όμως είναι αργό από το 1962. Η αναφορά λοιπόν του Θεόφραστου για το *κιννάβαρι* στην περιοχή της Εφέσου ισχύει όντως.

Ως άλλο τόπο που εξορυσσόταν *κιννάβαρι* ο Θεόφραστος αναφέρει στο χωρίο 58 την Ιβηρία: *«αυτοφύες μεν το περί Ιβηρίαν».*

Εδώ έχουμε ένα άλλο ζήτημα εάν πρόκειται για την *Ιβηρία* την Ιβηρική Χερσόνησο δηλαδή, ή την *Ιβηρία του Πόντου* στις ακτές του Εύξεινου Πόντου (Μαύρη Θάλασσα). Ο

όρος *Ιβηρία* χρησιμοποιείται από τον Στράβωνα για δύο διαφορετικούς τόπους: την *Ιβηρία* της *Εσπερίας* και την *Ιβηρία την καθ' ημάς* (ανατολικά).

Δηλαδή υπάρχουν δύο *Ιβηρίες* μία στην Ισπανία και μία στους πρόποδες του Καυκάσου.

Είμαστε αναγκασμένοι να δεχθούμε την πρώτη εκδοχή αυτή της δυτικής Ιβηρίας (Στεφανίδης 1896) γιατί λίγο πιο κάτω στο κείμενο του ο Θεόφραστος αναφέρει την Κολχίδα, η οποία τουλάχιστον την εποχή του Θεόφραστου συμπίπτει με τις ανατολικές ακτές του Εύξεινου Πόντου στην ευρύτερη περιοχή του Καυκάσου. Επειδή είναι απίθανο να αναφέρεται στην ίδια εμφάνιση με δύο διαφορετικά ονόματα δηλ. αυτό της Ιβηρίας και της Κολχίδος περιοχές που μεταξύ τους γειτνιάζουν (Κατερινόπουλος 1993), είμαστε αναγκασμένοι με όσα γνωρίζουμε μέχρι σήμερα να δεχθούμε την πιθανότητα το *κιννάβαρι* της Ιβηρίας πράγματι να αναφέρεται στα κοιτάσματα υδραργύρου του Αλμαντέν της Ισπανίας.

### 11.3 Η θέση της Καππαδοκίας την εποχή του Θεόφραστου

Στο κείμενο του Θεοφράστου *Περί λίθων* στο χωρίο 52 και 53 γίνεται αναφορά για την προέλευση της *μίλτου της Σινώπης*. Αν και λέγεται σινωπική ο Θεόφραστος διευκρινίζει ότι αυτή παράγεται στην Καππαδοκία και καταλήγει στην Σινώπη.

Το ενδιαφέρον είναι ότι λέει ότι αυτή «*κατάγεται δ' εις Σινώπην*» η έκφραση *κατάγεται* σημαίνει: *φέρω ή οδηγώ προς τα κάτω* (Σταματάκος 1949) όμως η θέση της Καππαδοκίας σε σχέση με την πόλη της Σινώπης είναι Νότια και μάλιστα πολύ, πάνω από 400 χλμ.

Άρα πως μπορεί να κατεβαίνει κάτι κινούμενο Βόρεια. Αν σκεφτούμε την περίπτωση της Άνω και Κάτω Αιγύπτου στην αρχαιότητα θα διαπιστώσουμε ότι η Άνω Αίγυπτος είναι Νότια και η Κάτω Αίγυπτος είναι Βόρεια, κι αυτό γιατί η σημασία του πάνω και κάτω είναι σε σχέση με τη Θέση του οριζομένου τόπου σε σχέση με την απόσταση του από την θάλασσα.

Επομένως το *κατάγεται* που χρησιμοποιεί ο Θεόφραστος είναι σωστό γιατί δηλώνει την καθοδική πορεία από κάπου ψηλά προς κάπου χαμηλότερα και στην συγκεκριμένη περίπτωση προς το λιμάνι της Σινώπης, δηλ. στο επίπεδο της θάλασσας.

Όμως ο γεωγραφικός όρος Καππαδοκία έχει αποδοθεί ανά τους αιώνες σε διαφορετικές μεταξύ τους περιοχές. Έχουμε την Καππαδοκία του Πόντου, την Καππαδοκία την Μέση και την Καππαδοκία του Ταύρου. Ποια από όλες εννοεί ο Θεόφραστος ως πηγή της *μίλτου της Σινώπης*. Οι υποθέσεις μπορεί να είναι πολλές, η ασφαλέστερη όμως προσέγγιση είναι να εξετάσουμε ποια περιοχή ονομαζόταν Καππαδοκία την εποχή του Θεόφραστου.

Σύμφωνα με τον ιστορικό χάρτη της Μ. Ασίας της εποχής του Μ. Αλεξάνδρου (βλ.σελ.109) η Καππαδοκία εκτεινόταν στις ακτές του Εύξεινου Πόντου πολύ κοντά στην Σινώπη. Είναι λοιπόν λογικό να κινείται ένα εμπόρευμα σε μία τέτοια απόσταση, δηλ από την περιοχή του Πόντου στην Σινώπη, παρά να διατρέχει ολόκληρη σχεδόν την Κεντρική Μ. Ασία από νότο προς βορά. Το 323 π.Χ. η περιοχή που ονομαζόταν Καππαδοκία εκτείετο σε μια περιοχή του δυτικού Πόντου. Τώρα μένει να δούμε αν η περιοχή αυτή πληρεί τα λεγόμενα του Θεόφραστου. Πράγματι γνωρίζουμε ότι η Αμάσεια και η Αμυσός είχαν μεταλλεία σιδήρου στην αρχαιότητα.

Ο Πλίνιος στην Φυσική Ιστορία μας πληροφορεί ότι η πηγή της *μίλτου της Σινώπης* είναι ο *Πόντος*. Αυτό το κάνει γιατί κατά την ρωμαϊκή κατάκτηση της Μ. Ασίας οι ονομασίες των επαρχιών άλλαξαν ξανά. Αυτή η νέα αλλαγή ήταν ότι την η πρώην Καππαδοκία του Πόντου, έγινε απλά Πόντος. Γι' αυτό ο Πλίνιος αναφέρει τον Πόντο και όχι την Καππαδοκία και έρχεται σε φαινομενική αντίθεση με τα λεγόμενα από τον Θεόφραστο.

#### 11.4 Η *μίλτος* της Κέας

Ο πρώτος που έκανε έρευνα με αρχαιομετρικά κριτήρια για την *μίλτο* της Κέας ήταν ο Ξαβιέ Λάντερερ στα μέσα του 19<sup>ου</sup> αιώνα ως καθηγητής της Χημείας στο Πανεπιστήμιο των Αθηνών. Όταν επισκέφθηκε το νησί της Κέας παρατήρησε ένα μεγάλο λίθο στο Βουρκάρι τον οποίο περιέγραψε ως *λιθάργυρο* (Λάντερερ 1854). Αυτός έθεσε το πρόβλημα του προσδιορισμού της επακριβούς σύστασης της *μίλτου*, αλλά απέκλεισε την πιθανότητα να είναι μια μολυβδόχα γαία. Η συστηματική γεωλογική έρευνα στο νησί της Κέας δεν είχε γίνει, και οι θέσεις εμφάνισης μολύβδου δεν ήταν μέχρι τότε γνωστές. Την ίδια εποχή ένας άλλος λόγιος ο Σπυρίδων Μαγγίνας έγραψε μια μελέτη για την αίσθηση των χρωμάτων αναφορικά με τον Όμηρο. Στο έργο του αποφεύγει να δεχθεί την πιθανότητα να ήταν η *μίλτος* ένα μολυβδόχο χρώμα (Μαγγίνας 1909). Ο Μιχαήλ Στεφανίδης (Στεφανίδης 1896), στο έργο του *Ορυκτολογία του Θεοφράστου* σημειώνει ότι κάτω από την λέξη *μίλτος* εννοούνται πολλά υλικά όπως το κιννάβαρι, το μίνιο, η κόκκινη γη, η αιματιτική ώχρα κ.α. Ο Ανδρέας Κορδέλλας (Κορδέλλας 1886) στο έργο του *Χρωματολογία* μας δίνει μια περιγραφή της *μίλτου* αλλά η ερμηνευτική του προσέγγιση είναι ανεπιτυχής. Ο αρχιτέκτων Αναστάσιος Ορλάνδος (Ορλάνδος 1964) στο *Λεξικό των αρχαίων αρχιτεκτονικών όρων* αναφέρει ότι η *μίλτος* είναι ένα ερυθρό οξειδίο του μολύβδου, το μίνιο (Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>).

Όσον αφορά το κόστος και την χρήση της *μίλτου* βρίσκουμε στον Πλίνιο: Pretium optimaе {2 per lib}, usus ad peniculum aut si lignum colorare libeat; (Hist.Nat. book 35, chapter XIII, 31.).

*Μτφ. :-η τιμή της καλλίτερης ποιότητας [ενν. μίλτου] είναι 2 δηνάρια η λίβρα, και χρησιμοποιείται ως χρωστική και ως υλικό με το οποίο βάφουν τα ζύλα.*

Μετά από δειγματοληψία στην Κέα στις θέσεις Σπαθί, Οτζιά, Πετρούσα, διαπιστώσαμε την παρουσία μολύβδου σε ποσοστά που κυμαίνονταν στο 15% κατά βάρος με την μέθοδο ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης σε ζεύξη με μικροαναλυτή φθορισμού ακτίνων-Χ. Εάν μάλιστα λάβουμε υπ' όψη μας και τα πρόσφατα αποτελέσματα από έρευνα στην αρχαία Καρθαία που ανακοινώθηκαν στο 5<sup>ο</sup> αρχαιομετρικό συμπόσιο στην Αθήνα τον Οκτώβριο του 2008, για την ταυτοποίηση μολυβδούχων χρωστικών σε κονιάματα από τον αρχαιολογικό χώρο της Ακρόπολης της Καρθαίας της Κέας (Καλίθρακας, Γαλανού, Δογάνη 2008) οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι πράγματι θα μπορούσε να πρόκειται για την μίλτο της Κέας.

Φυσικά το ερώτημα παραμένει, αλλά ο συσχετισμός αναλύσεων από υλικό αρχαιολογικό με αναλύσεις από υλικό που προέρχεται από διάφορες θέσεις στο νησί της Κέας ενισχύει την υπόθεση του να πρόκειται για μία μολυβδούχα κόκκινη γαιώδη χρωστική.

### **11.5 Η φύση της ώχρας που αναφέρει ο Θεόφραστος σε σχέση με το θειούχο αρρениκό**

Ο Θεόφραστος στο *«Περί λίθων»* στο χωρίο 51 αναφέρει: *«ώχραν αντ' αρρениκού δια το μηδέν τη χρώα διαφέρειν, δοκείν δε»* μτφ.: *χρησιμοποιούν δε την ώχρα αντί για το αρρениκό, γιατί κατά την γνώμη τους δεν διαφέρουν στην απόχρωση.*

Εδώ έχουμε ένα αρκετά δυσερμηνευτο σημείο πρώτον γιατί η ώχρα είναι κατά πολύ σκουρότερη του χρώματος του κίτρινου του αρρениκού δηλ. του θειούχου αρρениκού. Είναι σαν εξίσωση η διατύπωση του Θεόφραστου, εάν το πρώτο μέρος πληροί κάποιες προϋποθέσεις τότε ισχύει η ομοιότητα με το δεύτερο μέρος. Εάν δεχθούμε ότι η ώχρα που αναφέρει ο Θεόφραστος είναι αυτό που και σήμερα ονομάζουμε απλά ώχρα τότε υπάρχει πρόβλημα γιατί αυτό είναι άτοπο και δεν ισχύει.

Μήπως λέγοντας *ώχρα* αναφέρεται σε μια ειδική περίπτωση κάποιου ορυκτού το οποίο έχει όλα τα γενικά χαρακτηριστικά της *ώχρας* αλλά ορυκτολογικά δεν ακριβώς αυτό που σήμερα δεχόμαστε με την ονομασία Γκαιτίτης η Λιμωνίτης. Εξετάσαμε μερικές από τις πηγές που κατονομάζονται στο *περί λίθων* και πράγματι υπάρχει ένα ορυκτό το οποίο έχει τα απαιτούμενα χαρακτηριστικά. Δηλαδή υπάρχει σε αφθονία στην Κύπρο σε μια από τις περιοχές της έρευνας μας. Αυτό το ορυκτό είναι ο Γιαροσίτης. Έχει λαμπρό κίτρινο χρώμα που ομοιάζει πράγματι με το χρώμα του κίτρινου του *αρρениκού*, χωρίς φυσικά να έχει τις τοξικές ιδιότητες του, που σίγουρα το καθιστούν επικίνδυνο κατά την χρήση.

Εάν ο συλλογισμός είναι σωστός απομένει να δούμε εάν έχει εφαρμοστεί σε αρχαία έργα τέχνης της Ελληνιστικής εποχής. Από αναλύσεις που έγιναν σε μία επιτύμβια στήλη του 4<sup>ου</sup> π.Χ. αιώνα στην Αρχαία Αγορά της Αθήνας (Wallert 1995) ταυτοποιήθηκε γιαροσίτης ως κίτρινη χρωστική.

Αρα ό γιαροσίτης ήταν σε χρήση ως κίτρινη χρωστική στα χρόνια του Θεόφραστου. Είναι λοιπόν λογικό να προτείνουμε ότι αυτή η απροσδιόριστη κίτρινη χρωστική με το όνομα *ώχρα* που αναφέρει ο Θεόφραστος με την χαρακτηριστική ιδιότητα την ομοιότητα της με το έντονο κίτρινο του *θειούχου αρσενικού* θα μπορούσε να ήταν ο γιαροσίτης.

## 11.6 Η μηλία γη

Ο Θεόφραστος στο «*Περί λίθων*» στο χωρίο 62 αναφέρει: «*χρόνται δε οι γραφείς τη μηλιάδι μόνον*» μτφ.: χρησιμοποιούν οι ζωγράφοι τη *μηλία* μόνον.

Εδώ ο Θεόφραστος αναφέρεται στα είδη των διαφόρων γαιών τα οποία έχουν κάποια χρησιμότητα, και τονίζει ότι για την ζωγραφική μόνο η *μηλία γη* έχει εφαρμογή. Η *μηλία γη* κατά το παρελθόν έχει αποτελέσει αντικείμενο έρευνας, έχει προταθεί ότι μπορεί να ταυτιστεί με καολίνη (Στεφανίδης 1896), ή ότι μπορεί να είναι άμορφη πυριτική μάζα (Caley 1956) άλλη πρόταση που έχει τεθεί είναι ένας καολίνης με παρουσία αλουμίτη (Photos-Jones 2000).

Εμείς κινηθήκαμε αρχικά αντίστροφα στον συλλογισμό, αντί να ξεκινήσουμε από την έρευνα των ορυκτών εμφανίσεων στην Μήλο, εξετάσαμε τα λευκά χρώματα από ανασκαφικά ευρήματα και κυρίως τι ιδιαιτερότητα αυτά παρουσιάζουν.

Στο 5<sup>ο</sup> Συμπόσιο της Ελληνικής Αρχαιομετρικής εταιρίας παρουσιάστηκε σε πόστερ η κατάληξη των ερευνών γύρω από την φύση της *Μηλίας γης* από τους Katsaros Th. Liritzis I. Laskaris N. (2008).

Το ενδιαφέρον πράγματι ήταν ότι σε αγγεία με γραπτό διάκοσμο του 7<sup>ου</sup> π.Χ. αιώνα από την πόλη Αίνο της Μ. Ασίας, κατόπιν ανάλυσης λευκού επιχρίσματος, διαπιστώθηκε η παρουσία λευκού του τιτανίου (TiO<sub>2</sub>) λευκής χρωστικής η οποία μέχρι τότε δεν είχε ξαναβρεθεί σε αρχαιολογικό υλικό (Akyuz S. et all 2007). Ομως μια ενδεδειγμένη έρευνα στην βιβλιογραφία έδωσε πλήθος αναφορών για την παρουσία διοξειδίου του τιτανίου σε λευκές χρωστικές κατά την αρχαιότητα (Middleton A. et all 2005), (Edwards H 2006), (Edwards H., Middleton P., Jorge Villar S., et all 2003).

Με αυτά τα νέα δεδομένα από την πρόσφατη βιβλιογραφία κινηθήκαμε να αναζητήσουμε στην Μήλο περιοχές με καολίνη που να περιέχει διοξείδιο του τιτανίου σε ποσοστό που να κυμαίνεται στο 1%. Πράγματι στην περιοχή του Κοντάρου (Βορέαδης Γ 1953) στην δυτική Μήλο εντοπίσαμε καολίνη με περιεκτικότητα σε διοξείδιο του τιτανίου 1-1,5 %. Αυτό μας ώθησε στην παραπέρα ταυτοποίηση της συγκεκριμένης φάσης και χρησιμοποιήσαμε φασματοσκοπία Raman απ' όπου είχαμε θετικά αποτελέσματα για τα



συγκεκριμένα δείγματα με χαρακτηριστικές κορυφές που ανταποκρίνονται σε αυτές του διοξειδίου του τιτανίου.(Katsaros Th. et al 2008, Katsaros Th. et al 2009).

Προτείνουμε την πιθανότητα η περιγραφόμενη από τον Θεόφραστο *μηλία γη* που έχαιρε τόσης εκτίμησης κατά αρχαιότητα από τους ζωγράφους να σχετίζεται με την παρουσία αυτής της μικρής περιεκτικότητας σε διοξείδιο του τιτανίου. Σχετική δημοσίευση έχει γίνει με την αναφερόμενη πρόταση στο περιοδικό *Mediterranean Archaeology & Archaeometry* από τους Katsaros Th. Liritzis I. Laskaris N. (2009) (Vol.9, no.1 p.29-35).

Έχει σημασία να τονιστεί ότι η χρήση της καθαρής ένωσης του διοξειδίου του τιτανίου χρονολογείται από το 1919 και μετά. Η παρουσία της όμως σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις μέσα σε καολίνη από ανασκαφικά ευρήματα μας αναγκάζει να δεχθούμε την χρήση της κατά την αρχαιότητα. Εφόσον βρήκαμε καολίνη ο οποίος να περιέχει διοξείδιο του τιτανίου σε ποσοστό 1% στην θέση Κοντάρος στη Μήλο, θα μπορούσε να σχετίζεται με την *μηλία γη* και έτσι να δικαιολογείται η μοναδικότητα αυτού του υλικού το οποίο απετέλεσε χρώμα των πιο διάσημων ζωγράφων της αρχαιότητας όπως του Απελλή.

### 11.7 Η γύψος της Τυμφαίας

Ο Θεόφραστος στο «*Περί λίθων*» στο χωρίο 64 αναφέρει: «*χρόνται δε και Τυμφαϊκή προς τα μάτια και καλούσιν γύψον...*» μτφ.: *Στα υφάσματα χρησιμοποιείται η Τυμφαϊκή και την ονομάζουν γύψον.*

Παρακάτω γίνεται λόγος για εμφάνιση γύψου στην Κύπρο, στην Φοινίκη, στην Συρία και στην Περραιβίαν. Ξεκαθαρίζει ότι δεν είναι ακριβώς *γαία* δηλ. χώμα αλλά μάλλον *λίθος* δηλ. ορυκτό. Στο χωρίο 64 ο Θεόφραστος αναφέρει τις περιοχές με εμφανίσεις γύψου. Ξεκινώντας χρησιμοποιεί το όνομα *Τυμφαϊκή* και ακολουθούν οι διάφοροι τόποι εμφάνισης.

Η επισήμανση του Θεόφραστου για μεγάλες εμφανίσεις γύψου στην Κύπρο, κάνουν την αναφορά του σαφέστερη, αφού αυτές όντως υπάρχουν, μπορούμε με ασφάλεια να δεχθούμε την ταύτιση της *Τυμφαϊκής γύψου*, με την ορυκτή γύψο.

Αυτό που απομένει είναι να ελέγξουμε εάν ισχύει η αναφορά του για την ευρύτερη περιοχή της εμφάνισης της. Πράγματι σε επιτόπια έρευνα μας στην Ήπειρο στην θέση Δελβινάκι εντοπίσαμε ορυκτή γύψο. Η περιοχή της Αρχαίας *Τυμφαίας* ξεκινά από την σημερινή Καλαμπάκα και εκτείνεται μέχρι την περιοχή δυτικά της Πίνδου (όρους Τύμφη) άρα έχουμε μια αρκετά μεγάλη έκταση. Βασιζόμενοι σε χάρτη του Ινστιτούτου Γεωλογίας & Ερευνών Υπεδάφους του (1948) και σε δειγματοληψία δική μας στον Δρίνα ποταμό έξω από το Δελβινάκι 5 χλμ.ΝΔ εντοπίσαμε τα αναφερόμενα από τον Θεόφραστο κοιτάσματα γύψου.

Η επιλογή της θέσης της έρευνας έγινε γιατί το Δελβινάκι είναι το εγγύτερο σημείο στο όρος με το όνομα Τύμφη.

Αρα η παρουσία της γύψου στην περιοχή πιστοποιείται, αλλά φυσικά δεν αποκλείει και άλλες εμφανίσεις οι οποίες υπάρχουν, αφού ο ίδιος ο Θεόφραστος συνεχίζοντας λέει: *«περί την Τυμφαίαν και κατ' άλλους τόπους»*. Δηλαδή δεν πρόκειται για μία και μόνη εμφάνιση αλλά για μια περιοχή εκτεταμένη με εμφανίσεις γύψου.

## 11.8 Ψιμύθιον

Ο Θεόφραστος στο *«Περί λίθων»* στο χωρίο 56 αναφέρει την μέθοδο παρασκευής του ψιμυθίου: *«τίθεται γαρ μόλυβδος υπέρ όζους εν πίθους...»* Μτφ.: *βάζουν δηλαδή κομμάτια μολύβι σε πίθους πάνω από ζύδι*.

Παρακάτω κάνει αναφορά στο χρονικό διάστημα της διαδικασίας, ότι διαρκεί δέκα ημέρες. Πειραματικά ακολουθώντας την περιγραφή του Θεόφραστου και συνδυάζοντας την με ανάλογη του Διοσκουρίδη από το *Περί ύλης Ιατρικής 5<sup>ο</sup>* κατασκευάσαμε την περιγραφόμενη διάταξη (Κατσαρός 2005) έτσι ώστε να είναι λειτουργική. Τα πειραματικά αποτελέσματα ταυτοποιήθηκαν με διάφορες αναλυτικές μεθόδους και πιστοποιήθηκε η παραγωγή κερουσίτη και υδροκερουσίτη το γνωστό μας *λευκό του μολύβδου*.

Αξίζει να σημειωθεί ότι η διάρκεια των 10 ημερών που δίνεται από τον Θεόφραστο ως χρόνος αναγκαίος για την παραγωγή του ψιμυθίου ισχύει σε περιβάλλον με θερμοκρασίες 25-35 C. Δηλαδή τυπικό μεσογειακό κατά τους θερινούς μήνες.

Σε περαιτέρω έρευνα η διάταξη που προτείνει ο Θεόφραστος αποτελεί συσκευή των Αλεξανδρινών χρόνων με ευρύτερες εφαρμογές. Ονομάζεται *κηροτακίς* και χρησιμοποιήθηκε από τους ζωγράφους της εγκαυστικής για να κρατούν τα χρώματα τους σε ρευστή κατάσταση.

## 11.9 Ιός Χαλκού

Ο Θεόφραστος στο *«Περί λίθων»* στο χωρίο 57 αναφέρει: *« Παραπλησίως δε και ο ιός γίνεται . χαλκός γαρ ερυθρός υπέρ τρυγός τίθεται και αποξέεται το επιγενόμενον αυτό επιφαίνεται γινόμενος ο ιός...»* μτφ.: *με παρόμοιο τρόπο γίνεται και ο ιός. Τοποθετείται δηλαδή ερυθρός χαλκός πάνω από τρυγία. Το επάνθισμα που το ζύνουν είναι ο ιός*.

Είναι σαφές ότι η μέθοδος είναι η ίδια με την περίπτωση του ψιμυθίου. Στην πειραματική μας αναπαραγωγή χρησιμοποιήσαμε ίδιο σκεύος κεραμικό στο οποίο αναρτήσαμε ένα έλασμα χαλκού πάνω από υπολείμματα σταφυλιών από το πάτημα όπως

αναφέρει ο Θεόφραστος και αρκεστήκαμε στο ίδιο χρονοδιάγραμμα αφού το κείμενο ξεκινά με την λέξη *παρπλησίως* δηλ. με τον ίδιο τρόπο. Το αποτέλεσμα ήταν η παραγωγή του (Verdigris) πράσινου του χαλκού (Κατσαρός 2005). Το παραχθέν υλικό ταυτοποιήθηκε με περίθλαση ακτίνων-X. ενώ στην συνέχεια λάβαμε και φάσμα Υπέρυθρης φωτοακουστικής φασματοσκοπίας.

Έχει ενδιαφέρον να τονιστεί το ότι η λέξη *Vert-di-Gris* σημαίνει στα γαλλικά το *πράσινο των Ελλήνων* (Κατσαρός 2005) δήλωση που πιστοποιεί την προέλευση της μεθόδου παραγωγής του χρώματος αυτού. Εάν δε λάβουμε υπ' όψιν μας την παλαιότητα της αναφοράς του Θεόφραστου, καταλαβαίνουμε ότι βρισκόμαστε μπροστά στην πρώτη γραπτή περιγραφή της συγκεκριμένης μεθόδου.

### 11.10 Κύανος ο αιγύπτιος

Ο Θεόφραστος στο «*Περί λίθων*» στο χωρίο 55 αναφέρει σχετικά με τον *κύανο τον Αιγύπτιο* ότι είναι ο καλλίτερος για εφαρμογή σε καθαρή μορφή χωρίς ανάμειξη. Αναφέρει ότι είναι *σκευαστός* δηλ. τεχνητός και παρακάτω ότι είναι *χυτός* και πεπυρωμένος δηλ. παραγμένος με θερμότητα.

Κατά τον Caley (1956) πρόκειται για το αιγυπτιακό μπλέ, συνθετική χρωστική γνωστή στην αρχαία Αίγυπτο από την 3<sup>η</sup> χιλιετία π.Χ.

Πειραματιστήκαμε με την αναπαραγωγή με παραδοσιακές μεθόδους χρησιμοποιώντας όσο το δυνατόν υλικά που θα ήταν διαθέσιμα στην αρχαιότητα. Χρειάστηκε άμμος βολλαστονίτη από τα Κιμμέρια της Ξάνθης, χαλκός σε ρινήματα της εταιρείας Merc και οξεινο ανθρακικό νάτριο της ίδιας εταιρείας όπως περιγράφεται στο αντίστοιχο κεφάλαιο.

Άρα μπορούμε να θεωρήσουμε ότι η πειραματική προσομοίωση πλησιάζει πολύ τις συνθήκες των αρχαίων εργαστηρίων, αφήνοντας βέβαια πολλά ερωτήματα ως προς την δυνατότητα ελέγχου της θερμοκρασίας από τους αρχαίους τεχνίτες καθώς και του τύπου των κλιβάνων που χρησιμοποιούσαν.

### 11.11 Η δημιουργία Βάσης Δεδομένων με τα αναλυτικά αποτελέσματα

Η δημιουργία Βάσης Δεδομένων για τα αναλυτικά αποτελέσματα από το έργο αποτέλεσε έναν από τους σκοπούς του όλου εγχειρήματος. Σε αυτή περιλαμβάνονται κανονικοποιημένα φάσματα Raman και IR-PAS των χρωστικών που εξετάστηκαν και αναλύθηκαν στην παρούσα έρευνα. πρόκειται για την περιγραφή της βάσης που αποτελεί αυτόνομο κεφάλαιο 12.

Προοπτική έχει την συνεχή επέκταση με προσθήκη νέων αναλυτικών δεδομένων ώστε να είναι ένα εργαλείο χρήσιμο στην διάθεση των ερευνητών. Από άποψη πολιτικής που διέπει την λήψη πληροφορίας από την βάση αυτή, ως μόνη απαίτηση έχει την αναγραφή της πηγής προέλευσης της πληροφορίας, κάτι άλλωστε το οποίο και δεοντολογικά είναι αυτονόητο.

Επιπροσθέτως μπορεί να δέχεται εμπλουτισμό και από άλλους ερευνητές που θα διαθέτουν τα αναλυτικά τους δεδομένα σε μορφή συγκρίσιμη με αυτά της βάσης.

### 11.12 Η παλέτα του Απελλή

Ο Απελλής υπήρξε ένας από τους μεγαλύτερους ζωγράφους του 4<sup>ου</sup> π.Χ. αιώνα, εποχής κατά την οποία έζησε και έδρασε ο Θεόφραστος. Ήταν προσωπικός ζωγράφος του Μεγάλου Αλεξάνδρου και τις περισσότερες πληροφορίες για την ζωή και το έργο του τις αντλούμε από το έργο του Πλίνιου του Πρεσβύτερου, ο οποίος μας διασώζει κατάλογο έργων του και βιογραφικά στοιχεία του αλλά και άλλων διάσημων Ελλήνων ζωγράφων.

Μεταξύ των άλλων, μας δίδεται από τον Πλίνιο και μία ιδιαίτερα σημαντική πληροφορία, αναφορικά με την περιγραφή της παλέτας του Απελλή: *«από τα λευκά τη μηλία γη, από τα κίτρινα την αττική ώχρα, από τα κόκκινα τη σινωπική του Πόντου και από τα μαύρα το ατραμέντουμ».*

Είναι η διάσημη *τετράχρωμη κλίμακα*, η οποία χαρακτήρισε την μεγάλη ζωγραφική της αρχαιότητας, που φαίνεται να αναπολεί και ο ίδιος ο Πλίνιος στα χρόνια του. Εάν δεχθούμε την πιθανότητα της ταύτισης της *μηλίας γης* με έναν καολίνη, ο οποίος περιέχει διοξείδιο του τιτανίου. όπως δείξαμε στο σχετικό κεφάλαιο, εάν υιοθετήσουμε την εκδοχή του να είναι η φημισμένη *αττική ώχρα* το λαμπρό κίτρινο χρώμα του γιαιροσίτη, όπως δείξαμε στο σχετικό κεφάλαιο, γνωρίζοντας καλά την φύση του ατραμέντουμ ως υλικό οργανικής προέλευσης, δεν μένει από του να αναζητήσουμε στο μέλλον στην περιοχή του Πόντου την *σινωπική μίλτο* για να έχουμε συμπληρώσει την χρωματική παλέτα του Απελλή.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12

### Η δημιουργία Βάσης Δεδομένων με τα αναλυτικά αποτελέσματα

#### 12.1 Εισαγωγή

Η δημιουργία Βάσης Δεδομένων για τα αναλυτικά αποτελέσματα από το έργο αποτέλεσε έναν από τους σκοπούς του όλου εγχειρήματος. Σε αυτή περιλαμβάνονται τα φάσματα Raman και IR-PAS των χρωστικών που εξετάστηκαν και αναλύθηκαν στην παρούσα έρευνα.

Προοπτική έχει την συνεχή επέκταση με προσθήκη νέων αναλυτικών δεδομένων ώστε να είναι ένα εργαλείο χρήσιμο στην διάθεση των ερευνητών. Από άποψη πολιτικής που διέπει την λήψη πληροφορίας από την βάση αυτή, ως μόνη απαίτηση έχει την αναγραφή της πηγής προέλευσης της πληροφορίας, κάτι άλλωστε το οποίο και δεοντολογικά είναι αυτονόητο.

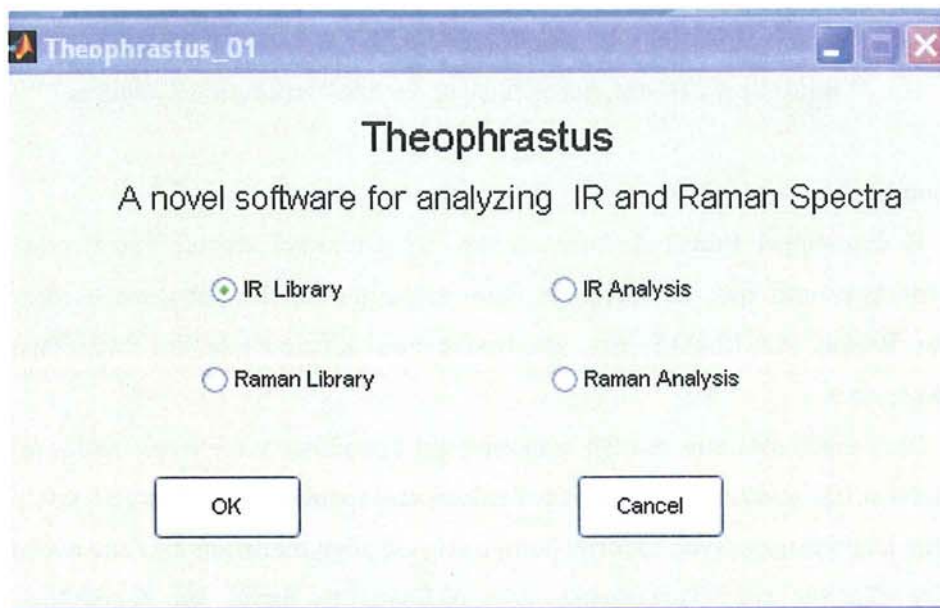
Επιπροσθέτως μπορεί να δέχεται εμπλουτισμό και από άλλους ερευνητές που θα διαθέτουν τα αναλυτικά τους δεδομένα σε μορφή συγκρίσιμη με αυτά της βάσης.

Αναλυτικότερα, η βάση αυτή δημιουργήθηκε στο πρόγραμμα matlab (version 7.2.0.232) με την βοήθεια των 'βιβλιοθηκών' του προγράμματος αλλά και του εργαλείου guide.

Το guide (Graphical User Interface Development Environment) είναι το μέρος της γενικότερης πλατφόρμας του matlab με την οποία μπορεί ο προγραμματιστής να σχεδιάσει φιλικά προς τον χρήστη γραφικά περιβάλλοντα. Η δυνατότητα αυτή του matlab αποτέλεσε και τον κύριο παράγοντα επιλογής του για την κατασκευή της βάσης, σε συνδυασμό πάντα με την προοπτική για τον εμπλουτισμό τόσο των δεδομένων της βάσης όσο και την εξέλιξη του ίδιου του προγράμματος-βάσης με περισσότερες δυνατότητες.

#### 12.2 Η βάση

Η βάση αποτελείται από ένα αρχικό παράθυρο στο οποίο ο χρήστης ερωτάται εάν θέλει να δει πληροφορίες σχετικά με το IR ή το Raman για κάποιο ορυκτό ή αν θέλει να κάνει μια αντιπαραβολή μιας δικής του μέτρησης με τα στοιχεία της βάσης (Εικ. 12.1).



**Εικονα 12.1:** Αρχικό παράθυρο του προγράμματος-βάση

Εδώ ο χρήστης έχει τις ακόλουθες επιλογές:

- a. IR Library
- b. Raman Library
- c. IR analysis
- d. Raman Analysis

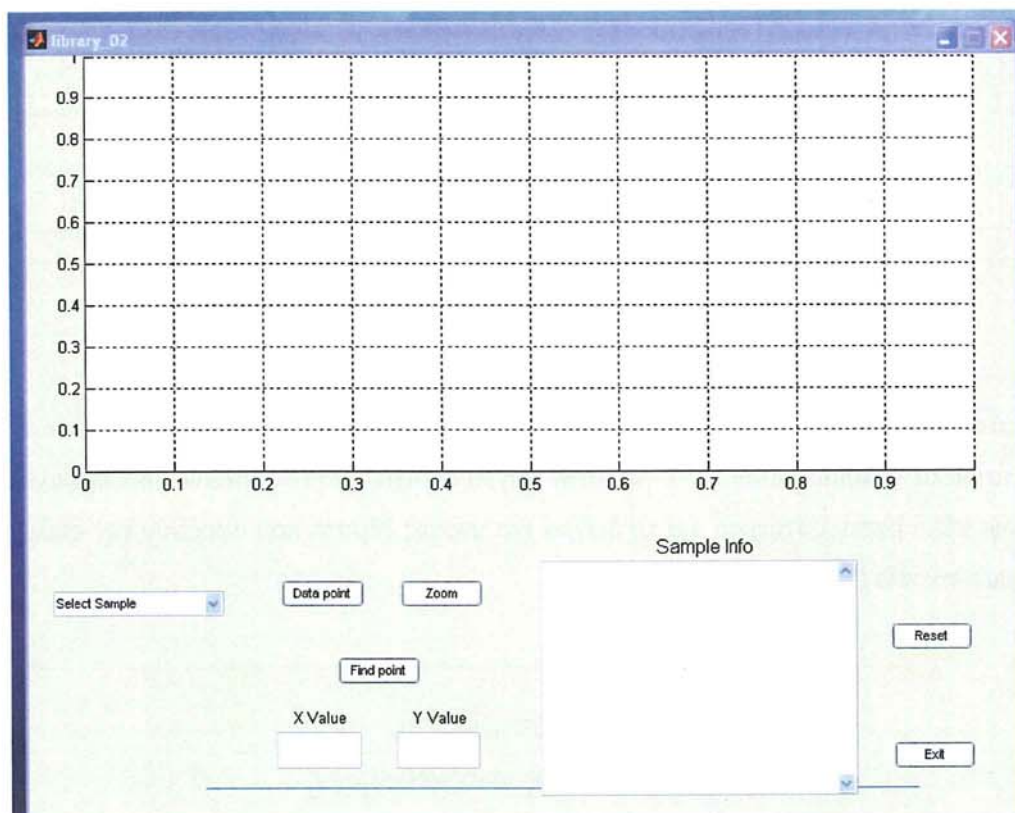
Στην περίπτωση που ο χρήστης επιλέξει το IR Library ή το Raman Library το παράθυρο της εικόνας... θα τερματίσει και θα ανοίξει αυτόματα ένα νέο παράθυρο στο οποίο ο χρήστης έχει την δυνατότητα να επιλέξει κάποιο από τα υπάρχοντα στοιχεία της βάσης και να δει τόσο το IR (ή Raman αντίστοιχα) φάσμα του καθώς και κάποια περιληπτικά δεδομένα για το δείγμα αυτό, όπως την ονομασία του, τις μέσες τιμές wavenumber που έχει στο IR (ή Raman αντίστοιχα).

Τα παράθυρα τόσο του IR όσο και του Raman είναι ακριβώς ίδια στην εμφάνιση τους ενώ το μόνο στο οποίο διαφοροποιούνται είναι τα εσωτερικά δεδομένα τους που αφορούν τα μεν στα IR τα δεν στα Raman φάσματα. Ο βασικότερο λόγος που μας οδήγησαν στην επιλογή να είναι πανομοιότυπα τα δυο παράθυρα είναι για να μην δημιουργείται μπερδεμα στον χρήστη σχετικά με το κάθε παράθυρο.

Στον ίδιο άξονα (ομοιομορφία στην εμφάνιση μεταξύ IR και Raman) κινηθήκαμε και κατά την δημιουργία των προγραμμάτων για την σύγκριση ενός φάσματος άγνωστου στοιχείου με τα φάσματα από την βάση μας.

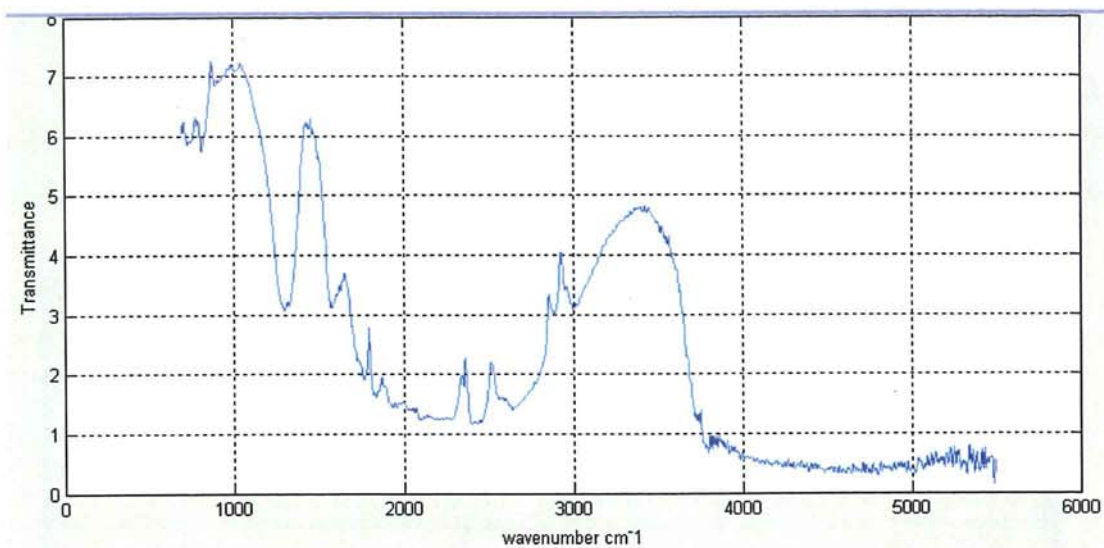
### 12.3 Η βιβλιοθήκη

Το αρχικό παράθυρο του προγράμματος της βιβλιοθήκης φαίνεται στην εικόνα 12.2 Και όπως μπορεί να παρατηρήσει κανείς χωρίζεται σε 4 περιοχές.



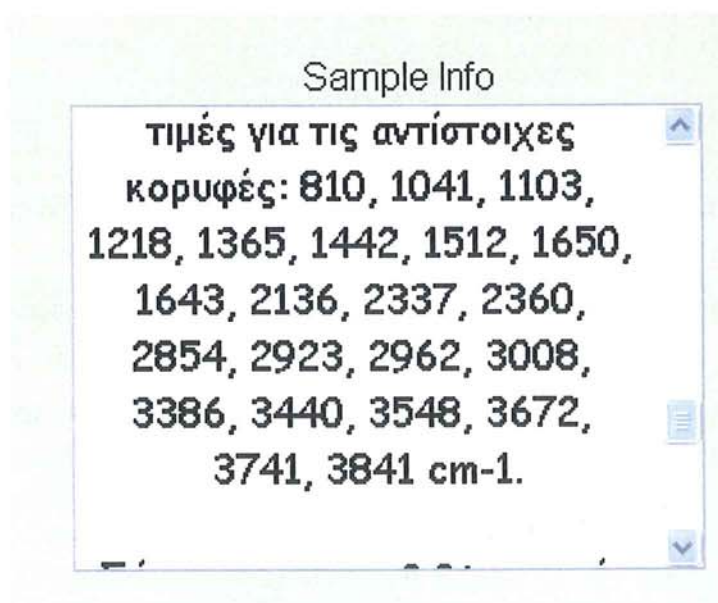
**Εικόνα 12.2:** Το αρχικό παράθυρο του προγράμματος-βάση.

Η πρώτη και βασικότερη περιοχή του προγράμματος-βάση είναι η περιοχή που είναι ένα πλέγμα γραμμών σε λευκό φόντο. Εκεί εμφανίζεται το φάσμα (είτε IR είτε Raman ανάλογα τι έχουμε διαλέξει στην αρχή) και μπορούμε έτσι να έχουμε μια πρώτη εικόνα των χαρακτηριστικών του στην εν λόγω φασματοσκοπία (εικόνα 12.3).



**Εικόνα 12.3:** Η εμφάνιση του φάσματος για την επιλεγμένη τεχνική

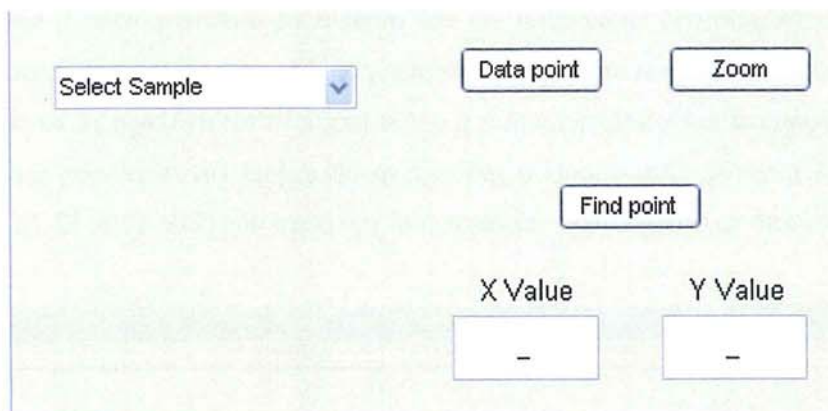
Η δεύτερη και πιο σημαντική περιοχή είναι αυτή που περιλαμβάνει το λευκό κουτί μαζί με την ταμπέλα «Sample Info». Εδώ για κάθε δείγμα-στοιχείο που «φορτώνουμε» εμφανίζονται κάποια πολύ βασικά στοιχεία για το δείγμα και κυρίως θέματα που αφορούν την επιλεγμένη φασματοσκοπία (Εικ. 12.4).



**Εικόνα 12.4:** Η δεύτερη περιοχή

Η τρίτη περιοχή είναι αυτή κάτω από την πρώτη και αριστερά από την δεύτερη περιοχή. Εκεί έχουν τοποθετηθεί τα κουμπιά που ελέγχουν την εμφάνιση του δείγματος αλλά και που μπορούν να μας δώσουν πληροφορίες για τις τιμές των γραφημάτων (Εικ. 12.5)





**Εικόνα 12.5:** Περιοχή ελέγχου δείγματος και ανάλυσης του φάσματος.

Το πρώτο και βασικότερο στοιχείο αυτής της περιοχής είναι το μενού από το οποίο επιλέγουμε το δείγμα για το οποίο θέλουμε να δούμε το φάσμα του. Άλλο σημείο αυτής της περιοχής είναι η λειτουργία “Data Point” με την οποία μπορεί ο χρήστης να πάει να δει την ακριβή τιμή σε οποιαδήποτε σημείο του φάσματος επιθυμεί.

Με την επιλογή zoom ο χρήστης μπορεί να εστιάσει σε ένα μέρος του φάσματος προκειμένου να το εξετάσει καλύτερα.

Με το κουμπί «Find point» το οποίο συνδυάζεται με τα κουτιά «X value» «Y value», ο χρήστης μπορεί αμεσα να δει την τιμή περίπου σε οποιαδήποτε σημείο τον ενδιαφέρει. Δεξιά της περιοχής που εμφανίζει τα στοιχεία του δείγματος της βάσης είναι η τέταρτη περιοχή η οποία περιλαμβάνει βασικά στοιχεία ελέγχου του προγράμματος όπως είναι αυτό του «Reset» με το οποίο το πρόγραμμα έρχεται στην αρχική του κατάσταση προκειμένου ο χρήστης να μελετήσει κάποιο άλλο δείγμα.

#### 12.4 Συγκριτική ανάλυση νέων φασμάτων

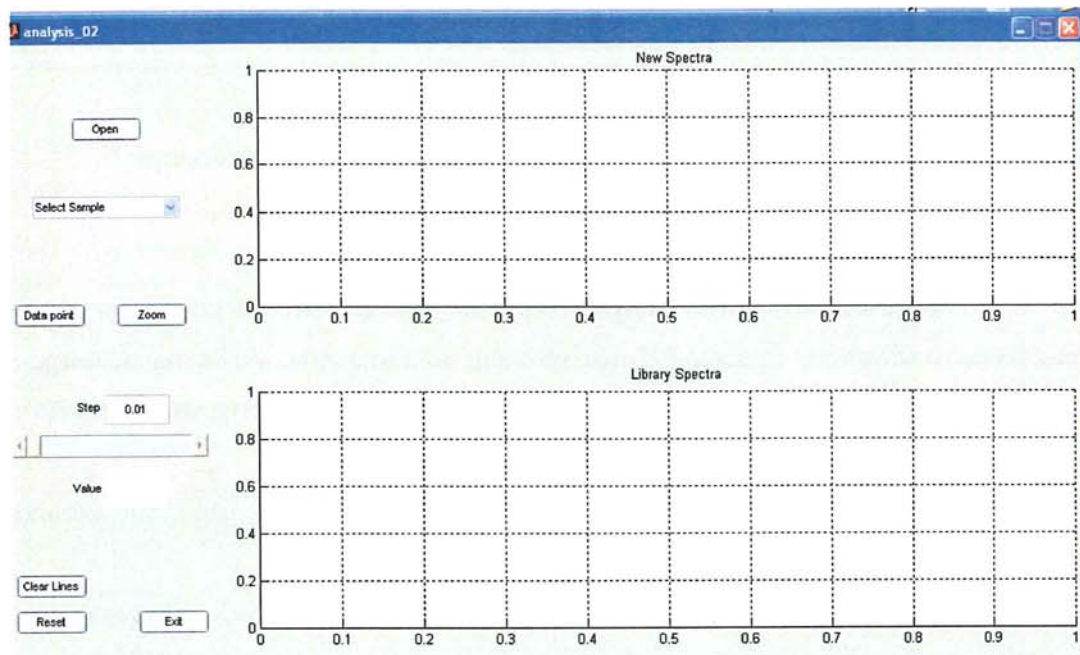
Με το πρόγραμμα της σύγκρισης δύο φασμάτων (ένα νέο και ένα από την βάση μας) μπορεί κανείς εύκολα και γρήγορα να μελετήσει το δείγμα του.

Οπώς μπορεί να δει κανείς, το παράθυρο του προγράμματος χωρίζεται πλέον σε δύο περιοχές για φάσματα και σε μια περιοχή ελέγχου.

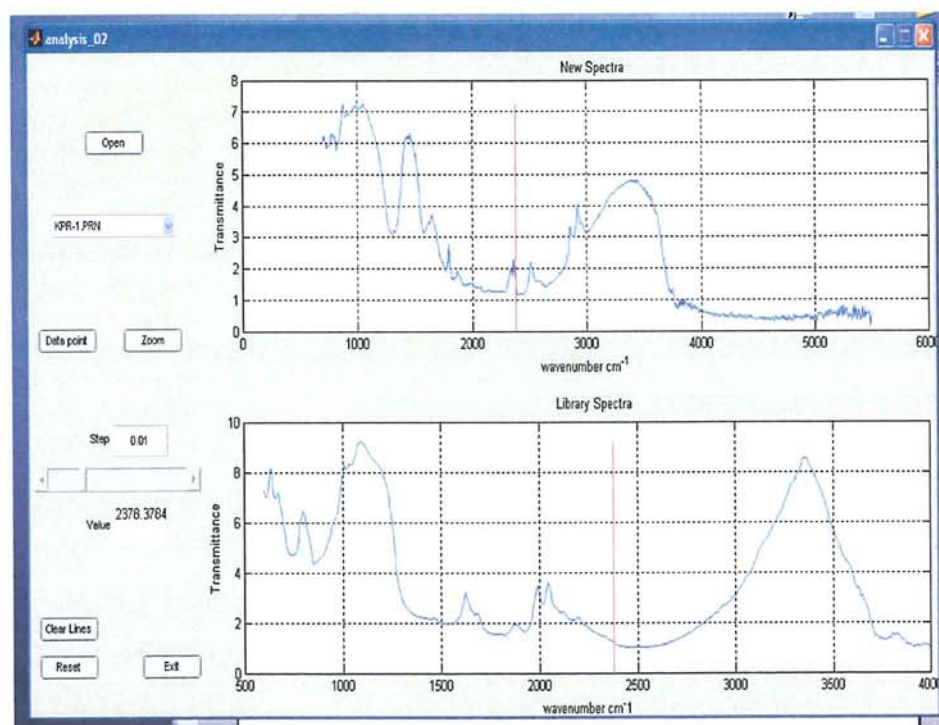
Με την εντολή «open» ο χρήστης μπορεί να ανοίξει ένα δικό του νέο φάσμα και να το συγκρίνει με τα φασματα από την βάση. Το νέο φάσμα από το «open» σχεδιάζεται στην επάνω περιοχή.

Με την λίστα που βρίσκεται ακριβώς κάτω από το «open» ο χρήστης μπορεί να διαλέξει το δείγμα με το οποίο θέλει να συγκρίνει το δικό του ενώ οι επιλογές «Data Point» και «Zoom» λειτουργούν ακριβώς όπως και στην περίπτωση της απλής βιβλιοθήκης.

Νέο στοιχείο στο πρόγραμμα για την συγκριτική ανάλυση, είναι η μπάρα που έχει προστεθεί προς το τέλος και αριστερά του παραθύρου. Με την μπάρα αυτή, εμφανίζεται μέσα στα δύο γραφήματα μια κόκκινη γραμμή η οποία μετακινείται ανάλογα με το που μεταφέρει την μπάρα ο χρήστης. Έτσι μπορεί ο χρήστης να μελετήσει την σύγκληση ή απόκλιση του φάσματος του από το στοιχείο που μελέτησε από την βάση μας (Εικ. 12.6, 12.7).



Εικόνα 12.6: Αρχική εικόνα του παραθύρου που αφορά την συγκριτική ανάλυση.



Εικόνα 12.7: Η λειτουργία της γραμμής που βοηθά στην σύγκριση των δύο γραφημάτων.

## ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ ΚΑΙ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

Με την παρούσα εργασία εντοπίστηκαν οι θέσεις που αναφέρονται από τον Θεόφραστο στο έργο του *Περί Λίθων* ως τόποι εξόρυξης ορυκτών χρωστικών. Επιβεβαιώθηκαν οι μέθοδοι που προτείνει για παραγωγή ψιμυθίου, ιού του χαλκού, και κύανου του αιγύπτιου. Με την μεθοδολογία αναλυτικών τεχνικών που ακολουθήθηκε, ταυτίστηκαν τόσο τα ορυκτολογικά είδη στην ανεπεξέργαστη τους μορφή που απαντώνται στα μεταλλεία, όσο και στην μορφή χρωστικών που έχουν χρησιμοποιηθεί στην ζωγραφική. Η συγκέντρωση των φασμάτων Raman και IR-PAS στην βάση δεδομένων δίνει την δυνατότητα στο μέλλον να λειτουργούν σαν δείγματα αναφοράς για παραβολή με εξεταζόμενα δείγματα.

Προτείνεται στο μέλλον να γίνει στατιστική επεξεργασία των ήδη αναλυθέντων δειγμάτων καθώς και περαιτέρω αναλύσεις προκειμένου να διαπιστωθεί το χημικό προφίλ της κάθε περιοχής που ερευνήσαμε. Ειδικότερα εμείς χρησιμοποιήσαμε την τεχνική ICP/MS για να προσδιορίσουμε τα στοιχεία εκείνα που θα μπορούσαν να ευθύνονται για τις ιδιότητες της Λημνίας γης και της Σαμίας γης. Αυτό θα μπορούσε να γενικευθεί στο μέλλον προκειμένου να διερευνηθεί το πλήθος των ιχνοστοιχείων της κάθε περιοχής που ερευνήσαμε. Προτείνεται η χρήση της μεθόδου ICP/MS για την αναζήτηση ιχνοστοιχείων δηλωτικών προέλευσης ενός ορυκτού. Φυσικά η εφαρμογή της ανάλυσης ICP/MS πρέπει να γίνει σε συνδυασμό με την χρήση της Ηλεκτρονικής Ηικροσκοπίας Σάρωσης με ζεύξη μικροαναλυτή φθορισμού ακτίνων-Χ ώστε να έχουμε όσο το δυνατόν περισσότερα στοιχεία στα εξεταζόμενα δείγματα.

Όσον αφορά την Φωτοακουστική Φασματοσκοπία Υπερύθρου μπορεί να γενικευθεί η χρήση της στο μέλλον στον τομέα της αναγνώρισης χρωστικών ουσιών. Αυτό έχει ιδιαίτερη σημασία γιατί η συγκεκριμένη τεχνική δεν απαιτεί προετοιμασία δείγματος και γι αυτό τον λόγο θεωρείται μη καταστροφική. Η σύγκριση των φασμάτων που λήφθηκαν με αυτή την τεχνική με αντίστοιχα φάσματα από Υπέρυθρη Φασματοσκοπία Διέλευσης με χρήση παστίλιας Βρωμιούχου καλίου έδειξε ότι έχει μεγάλη ακρίβεια στην αναγνώριση των εξεταζόμενων δειγμάτων. Μπορεί να εφαρμοστεί με ασφάλεια σε έργα τέχνης γιατί η πολύ μικρή ποσότητα που απαιτείται για το δείγμα (μόλις μερικά μικρογραμμάρια) εγγυάται την ακεραιότητα του έργου. Η μη απαίτηση προπαρασκευής του δείγματος έχει μεγάλη σημασία γιατί το αποσπασθέν δείγμα μπορεί να επανατοποθετηθεί στην περίπτωση που αυτό είναι εφικτό. Εάν μάλιστα πρόκειται για απολέπιση χρωματικού στρώματος, το απολεπισθέν κομμάτι μπορεί να αναλυθεί και μετά να τοποθετηθεί στην ακριβή θέση από όπου αποσπάστηκε.

Φυσικά η τεχνική αυτή καλό είναι να εφαρμοστεί σε συνδυασμό με την μέθοδο Φορητής Φασματοσκοπίας Φθορισμού Ακτίνων-Χ για να έχουμε την λήψη των κύριων χημικών στοιχείων της φάσης που εξετάζουμε και στην συνέχεια να προβαίνουμε στην διερεύνηση του τύπου των δεσμών αυτών των στοιχείων με την εφαρμογή της μεθόδου της Υπέρυθρης Φωτοακουστικής Φασματοσκοπίας.

Τέλος η συσχέτιση των παραπάνω αναλυτικών αποτελεσμάτων και η αναδρομή στην βάση δεδομένων που έχουμε καταρτίσει, μπορούν να προσδιορίσουν το είδος της χρωστικής που μας ενδιαφέρει. Στην συνέχεια και εάν αυτό φυσικά είναι εφικτό μπορούμε να προβούμε στην επιβεβαίωση των αποτελεσμάτων που ήδη θα έχουμε με

τις προαναφερθείσες τεχνικές, με την χρήση της περίθλασης ακτίνων-X για να χαρακτηρίσουμε το ορυκτολογικό είδος.

Εδώ είναι σημαντικό να επισημανθεί ότι η Υπέρυθρη Φωτοακουστική Φασματοσκοπία παρουσιάζει προβλήματα στον προσδιορισμό ενώσεων του υδραργύρου κι αυτό γιατί στο υπέρυθρο δεν είναι διακριτές. Άρα εάν έχουμε μία χρωστική που γνωρίζουμε ότι περιέχει υδράργυρο δεν μπορούμε να διευκρινήσουμε εάν αυτή είναι κινναβαρίτης, μετακινναβαρίτης ή οξείδιο του υδραργύρου. Θα πρέπει να χρησιμοποιήσουμε την Φασματοσκοπία Raman η οποία έχει την δυνατότητα να διακρίνει με μεγάλη ακρίβεια το κιννάβαρι. Με αυτόν τον συνδυασμό τεχνικών μπορούμε κατά περίπτωση να αντιμετωπίζουμε τα ανακύπτοντα προβλήματα χαρακτηρισμού χρωστικών.

## Βιβλιογραφία

### Διεθνής Βιβλιογραφία

Adams F. D. (1934) The origin and Nature of ore Deposits-An historical Study, *Bulletin of the Geological Soc. Of America*, Vol.45, p.374-424.

Akyuz, S., Akyuz, T., Basaran, S., Bolcal, C., Gulec, A., (2007) FT-IR and micro-Raman spectroscopic study of decorated potteries from VI and VII century BC, excavated in ancient Ainos-Turkey, *Journal of Molecular Structure* 834-836, p.150-153.

Ardailon E. (1897), *Les mines du Laurium dans l'Antiquite*, Paris.

Aristotle (c. mid 4th century bc) (1955) *De coloribus in Short Natural Treatises "Parva naturalia"*, ed. W.D. Ross, Oxford, Oxford University Press, London.

Aristotle (1952),(c. mid 4th century B.C.) *Meteorology "Meteorologica"* part I, part II, trans. H.D.P. Lee, Loeb Classical Library, Cambridge, MA, Harvard University Press and London, Heinemann, (Collection of observations on winds, tides and other aspects.

Aubouin J. (1959) Contribution `a l' é geologique de la. Gr`ece septentrionale: les confins de l' Epire et de la. Thessalie. *Annales Geologiques des Pays Helleniques. 1*, p.1-483.

Augusti, S., (1967) *I Colori Pompeiani*, Roma.

Bancroft P. (1984) *Gem and Crystal Treasures* ed. Western Enterprises, *Mineralogical Record*, Fallbrook, CA, p. 488.

Baraldi & Fabbri (1981) Study of the bands Attributable to Crystallization water and Hydrated Metal Acetates, *Spectrochimica Acta* 37 A, p. 89-92.

Baranska H., Labudzinska A., Terpinski J., (1987) *Laser Raman Spectroscopy: Analytical Applications*, Ed. John Wiley and Sons, New York.

Barbaro M., Herrera R. Urbina, C. Cozza, D. Fuerstenau and A. Marabini, (1997), Flotation of oxidized minerals of copper using synthetic chelating reagents as collectors. *Int. J. Min. Proc.* 50 p. 275-287.

Baxter, M.J, (1994) *Exploratory multivariate analysis in archaeology*. Edinburgh University Press.

Bayer, G. and Wiedemann, H.G (1976) Ägyptisch Blau, ein synthetisches Farbpigment des Altertums, wissenschaftlich betrachtet, *Sandoz-Bull.* 40 p. 20-39.

Bayer, G. and Wiedemann, H.G.(1975) *Bildung und Stabilität von Ägyptisch-Blau (Cuprorivait)*, *Naturwissenschaften* 62 (2) p. 181-182.

Bear M. L. (1963), *The mineral resources and Mining Industry of Cyprus*, Bulletin No. 1., Ed. Geological Survey department , Cyprus.

Bell, A. G., (1880) Upon the production of sound by radiant energy. *American*

*Journal of Science* 20, p. 305–324.

Bellon Pierre du Mans (1554), *Observations sur plusieurs singularites*, Paris.

Bellon Pierre du Mans (1555), *Les Observations sur plusieurs singularites*, Paris.

Berthelot M. (1885) ελληνική έκδοση (1906) *Η της Αλχημείας Γένεσις*, (μετάφραση Στεφανίδη Μιχ.) Εκδ. Βιβλιοθήκη Μαρασλή- Τύποις Σακελλαρίου Π.Δ. Αθήναι.

Bishop Janice L. and Enver Murad (2005) The visible and infrared spectral properties of jarosite and alunite in *American Mineralogist*, vol. 90, no. 7, p. 1100-1107.

Bishopp, D. W. (1952), The Troodos massif, Cyprus, *Nature*, 169, p.489.

Blanco Piña, H.; Fernández Marina, E.; Araus Quilez, M. (1974). Análisis Económico de la Industria del Mercurio, *First International Congress for Mercury*, (1) Barcelona, Spain, p. 59–64.

Bordignon, F., Postorino, P., Dore, P., (2007) In search of Etruscan colours-A spectroscopic study of a painted terracotta Slab from Ceri. *Archaeometry*, 49, 1, p. 87-100.

Boreadis, G. (1953) On the sediments of kaolin at the site of Kontaros (Melos Isl.) *Greek Geological Society*, vol.1 p.157-180.

Brekoulaki, H., Perdikatsis, B., (2002) Ancient Painting on Macedonian Funerary Monuments, IV-IIIc B.C., A comparative Study on the use of color, Study on the use of color. *Color in ancient Greece*. Lambraki research foundation & Aristotle Univ. of Thessaloniki, p. 147-154.

Briks L.S. (1963) *Electron Probe Microanalysis*, New York.

Brinkmann V. (2007) Colors on Ancient Sculptures in the *Catalogue of the exhibition: National Archaeological Museum of Athens*, Greece. p. 14-89.

Brown, L.K., Clark H.J.R., (2002) Analysis of pigmentary materials on Vinland map and tartar relation by Raman microscopy, *Analytical Chemistry* 74, p. 3658-3661.

Bury, R. G., (ed. and tr.), (1960), *Plato: Timaeus, Critias, Cleitophon, Menexenus, Epistles*, Mass, Loeb Classical Library, Cambridge.

Butz J (1912) *Die Eruptivgesteine der Insel Samos*. Central Min, p.609-615, 641-651,673-683.

Calamiotou., M, Siganidou., M and Filippakis., S.E, (1983) X-ray analysis of pigments from Pella, Greece. *Studies in Conservation*, 28, p.117-121.

Caley, E.,R., Richards, J., F., C., (1956) *Theophrastus, On Stones (De Lapidus)*, ed. Ohio State Univ. Press. U.S.A.

Cameron., M.A.S, Jones., R.E and Filippakis., S.E, (1977) Analyses of Fresco samples from Knossos. *The Annals of the British School of Archaeology in Athens*, 72, p.123-184.

Carslaw H.S., Jaeger J.C., (1959). *Conduction of Heat in Solids*, Clarendon, Oxford.

Chase, W T. (1971) "Egyptian Blue as a Pigment and Ceramic Material." *In Science and Archaeology*, ed. R. H. Brill. Cambridge, MIT Press, p. 80-90.

Church, A.H. (1915) *The chemistry of paints and paintings*, 4th edition, Seeley and Co., London.

Clark R.H., Long D.A. (1988) *International Conference on Raman Spectroscopy*, Ed. John Wiley and Sons, Chichester, U.K.

Clark, R.H., Wang, Q., Correia, A., (2007) Can the Raman spectrum of anatase in artwork and archaeology be used for dating purposes? Identification by Raman microscopy of anatase in decorative coatings on Neolithic (Yangshao) pottery from Henan, China, *Journal of Archaeol Sci. Issue 34*, p.1787.

Clayton B., Brisbin J., Sutton K., Caruso J., (2000), New approaches for elemental speciation using plasma mass spectrometry, *American Laboratory*, 32 (3) p.17-32.  
Couprie, C and Lautie, (2001) A, Etude de la surface d'oeuvres d'art par spectrometrie Raman, *La Revue de Metallurgie*, p.789-793.

Crawford, J.W. (1988) Famous mineral localities: The Almaden mines Ciudad Real Spain, *Mineralogical Record*, 19(5), p. 297-302.

Cullity B.D., Stock S.R., (2001). *Elements of X-Ray Diffraction*, Prentice Hall.  
Davies O. (1935) *Roman Mines in Europe*, London.

Edwards, H.G., Hassan N.F., Middleton, P.S., (2006) Anatase-a pigment in ancient artwork or a modern usurper? *Anal. Bioanal Chem.* 348(6) p.1356-1365.

Edwards, H.G.M., Middleton P.S., Jorge Villar, S.E., et al., (2003) Romano-British wall-paintings II: Raman spectroscopic analysis of two villa sites at Nether Heyford, Northants. *Analytica Chem. Acta 484*, p.211-221.

Edwards, H.G.M., Oliveira, L.F.C., Middleton, P., (2002). Romano-British wall-painting fragments: a spectroscopic analysis, *The Analyst* 127, 277-281.

Egerton R.F., (2005) *Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to TEM, SEM and AEM*, ed. Springer.

Enrique Ortega Gironés and Carlos Díez Viejobuena, (2001) *Large mines and the community, Socioeconomic and Environmental Effects in Latin America, Canada, and Spain* Edited by Gary McMahon and Felix Remy.

Fiedler Karl G. (1840) Reise durch alle Theile des Konigsreiches Griechenland in aufgang der Konigl, *Griechischen in den Jahren 1834-1837*, erste T., Leipzig 1840.

Filippakis, S.E., Perdikatsis, B., Paradelis, T (1976) An analysis of Bleu Pigment from Greek bronze Age, *Studies in Conservation*, 21, p. 143-153.

Filippakis, S.E., Perdikatsis, B., Assimenos, K., (1979) X-ray Analysis of Pigments from Vergina Greece, (second Tomb), *Studies in Conservation*, 24, p. 54-58.

Forbes, R.J. (1955) *Studies in Ancient Technology*, Vol. III, Leiden.

Frost, Ray L. and Wills, Rachael-Anne and Weier, Matt L. and Martens, Wayde N. (2005) A comparison of the Raman spectra of natural and synthetic K and Na-jarositic at 298, in *Journal of Raman Spectroscopy*, 36(5) p. 435-444.

Fitzhugh Elisabeth West (1986) Red Lead and Minium, in *Artists' Pigments- A Handbook of their History and Characteristics*, Vol. 1<sup>st</sup> editor Feller Robert L., National Gallery of Art, Washington Oxford University Press. (1986) p. 109- 139.

Fitzhugh Elisabeth West (1997) Orpiment and Realgar, in *Artists' Pigments- A Handbook of their History and Characteristics*, Vol. 3 editor Elisabeth West Fitzhugh, National Gallery of Art, Washington Oxford University Press, (1997) p. 47-80.

Gettens, R.J., and Stout, G., (1966) *Painting materials. A short Encyclopaedia*. Dover publications, N.Y.

Goldsmith J.A., Ross S.D. (1968) The infra-red spectra of azurite and malachite *Spectrochimica Acta Part A, Molecular Spectroscopy*, 24 (12), p. 2131-2137.

Goldstein J., Newbury D.E., Joy D.C., Lyman C.E., Echlin P., Lifshin E., Sawyer L.C., Michael J.R., (2003) *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, ed. Springer.

Goodall. R.A, Hall, J, Veil, R, Edwards, H.G.M and Fredericks, P.M, (2004) Raman microscopic investigation of paint samples from buildings at Copan, Honduras, *ICORS, Proceedings of the XIX International Conference on Raman Spectroscopy*, p.174-175.

Griffiths P.R., De Haseth J.A., (1986) *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, John Wiley and Sons, Chichester.

Guineau., R, (1989) Non-destructive analysis of organic pigments and dyes using Raman microprobe, microfluorometer or absorption microspectrophotometer', *Studies in Conservation*, 34, p.38-44.

Hall C. M., Higuera P. L., Kesler S. E., Lunar R., Dong H., Halliday A. N., (1997). Dating of alteration episodes related to mercury mineralization in the Almadén district. *Earth Planet. Sci. Lett.* 148, p. 287-298.

Helwig Kate (2007) Iron Oxide Pigments, Natural and Synthetic, in *Artists' Pigments- A Handbook of their History and Characteristics*, Vol. 4, editor Barbara H. Berrie, National Gallery of Art, Washington, Archetype Publications London p. 39- 109.

Hall, A.J. and Photos-Jones, E. (*in press*) Accessing past beliefs and practices: the



case of Lemnian Earth (accepted Aug 07) *Archaeometry*.

Hall, A.J., Fallick, A.E., Perdikatsis, V. and Photos-Jones, E. (2003) A model for the origin of Al-rich efflorescences near fumaroles, Melos, Greece: enhanced weathering in a geothermal setting, *Mineralogical Magazine*, 67, p. 363-379.

Hernandez a., Jébrak M., Higuera P., Oyarzun R., Morata D., Munhà J., (1999). The Almadén mercury mining district, *Spain. Miner. Deposita*, 34, p. 539-548.

Heyns A. M., (1972) The Low Temperature Infrared Spectra of the Copper (II) Acetates, *Journal of Molecular Structure* 11, p.93-103.

Jones, Horace Leonard (1917). *Strabo, The Geography, Volume: 3.*, Publ. W. Heinemann., London.

Jarvis K. E., Gray A. L., Houk R. S., (1992) *Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, Chapman and Hall, New York.

Kakouli, I, (2002), Late the Classical and Hellenistic painting techniques and materials: a review of the technical literature, *Reviews in Conservation*, No 3, p.56-67.

Karageorghis, V. (1969), *The Ancient Civilization of Cyprus.*, New York: Cowles Education.

Karageorghis V. (1982) *Cyprus: from the stone age to the Romans*, edition Thames and Hudson, London.

Karageorgiou (1947) *Samos, Historically, Paleontologically, Mineralogically* [in Greek] Samos Archives, V. 2, p.212-224.

Karageorgiou E D, (1947), *Samos (on geology, minerals, etc.)*, in Zafiriou 1946-62, v. 2, 212-24.

Karr, C., and Kovach, J. J., (1969), Far-infrared spectroscopy of minerals and inorganics in *Applied Spectroscopy*, 23, 220–221.

Katsaros, Th., Bassiakos, Y., (2002), *The colors of Theophrastus: Sources, characterization, and Application, Color in Ancient Greece*, The role of color in Ancient Greek Art and Architecture (700-31 B.C.) Edit. Aristotle Univ. of Thessaloniki-Lamprakis Foundation.

Katsaros Th., (2003) Kerotakis, pigment production by using of an Unknown Alexandrian Alchemical Apparatus, in *Extraordinary Machines and Structures in Antiquity*, ed. Peri tehnon, Patras p.69-73.

Katsaros Th., (2008) The Redness of Ulysses' Ships in *Science and Technology in Homeric Epics* Vol.8 , Ed. Springer, p. 385–389.

Katsaros Th., Liritzis I., Laskaris N. (2009) Is white pigment on Appelles' Palette a TiO<sub>2</sub> - Rich Kaolin? New Analytical results on the case of Melian – Earth,

Kekelia, S.A., Kekelia, M.A., Kuloshvili, S.I., Sadradze, N.G., Gagnidze, N.E., Yaroshevich, V.Z., Asatiani, G.G., Doebrich, J.L., Goldfarb, R.J., and Marsh, E.E. (2008), Kodis-Dziri Hg-As deposit, Mestia-Racha District, *Ore Geology Reviews* v. 34, 369-386.

Kilias, S.P., Naden, J., Cheliotis, I., Shepherd, T.J., Constantinidou, H., Crossing, J., Simos, I. (2001) Epithermal gold mineralisation in the active Aegean Volcanic Arc: the Profitis Ilias deposit, Milos island, Greece, *Mineralium Deposita*, v.36, p. 32

Kordellas A., (1878) *La Grece sous le rapport geologique et mineralogique*. Paris.

Kuhn Hermann (1993) Verdigris and Copper Resinate, in *Artists' Pigments- A Handbook of their History and Characteristics*, Vol. 2<sup>nd</sup> editor Ashok Roy , National Gallery of Art, Washington Oxford University Press, p.131-158.

Kuhn, H., (1967) Bleiweiss und seine Verwendung in der Malerei, *Farbe und Lack* 73, p. 209-213.

Kühn, H.,(1964) Grünspan und seine Verwendung in der Malerei, *Farbe und Lack*, 70, p. 703-711.

Kurella, A. und Strauss, I., (1983) Lapislazuli und natürliches Ultramarin, *Maltechnik-Restaur*, p. 34-54.

Launay De M. Luis (1895) *Notes sur Lemnos [Revue Archeologique]*, ed.Ernest Leroux , Paris.

Laurie, A.P., (1910) *Greek and Roman Methods of Painting*, Cambridge University Press.

Laurie.A.P.,(1910) *Materials of the 'Painters' Craft*, T.N.Foulis, London and Edinburgh.

Laver Marilyn (1997) Titanium Dioxide White, in *Artists' Pigments- A Handbook of their History and Characteristics*, Vol. 3 , editor Elisabeth West Fitzhugh, National Gallery of Art, Washington Oxford University Press, p.295-356.

Lewis I.R., Edwards H.G.M. (2001) *Handbook of Raman Spectroscopy*, Marcel Dekker, New York.

Lewis, E., (1996). *Alexander of Aphrodisias, On Aristotle Meteorology* 4, London/Ithaca, NY.

Liritzis, I Polychroniadou, E., and Perdikatsis, V., (2009) Further spectroscopic investigations (XRD, SEM) of Amfissa Cathedral wall paintings (*υπο προετοιμασία*).

Liritzis, I, Katsaros, T, Stevenson, C.M and Papageorgiou, I, (2009) Theophrastus of Eressus treatise on stones: a new reference data bank of pigment characterization by infrared photoacoustic spectroscopy (*υπο προετοιμασια*).

Low, M.J.D., and Baer, N.S., (1977) Application of infrared Fourier transform spectroscopy to problems in conservation. *Studies in Conservation*, 22, 116-128.

Lukas, A. & Harris J. R. (1962) *Ancient Egyptian materials and industries*. E. Arnold, London.

Legodi M. A, Waal (de) D., Potgieter J. H. and S. S. Potgieter (2001) Rapid determination of CaCO<sub>3</sub> in mixtures utilising FT—IR spectroscopy in *Minerals Engineering Volume 14, Issue 9*, p. 1107-1111.

Maiorov, A.N., Suderkin, A.I., and Krepoy, M.E. (1965) *Report by the Survey and Prospecting Team on the results obtained in 1963-1964 at the lapis-lazuli occurrences of Afghanistan*. In *Rec. Off., DGMS*. Kabul, Afganistan.

Makanishi K., (1962.) *Infrared Absorption Spectroscopy – Practical*. Holden – Day, San Francisco. California.

Mantler, M, and Schreiner, M (2001) M, X-ray analysis of art and archaeology. In *J. Radioanalytical & Nucl. Chem., Vol.247, No 3*, p. 635-644.

Martínez, Julio Zarraluqui. (1934) Los almacenes del azogue (minas de cinabrio). *La historia frente a la tradición. Tomos 1 y 2. Librería Internacional de Roma*. Madrid, Spain.

Matilla Tascón, Antonio (1958). Historia de las Minas de Almadén. Volumen I (desde la época romana hasta el año 1645). *Consejo de Administración de Minas de Almadén y Arrayanes*. Gráficas OSCA S.A. Madrid, Spain.

McClelland J.F., Jones R.W., Bajic S.J., (2002) FT-IR Photoacoustic Spectroscopy in *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, J.M.Chalmers&P.R.Griffiths, eds, Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey,

McClelland, J., Jones, R.W., Luo, S. and Seavenson, L. (1993) A practical guide to FTIR Photoacoustic Spectroscopy'. In *Practical Sampling Techniques for Infrared Analysis*. Edited by P.B. Coleman. CRC Press, Boca Raton, Florida, Chapter 5.

McDonald Rob.S. (1958) Surface Functionality of Amorphous Silica by Infrared Spectroscopy, *Journal Phys.Chem. Vol. 62.*, p. 1168-1178.

Meissner B. (1925) *Babylonien und Assyrien*. II, 84. Heidelberg, von W. Foy. Vol. I., p. 351.

Melentis, J. (1968) Paleontological excavations at Samos Island: preliminary report. *Annales geologiques des Pays Helleniques*, 43, p.344-349.

Merrifield, M. P, (1849) *Original Treatises Dating from the XIIth to XVIIIth*

*Centuries on the Arts of paintings*, 2 vols, J.Murray, London, Rerpinted by Dover Publications, New York.

Michaelian K.H. (2003) *Photoacoustic Infrared Spectroscopy*, in *Chemical Analysis: A series of Monographs on Analytical Chemistry and its Applications*, Wiley & Sons Inc, Hoboken, New Jersey.

Milkey, R. C. (1960) Infrared spectra of some tectosilicales *Am., Mineral., Vol. 45*, p.990-1007.

Mills.J.S and White.R, (1977) Natural resins in art and archaeology, their sources chemistry and identification, *Studies in Conservation*, 22, 12-31.

Minas de Almadén y Arrayanes S.A. (Mayasa). (1982–1997). *Annual Reports*, Official files and archives, Madrid.

Moenke, H. (1962-1966) *Mineral-Spectren*, Akademie- Verlag, Berlin.

Mora., P, Mora., L, and Philippot., P, (1984) *Conservation of wall paintings*, London.

Newman A., (1996) Elements of ICP-MS in *Analytical Chemistry*, Issue 68, p.46A-51A.

Newman, S., Stolper, E. and Epstein, S., (1986) Measurement of water in rhyolitic glasses: Calibration of an infrared spectroscopic technique in *American Mineralogist* 71, p.1527-1541.

Nicholson, P.T. & Henderson, J. (2000), *Egyptian blue* In: P. Nicholson and I. Shaw (eds.), *Ancient Egyptian materials and technology*, Cambridge University Press p. 107-111.

Nyquist R.A. & Kagel O. R., (1971) *Infrared Spectra of Inorganic Compounds* , New York, p. 194-195 and p.198-199.

Olesik J.W., (1996), Fundamental Research in ICP-OES and ICP-MS, *Analytical Chemistry*, 68, 469A-474A.

Papanikolaou, D. (1979) Unites tectoniques et phases de deformation dans l'ile de Samos, Mer Egee, Grece, in *Bull. Soc. Geol. France*, XXI, 6, p.745-752.

Paul C. Painter, Randy W. Snyder, Jack Youtcheff, Peter H. Given, Henry Gong and Norman Suhr (1980), Analysis of kaolinite in coal by infrared spectroscopy, *Fuel Volume 59, Issue 5*, p. 364-366.

Perdikatsis, B., Kilikoglou, V., Sotiropoulou, S., Chryssikopoulou, A., (2000), Physicochemical Characterization of Pigments from Thera Wall paintings, in *the Wall paintings of Thera*, ed. Thera Foundation, p.103-129.

Perdikatsis, B., Maniatis, I., Saatsoglou- Paliadeli, Chr., (2002) Characterization of the pigments and painting Technique used on the Vergina Stelae in *Color in Ancient Greece, The role of color in architecture and Art*, ed. Univ. of Thessaloniki & Lambraki Foundation, Thessaloniki, p. 245-259.

Philippson, A., (1959) Die griechischen Landschaften. Eine Landeskunde, *Das Agaische Meer und seine Inseln, IV*, p. 412.

Philips Analytica. *Principles and Practices of Infrared Spectroscopy*. Pye Unicam Ltd, Cambridge. (1986).

Photos-Jones, E., Cottier, A., Hall, A.J. & Mendoni, L.G. (1997) Kean Milto: the well-known iron oxides of antiquity. *The Annual of British School at Athens*. 92, p.359-371.

Photos-Jones E., V Perdikatsis, S Chiotis and E Demou (2000) *Industrial Minerals Exploitation in the Aegean: the case of Samian earth*, (unpublished), Glasgow, p. 24,

Photos-Jones E., A. J. Hall, B. Περδικάτσος, Ε. Δήμου, Ε. Χιώτης (2008) Τα όρια μύθου και πραγματικότητας για θεραπευτικές γαίες της Αρχαιότητας, *Abstract in Symposium (5th Symposium of the Hellenic Society for Archaeometry Athens)*.

Photos-Jones, E., Hall, A.J., Atkinson, J.A., Tompsett, G., Cottier, A. and Sanders, G.D.R. (1999) The Aghia Kyriaki, Melos, Survey: prospecting for the elusive earths in the Roman period in the Aegean, *The Annual of the British School at Athens*. Issue 94. p. 3

Piotrovsky Boris (1987) *The Hermitage*, Aurora Art Publishers, Leningrad.

Plesters Joyce (1993) Ultramarine Blue, Natural and Artificial, in *Artists' Pigments- A Handbook of their History and Characteristics, Vol. 2<sup>nd</sup>* editor Ashok Roy, National Gallery of Art, Washington, Oxford University Press p. 37- 66.

Pliny the Elder, *Natural History (35th Book)*, (1966) The Loeb Classical Library, W.Heinemann Ltd, Cambridge MA.

Porto, S.P.S., Giodomaine J.A and T.C. Damen, (1966) Raman spectra Calcite, *Phys. Rev.*, 147 p. 608.

Peters M.J., McNeil L.E. and Dy, K. (1996) Vermilion Raman spectra, in *Solid State Comm.*, 97, p. 1095.

Prichard, H. M. and G. Maliotis, 1998. Gold mineralization associated with low-temperature, off-axis, fluid activity in the Troodos ophiolite, *Cyprus Journal of the Geological Society* 155, p.223-231.

Profi, S., Weier, L., Filippakis, S.E., (1974) X-ray Analysis of Greek Bronze Age pigments from Mycenae, *Studies in Conservation*, 19. p. 105-112.

Profi, S., Perdikatsis, B., Filippakis, S.E., (1977) X-ray Analysis of Greek Bronze Age Pigments from Thera (Santorini), *Studies in Conservation*, 22, p.107-115.

Profi, S., Weier, L., Filipakis, S.E., (1976) X-ray Analysis of Greek Bronze Age from Knossos, *Studies in Conservation*, 21. p. 34-39.

Rayleigh, L. (1881), *The Photophone in Nature*, vol. 23, p. 274-275.

Reddy J., B., & Sarma K., B., N., (1981) Absorption Spectra of Cu<sup>2+</sup> in Azurite, in *Solid State Communications* 38, p. 547-549.

Reimer L., Hawkes P.W., (1998) *Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis*, Springer.

Riederer Josef, (1997), Egyptian Blue, in *Artists' Pigments- A Handbook of their History and Characteristics*, Vol. 3 editor Elisabeth West Fitzhugh, National Gallery of Art, Washington Oxford University Press, p. 23-46.

Robertson R. H. S. (1958) The Earths of Theophrastus, in *The Classical Review*, ed. Oxford At the Clarendon Press, London, Vol. 8, p. 38-39.

Robertson, A. H. F. and P. Degnan, (1998). Significance of modern and ancient oceanic Mn-rich hydrothermal sediments, exemplified by Jurassic Mn-cherts from southern Greece in *Geological Society, Special Publications London*, v. 148 p. 217-240.

Rojaa, J.M (de la), V.G. Baonzab, and M. San Andrésa (2007) Application of Raman microscopy to the characterization of different verdigris variants obtained using recipes from old treatises, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Volume 68, Issue 4, p.1120-1125.

Rosencwaig, A. and Gersho, A., (1976) Theory of the photoacoustic effects with solids, *Journal of Applied Physics*, 47, p. 64 – 69.

Rutherford J., Gettens and Elisabeth West Fitzhugh (1993) Malachite and Green Verditer, in *Artists' Pigments- A Handbook of their History and Characteristics*, Vol. 2<sup>nd</sup> editor Ashok Roy, National Gallery of Art, Washington Oxford University Press, p.183-202.

Rutherford J., Gettens and Elisabeth West Fitzhugh and Robert L. Feller (1993) Calcium Carbonate Whites, in *Artists' Pigments- A Handbook of their History and Characteristics*, Vol. 2<sup>nd</sup> editor Ashok Roy, National Gallery of Art, Washington Oxford University Press, p.203-226.

Rutherford J., Gettens, Kuhn Hermann, and Chase W., T., (1993) Lead White, in *Artists' Pigments- A Handbook of their History and Characteristics*, Vol. 2<sup>nd</sup> editor Ashok Roy, National Gallery of Art, Washington Oxford University Press, (1993) p.67-82.

Rutherford J., Gettens, Robert L. Feller and Chase T. W. (1993) Vermilion and Cinnabar, in *Artists' Pigments- A Handbook of their History and Characteristics*, Vol. 2<sup>nd</sup> editor Ashok Roy, National Gallery of Art, Washington Oxford University Press, p. 159-182.

Saupe, F. (1990) Geology of the Almaden mercury deposit, province of Ciudad Real, Spain. *Econ. Geol.* 85, p.482-510.

Sabbides, A. C. G. (2001) Observation on mines & quarries in the Byzantine Empire, *Ekklesiastikos Pharos, Johannesburg*, 82.1, p.130-155.

Schlosser, M. (1904) Die fossilen Cavicornier von Samos, *Beitrage Paläontologische Forschung Österreich-Ungarn*, Wien, 17, p. 28-118.

Schweizer, F. und Mühletaler, B. (1968) Einige Grüne und Blaue Kupferpigmente, *Farbe und Lack*, 74, p. 1159-1173.

Sharples, R. W., (1987) Alexander of Aphrodisias: Scholasticism and Innovation, in *Aufstieg und Niedergang der römischen Welt*, H. Temporini and W. Haase (eds.), vol. 36.2 (Berlin), p. 1176-1243.

Skoog D.A., Holler F.J., Nieman T.A., (2002) *Αρχές της Ενόργανης Ανάλυσης*, εκδόσεις Κωσταράκη, Αθήνα.

Smith A.L., (1976) *Applied Infrared Spectroscopy*, Wiley – Interscience, New York.

Smith E., (2005) *Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach*. John Wiley and Sons, Sussex.

Sonder A., (1925) *Zur Geologie und Petrographie der Inselgruppe von Milos*. Zeit. Fur Vulk 8.

Stamatakis M.G. (1987) Boron distribution in Hot springs, Volcanic Emanations, evaporates and sedimentary and volcanic Rocks of Cenozoic age in Greece. [*Greek text, English Abstract*] *Ph.D. dissertation Athens University*, Athens p. 497.

Stamatakis M.G. (1988) *Building stones from the ancient quarries of Agiades area, Samos Island, Greece*. In Marinos P. and Koukis G. Editors: *The engineering geology of ancient works, monuments and historical sites*, Bakema, Rotterdam 1990, Vol. 4, p.2043-2045.

Striova, J., Lofrumento, C., Zoppi, A., Castellucci, E.M., (2006) Prehistoric Anasazi ceramics studied by micro-Raman spectroscopy in *Journal of Raman Spectroscopy* 37, p.1139-1145.

Stuart B., (2004) *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Chichester.

Suryanarayana C., Grant Norton M., (1998) *X-ray Diffraction: A Practical Approach*, Plenum Press, New York and London.

Sun, MrNc-Suen (1963) The nature of chrysocolla from inspiration mine, Arizona, *American Mineralogist*, Vol. 48, p.649.

- Theodoropoulos, D., (1979), '*Samos. Carte Geologique au 1/50000*', I.G.M.R, Athenes.
- Theophilus, *An Essay upon various arts*, (1963) trans. By J.G.Hawthorne and C.S.Smith, University of Chicago Press reprinted (1979). Dover Publications, New York.
- Thevet An.d Angoulesme (1556), *Cosmographie de Levant*, Ed. Ian de Tournes, Lion.
- Thomas, Anne Wall (1980) *Colors From the Earth*, New York ed. Van Nostrand Reinhold.
- Thompson, D., (1936, reprint 1962) *The practice of Tempera Painting*, New York.
- Tite M. S., M. Bimson, and M. R. Cowell (1984) *Technological Examination of Egyptian Blue In Archaeological Chemistry III*, edited by J. B. Lambert. Washington, American Chemical Society, p. 215-42.
- Tite M. S. (1972) *Methods of physical examination in archaeology*, Seminar Press London.
- Tod M.N. (1946) *Greek Historical Inscriptions*, Oxford (reprint Chicago 1985).
- Tsakos K. (2003) *Samos- A Guide to the History and Archaeology*, Deutsches Archäologisches Institut, Athens.
- Wallert., A, (1995) Unusual pigments on a Greek marble basin, *Studies in Conservation* 40, p. 177-188.
- Wallert, A. (1984) Orpiment und Realgar, *Maltechnik-Restaur*, 90, p. 45.
- Wambeke (Van) Leopoldo. (1974) Production, consommation et demande future de mercure dans le monde et dans la Communauté Européenne in *First International Congress for Mercury, (1)*, Barcelona, Spain, p.65-92.
- Warren B.E., (1990) *X-Ray Diffraction*, Dover books London.
- Weber W. H., Merlin R.. (2000). *Raman Scattering in Materials Science*. Springer.
- White, R., (1981) *A review, with illustrations, of methods applicable to the analysis of resin / oil varnish mixtures*, ICOM Committee for Conservation Report 81/16/2, 6th Triennial Meeting, Ottawa.
- Wilson , R. A. M., & Ingham F., T., (1959) *The geology of the Xeros-troodos Area with an Account of the Mineral Resources*, Memoire. Geol. Surv., No 1, Cyprus.
- Wood, John (1872) *A Journey to the Source of the River Oxus*, New Revised Edition, London.
- Worthy W., (1988) Scope of ICP/MS expands to many fields, *Chemical and Engineering News*, 66, p.33-34.



Zuo, J., Xu, C., Wang, CH., Yushi, Z., (1999) Identification of the Pigment in painted pottery from Xishan site by Raman Microscopy, *Journal of Raman Spectroscopy* 30, p.1053-1055.

Zallen R., Lucovsky G., Taylor W., Pinczuk A. and Burstein E. (1970) Vermilion Raman spectra, *Phys. Rev. B*, (1), p. 4058.

## Ελληνική Βιβλιογραφία

Αλεξοπούλου, Α. (1993) *Θετικές Επιστήμες και Έργα Τέχνης*, Εκδ. Γκόννη, Αθήνα.

Αλεξοπούλου, Α., Ιωακίμογλου, Ε., Μοίρα, Π. (1992) *Ανάλυση των Υλικών Κατασκευής των Ζωγραφικών Έργων με Φυσικοχημικές Τεχνικές*, Εκδ. Γκόννη, Αθήνα.

Αλούπη, Ελ., (2005) *Εξέταση, ανάλυση και τεκμηρίωση της Βάπτισης του Χριστού του Δομήνικου Θεοτοκόπουλου με μη καταστροφικές φυσικοχημικές τεχνικές*, Vol.5. Journal of the Benaki Museum, Αθήνα σελ. 87-114.

Αργυράκη Α., (2007) *Σημειώσεις του μαθήματος Αναλυτική Γεωχημεία*, τμ. Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος, ΕΚΠΑ, Αθήνα

Βαλαβανίδης Α.Π. (2006) *Φασματοσκοπία Οργανικών ενώσεων*, τμ. Χημείας, παν. Αθηνών.

Βορεάδης Γ. (1953) Αι εμφανίσεις κοιτασμάτων καολίνου εις την περιοχήν Κοντάρου-Τριών Πηγαδιών της Μήλου, *Δελτίον της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας Τόμος Ι, τόχος Ι*, σελ.157-180.

Δάβη Ν. Ελ. , (1960) Τα ηφαιστειογενή πετρώματα της νήσου Λήμνου, *Annales Geologiques des Pays Helleniques Ed. Mitzoroulos M. Αθήνα*, 1<sup>η</sup> σειρά, τόμος 11, σελ.1-83.

Δερμάτης Γ, (1994) *Τοπίο και μνημεία της Λαυρεωτικής*, Έκδοση Δήμου Λαυρεωτικής.

Διογένης Λαέρτιος, *Βίοι καὶ γνῶμαι τῶν ἐν φιλοσοφίᾳ εὐδοκίμησάντων*, Βιβλίον Ε' Βίος Θεοφράστου του Ερέσιου, [ed. H S Long, Oxford 1964].

Διοσκουρίδου Πεδανίου Αναζαρβέως (1598) *Περί ευπορίστων απλών τε και συνθέτων φαρμάκων Βιβλ. 2 και τα σωζόμενα άπαντα* Εκδ. Jano Antonio Saraceno.

Διοσκουρίδου Πεδανίου Αναζαρβέως(1529) *Περί ύλης Ιατρικής* , Βιβλ. 5<sup>ο</sup> Coloniae.

Διοσκουρίδου Πεδανίου Αναζαρβέως,(1958), (Dioscuridis pedanii Anazarbei) *De Materia Medica* , Libri quinque, Εκδ. Max Wellmann, Berolini.

*Εγκυκλοπαιδικόν Λεξικόν Ελευθερουδάκη* Εκδ. Β' Αθήνα 1962.

Ιάμβλιχος (1884) *Περί του Πυθαγορικού Βίου*, Εκδ. Nauck, Πετρούπολη.

Ιωακείμογλου, Ε., (1993), *Τα οργανικά Υλικά στην Τέχνη και την Αρχαιολογία*, εκδ. Τροχαλία, Αθήνα.

Κακαβογιάννης Χ. Ευ. (2005) *Μέταλλα Εργάσιμα και Συγκεχωρημένα – Η οργάνωση της εκμετάλλευσης του ορυκτού πλούτου της Λαυρεωτικής από την Αθηναϊκή Δημοκρατία*, ΥΠ.ΠΟ, ΤΑΠΑ, Αθήνα.

Καλτσάς, Ν., Vinzenz Brinkman, Raimund Wunsche, (2007), *Πολύχρωμοι Θεοί*, Εθνικό Αρχαιολογικό Μουσείο Αθηνών.

Κατερινόπουλος, Α., (1993) *Θεόφραστος Περί λίθων*, Εκδ. Σ.Ε.Σ.Ο.Α., Αθήνα.  
Κατερινόπουλος, Α. και Ζησιμοπούλου, Ε. (1994) *Τα ορυκτά των μεταλλείων του Λαυρίου*, εκδ. Σύλλογος Ελληνικών Συλλεκτών Ορυκτών και Απολιθωμάτων, Αθήνα.

Κονοφάγος Κ., (1980) *Το Αρχαίο Λαύριο και η Ελληνική Τεχνική Παραγωγής Αργύρου*. Εκδοτική Ελλάδος, Αθήνα.

Κορδέλλας, Α., (1886) *Χρωματολογία*, Αθήναι.

Κωνσταντίνου, Γ., Παναγίδης, Ι., Ξενοφάντος, Κ., Αφροδίσης, Σ., Μιχαηλίδης, Π., Κραμβής, Σ., (1997) *Η Γεωλογία της Κύπρου* εκδ. Τμήμα Γεωλογικής Επισκόπησης Κύπρου, Δελτίο Αρ. 10.

Λάνδερεδ Ξαβιέ (1843), *Περί της Νήσου Κέας, Αρχαιολογική Εφημερίς έτους 1843*, σελ.626-634.

Λεβίδης Αλ. (1994) *Πλίνιος ο Πρεσβύτερος περί της Αρχαίας Ελληνικής Ζωγραφικής- 35<sup>ο</sup> Βιβλίο της Φυσικής Ιστορίας*, εκδ. Αγρας, Αθήνα.

Λιάτσικας Νικόλαος (1955) *Γεωλογία και κοιτάσματα χρησίμων ορυκτών της Νήσου Μήλου*, Έκθεση αρ.20 Ινστιτούτο Γεωλογίας & Ερευνών Υπεδάφους, Αδημοσίευτη μελέτη του 1948.

Λυριτζής Ι., Κατσαρός Θ., Πολυχρονιάδου Ε., (2008) *Αναλύσεις χρωστικών σε έργα τέχνης. Ειδική περίπτωση: αρχαιομετρικές αναλύσεις αγιογραφιών του Σπύρου Παπαλουκά στην ιερά Μητρόπολη Αμφίσης, στο Νέες Τεχνολογίες στις Αρχαιογνωστικές Επιστήμες* (επιμ. Τόμου Λυριτζής Ι.) εκδ. Gutenberg, Αθήνα, σελ. 125-170.

Λυριτζής, Ι., (2007) *Φυσικές Επιστήμες και Αρχαιολογία*, (2η έκδοση), Τυπωθήτω-Γ.Δάρδανος, Αθήνα.

Μάνθος Κων. (1877), (1991 επανέκδοση) *Αρχαιολογία και ιστορία της νήσου Κέας*, επιμέλεια Μενδώνη Λ., Εκδ. Βουρκαριανή.

Ματθαίου Π.Α. (2007) *Πολιτεύεσθαι τους Κείους κατά πόλεις- Η διάσπαση ως*

μέσον πολιτικού ελέγχου, Κατάλογος έκθεσης, Επιμ. Λαγογιάννη-Γεωργακαράκου Μ. εκδ. Υπουργείο Πολιτισμού, Επιγραφικό Μουσείο, Αθηνά.

Μενδώνη Λ. (2007) *Πολιτεύεσθαι τους Κείους κατά πόλεις- Η διάσπαση ως μέσον πολιτικού ελέγχου*, Κατάλογος έκθεσης, Επιμ. Λαγογιάννη-Γεωργακαράκου Μ. εκδ. Υπουργείο Πολιτισμού, Επιγραφικό Μουσείο, Αθηνά.

Όξενκιουν-Πετροπούλου Μ., (2006) *Φασματομετρικές μέθοδοι*, Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα.

Ορλάνδος Αν, Τραυλός Ι, (1986) *Λεξικό αρχαίων αρχιτεκτονικών όρων* Αρχαιολογική Εταιρία Ελλάδος, Αθήνα. σελ. 230.

Παντζαρτζής Παρ. (2004) *Η συμβολή της Γεωλογίας στην δημιουργία των Θαυμαστών Γεωμορφών της Καππαδοκίας, Η δικιά μας Καππαδοκία*, επιμ. Κέκης Βας. εκδ. Ακρίτας, Αθήνα.

Παπαδημητρίου Γ. (1999) *Μέθοδοι Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας και Μικροανάλυσης*, Σχολή Μηχ. Μετ. Μετ., Αθήνα.

Παπαευθυμίου- Παπανθίμου Α, (1997) *Καλλωπισμός στο προϊστορικό Αιγαίο*, Εκδ. Βάνιας, Θεσσαλονίκη.

Περράκη Θ., Ορφανουδάκη Α. (1997) *Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης, Περιθλασιμετρία Ακτίνων Rontgen X*, Σχολή Μηχ.Μετ. Μετ., ΕΜΠ.

Πολυδεύκης Ιούλιος (2004) *Ονομαστικόν (Λεξικόν)*, βιβλία Α-Ε, Εκδ. Κάκτος, Οδυσσέας Χατζόπουλος, Αθήνα .

Πολυδεύκης Ιούλιος (2004) , *Ονομαστικόν (Λεξικόν)*, βιβλία Στ'-Ι', Εκδ. Κάκτος, Οδυσσέας Χατζόπουλος, Αθήνα.

Σακελλαρίου Μιχ. (1972) *Οικονομία –κοινωνία-πολιτεία ,στο Ιστορία του Ελληνικού Έθνους Τόμος Γ2*, εκδοτική Αθηνών, Αθήνα, σελ. 263.

Σακελλαρίου Μιχ. (1972) *Παρακμή των ηγεμονίδων πόλεων, στο Ιστορία του Ελληνικού Έθνους Τόμος Γ1*, Εκδοτική Αθηνών, Αθήνα ,σελ. 433-434.

Σταματάκη Μ. Γ., Ζαγκούρογλου Κ., (1984) *Η εμφάνιση Νίτρου της νήσου Σάμου*, Ορυκτός Πλούτος, τεύχος 33, σελ. 17-26.

Σταματάκος Ι. (1949) *Λεξικόν της Αρχαίας Ελληνικής Γλώσσης*, Εκδ. Δημητράκου Π. Αθήνα.

Στεφανίνης, Μ., (1896) *Η ορυκτολογία του Θεοφράστου*, εκδ. Βιβλιοθήκη Μαρασλή, Αθήνα.

Στράτης Ι.Α., Θεμελής Δ.Γ., Ζαχαριάδης Γ.Α., Ανθεμίδης Α.Ν., Οικονόμου Α.Σ., (2004) *Ενόργανη Χημική Ανάλυση ΙΙ*, Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη.

Τσιμπίδου –Αυλωνίτη, Μ.(2005) *Μακεδονικοί τάφοι στον Φοίνικα και στον*

Αγ.Αθανάσιο Θεσσαλονίκης, (ΥΠ.ΠΟ.Δημοσιεύματα του Αρχαιολογικού Δελτίου με αρ.91,) Έκδοση Ταμείου Αρχαιολογικών Πόρων και Απαλλοτριώσεων, Αθήνα.

Τσιμπίδου-Αυλωνίτη, Μ., Μπρεκουλάκη, Χ., (2002) Χρώμα και χρωστικές ύλες, ύλη και εικόνα σε δύο ταφικά μνημεία της Μακεδονίας, *Color in Ancient Greece, Ιδρυμα Ερευνών Λαμπράκη +Α.Π.Θ., Επιμ.Τιβέριος, Τσιαφάκη*, Θεσσαλονίκη σελ. 117-129.

Φυτίκας Μ., (1980) Νεογενής Ηφαιστειότητα στις περιοχές Βορείου και κεντρικού Αιγαίου, *Annales Geologiques des Pays Helleniques* 30, Αθήνα σελ.106-129.

Υφαντής Δ., (2008) *Υλικά- Διάβρωση & Προστασία* Εκδ. Εθν. Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.

## Ηλεκτρονική Βιβλιογραφία

[Eisenoxidpigmente \(at Pigmentlexikon by Th. Seilnacht\)](#)

[Carmi Weingrod, Earth Pigments: The Artist's Oldest Paintbox. \(at Daniel Smith Inc.\)](#)

[www.mos.org/sln/SEM/](http://www.mos.org/sln/SEM/)

[www.sciencemuseum.org.uk/on-line/electron/section4/sem.asp](http://www.sciencemuseum.org.uk/on-line/electron/section4/sem.asp)

<http://rruff.info/>

[Βογιατζής Γ., Γιαννόπουλος Σ. & Παπαθεοδώρου Γ. Στοιχεία Φασματοσκοπίας Raman. Σημειώσεις ΠΜΣ εφηρμοσμένης μοριακής φασματοσκοπίας. τμ. Χημεία. Παν. Κρήτης. 1999. \[http://tccc.iesl.forth.gr/AMS\\\_EPEAEK/courses/VGP/ICEHT-Lab\\\_Course.htm\]\(http://tccc.iesl.forth.gr/AMS\_EPEAEK/courses/VGP/ICEHT-Lab\_Course.htm\)](#)

[http://rruff.info/about/about\\_general.php](http://rruff.info/about/about_general.php)

<http://media.msanet.com/gasdetection/photoacoustic%20chemgard%20white%20pap.pdf>

[earth.google.com/download-earth.html](http://earth.google.com/download-earth.html) -

<http://minerals.cr.usgs.gov/icpms/intro.html>

[neo.jpl.nasa.gov/.../jarosite.html](http://neo.jpl.nasa.gov/.../jarosite.html)

<http://www.cee.vt.edu/ewr/environmental/teach/smprimer/icpms/icpms.htm>

[www.planetary.org/.../instruments.html](http://www.planetary.org/.../instruments.html)

[mse.iastate.edu/microscopy/home.html](http://mse.iastate.edu/microscopy/home.html)

[www.ucl.raman.library.html](http://www.ucl.raman.library.html)

[www.mindat.org/mineralindex.php](http://www.mindat.org/mineralindex.php)

[science.nasa.gov/newhome/headlines/ast05mar98\\_3.htm](http://science.nasa.gov/newhome/headlines/ast05mar98_3.htm)