

**ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ «ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΕΣ
ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ»**

Ελληνιστικές χάλκινες εφηλίδες από τον Πειραιά

**μελέτη της τεχνολογίας κατασκευής
και διάγνωση της κατάστασης διατήρησης**

Χριστίνα Θεοδοροπούλου

ΠΜΣ «Εφαρμοσμένες Αρχαιολογικές Επιστήμες»
Τμήμα Μεσογειακών Σπουδών, Πανεπιστήμιο Αιγαίου

Επιβλέπουσα: Καθ. Β. Αργυροπούλου

Τμήμα Συντήρησης Αρχαιοτήτων και Έργων Τέχνης Πανεπιστήμιο Δυτικής Αττικής

Εξεταστική Επιτροπή:

Καθ. Θ. Γκανέτσος
Τμήμα Μηχανικών Αυτοματισμού
Πανεπιστήμιο Δυτικής Αττικής

Αν. Καθ. Ι. Καραπαναγιώτης
Ανώτατη Εκκλησιαστική Ακαδημία
Θεσσαλονίκης

Ιούνιος 2018

ΔΗΛΩΣΗ ΜΗ ΛΟΓΟΚΛΟΠΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΛΗΨΗΣ ΠΡΟΣΩΠΙΚΗΣ ΕΥΘΥΝΗΣ.

Η εργασία που παραδίδω είναι αποτέλεσμα πρωτότυπης έρευνας και δεν χρησιμοποιώ πνευματική ιδιοκτησία τρίτων χωρίς αναφορές. Αναλαμβάνω όλες τις νομικές και διοικητικές συνέπειες που δύναμαι να αντιμετωπίσω σε περίπτωση που η εργασία μου αποδειχθεί ότι αποτελεί προϊόν λογοκλοπής, σύμφωνα με τον Κανονισμό του Ιδρύματος.

Περίληψη

Αυτή η μελέτη διερευνά την κατάσταση διατήρησης ελληνιστικών εφηλίδων από μολυβδόχο κρατέρωμα. Βρέθηκαν στον Πειραιά, λιμάνι της Αθήνας, σε ανασκαφή στο πλαίσιο κατασκευής του σταθμού μετρό «Δημοτικό Θέατρο». Αποκαλύφθηκαν σε αρχαία πηγάδια, γεμισμένα με αποθέσεις από την καταστροφή του Πειραιά από τους ρωμαίους υπό τον Σύλλα το 86 π.Κ.Ε. Εντοπίστηκαν σε τρία διαφορετικά μικρο-περιβάλλοντα: σε στεγνή επίχωση, σε υδατοκορεσμένο περιβάλλον και σε υδατοκορεσμένο περιβάλλον με διατηρημένα ξύλινα αντικείμενα. Διερευνήθηκαν τα στρώματα διάβρωσης με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης με φασματογράφο ενεργειακής διασποράς ακτίνων Χ (SEM-EDS) και φασματοσκοπία Raman. Έγινε απόπειρα να συνδεθεί η κατάσταση διατήρησής τους με το περιβάλλον που βρέθηκαν. Οι εφηλίδες από τα δύο πρώτα περιβάλλοντα είναι σε καλή κατάσταση και η διάβρωσή τους είναι τύπος Ι. Αυτή που βρέθηκε με διατηρημένα ξύλινα αντικείμενα, ήταν πλήρως ορυκτοποιημένη, με εκτεταμένη εναπόθεση δευτερογενούς χαλκού εξωτερικά, και ίχνη που παραπέμπουν σε μικροβιακά επηρεασμένη διάβρωση. Επιπλέον, προέκυψαν κάποιες τεχνολογικές και ιστορικές πληροφορίες.

Abstract

A condition assessment of Hellenistic leaded bronze bosses from Piraeus

The aim of this study is to investigate the corrosion processes of Hellenistic decorative leaded bronze bosses. They were unearthed from the center of Piraeus, the port of ancient and modern Athens, during the excavations for the construction of the metro station "Dimotiko Theatro". They all were found inside wells and a cistern, which were filled with deposits from the destruction of the city from the Romans, under Sulla's command at 86 BCE. They come from three different kinds of burial environments: 1) dry, 2) water-saturated and 3) water-saturated with a lot of waterlogged wood artifacts and other preserved organic materials. The corrosion layers and the metallic surfaces were examined through scanning electron microscopy and microanalysis (SEM-EDS), and Raman spectroscopy. An attempt was made to relate their condition with their burial environment. Those from the first and second environments were in a fairly good condition, mainly corrosion type I. The one from the third environment was completely mineralized, with an extensive redepotition of copper and evidences of microbially influenced corrosion. In addition, some information was acquired about their production technology and historical aspects.

*Στο σύντροφό μου Νίκο
που ήταν και είναι συνεχώς δίπλα μου
σε κάθε στιγμή, δύσκολη αλλά και όμορφη
τον αγαπώ!*

ευχαριστίες

Καταρχάς, θα ήθελα να ευχαριστήσω την κα Αργυροπούλου, επιβλέπουσα καθηγήτριά μου, η οποία με εμπιστεύτηκε και ανέλαβε να καθοδηγήσει τη διπλωματική μου εργασία, ήταν παρούσα όποτε τη χρειάστηκα, υποστηρικτική και εμπυχωτική.

Τον κ. Γκανέτσο που πολύ πρόθυμα δέχτηκε να κάνει τις αναλύσεις στα αντικείμενα που διερεύνησα, ήρθε στο χώρο εργασίας μου, μου παραχώρησε χρόνο και χώρο στο γραφείο του για επιπλέον αναλύσεις και μου έδωσε χρήσιμες συμβουλές.

Τον κ. Καραπαναγιώτη που μπορεί να μη συνεργαστήκαμε στο πλαίσιο της διπλωματικής μου, αλλά οι πολύ σαφείς και άρτια δομημένες διαλέξεις του με βοήθησαν να καταλάβω πολύ καλά τις φασματοσκοπικές μεθόδους ανάλυσης παρά τα κενά γνώσεις που είχα στο πεδίο της φυσικής και της χημείας.

Την κα Γιαννουλάκη και την κα Σιάτου, για τις συζητήσεις, τις συμβουλές και κυρίως τη συμβολή τους στις στιγμές που μου φαίνονταν αδιέξοδες.

Τον κ. Καραμπότσο, που περάσαμε ώρες μαζί, δίπλα στο SEM, και με ενθουσιασμό μου εξηγούσε τα πάντα και πήρα πολλά από κείνον, όχι μόνο επιστημονικά αλλά και μαθήματα ζωής.

Την Εφορεία Αρχαιοτήτων Πειραιώς και Νήσων και συγκεκριμένα την κα Χρυσουλάκη, προϊσταμένη, και την κα Παναγοπούλου, τμηματάρχη συντήρησης, που μου εμπιστεύτηκαν το συγκεκριμένο υλικό.

Τους συναδέλφους μου αρχαιολόγους, κ. Πέππα και κ. Κουτή, Δ. Ευαγγέλου αλλά και τον αρχιτέκτονα κ. Μπεντερμάχερ-Γερούση, για τις χρήσιμες πληροφορίες, τα σχέδια και τις φωτογραφίες που χρησιμοποίησα για την τεκμηρίωση της έρευνά μου.

Τους συναδέλφους μου συντηρητές, κ. Καλασαρίνη, κα Καρπάθιου, κα Λυγγοπούλου, κα Μπρόφα και κα Τριανταφύλλου, που βοήθησαν σε ένα σωρό μικρά και μεγάλα πρακτικά και μη ζητήματα.

Την αδερφή μου Σοφία, που, ανά πάσα ώρα και στιγμή, μου έλυνε απορίες δευτεροβάθμιας εκπαίδευσης, ούσα χημικός η ίδια.

Και τέλος τους φίλους μου, Βάσω, Ράνια, Θωμά, Φώτη, Μαρία, Ηλία, Φαίδρα, Θάλεια, που με όποιον τρόπο μπορούσε η καθεμία κι ο καθένας με στήριξε και με βοήθησε σ' αυτή τη διαδρομή και ειδικά την Κάτια, που προλαβαίνει κάθε ανάγκη σου πριν τη νιώσεις εσύ!

Περιεχόμενα

A.	Εισαγωγή	7
1.	Κράματα χαλκού στην Ελληνιστική Εποχή	9
2.	Διάβρωση κραμάτων χαλκού	17
2.1.	γενικά για τη διάβρωση	17
2.2.	μικροβιακά επηρεασμένη διάβρωση	22
2.3.	διάβρωση χαλκού	24
2.4.	διάβρωση κασσίτερου	28
2.5.	διάβρωση μολύβδου	29
2.6.	διάβρωση μολυβδούχου κρατερώματος	31
B.	Αντικείμενο μελέτης	42
1.	Ο Πειραιάς κατά την αρχαιότητα	42
2.	Η ανασκαφή στην πλατεία Αγίου Κωνσταντίνου	46
3.	Εξεταζόμενα ευρήματα	51
4.	Περιβάλλον ταφής	55
Γ.	Αναλύσεις	60
1.	Προετοιμασία αντικειμένων	60
2.	Αποτελέσματα αναλύσεων	63
2.1.	Εφηλίδες από στεγνό περιβάλλον (2053, 2261)	63
2.1.1.	ραδιογραφία	63
2.1.2.	μακροσκοπική-μικροσκοπική παρατήρηση	63
2.1.3.	ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης	66
2.2.	Εφηλίδες από υδατοκορεσμένο περιβάλλον (2835/1, /2, /3)	76
2.2.1.	ραδιογραφία	76
2.2.2.	μακροσκοπική-μικροσκοπική παρατήρηση	76
2.2.3.	ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης	79
2.2.4.	φασματοσκοπία Raman	85
2.3.	Εφηλίδα από υδατοκορεσμένο περιβάλλον με διατηρημένα οργανικά υλικά (ε003)	87
2.3.1.	ραδιογραφία	87
2.3.2.	μακροσκοπική-μικροσκοπική παρατήρηση	87
2.3.3.	ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης	92
2.3.4.	φασματοσκοπία Raman	97
Δ.	1. Συζήτηση	99
	2. Συμπεράσματα	110
	3. Μελλοντική έρευνα	112
	Βιβλιογραφία	113
	Παράρτημα φασμάτων SEM-EDS	129

A ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η κατασκευή του Μητροπολιτικού Σιδηροδρόμου Αττικής αποτελεί μια μοναδική ευκαιρία για την επιστήμη της αρχαιολογίας, αλλά και όλες τις επιστήμες που έχουν εντάξει στη μελέτη τους το αρχαιολογικό αντικείμενο. Το μέγεθος του κατασκευαστικού έργου, με τη συνακόλουθη τεχνική υποστήριξη, δίνει τη δυνατότητα να διερευνηθούν οι μαρτυρίες της ανθρώπινης δραστηριότητας σε μεγάλο βάθος, ως και 30 μέτρα κάτω από τη σημερινή επιφάνεια του εδάφους, που υπό τις συνήθεις συνθήκες, είτε σωστικών είτε συστηματικών ανασκαφών, αυτό θα ήταν πολύ δύσκολο να γίνει.

Αυτή την περίοδο βρίσκεται σε εξέλιξη η κατασκευή της επέκτασης της γραμμής 3, και των σταθμών του μετρό στον Πειραιά. Οι εκτεταμένες ανασκαφές στην περιοχή έδωσαν την ευκαιρία να αποκαλυφθούν οι υπόγειες δομές της αρχαίας πόλης και να έρθουν στο φως πλήθος τεχνουργημάτων, μαρτυρίες της καθημερινής, και όχι μόνο, ζωής μιας κοινωνίας που έδρασε στο μεγάλο λιμάνι της Αθήνας, 2.000 έως 2.500 χρόνια πριν. Παράλληλα, δίνεται η δυνατότητα να μελετηθεί η κατάσταση των υλικών από τα οποία έχουν κατασκευαστεί αυτά τα τεχνουργήματα, τα οποία βρέθηκαν σε ένα διαφορετικό περιβάλλον ταφής.

Στο πλαίσιο αυτό, η παρούσα μελέτη αποπειράται να διερευνήσει την κατάσταση διατήρησης αντικειμένων από κράματα χαλκού, και συγκεκριμένα των εφηλίδων, οι οποίες κοσμούσαν κάποτε θύρες και έπιπλα στις ελληνιστικές οικίες του Πειραιά.

Η επιλογή του υλικού έγινε με κριτήριο να είναι της ίδιας εποχής, παρόμοιου μεγέθους και υλικού, για την ίδια χρήση και κατά συνέπεια μορφοποιημένα με παρόμοιες τεχνικές. Προέρχονται κατευθείαν από την ανασκαφή, άρα είναι χωρίς επεμβάσεις συντήρησης, οι οποίες θα μπορούσαν να αφαιρέσουν τυχόν πληροφορίες ή να μεταβάλλουν τα αναλυτικά δεδομένα. Είναι από το ίδιο ανασκαφικό περιβάλλον, υπόγειες δεξαμενές και πηγάδια στο κέντρο του Πειραιά, και μάλιστα, επιχώθηκαν την ίδια εποχή. Χωρίζονται σε τρεις ομάδες, ανάλογα με το βάθος εύρεσής τους, το οποίο καθόρισε διαφορετικές και ειδικές συνθήκες ταφής για την κάθε μία.

Για την εξέτασή τους εφαρμόστηκαν μη καταστρεπτικές φυσικοχημικές τεχνικές, όπως ραδιογραφία και ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης με φασματόμετρο ενεργειακής διασποράς ακτίνων Χ. Επιπλέον, χρησιμοποιήθηκε επιλεκτικά η φασματοσκοπία Raman, προκειμένου να ταυτοποιηθούν συγκεκριμένα προϊόντα διάβρωσης.

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η συγκριτική μελέτη της κατάστασης διατήρησης των εφηλίδων. Αποπειράται ο καθορισμός του βαθμού και του είδους της αλλοίωσης και ο συσχετισμός της με τα διαφορετικά μικροπεριβάλλοντα στα οποία βρέθηκαν.

Μέσω αυτής της μελέτης τίθενται κάποια ερωτήματα σε σχέση με τις ανάγκες και τις μεθόδους συντήρησης, τα οποία προκύπτουν από την ιδιαίτερη φύση της διάβρωσης των ευρημάτων, όπως αυτή διαμορφώθηκε στις ειδικές συνθήκες του περιβάλλοντος ταφής τους.

Παράλληλα, διερευνώνται θέματα της κατασκευής τους όπως το είδος του κράματος και οι τεχνικές με τις οποίες παρήχθησαν, θέματα που σχετίζονται και με την κατάσταση διατήρησης, αλλά και η δυνατότητα εξαγωγής ιστορικών πληροφοριών για το τεχνολογικό επίπεδο της εποχής.

A.1. ΚΡΑΜΑΤΑ ΧΑΛΚΟΥ – ΙΣΤΟΡΙΑ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ

Η ανακάλυψη και χρήση των μετάλλων απαντάται από τα νεολιθικά χρόνια σε τελετουργικές και ταφικές πρακτικές, στη διακόσμηση, στα κοσμήματα, όπως στην Αίγυπτο και Μεσοποταμία, Κρήτη κ.α. Μικρά χάλκινα αντικείμενα όπως χάντρες, βελόνες κ.ά. έχουν εντοπιστεί σε μικρές πρώιμες θέσεις της 9^{ης}-7^{ης} χιλιετίας π.Κ.Ε. στο Ιράν και την Ανατολία (Tylecote 1992). Αντικείμενα από χαλκό, άργυρο, μόλυβδο και χρυσό, καθώς και κατάλοιπα που σχετίζονται με την παραγωγή τους έχουν εντοπιστεί σε πρώιμες θέσεις, 5^η-4^η χιλιετία, της ηπειρωτικής και νησιωτικής Ελλάδας (Λυριντζής και Ζαχαριάς 2010). Τα έντονα και διάφορα χρώματα, τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά και οι αντιδράσεις των μετάλλων είναι στοιχεία που προκάλεσαν την προσοχή και το ενδιαφέρον του ανθρώπου για παρατήρηση και εκμετάλλευσή τους.

Τα μεταλλεύματα βρίσκονται είτε στην επιφάνεια είτε στο εσωτερικό της γης, αυτοφυή ή με τη μορφή ορυκτών. Η εξαγωγή των ορυκτών φαίνεται πως έγινε είτε κατά λάθος είτε από την παρατήρηση με τις πρώτες ενδείξεις στα νεολιθικά χρόνια. Απόδειξη της έναρξης της μεταλλουργίας αποτελούν οι σκωρίες, αποτέλεσμα τήξης του χαλκού. Οι πρώτες ενδείξεις χρήσης επεξεργασίας του χαλκού προέρχονται από τη νεολιθική θέση Catal Hüyük της Ανατολίας (7000-6000 π.Κ.Ε.), όπου εντοπίστηκε σκωρία και σφυρηλατημένες χάνδρες, ενώ τα πρώτα δείγματα επεξεργασμένων χάλκινων τέχνηργων στη θέση του Tere Yahya στο Ιράν, 3800 π.Κ.Ε. (Tylecote 1992).

Η χρήση του χαλκού αρχίζει να παίρνει διαστάσεις από το 3500 π.Κ.Ε., όπου κατασκευάζονται πλέον εκτός από χάνδρες, βελόνες, ακμές και μαχαίρια και διάφορα εργαλεία. Η πρώιμη μεταλλουργία στηρίζεται στη χρήση του φυσικού χαλκού και τη σφυρηλάτησή του για την κατασκευή μικρότερων αντικειμένων, ενώ με την ανακάλυψη του κασσιτέρου δημιουργούνται και τα πρώτα κράματα. Με την εξέλιξη της μεταλλουργίας εντοπίζονται και οι πρώτοι κλίβανοι που πιθανότατα επρόκειτο για λάκκους στο εσωτερικό της γης. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελούν οι κλίβανοι που έχουν αποκαλυφθεί στην περιοχή της Παλαιστίνης, πρόκειται για λάκκους κυλινδρικού σχήματος διαμέτρου περίπου 60 εκατοστών και ίδιου ύψους (Tylecote 1992). Άλλα κατάλοιπα που υποδηλώνουν μεταλλουργικές

εργασίες αποτελούν τα εργαστήρια, σκωρίες και καλούπια. Ακολουθεί η εποχή του Σιδήρου όπου παράλληλα με τη χρήση και ανάπτυξη της μεταλλουργίας του χαλκού και άλλων μετάλλων, αναπτύσσεται η επεξεργασία και οι τεχνικές εκμετάλλευσης του σιδήρου.

Από τα γεωμετρικά χρόνια η μεταλλουργία ανθεί και στον Ελλαδικό χώρο. Με την ανάπτυξη του εμπορίου με τη Μέση Ανατολή και Μεσόγειο κυρίως την Αίγυπτο και το Levant, οι Έλληνες μεταλλουργοί υιοθετούν διακοσμητικά μοτίβα και τεχνικές των περιοχών αυτών. Με την πάροδο του χρόνου οι βασικές τεχνικές στην κατασκευή απλών, καθημερινών και χρηστικών αντικειμένων βελτιώνονται, με τα κλασικά χρόνια να αποτελούν σταθμό στη δημιουργία και υιοθέτηση των βασικών τεχνικών, αλλά και στην εξέλιξη κι εμπλουτισμό των τεχνικών διακόσμησης με στόχο την καλαισθησία των αντικειμένων, οι οποίες με μικρές τροποποιήσεις παραμένουν ίδιες μέχρι και σήμερα.

Κατά την ελληνιστική εποχή γίνεται χρήση κραμάτων χαλκού και σφυρήλατου σιδήρου, χάλυβα και ατσαλιού σε εργαλεία, όπλα, γλυπτά και αντικείμενα. Κύρια πηγή για κάλυψη αναγκών σε χαλκό αποτελούσαν τα ορυχεία της Κύπρου, καθώς τα κοιτάσματα της Εύβοιας είχαν εξαντληθεί. Σε χρήση, κατά την περίοδο αυτή, βρίσκονται ορυχεία στη ΒΔ Μικρασία, Strandzha στις ακτές της Μαύρης Θάλασσας στη Θράκη, σημαντικό μεταλλευτικό και μεταλλουργικό στην Αρχάνη της Φθιώτιδας, ορυχεία στην Ιβηρική Χερσόνησο. Συνεχίζεται και η παραγωγή μολύβδου στα ορυχεία του Λαυρίου (Γιαννουλάκη 2013, Treister 1996).

Η παραγωγή κι η επεξεργασία των μετάλλων πραγματοποιούνταν σε ιδιωτικά και κρατικά εργαστήρια ήδη από την κλασική περίοδο. Κατά την κλασική περίοδο παρατηρείται αύξηση των περιοδεύοντων τεχνιτών, που απασχολούνταν στην κάλυψη έκτακτων αναγκών οπλισμού, στην οικοδόμηση μεγάλων δημόσιων κτηρίων και σε ναούς στην Αθήνα, την Κόρινθο, τη Νεμέα και άλλα αστικά κέντρα, όπως υποδηλώνουν κατάλοιπα λάκκων χύτευσης και πρόχειρων εργαστηρίων. Στα ελληνιστικά χρόνια διατηρούνται τα ιδιωτικά εργαστήρια αποκτώντας πλέον χαρακτήρα εξειδίκευσης. Παρατηρούνται εργαστήρια εξειδικευμένα στην κατασκευή ναών, οπλισμού και κοσμημάτων (Μακεδονία), στην τορευτική (Θεσσαλία) κ.α., ενώ στη Δήλο δημιουργείται ένα σημαντικό κέντρο παραγωγής οικιακών σκευών κι εξαρτημάτων επίπλων. Αποτέλεσμα της εξειδίκευσης ήταν και η

οργάνωση επαγγελματικών συντεχνιών, χαρακτηριστικό κυρίως της Ρωμαϊκής περιόδου. Ακόμη, λειτουργούσαν και μεγάλα κρατικά εργαστήρια που ασχολούνταν με την κατασκευή οπλισμού και πλοίων. Παρατηρείται αύξηση στην παραγωγή αναθημάτων σε μεγάλα ιερά, αλλά και των μεταλλικών αντικειμένων ως ταφικά κτερίσματα (Γιαννουλάκη 2013).

Η παραγωγή και η κατασκευή μεταλλικών αντικειμένων επιτυγχάνεται από μία σειρά σταδίων όπως την εξόρυξη του μεταλλεύματος (στοές, ίχνη εκμετάλλευσης, λύχνοι, εργαλεία), εμπλουτισμός (εγκαταστάσεις, λίθινα εργαλεία), εκκαμίνευση (σκωρίες, χωνευτήρια, ακροφύσια κ.ά) και κατεργασία μετάλλου (σκωρίες, μήτρες, ακροφύσια, χωνευτήρια κ.ά.) (Λυριντζής και Ζαχαριάς 2010).

Η εξόρυξη, η διαδικασία δηλαδή που αποσκοπεί στην απόσπαση πετρωμάτων ή ορυκτών από το έδαφος, διακρίνεται σε επιφανειακή και υπόγεια. Με την εξάντληση των επιφανειακών και προσχωματικών κοιτασμάτων αυτών αναζητήθηκαν τα ορυκτά σε μεγαλύτερο βάθος και υιοθετήθηκαν τρόποι εξόρυξης με διαρκή εξέλιξη μέσα στα χρόνια. Αδιαμφισβήτητη μαρτυρία της υπόγειας εξόρυξης αποτελούν οι αρχαίες στοές που αναγνωρίζονται από το μέγεθος και την κατασκευή τους (στενές με οροφές με ξύλινα στηρίγματα), τα μεταλλευτικά φρεάτια (κατακόρυφα που χρησίμευαν τόσο στον εξαερισμό όσο και στη μεταφορά του μεταλλεύματος), διάφορα αποτυπώματα εργαλείων στο πέτρωμα, τα κινητά ευρήματα (λύχνοι, εργαλεία (Σιάτου, 2013). Η Κύθνος αποτέλεσε σημαντικό σημείο παραγωγής χαλκού κατά την πρώιμη εποχή του χαλκού, στη θέση Σκουριές (3^η χιλιετία) (Λυριντζής και Ζαχαριάς 2010).

Το επόμενο στάδιο της επεξεργασίας των μετάλλων αποτελούσε ο εμπλουτισμός. Πρόκειται ουσιαστικά για τον διαχωρισμό του μεταλλεύματος σε πλούσιο και φτωχό μέταλλευμα. Περιελάμβανε την επιλογή και θραύση του μεταλλευτικού υλικού σε σκόνη και έπειτα τον διαχωρισμό του μεταλλεύματος με τη χρήση του νερού (βαρυμετρική μέθοδος). Η διαδικασία του εμπλουτισμού συνήθως λάμβανε χώρα κοντά στις θέσεις εξόρυξης. Κατάλοιπα της διαδικασίας αυτής αποτελούν λίθινα εργαλεία, τριβεία κινητά ή διαμορφωμένα στο φυσικό πέτρωμα, απολεπίσματα στείρου μεταλλεύματος κ.ά. (Θέση Αβεσσαλός στη Σέριφο) (Σιάτου 2013).

Αρχικό στάδιο της κατεργασίας των μετάλλων ήταν η εκκαμίνευση ή αναγωγική τήξη, στάδιο κατά το οποίο το ορυκτό μέσω χημικών αντιδράσεων ανάγεται σε μέταλλο. Το συνηθέστερο καύσιμο και πηγή του αναγωγικού μέσου στην αρχαιότητα ήταν το ξυλοκάρβουνο. Σημαντικό ρόλο παίζει ο αέρας για αυτό και οι θέσεις εκκαμίνευσης της 3^{ης} χιλιετίας π.Κ.Ε. στο νότιο Αιγαίο εντοπίζονται σε περιοχές με έντονους ανέμους, ενώ τεχνητά ο αέρας γινόταν με τα φουσερά και τα ακροφύσια, δηλαδή πήλινους συνήθως σωλήνες. (πρωτομινωική θέση Χρυσοκάμινο της Κρήτης. Η ολοκλήρωση της διαδικασίας αποδίδει το καθαρό μέταλλο και τις μεταλλουργικές σκωρίες, δηλαδή όλα τα υπόλοιπα συστατικά. Τα μέταλλα λαμβάνονται σε στερεή κατάσταση σε διαφορετική μορφή ανάλογα με το μέταλλο (η «χελώνα» του χαλκού ή το σύντηγμα του σιδήρου κ.ά.). Ενώ οι μεταλλουργικές σκωρίες απορρίπτονταν κι αποτελούν μία από τις ενδείξεις ύπαρξης καμινιού και της διαδικασίας, που συνήθως εντοπίζονται μέσα ή κοντά σε οικισμούς (Λυριντζής και Ζαχαριάς 2010).

Ακολουθούσαν διάφορες θερμικές κατεργασίες που επηρέαζαν την κρυσταλλική δομή των μετάλλων για να προσδώσουν φυσικά χαρακτηριστικά, όπως ανόπτηση, σκλήρυνση λόγω βαφής και επαναφορά (Σιάτου 2013). Γίνονταν σε ειδικές καμίνους και απέβλεπαν στην απλή τήξη του μεταλλεύματος και στη λήξη του καθαρού μετάλλου (fusion), στον διαχωρισμό του μετάλλου και την κραμάτωσή του (cementation) και στον διαχωρισμό δύο μετάλλων με οξείδωση του μολύβδου (κυπέλλωση- currelation) (Τσαϊμού 1997).

Για την μορφοποίηση και δημιουργία του επιθυμητού σχήματος των μεταλλικών αντικειμένων οι συνήθεις τεχνικές που χρησιμοποιούσαν ήταν η σφυρηλάτηση και η χύτευση. Η εν θερμώ ή εν ψυχρώ σφυρηλάτηση είναι η παλαιότερη μέθοδος επεξεργασίας και μορφοποίησης των μετάλλων με την οποία βελτιώνεται η ποιότητα του μετάλλου και αυξάνεται η αντοχή και η σκληρότητά του. Ενώ, με τη διαδικασία της χύτευσης το σχήμα αποδίδεται με τη χρήση καλουπιών και ρευστού μετάλλου, το οποίο και ψύχεται. Κατάλοιπα των διαδικασιών αυτών είναι χωνευτήρια, μήτρες, φουσερά και ακροφύσια και μερικές φορές σκωρίες τήξης, εργαλεία, ίχνη καύσης, υπολείμματα μετάλλου (στα εργαστήρια) (Λυριντζής και Ζαχαριάς 2010).

Το πρώτο μέταλλο που χυτεύτηκε σε καλούπια είναι ο χαλκός και τα κράματά του. Τα καλούπια ήταν κατασκευασμένα από πέτρα, πυρίμαχο πηλό ή μέταλλο, και διακρίνονται σε ανοιχτά, καλούπια σε τμήματα για την παραγωγή συμπαγών χυτών αντικειμένων και σε καλούπια με την τεχνική του «ψευδούς πυρήνα» ή του χαμένου κεριού για την παραγωγή «αντικειμένων με κενό».

Για την κατασκευή συμπαγών απλών αντικειμένων χρησιμοποιούσαν ανοιχτά καλούπια, ενώ τα πιο σύνθετα απαιτούσαν τη χρήση σπαστών καλουπιών. Για την παραγωγή αντικειμένων με κενό χρησιμοποιούσαν την τεχνική του «ψευδούς πυρήνα», που περιελάμβανε έναν συνδυασμό σπαστών καλουπιών με το αρνητικό του αντικειμένου και τη χρήση πηλινών μερών για τα σημεία που το αντικείμενο θα είχε κενό και καναλιών για τη μεταφορά του χυτού μετάλλου και την έκλυση των αερίων. Μετά τη χύτευση ο πυρήνας και τα κανάλια αφαιρούνταν. Η συγκεκριμένη τεχνική χρησιμοποιήθηκε ιδιαίτερα τον 6^ο-7^ο αι. στην κατασκευή αγαλμάτων.

Για την κατασκευή πιο σύνθετων αντικειμένων χρησιμοποιούσαν την τεχνική του χαμένου κεριού. Αποτελούνταν από έναν πυρήνα από πυρίμαχο πηλό πάνω στον οποίο μορφοποιούσαν το αντικείμενο με κέρι, στο οποίο τοποθετούσαν τα κανάλια για την εισαγωγή του μετάλλου και την έκλυση του αέρα και κάλυπταν όλο το σύνολο με ένα συμπαγές καλούπι πηλού. Στο τέλος, έσπαγαν το εξωτερικό καλούπι και ο πυρήνας είτε αφαιρούταν είτε το διατηρούσαν στο εσωτερικό του. Η τεχνική του χαμένου κεριού ήταν αρκετά συνηθισμένη καθώς απαιτούσε μικρότερη ποσότητα μετάλλου.

Ο χαλκός είναι από τα πρώτα μέταλλα που χρησιμοποίησε ο άνθρωπος για την κατασκευή χρηστικών αντικειμένων, εργαλείων και όπλων. Με βασικά χαρακτηριστικά το κόκκινο-χρυσό χρώμα του, την ευπλασία και ελαστικότητά του, την ιδιότητά του να λιώνει αρκετά εύκολα και τη λάμψη του ενισχύθηκε η χρήση του και καθιερώθηκε σε ένα από τα βασικά μέταλλα στην καθημερινότητα και όχι μόνο του ανθρώπου (Healy 1978). Ο χαλκός εντοπίζεται σε πολλές περιοχές επιφανειακά και σε μεγαλύτερα βάθη. Η παραγωγή χάλκινων αντικειμένων ξεκινά από τον αυτοφυή χαλκό και τα οξειδία του (ανθρακικά και πυριτικά) από επιφανειακά κοιτάσματα. Με μεγαλύτερες ποσότητες χαλκού σε μικρά βάθη γρήγορα τα μεταλλεία χαλκού είναι αυτά που εξάγουν την πρώτη ύλη. Σε

μεγαλύτερα βάθη εντοπίζονται και θειικά μεταλλεύματα, που παρουσιάζουν και μεγαλύτερη σκληρότητα. Τα ορυκτά του χαλκού μπορεί να περιέχουν και άλλα μέταλλα, όπως σίδηρο, νικέλιο, αρσενικό κ.ά. (Σιάτου 2013).

Με την εξέλιξη της μεταλλουργίας του χαλκού αρχίζουν να χρησιμοποιούνται και τα κράματά του ανάλογα με τη χρήση και τεχνική κατασκευής των αντικειμένων. Τα κυριότερα κράματα του χαλκού ήταν οι αρσενικοί μπρούντζοι, οι κασσιτερούχοι μπρούντζοι και ο ορείχαλκος. Κατά την πρώιμη εποχή του χαλκού χρησιμοποιούνταν καθαρός χαλκός με ελάχιστα στοιχεία χρήσης του αρσενικού μπρούντζου. Από τη μέση εποχή εμφανίζεται κι ο κασσίτερος (Sn) κι αρχίζει η ευρεία χρήση του κασσιτερούχου μπρούντζου. Στη χύτευση χρησιμοποιείται και ο μόλυβδος (Pb), ενώ η χρήση του ορείχαλκου αναπτύσσεται κυρίως στους Ρωμαϊκούς και Βυζαντινούς χρόνους (Σιάτου 2013).

Από τη μέση εποχή του χαλκού, ξεκινά η χρήση του μπρούντζου, που λόγω της καλύτερης σκλήρυνσης του μετάλλου, χρησιμοποιήθηκε ιδιαίτερα στην κατασκευή όπλων και εργαλείων αντικαθιστώντας έτσι τη χρήση του χαλκού. Στην χύτευση από την άλλη πλευρά όπου δεν ήταν αναγκαία η σκληρότητα χρησιμοποιούσαν κράματα με μικρότερη περιεκτικότητα σε κασσίτερο και μεγαλύτερη σε μόλυβδο, που βελτίωνε και τη δυνατότητα χύτευσης (Σιάτου 2013).

Κατά την κλασική περίοδο εξαπλώνεται η χρήση του σιδήρου για την κατασκευή εργαλείων κι όπλων παραμερίζοντας τη χρήση του χαλκού. Συνεχίζεται σε μεγάλο βαθμό η χρήση των κραμάτων του χαλκού (χαλκός- κασσίτερος και χαλκός-κασσίτερος-μόλυβδος) σε οικιακά αγγεία, ιατρικά εργαλεία, καλωπιστικά αντικείμενα, έπιπλα και χύτευση γλυπτών. Κατά την ελληνιστική περίοδο συνεχίζεται η χρήση των κραμάτων του χαλκού και του σιδήρου, όπου παρατηρούνται κάποιες αλλαγές στη σύσταση και την κατασκευή των αντικειμένων.

Στα κράματα του χαλκού παρατηρείται μείωση του ποσοστού κασσιτέρου και αύξηση του ποσοστού του μολύβδου ακόμη και κατά 20%. Γεγονός που οφείλεται και σε οικονομικούς παράγοντες, καθώς ο μόλυβδος είναι πιο οικονομικός και σε μεγαλύτερη αφθονία. Η προσθήκη μολύβδου χαμηλώνει το σημείο τήξης του κράματος, αυξάνει τη ροικότητα και ευχρηστία και διευκολύνει την κατεργασιμότητα, γι' αυτό και χρησιμοποιείται κατά κόρον στη χύτευση. Επιπλέον, λόγω της πυκνότητάς του, αυξάνει το βάρος των αντικειμένων, μια

ιδιότητα πολύ χρήσιμη για μεγάλα γλυπτά, καθώς αυξάνει τη σταθερότητά τους (Miller 2007).

Αυτή την εποχή, παρατηρείται μια αύξηση κατασκευής αγγείων από κράματα χαλκού για τη βασιλική αυλή, αν και από τον 3^ο αι. αρχίζουν να χάνουν την καλλιτεχνική τους υπόσταση και να αποτελούν κυρίως χρηστικά αντικείμενα της μεσαία οικονομικής τάξης. Αύξηση παρατηρείται και στην κατασκευή διακοσμητικών στοιχείων και τμημάτων για έπιπλα με τη Δήλο ως σημαντικό μεταλλουργικό κέντρο παραγωγής. Συνεχίζεται η χρήση κραμάτων σε αγάλματα, με σταδιακή υποχώρηση των μεγάλου μεγέθους αγαλμάτων και την αύξηση κατασκευής μικρών αγαλματιδίων διακοσμητικών, αντιγράφων και προτομών (Γιαννουλάκη 2013).

Συνεχίζει η εφαρμογή των μεταλλουργικών τεχνικών που διαμορφώθηκαν στην κλασική περίοδο χωρίς ιδιαίτερες αλλαγές. Αλλαγές παρατηρούνται στην τεχνική της χύτευσης ως αποτέλεσμα της αύξησης της παραγωγής αντιγράφων προτομών και αγαλματιδίων με πιο σύγχρονους λάκκους χύτευσης, επιστρωμένους με κεραμίδια εξωτερικά. Πρόοδος παρατηρείται στις τεχνικές χύτευσης, ιδιαίτερα όσον αφορά στη χύτευση μεγάλων αγαλμάτων in-situ και στην ανάπτυξη της έμμεσης μεθόδου χύτευσης για τη δημιουργία αντιγράφων κατευθείαν από το πρωτότυπο. Ανάπτυξη παρατηρείται και στη δημιουργία βασιλικών και αστικών εργαστηρίων και οπλοστασίων και τη δημιουργία νέων πιο εξελιγμένων τύπων οπλισμού (Γιαννουλάκη 2013).

Στην Κνωσό έχουν εντοπιστεί κλίβανοι χαλκού και μπρούντζου πέραν αυτών του σιδήρου. Η Μακεδονία, υπό την βασιλεία του Φιλίππου II, γνωρίζει άνθηση ως μεταλλευτικό και μεταλλουργικό κέντρο, παρακμάζει κατά τον 3^ο αι. π.Κ.Ε. αλλά ανακάμπτει και φτάνει στην κορύφωση ξανά με τον Φίλιππο τον πέμπτο και τον Περσέα στις πρώτες δεκαετίες του 2^{ου} αι. π.Κ.Ε. Τα ορυχεία χρυσού και σιδήρου στην περιοχή εγκαταλείπονται επί ρωμαϊοκρατίας. (Treister 1996). Στην αρχαία Αγορά της Αθήνας εντοπίζονται 4 λάκκοι χύτευσης και κατάλοιπα χυτηρίων και σιδηρουργείων του 4^{ου}-3^{ου} και 1^{ου} αι. ενώ στην Κόρινθο λειτουργούν αντίστοιχα εργαστήρια κατά τη διάρκεια του 4^{ου} αι. έως την πρώιμη ρωμαϊκή εποχή. Σκωρίες χύτευσης έχουν βρεθεί στην Ολυμπία, οι οποίες χρονολογούνται στο δεύτερο μισό

του 3^{ου} αι. και στη Ρόδο λάκκοι για τη χύτευση του κολοσσού της Ρόδου (3^{ος} αι. π.Κ.Ε.). Κατά τη διάρκεια ανασκαφών στην Αμοργό αποκαλύφθηκαν, στο κατώτερο τμήμα της πόλης, κτήρια με εργαστηριακό χαρακτήρα και κλίβανοι καθώς και πήλινο καλούπι σχήματος κεφαλιού για κατασκευή αγάλματος. Τέλος στην Πέλλα υπάρχουν ενδείξεις τορευτικής εργασίας με ευρήματα θετικών γύψινων και καλουπιών. κ.ά. (Treister 1996).

Κατά την ελληνιστική περίοδο τα εργαστήρια ήταν είτε μικρού μεγέθους με έναν τεχνίτη/ αφέντη και 1-2 σκλάβους με μικρή παραγωγή σε οικιακό επίπεδο είτε λειτουργούσαν σε ανεπτυγμένα εξειδικευμένα κέντρα (π.χ. Δήλος). Υπάρχουν ακόμη και μεγαλύτερου μεγέθους εργαστήρια εξειδικευμένα στον οπλισμό αλλά και περιπλανώμενοι τεχνίτες που μετακινούνταν ανάλογα με την περιοχή όπου υπήρχαν έργα δημόσιου ή ιδιωτικού χαρακτήρα ή κατασκευή ναών κ.λπ. τόσο στον ελλαδικό όσο και τον ευρύτερο μεσογειακό χώρο. Υπάρχουν ενδείξεις αλληλεπίδρασης στην τεχνοτροπία ανάμεσα σε γειτνιάζουσες περιοχές αλλά είναι έντονος ο χαρακτήρας της εξειδίκευσης και διαφοροποίηση του τεχνίτη που κατασκεύαζε τα γλυπτά, τα σκεύη κ.ά. από το καλούπι έως την εγκατάσταση. Χαρακτηριστικό της ελληνιστικής περιόδου ήταν η τεχνική της ακριβούς αναπαραγωγής μέσω της έμμεσης χύτευσης στην οποία οφείλεται και η αυξανόμενη δημοτικότητα της αναπαραγωγής ελληνικών πρωτοτύπων.

Χαρακτηριστικό της ελληνιστικής περιόδου είναι και η δημιουργία και αλλαγή στη συνταγή των κραμάτων. Παρατηρείται σταδιακή μείωση του κασσιτέρου και αύξηση του μολύβδου η οποία οφείλεται σε διάφορους παράγοντες όπως λ.χ. στη μείωση ή και διακοπή της εξόρυξης λόγω εξάντλησης των πηγών, σε αλλαγές στις εμπορικές γραμμές εξαιτίας πολέμων, σε έλλειψη επιδράσεων νέων τεχνικών και στοιχείων, και στην αισθητά χαμηλότερη τιμή του κ.ά. (Treister 1996).

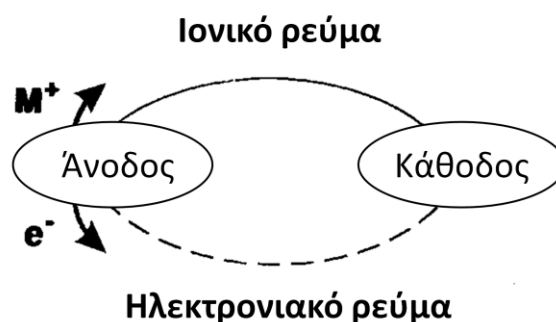
A.2 ΘΕΩΡΙΑ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

A.2.1 Γενικά για τη διάβρωση

Τα περισσότερα μέταλλα βρίσκονται στη φύση με τη μορφή μεταλλευμάτων και μετατρέπονται σε καθαρά μέταλλα μέσω της προσθήκης ενέργειας. Αυτή όμως η μορφή τους είναι εγγενώς ασταθής και τείνουν να αποβάλλουν την αποθηκευμένη ενέργεια, αντιδρώντας με το περιβάλλον τους, και να επανέλθουν σε μια πιο σταθερή κατάσταση. Αυτή η διαδικασία είναι η κινητήριος δύναμη της διάβρωσης και είναι από τη φύση της σχεδόν πάντα ηλεκτροχημική (Selwyn 2004).

Κατά την ηλεκτροχημική διαδικασία μεταφέρονται ηλεκτρόνια μεταξύ ταυτόχρονων αντιδράσεων οξείδωσης και αναγωγής. Για να συμβεί αυτό είναι απαραίτητες τέσσερις προϋποθέσεις: μία άνοδος στην οποία γίνονται οι αντιδράσεις οξείδωσης, μία κάθοδος όπου λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα οι αντίρροπες (εξισορροπητικές) αντιδράσεις αναγωγής, ένας ηλεκτρικός αγωγός που επιτρέπει την κίνηση των ηλεκτρονίων μεταξύ της ανόδου και της καθόδου και ένας ηλεκτρολύτης που επιτρέπει την κίνηση των ιόντων (Αργυροπούλου, Selwyn 2004).

4 προϋποθέσεις για δημιουργία κελιού διάβρωσης



Ηλεκτρικός αγωγός μπορεί να είναι το ίδιο το μέταλλο ή κάποιο αγώγιμο προϊόν διάβρωσης ή κάποιο άλλο αγώγιμο υλικό που επιτρέπει τη μεταφορά ηλεκτρονίων. Το νερό είναι ο πιο συνηθισμένος ηλεκτρολύτης, δηλαδή το μέσο

μεταφοράς των ιόντων. Ακόμα και η σχετική υγρασία, όταν ξεπερνά το 65%, λειτουργεί στην επιφάνεια του μετάλλου σχεδόν όπως και το κανονικό νερό. Το ίδιο συμβαίνει και με τις υγρές επιχώσεις. Η αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, αλλά ο γενικός κανόνας που ισχύει είναι ότι όσο μεγαλύτερη είναι η αγωγιμότητά του, τόσο περισσότερο επιταχύνεται η διάβρωση (Αργυροπούλου, Selwyn 2004).

Ανοδικές και καθοδικές περιοχές βρίσκονται ακόμα και στην επιφάνεια του ίδιου μετάλλου, καθώς υπάρχουν ανομοιογένειες σε μικροσκοπικό επίπεδο που δημιουργούν ηλεκτροχημικά κελιά παρουσία ηλεκτρολύτη. Αυτές μπορεί να οφείλονται σε προσμείξεις του μετάλλου ή μηχανικές καταπονήσεις ακόμα και κατά την κατεργασία του μεταλλικού αντικειμένου ή, στην περίπτωση κραμάτων, όταν υπάρχουν δύο ή περισσότερες φάσεις και μία από αυτές είναι πιο ανοδική από τις άλλες. Στην άνοδο ουσιαστικά συμβαίνει η «δράση», δηλαδή η διάβρωση του μετάλλου, και λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια του μεταλλικού πυρήνα, ακόμα κι αν αυτή είναι καλυμμένη με προϊόντα διάβρωσης. Από την άνοδο αποσπώνται ηλεκτρόνια και μεταφέρονται στην κάθοδο, αφήνοντας πίσω θετικά φορτισμένα ιόντα του μετάλλου, τα οποία με τη σειρά τους εισέρχονται στον ηλεκτρολύτη και είτε διαχέονται μακριά από την επιφάνεια είτε αντιδρούν με στοιχεία του περιβάλλοντος και καθιζάνουν (Selwyn 2004, Σιάτου 2013).

Στην κάθοδο γίνονται οι εξισορροπητικές αναγωγικές αντιδράσεις κατά τις οποίες καταναλώνονται τα ηλεκτρόνια που παράχθηκαν στην άνοδο και συνήθως εμπλέκουν και στοιχεία που βρίσκονται διαλυμένα στον ηλεκτρολύτη, όπως για παράδειγμα οξυγόνο, ιόντα μετάλλων κλπ., ή ακόμα και τον ίδιο τον ηλεκτρολύτη, π.χ. ιόντα υδρογόνου. Η κάθοδος μπορεί να βρίσκεται στην επιφάνεια του υπό διάβρωση μετάλλου, στην επιφάνεια προϊόντων διάβρωσης που είναι αγωγίμα ή σε κάποιο άλλο μέταλλο που είναι ηλεκτρικά σε επαφή με την άνοδο. Για μέταλλα που διαβρώνονται σε σχετικά ουδέτερο νερό, η πιο κοινή αναγωγική αντίδραση που εξισορροπεί την οξείδωση στην άνοδο, είναι η αναγωγή του διαλυμένου στο νερό οξυγόνου. Για μέταλλα όμως που διαβρώνονται σε όξινο περιβάλλον συνήθως η καθοδική αντίδραση είναι η αναγωγή του υδρογόνου (Αργυροπούλου, Selwyn 2004).

Ανάλογα με το δυναμικό αναγωγής του κάθε μετάλλου, το οποίο έχει μετρηθεί σε συγκεκριμένες και ιδανικές συνθήκες, όλα τα μέταλλα κατατάσσονται σε μία σειρά που ονομάζεται ηλεκτροχημική ή σειρά δραστικότητας μετάλλων. Ουσιαστικά αυτή η σειρά εκφράζει την τάση του κάθε μετάλλου να διαβρωθεί: όσο πιο ψηλά βρίσκεται στη σειρά ένα στοιχείο τόσο πιο δραστικό είναι και διαβρώνεται ευκολότερα, ενώ πιο χαμηλά βρίσκονται τα πιο ευγενή (Σιάτου 2013, Selwyn 2004).

Όσο το μέταλλο διαβρώνεται, δημιουργείται ένα δίκτυο ηλεκτροχημικών κελιών που, αλλάζοντας συνέχεια, τροφοδοτεί το μηχανισμό οξειδοαναγωγής και με το πέρασμα του χρόνου η διάβρωση δυνητικά καλύπτει όλη την επιφάνεια. Ο ρυθμός της διάβρωσης εξαρτάται από πολλούς παράγοντες που περιλαμβάνουν την ποσότητα του νερού, το pH, τη θερμοκρασία και τη σύσταση αν είναι κράμα (Σιάτου 2013, Selwyn 2004).

Για το νερό ή την αυξημένη υγρασία έχει ήδη ειπωθεί ότι δρα ως ηλεκτρολύτης, και, για την περίπτωση των κραμάτων, ότι τα διαφορετικά μέταλλα της σύστασής τους αποτελούν την άνοδο και την κάθοδο των αντιδράσεων οξειδοαναγωγής. Η αύξηση της θερμοκρασίας επιταχύνει το ρυθμό της διάβρωσης, ενώ σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες τυχόν παγιδευμένο νερό μετατρέπεται σε πάγο και διαστέλλεται προκαλώντας έντονες μηχανικές φθορές. Ως προς το pH, σε γενικές γραμμές ισχύει ότι τα όξινα διαλύματα επιταχύνουν τη διάβρωση των μετάλλων καθώς τα προϊόντα της είναι συνήθως διαλυτά. Αντίθετα, στα βασικά διαλύματα είναι πιθανότερο τα προϊόντα διάβρωσης να είναι αδιάλυτα και συνήθως δημιουργούν ένα παθητικό στρώμα που επιβραδύνει τον ρυθμό. Κάποια μέταλλα διαβρώνονται και στα δύο είδη διαλυμάτων και ονομάζονται επαμφοτερίζοντα, όπως ο κασσίτερος ο μόλυβδος και ο ψευδάργυρος (Selwyn 2004).

Στην περίπτωση που δύο διαφορετικά μέταλλα αποτελούν την άνοδο και την κάθοδο στο μηχανισμό της διάβρωσης τότε αυτή χαρακτηρίζεται ως γαλβανική: το πιο δραστικό από τα δύο μέταλλα αποτελεί την άνοδο και διαβρώνεται με αυξημένο ρυθμό, ενώ στο πιο ευγενές μέταλλο η διάβρωση επιβραδύνεται

αισθητά. Τα μέταλλα και τα κράματά τους, με τη μέτρηση του ηλεκτροδιακού δυναμικού τους σε συγκεκριμένες συνθήκες, έχουν ταξινομηθεί σε μία σειρά ανάλογα με τη δραστικότητά τους, η οποία ονομάζεται γαλβανική (Αργυροπούλου). Γαλβανική διάβρωση μπορεί επίσης να συμβεί όταν ένα στερεό μέταλλο βρεθεί σε ένα διάλυμα που περιέχει ιόντα πιο ευγενούς μετάλλου. Σε αυτή την περίπτωση τα ιόντα του διαλύματος ανάγονται και δημιουργούν ένα λεπτό στρώμα πάνω στο στερεό μέταλλο το οποίο διαβρώνεται (Selwyn 2004).

Magnesium	Active (Anode)
Zinc	▲
Galvanized Steel	
Aluminum	
Mild Steel	
Cast Iron	
Lead	
Brass	
Copper	
Bronze	
Monel	
Nickel (passive)	
Stainless Steel 304 (passive)	
Stainless Steel 316 (passive)	
Silver	
Titanium	
Gold	
Graphite	
Platinum	Noble (Cathode)

Γαλβανική σειρά μετάλλων (από τις σημειώσεις μαθήματος της κας Αργυροπούλου)

Η διάβρωση μπορεί να είναι ομοιόμορφη και γενική ή τοπική. Όταν είναι ομοιόμορφη χαρακτηρίζεται από συνολική μείωση της μάζας του μετάλλου και μπορεί να σχηματιστεί ένα ομοιογενές στρώμα προϊόντων διάβρωσης, το οποίο, αν έχει καλή συνοχή και συνάφεια με τη μεταλλική επιφάνεια, δρα προστατευτικά και

είναι γνωστό ως πατίνα. Μία άλλη μορφή γενικής διάβρωσης που αφορά σε κράματα είναι, συνήθως, η περικρυσταλλική, η οποία εκδηλώνεται με την επιλεκτική διάβρωση στα όρια των κόκκων του μεταλλικού πλέγματος.

Η τοπική διάβρωση εκδηλώνεται με διάφορες μορφές, ανάλογα και με το μηχανισμό που την προκαλεί. Συνήθως, δημιουργείται σε σημεία όπου παρατηρούνται ασυνέχειες και διαφοροποιήσεις στο παθητικό στρώμα διάβρωσης που καλύπτει τη μεταλλική επιφάνεια. Μπορεί να έχει τη μορφή μικρών οπών, ή αλλιώς βελονισμών, και να είναι ιδιαίτερα επιθετική, καθώς αλλάζει τοπικά το χημικό περιβάλλον (πχ. αύξηση της οξύτητας και της συγκέντρωσης των μεταλλικών κατιόντων) και με τη μεταφορά ανιόντων, συνήθως χλωρίου, στο εσωτερικό των οπών επιταχύνεται ο ρυθμός της. Αυτού του είδους η διάβρωση μπορεί να έχει και τη μορφή ρωγμών, συνήθως κάτω από εξωγενείς επικαθίσεις ή στις συνδέσεις μετάλλων. Παρόμοια μορφή, ρωγματώδη, μπορεί να προκληθεί και από το συνδυασμό ηλεκτροχημικής διάβρωσης και μηχανική ή θερμική καταπόνησης (Αργυροπούλου, Selwyn 2004).

Ένας τύπος διάβρωσης, που αφορά όμως στα κράματα, είναι η αποκραμάτωση. Ουσιαστικά πρόκειται για την επιλεκτική διάλυση ενός μεταλλικού στοιχείου που ξεκινά από την επιφάνεια του κράματος, συνήθως αυτού που είναι λιγότερο ευγενές, αφήνοντας πίσω ένα πορώδες και ασθενές ίζημα των υπόλοιπων συστατικών.

Ένα μέταλλο μπορεί να χαρακτηριστεί ως άνοσο, παθητικό ή ενεργό όσον αφορά στην κατάσταση διατήρησής του. Άνοσο είναι στην περίπτωση που δεν αντιδρά στον ηλεκτρολύτη και δεν διαβρώνεται. Παθητικό χαρακτηρίζεται όταν έχει αντιδράσει με το περιβάλλον και τα παραγόμενα προϊόντα διάβρωσης έχουν δημιουργήσει ένα αδιάλυτο προστατευτικό στρώμα στην επιφάνεια του μετάλλου που επιβραδύνει σημαντικά το ρυθμό διάβρωσης, εμποδίζοντας την κυκλοφορία των ηλεκτρονίων και των ιόντων. Σε ενεργή κατάσταση βρίσκεται ένα μέταλλο όταν συνεχίζει να αντιδρά με το περιβάλλον. Αυτό συμβαίνει όταν τα προϊόντα διάβρωσης είναι διαλυτά και δεν δημιουργούν προστατευτικό στρώμα. Υπάρχουν, όμως, και περιπτώσεις που τα προϊόντα διάβρωσης δημιουργούν στρώμα πάνω στη μεταλλική επιφάνεια αλλά είναι καλοί αγωγοί της ηλεκτρικής ενέργειας και

συμβάλλουν στη συνεχή οξείδωση του υποκείμενου μετάλλου, πχ τα περισσότερα χλωρίδια των μετάλλων. Η ενεργός διάβρωση ξεκινά συνήθως τοπικά με τη μορφή βελονισμών αλλά μπορεί να οδηγήσει στην πλήρη κατάρρευση του μετάλλου.

A.2.2. Μικροβιακά επηρεασμένη διάβρωση

Μία άλλη μορφή διάβρωσης είναι η βιολογική, ή αλλιώς μικροβιακά επαγόμενη διάβρωση, η οποία ενεργοποιείται από μία ευρεία ποικιλία μικροοργανισμών, αερόβιων και αναερόβιων. Οι μηχανισμοί της δεν είναι πλήρως κατανοητοί, επειδή δεν μπορούν να συνδεθούν με συγκεκριμένα είδη ή ομάδες μικροβίων ή με μεμονωμένες βιοχημικές αντιδράσεις. Επιταχύνουν πάντως τη διάβρωση, καθώς αλλάζουν τη φύση ή την κινητική των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων. Μπορεί να εμπλακούν άμεσα στη μεταφορά ηλεκτρονίων στο ηλεκτροχημικό κελί ή να συμμετέχουν στη διαδικασία έμμεσα, μέσω μηχανισμών που συμπεριλαμβάνουν την αποπόλωση της ανόδου ή της καθόδου, τη διάσπαση παθητικών στρωμάτων διάβρωσης, ή την ταχεία αναγέννηση ή παροχή δεκτών ηλεκτρονίων (Jack 2002, Kir & van Veen 2015).

Οι μικροοργανισμοί αυτοί, κυρίως βακτήρια αλλά και κάποιοι μύκητες, μπορούν να αναπτυχθούν σε ακραίες, για τα περισσότερα έμβια όντα, συνθήκες. Χρειάζονται όμως νερό, μία πηγή ενέργειας για την εκκίνηση του μεταβολισμού τους και θρεπτικά συστατικά, κυρίως άνθρακα, αλλά και άζωτο, φώσφορο, ίχνη μετάλλων κλπ. Μία πηγή ενέργειας είναι ο ήλιος, αλλά για τα κλειστά περιβάλλοντα και περιβάλλοντα ταφής, η ενέργεια που απαιτείται προέρχεται από τις αντιδράσεις οξειδοαναγωγής. Σε αερόβιες συνθήκες, η μεταβολική οξείδωση των οργανικών συστατικών σε διοξείδιο του άνθρακα συμπληρώνεται από την αναγωγή του οξυγόνου. Σε αναερόβιες συνθήκες, απουσία οξυγόνου, άλλα στοιχεία μπορούν να αποτελέσουν το δέκτη ηλεκτρονίων και να αναχθούν, όπως NO_3^- , S^{2-} , S , CO_2 , Fe^{3+} , MnO_2 κλπ. (Beech *et al.* 2000, Jack 2002).

Υπάρχει μία ευρεία γκάμα διαβρωτικών ουσιών, προϊόντα της μεταβολικής τους δραστηριότητας, ανάλογα με το είδος τους. Κάποια βακτήρια ανάγουν το θείο, κάποια το οξειδώνουν, άλλα ανάγουν ή οξειδώνουν το σίδηρο, κάποια άλλα

οξειδώνουν το μαγγάνιο, ενώ άλλα εκκρίνουν ανόργανα οξέα (νιτρικό, υδρόθειο, θειικό, ανθρακικό κλπ) ή οργανικά (οξικό, φορμικό, οξαλικό, καρβοξυλικά κλπ). Τα οξέα αυτά, είτε αντιδρούν με τα ιόντα των μετάλλων και δημιουργούν ευδιάλυτα άλατα, αποτρέποντας το σχηματισμό προστατευτικού στρώματος, είτε μεταβάλλουν τοπικά το pH σε όξινο επιταχύνοντας το ρυθμό της διάβρωσης (Beech *et al.* 2000, Jack 2002). Στις περισσότερες περιπτώσεις η διάβρωση αυτού του τύπου περιλαμβάνει τα θειοαναγωγικά βακτήρια, τα οποία είναι σχεδόν πάντα παρόντα όταν στο περιβάλλον βρίσκονται οργανικά υλικά, κυρίως ξύλα. Χαρακτηριστικά της διάβρωσης που προκαλείται από αυτά τα βακτήρια είναι ότι συμβαίνει σε ουδέτερο pH σε αναερόβια περιβάλλοντα, δεν εμπλέκεται οξυγόνο και τα προϊόντα διάβρωσης περιλαμβάνουν θειούχες ενώσεις. Ο ρόλος τους είναι μάλλον σύνθετος, και ενεργούν με διαφορετικό τρόπο στις ανοδικές και καθοδικές αντιδράσεις. Στην άνοδο, τα ιόντα σουλφιδίων που παράγονται από τα βακτήρια ενισχύουν τη διαβρωτική δράση των ιόντων χλωρίου. Από την άλλη πλευρά, τα σουλφίδια μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως εναλλακτικά υποστρώματα στην καθοδική αντίδραση σε χαμηλή συγκέντρωση οξυγόνου και να σχηματίσουν θειούχες ενώσεις μετάλλων με τη χρήση μεταλλικών ιόντων που παράγονται στο διάλυμα (Sánchez del Junco *et al.* 1992).

Ένας άλλος τρόπος έμμεσης εμπλοκής μικροοργανισμών στη διάβρωση είναι η τροποποίηση του περιβάλλοντος στην επιφάνεια του μετάλλου που οδηγεί στη συγκέντρωση ηλεκτροχημικών κελιών. Κάποια είδη βακτηρίων προσκολλώνται στη μεταλλική επιφάνεια και δημιουργούν ένα σύνθετο οργανικό φιλμ, με τη μορφή γλοιώδους υγρού, που αποτελείται από εξωκυτταρικές πολυμερείς ουσίες, πχ πολυσακχαρίτες, νουκλεϊκά οξέα κλπ. Αυτό το οργανικό φιλμ περιβάλλει τους μικροοργανισμούς και αποτελεί ιδανικό περιβάλλον για την ανάπτυξη σύνθετων αποικιών μικροβίων. Είναι ικανό να συγκρατεί νερό και θρεπτικά συστατικά και να προστατεύει τα βακτήρια από επιβλαβείς ουσίες. Η διάβρωση οφείλεται στα ηλεκτροχημικά κελιά που δημιουργούνται κάτω από αυτό το φιλμ, όπου τα επίπεδα οξυγόνου εξαντλούνται και αυξάνεται η συγκέντρωση παραγώγων του μεταβολισμού των βακτηρίων, π.χ. οξέα, που με τη σειρά τους, αν δεν προσβάλλουν το μέταλλο, αυξάνουν την οξύτητα. Επιπλέον, αυτά τα οργανικά φιλμ μπορούν να

προσελκύσουν επιθετικά ανιόντα, όπως του χλωρίου, απευθείας στην υπό διάβρωση επιφάνεια του μετάλλου. Καθώς προσφέρουν ένα ετερογενές και περίπλοκο πλέγμα σε διαφορετικά είδη μικροβίων στο οποίο μπορούν να εγκατασταθούν και να αναπτύξουν αποικίες που λειτουργούν συνεργιστικά δημιουργώντας μικρο-κοινοπραξίες, συμβάλλουν σε πιο σοβαρές μορφές διάβρωσης σε σχέση με τη δράση ενός μόνο είδους. (Beech *et al.* 2000, Jack 2002, Kir & van Veen 2015).

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι κάποια είδη βακτηρίων μπορούν να δράσουν προστατευτικά στο μέταλλο, αποτρέποντας ή αντιστρέφοντας το μηχανισμό της διάβρωσης, και γίνονται μελέτες για τη δυνατότητα χρήσης τους ως αναστολείς (Joseph *et al.* 2011, Vargas *et al.* 2017).

A.2.3 Διάβρωση χαλκού

Όταν ο χαλκός εκτεθεί στο περιβάλλον, το πρώτο που σχηματίζεται στην επιφάνειά του είναι ένα λεπτό στρώμα οξειδίου του μονοσθενούς χαλκού, ο κυπρίτης. Συνήθως είναι ενιαίο, έχει καλή συνάφεια με τη μεταλλική επιφάνεια και είναι αδιάλυτο. Παρουσιάζει όμως, ελαττώματα στο πλέγμα του και δρα ως ημιαγωγός, επιτρέποντας τόσο τη μεταφορά κατιόντων χαλκού προς το περιβάλλον, όσο και τη διείσδυση επιθετικών ανιόντων στην επιφάνεια του μετάλλου (Chase 1994, Scott 1997). Η κινητικότητα αυτή των ιόντων επιτρέπει το σχηματισμό κυπρίτη και μακριά από τη μεταλλική επιφάνεια, στα εξωτερικά στρώματα της διάβρωσης. Το χρώμα του ποικίλει από πορτοκαλί σε κόκκινο, καφέ-κόκκινο ως ιώδες-μωβ, ανάλογα με το μέγεθος των κρυστάλλων του (Selwyn 2004). Κρυσταλλώνεται στο ίδιο σύστημα με το χαλκό, κυβικό, γι' αυτό μπορεί να διατηρήσει τις λεπτομέρειες της αρχικής επιφάνειας, όπως τη διακόσμηση αλλά και τη ψευδομορφή της δομής της (Chase 1994, Scott 1997). Ο κυπρίτης δεν μπορεί να αναπτυχθεί παρουσία σουλφιδίων, ή αν υπήρχε πριν την παρουσία τους θα διασπαστεί και στο τέλος θα καταστραφεί (Chase 1994).

Πίνακας με προϊόντα διάβρωσης χαλκού (Selwyn 2004)

Compound	Formula	Mineral name	Color
Copper (I) oxide	Cu ₂ O	Cuprite	Red
Copper (II) oxide	CuO	Tenorite	Black
Copper (II) hydroxide	Cu(OH) ₂	Spertinite	Blue
Copper (II) carbonate hydroxide	Cu ₂ CO ₃ (OH) ₂	Malachite	Green
Copper (II) carbonate hydroxide	Cu ₂ CO ₃ (OH) ₂	Georgeite	Blue
Copper (II) carbonate hydroxide	Cu ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂	Azurite	Blue
Copper (II) sodium carbonate trihydrate	CuNa ₂ (CO ₃) ₂ ·3H ₂ O	Chalconatronite	Blue
Copper (I) chloride	CuCl	Nantokite	Pale grey
Copper (II) chloride dehydrate	CuCl ₂ ·2H ₂ O	Eriochalcite	Blue-green
Copper (II) chloride hydroxide	Cu ₂ Cl(OH) ₃	Atacamite	Green
Copper (II) chloride hydroxide	Cu ₂ Cl(OH) ₃	Paratacamite	Green
Copper (II) chloride hydroxide	Cu ₂ Cl(OH) ₃	Clinoatacamite	Green
Copper (II) chloride hydroxide	Cu ₂ Cl(OH) ₃	Botallackite	Green
Copper (I) sulphide	Cu ₂ S	Chalcocite	Black
Copper iron (II) sulphide	CuFeS ₂	Chalcopyrite	Yellow
Copper iron (II) sulphide	Cu ₅ FeS ₄	Bornite	Red-brown
Copper (I,II) sulphide	Cu _{1.6} S	Geerite	Black
Copper (I,II) sulphide	Cu _{1.8} S	Digenite	Blue-black
Copper (I,II) sulphide	Cu _{1.96} S	Djurleite	Black
Copper (I,II) sulphide	CuS	Covellite	Dark blue
Copper (II) sulphate pentahydrate	CuSO ₄ ·5H ₂ O	Chalcanthite	Blue
Copper (II) hydroxide sulphate	Cu ₄ (OH) ₆ SO ₄	Brochantite	Green
Copper (II) hydroxide sulphate	Cu ₃ (OH) ₄ SO ₄	Antlerite	Green
Copper (II) hydroxide sulphate monohydrate	Cu ₄ (OH) ₆ SO ₄ ·H ₂ O	Posnjakite	Light blue
Copper (II) iron (III) hydroxide sulphate tetrahydrate	CuFe(OH)(SO ₄) ₂ ·4H ₂ O	Guildite	Yellowbrown
Calcium copper (II) sodium chloride phosphate pentahydrate	CaCu ₅ NaCl(PO ₄) ₄ ·5H ₂ O	Sampleite	Blue-green
Copper (II) hydroxide phosphate	Cu ₂ (OH)(PO ₄)	Libethenite	Green
Copper (II) chloride hydroxide sulphate trihydrate	Cu ₁₉ Cl ₄ (OH) ₃₂ (SO ₄)·3H ₂ O	Connellite	Blue
Copper (II) hydroxide nitrate	Cu ₂ NO ₃ (OH) ₃	Gerhardtite	Green

Το οξείδιο του δισθενούς χαλκού, ο τενορίτης, απαντάται σπάνια. Το χρώμα του είναι γυαλιστερό μαύρο ως γκρι και είναι αδιάλυτος στο νερό. Επειδή όμως κρυσταλλώνεται σε διαφορετικό σύστημα, μονοκλινές, από αυτό του χαλκού, δεν μπορεί να διατηρήσει τις πληροφορίες της αρχικής μεταλλικής επιφάνειας. Αν και θεωρητικά μπορεί να σχηματιστεί σε πολλά περιβάλλοντα, όπως φαίνεται στα διαγράμματα Rourbaix, στην πραγματικότητα, διάφοροι παράγοντες περιορίζουν την εμφάνισή του σε λίγες περιπτώσεις (Scott 1997, Scott 2002). Συνήθως, η δημιουργία του σχετίζεται με τη θέρμανση του αντικειμένου, πριν ή κατά τη

διάρκεια της ταφής του: αρχικά αναπτύσσεται ένα λεπτό στρώμα κυπρίτη, το οποίο, καθώς αυξάνει σε πάχος εμφανίζει μαύρες κηλίδες τενορίτη. Αυτές εξαπλώνονται μέχρι να καλύψουν όλη την επιφάνεια. Κάτω όμως, από το στρώμα του τενορίτη, ο κυπρίτης διατηρείται. Τενορίτης μπορεί να προκύψει και από την αλλοίωση άλλων προϊόντων διάβρωσης. Ο κυπρίτης μπορεί να οξειδωθεί σε τενορίτη (Robbiola *et al.* 1998), ενώ έχουν αναφερθεί και περιπτώσεις αναγωγής του αζουρίτη ή του μαλαχίτη σε κυπρίτη και τενορίτη σε ζωγραφικά έργα (Scott 1997, Scott 2002). Τόσο ο μαλαχίτης όσο και ο αζουρίτης μπορεί να μετατραπούν σε τενορίτη και σε περίπτωση θέρμανσης του αντικειμένου, συνήθως πάνω από 300-400 °C (Scott 2002). Ο Schweizer (1994) αναφέρει το σχηματισμό τενορίτη σε αναερόβια, αλκαλικά και αναγωγικά περιβάλλοντα. Επίσης, τενορίτης έχει παρατηρηθεί και σε περιπτώσεις μικροβιακά επηρεασμένης διάβρωσης. Μάλιστα, δεν εντοπίζεται απαραίτητα σε επαφή με τη μεταλλική επιφάνεια, αλλά καλύπτει το εξωτερικό στρώμα θειικών ή ανθρακικών αλάτων (Jack 2002, Sang Hee Suh *et al.* 2016, Vargas *et al.* 2017).

Πάνω από το στρώμα του κυπρίτη, σχηματίζονται συνήθως άλατα του δισθενούς χαλκού, το είδος των οποίων εξαρτάται από το είδος των ανιόντων του περιβάλλοντος. Η καθίζηση αυτών των προϊόντων εξαρτάται από τη συγκέντρωση του αντίστοιχου είδους στο διάλυμα. Έχουν χαμηλή διαλυτότητα σε ουδέτερο pH, η οποία όμως αυξάνεται σε όξινα περιβάλλοντα (Selwyn 2004).

Τα βασικά ανθρακικά άλατα του χαλκού, κυρίως ο μαλαχίτης, είναι τα πιο συχνά προϊόντα διάβρωσης που συναντά κανείς σε αντικείμενα που προέρχονται από το έδαφος. Η διαδικασία δημιουργίας μαλαχίτη πάνω από το στρώμα του κυπρίτη, σύνηθες σε αρχαιολογικά ευρήματα, δεν είναι καθόλου εύκολο να αναπαραχθεί εργαστηριακά, γεγονός που βοηθάει στην ταυτοποίηση της αυθεντικότητας ενός αντικειμένου (Scott 2002). Σχηματίζονται όταν υπάρχει μεγάλη συγκέντρωση διαλυμένου διοξειδίου του άνθρακα, πχ παρουσία οργανικών υλικών που η αποδόμησή τους απελευθερώνουν μεγάλες ποσότητες. Ο μαλαχίτης, πράσινου χρώματος, μπορεί να έχει τη μορφή σφαιρικών εξογκωμάτων, συσσωματώματος ινών ή υαλώδη μορφή. Είναι σχετικά διαλυτός και μπορεί να διαχυθεί στο περιβάλλον. Όταν καθιζάνει, μπορεί να καλύψει ομοιόμορφα την επιφάνεια και να προστατέψει το αντικείμενο. Ο αζουρίτης, μπλε χρώματος, είναι

λιγότερο σταθερός, σπάνια δημιουργεί ενιαίο στρώμα και συνήθως εμφανίζεται στο στρώμα του μαλαχίτη, σε μεμονωμένα σημεία (Scott 2002, Selwyn 2004). Η εμφάνιση του αζουρίτη μπορεί να συνδέεται με τοπικά φαινόμενα διαφορετικών συνθηκών, όπως την τοπική αύξηση του διοξειδίου του άνθρακα, αποτέλεσμα της δράσης βακτηρίων ή της αποδόμησης οργανικών υλικών στο άμεσο περιβάλλον (Chase 1994).

Παρουσία ιόντων χλωρίου στο περιβάλλον σχηματίζονται χλωριούχα άλατα του δισθενούς χαλκού, ατακαμίτης, παρατακαμίτης, κλίνοατακαμίτης και βοταλλακτίτης, τα οποία δημιουργούν τραχιές και ακανόνιστες επιφάνειες με ρωγμές. Συνήθως τα ιόντα χλωρίου δημιουργούν περίπλοκες στρωματογραφίες διάβρωσης στο χαλκό. Το πιο επικίνδυνο από όλα είναι ο χλωριούχος χαλκός, ναντοκίτης, ο οποίος σχηματίζεται σε όξινες συνθήκες με χαμηλά επίπεδα οξυγόνου. Έχει κηρώδη υφή, υπόλευκο χρώμα, είναι αδιάλυτος και δημιουργείται στη διεπιφάνεια μεταξύ μεταλλικού πυρήνα και διάβρωσης, κάτω ή ανάμεσα στο στρώμα του κυπρίτη. Το συγκεκριμένο άλας του μονοσθενούς χαλκού προκαλεί διάβρωση με τη μορφή βελονισμών και είναι υπεύθυνο για την «ασθένεια» του χαλκού. Ουσιαστικά πρόκειται για ενεργό διάβρωση, η οποία μπορεί στις συνθήκες ταφής να έχει φτάσει σε ισορροπία, αλλά να συνεχιστεί μετά την ανασκαφή, παρουσία αέρα και υγρασίας, μέχρι την τελική ορυκτοποίηση του μετάλλου (Scott 2002, Selwyn 2004).

Σε συνθήκες ταφής, δεν εντοπίζονται συχνά θειικά άλατα του δισθενούς χαλκού. Σχηματίζονται σε εξωτερικές συνθήκες, με τη συμβολή της ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Συνήθως είναι σταθερά και αδιάλυτα και έχουν χρησιμοποιηθεί ως πατίνα προστασίας σε μπρούτζινα μνημεία εξωτερικού χώρου (Scott 2002, Selwyn 2004). Αντιθέτως, σε αναερόβιες συνθήκες, συνήθως με τη συμβολή θειοαναγωγικών βακτηρίων, τα οποία παράγουν υδρόθειο ή στοιχειακό θείο, σχηματίζονται θειώδη άλατα, με πιο συχνά το χαλκοσίτη και τον κοβελλίτη. Η παρουσία υδρόθειου επιταχύνει το ρυθμό της διάβρωσης γιατί τα στρώματα αυτά δεν σχηματίζονται ομοιόμορφα και έτσι δεν παρέχουν προστασία (Angelini *et al.* 2007). Αρκετά θειώδη άλατα είναι δύσκολο να ταυτοποιηθούν, καθώς μεταλλάσσονται εύκολα με τη θερμοκρασία, πχ. από την τριβή κατά την προετοιμασία του δείγματος (Scott 2002). Σε παρόμοιες συνθήκες, μπορούν να

δημιουργηθούν και σύνθετα σουλφίδια, όπως ο χαλκοπυρίτης και ο βορνίτης όταν βρίσκεται κοντά κάποιο σιδηρό αντικείμενο (Schweizer 1994).

Τέλος, θα πρέπει να αναφερθεί και η περίπτωση όπου δύο ιόντα του μονοσθενούς χαλκού μπορεί να αντιδράσουν μεταξύ τους και το ένα να αναχθεί σε στερεό χαλκό και το άλλο να οξειδωθεί σε δισθενές ιόν (Selwyn 2004).

A.2.4. Διάβρωση κασσιτέρου

Ο κασσίτερος είναι γενικά σταθερός. Όταν εκτίθεται στον αέρα χωρίς υγρασία δημιουργεί ένα λεπτό και σταθερό στρώμα οξειδίων που λειτουργεί προστατευτικά, διατηρώντας τη μεταλλική του λάμψη. Παρουσία υγρασίας το στρώμα αυξάνεται σε πάχος και θαμπώνει, ενώ το χρώμα του εξαρτάται από την αναλογία των οξειδίων του δισθενούς (μαύρο) και του τετρασθενούς κασσιτέρου (λευκό). Σε υδάτινα διαλύματα είναι σταθερός σε ένα μεγάλο εύρος pH, 3-10, και καθώς τα άμορφα ένυδρα οξειδιά του σχηματίζουν συμπαγές φιλμ που δρα προστατευτικά (Chase 1994, Robbiola *et al.* 1998, Figueiredo 2010). Συνήθως, δημιουργούνται οξειδία του δισθενούς κασσιτέρου (ρομαρχίτης) τα οποία οξειδώνονται περαιτέρω σε οξειδία του τετρασθενούς κασσιτέρου (κασσιτερίτης).

Πίνακας με προϊόντα διάβρωσης κασσιτέρου (Paterakis 2010)

Compound	Formula	Mineral name	Color
Stannic oxide - tin (IV) oxide	SnO ₂	Cassiterite	White
Stannous oxide -tin(II) oxide	SnO	Romarchite	Black
Hydrated stannous oxide - tin (II) hydroxide oxide	5SnO·2H ₂ O	Hydroromarchite	White
Stannous chloride	SnCl ₂		
Basic stannous chloride	Sn ₂ OCl ₂		
Basic stannous sulphate	Sn ₃ O ₂ SO ₄		
Tin (II) sulphide	SnS	Herzenbergite	Black
Tin (II,IV) sulphide	Sn ₂ S ₃	Ottemannite	Gray
Tin(IV) sulphide	SnS ₂	Berndtite	Yellow-brown
Magnesium tin(IV) hydroxide	MgSn(OH) ₆	Schoenfliesite	White

Επειδή είναι επαμφοτερίζον στοιχείο, διαλύεται και σε όξινα περιβάλλοντα, ως Sn²⁺ ή Sn⁴⁺ ιόντα, αλλά και σε αλκαλικά, ως υδροξειδία, Sn(OH)₆²⁻ ή Sn(OH)₃⁻. Η

παρουσία ιόντων χλωρίου μπορεί να προκαλέσει τοπική διάβρωση με το σχηματισμό μαύρων κηλίδων από τα οξειδιά του ή τη δημιουργία ευδιάλυτων σύμπλοκων. Είναι ευπαθής στη διάβρωση παρουσία υδρόθειου με το σχηματισμό σουλφιδίων, ενώ δεν αντιδρά με τα αέρια οργανικά οξέα (Selwyn 2004).

Η παρουσία υδρόθειου ως προϊόν βιολογικής διεργασίας οδηγεί στο σχηματισμό του υποκίτρινου θειούχου (IV) κασσιτέρου στην επιφάνεια των μετάλλων, το οποίο ακολούθως μπορεί να οξειδωθεί προς θειικό κασσίτερο πριν διασπαστεί τελικά προς ένυδρο οξείδιο του κασσιτέρου ή όπως εμπειρικά ονομάζεται στανικό οξύ (Stabolon 1985).

A.2.5. Διάβρωση μολύβδου

Ο μολύβδος έχει καλή αντίσταση στη διάβρωση. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα περισσότερα προϊόντα διάβρωσης του μολύβδου είναι αδιάλυτα ή ελάχιστα διαλυτά και έχουν συνήθως καλή συνοχή και συνάφεια με την επιφάνεια του μετάλλου, δημιουργώντας έτσι προστατευτικά στρώματα. Συνήθως σχηματίζεται ένα πυκνό στρώμα από μονοοξειδία στη μεταλλική επιφάνεια που καλύπτεται από αδιάλυτο επίσης στρώμα αλάτων του μολύβδου, ανθρακικών, θειικών, χλωριδίων κλπ. Το τι θα σχηματιστεί εξαρτάται από την ποικιλία διαλυτών ιόντων στο άμεσο περιβάλλον του, αλλά και τις συνθήκες, όπως το pH, η θερμοκρασία, η ποσότητα ή η απουσία του οξυγόνου, η σκληρότητα του νερού κλπ (Mattias *et al.* 1984, Selwyn 2004).

Ο μολύβδος σε καθαρό νερό, απαλλαγμένο από άλατα και διαλυμένα αέρια, δεν διαβρώνεται. Αντιθέτως, ο ρυθμός διάβρωσής του στο καθαρό νερό αυξάνεται παρουσία διαλυμένων αερίων, καθώς η έλλειψη αλάτων δεν επιτρέπει τη δημιουργία προστατευτικού στρώματος. Επομένως, ο μολύβδος είναι επιρρεπής στη διάβρωση σε μαλακό νερό (Selwyn 2004).

Ο μολύβδος είναι επαμφοτερίζων, συνεπώς αυξάνεται ο ρυθμός διάβρωσής του και σε όξινα, <5, και σε αλκαλικά, >10, περιβάλλοντα, κυρίως γιατί αυξάνεται η διαλυτότητα των μονοοξειδίων του και στις δύο περιπτώσεις. Επιπλέον, είναι διαλυτός στο νιτρικό και οξικό οξύ. Στα αλκαλικά περιβάλλοντα ή μαζί με αλκαλικά

υλικά, όπως το ασβεστοκονίαμα, διαλύεται ως HPbO_2^- ιόντα τα οποία στη συνέχεια αποδομούνται σε μονοξείδια του μολύβδου (Selwyn 2004).

Πίνακας με προϊόντα διάβρωσης κασσιτέρου (Paterakis 2010)

Compound	Formula	Mineral name	Color
Lead (II) carbonate	PbCO_3	Cerussite	White
Lead (II) carbonate oxide hydroxide	$\text{Pb}_5\text{O}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_3$	Plumbonacrite	White
Lead (II) carbonate hydroxide	$\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$	Hydrocerussite	White
Lead (II) sulphate	PbSO_4	Anglesite	White
Lead (II) chloride	PbCl_2	Cotunnite	White
Lead (II) carbonate chloride	$\text{Pb}_2\text{CO}_3\text{Cl}_2$	Phosgenite	White
Lead sulphate carbonate hydroxide	$\text{Pb}_4\text{SO}_4(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$	Leadhilite	
Basic lead chloride	$\text{Pb}_2(\text{OH})\text{Cl}_3$	Penfieldite	
Lead (II) chloride hydroxide	PbClOH	Laurionite	White
Lead (II) chloride phosphate	$\text{Pb}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$	Pyromorphite	Yellow
Lead (II) oxide	-PbO	Litharge	Red
Lead (II) oxide	-PbO	Massicot	Yellow
Lead (IV) oxide	PbO_2	Plattnerite	Dark grey
Lead (II) sulphide	PbS	Galena	Black

Ο μολύβδος είναι ιδιαίτερα ευάλωτος στα πτητικά οργανικά οξέα, όπως το οξικό και το φορμικό οξύ, τα οποία του προκαλούν ενεργό διάβρωση. Τα άλατα που σχηματίζονται είναι διαλυτά και, όσο παραμένει εκτεθειμένος στα οργανικά οξέα, η διάβρωσή του δεν σταματά, καθώς οι χημικές αντιδράσεις είναι κυκλικές. Θα σταματήσει μόνο αν το περιβάλλον καθαρίσει από οργανικά οξέα. Η ενεργός διάβρωση του μολύβδου εμφανίζεται με τη μορφή άσπρης σκόνης στην επιφάνεια. Αρχικά τα οργανικά οξέα προσβάλλουν το προστατευτικό στρώμα προϊόντων διάβρωσης που συνήθως αποτελείται από κερουσίτη και υδροκερουσίτη και σχηματίζεται διαλυτός οξικός ή φορμικός μολύβδος που στη συνέχεια αντιδρά με το διοξείδιο του άνθρακα που έχει απελευθερωθεί από το προστατευτικό στρώμα και μετατρέπεται ξανά σε υδροκερουσίτη. Όμως σε αυτήν την περίπτωση το στρώμα είναι χαλαρό και κονιοειδές και δεν παρέχει καμία προστασία. (Degrigny and Le Gall 1999, Selwyn 2004, Scotte and Adriaens 2006).

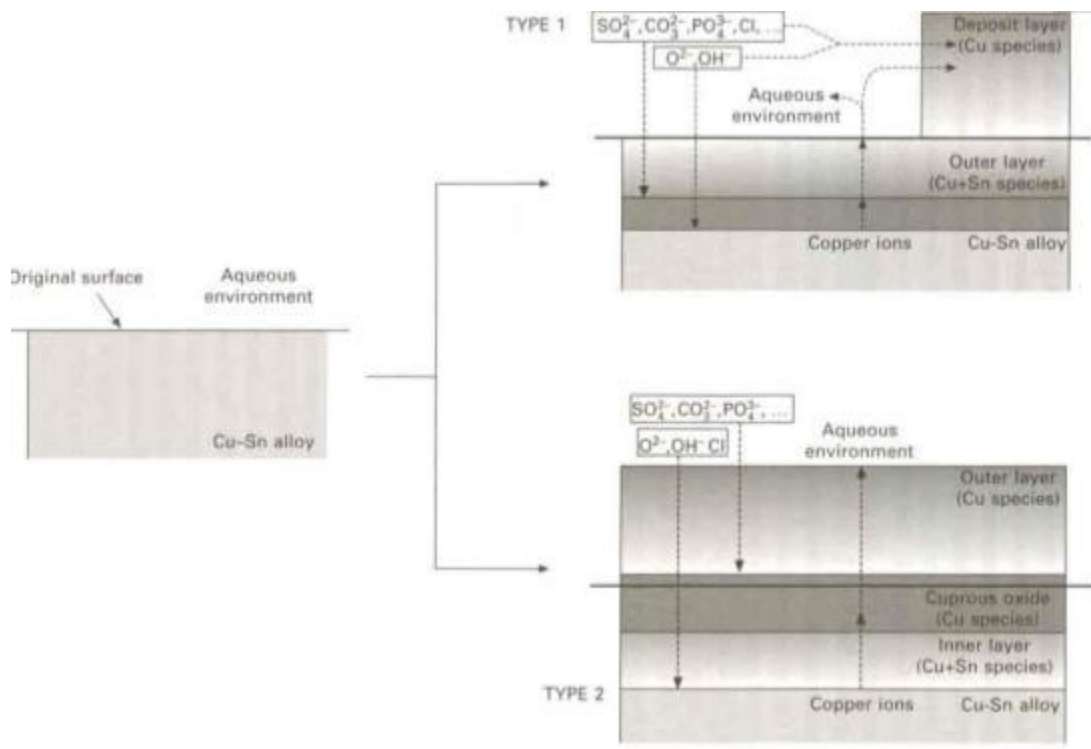
Σε υδατοκορεσμένα περιβάλλοντα, αν υπάρχει ικανή ποσότητα διαλυμένων ιόντων, τότε δημιουργείται προστατευτικό στρώμα από τα αντίστοιχα προϊόντα διάβρωσης, πχ κερουσίτης, υδροκερουσίτης, κοτουνίτης, αγκλεσίτης κλπ. Αν όμως το νερό περιέχει οργανικά οξέα, πχ από την αποδόμηση οργανικών υλικών, τότε η διάβρωσή του επιταχύνεται λόγω του σχηματισμού διαλυτών αλάτων. Σε

αναγωγικά περιβάλλοντα, παρουσία θειοαναγωγικών βακτηρίων, συνήθως δημιουργείται στρώμα θειώδους μολύβδου, το οποίο είναι καλός ηλεκτρικός αγωγός και λειτουργεί ως κάθοδος, προκαλώντας σημειακή διάβρωση στο μολύβδο (Turgoose 1985, Tylecote 1983, Zhang 2002).

A.2.6. Διάβρωση μολυβδούχου κρατερώματος

Η διάβρωση των τέχνηργων από κράμα μολυβδούχου κασσιτερούχου μπρούτζου προσομοιάζει αρκετά με αυτή του καθαρού χαλκού. Όμως, η αναλογία των κραματικών στοιχείων και η μικροδομή που προκύπτει από τις τεχνικές κατασκευής επηρεάζουν τη διάβρωση του κράματος, η οποία εμφανίζει πολύπλοκες και ετερογενείς δομές, που αποκλίνουν αρκετά από αυτές των καθαρών μετάλλων. Ο Robbiola (1998), σε εκτενή μελέτη 28 αντικειμένων από κράμα κασσιτερούχου χαλκού, ομαδοποίησε τις σύνθετες αυτές δομές διάβρωσης σε δύο κατηγορίες, με βάση τη διατήρηση ή μη της αρχικής επιφάνειας, η οποία διατηρεί το σχήμα του αντικειμένου. Αυτή η κατηγοριοποίηση αφορά σε αντικείμενα που προέρχονται από διάφορα περιβάλλοντα, ακόμα και θαλάσσια, αλλά εξαιρούνται περίπλοκα και πλούσια σε οργανικά.

Η διάβρωση τύπου I, χαρακτηρίζεται από ένα στρώμα, ομοιόμορφο και λείο, το οποίο διατηρεί την αρχική επιφάνεια, ακόμα και ίχνη από την κατεργασία του αντικειμένου ή τη χρήση του. Η συγκέντρωση σε χαλκό είναι πολύ χαμηλή σε σχέση με αυτή του κράματος, ενώ αντίθετα, ο κασσίτερος εμφανίζεται εμπλουτισμένος. Επίσης, είναι παρόντα και στοιχεία από το διαβρωτικό περιβάλλον, όπως O, Si, Al, Fe, Ca κλπ. Το στρώμα αυτό έχει χαρακτηριστεί ως ευγενής πατίνα, λόγω της αισθητικής του αξίας. Το χρώμα του ποικίλει, μπλε, πράσινο, γκρι, διαφόρων αποχρώσεων και κάποιες φορές μεταλλικό, και δεν σχετίζεται με το ποσοστό του κασσιτέρου στο κράμα αλλά εξαρτάται από τα στοιχεία του περιβάλλοντος. Αποτελείται κυρίως από οξείδια και ένυδρα οξείδια του κασσιτέρου, τα οποία είναι σταθερά θερμοδυναμικά σε ένα μεγάλο εύρος pH και δυναμικού.



Στρωματογραφία διάβρωσης τύπου I και II (Robbiola and Hartel 1997)

Εξωτερικά, μπορεί να καλύπτεται από προϊόντα διάβρωσης χαλκού, όπως κυπρίτη, ανθρακικά, θειικά, πυριτικά κ.ά. άλατα, ανάλογα με το διαβρωτικό περιβάλλον, και εδαφικές επικαθήσεις, τα οποία εύκολα διακρίνονται και διαχωρίζονται από την πατίνα. Εσωτερικά, σε επαφή με το μεταλλικό πυρήνα, υπάρχει ένα πολύ λεπτό στρώμα με μεγαλύτερη συγκέντρωση χαλκού, αλλά και πάλι μικρότερη από αυτή του κράματος, παρόμοια συγκέντρωση κασσιτέρου και οξυγόνο. Δεν είναι συνεχές, ούτε ομοιόμορφο και ουσιαστικά αποτελείται από οξείδια και υπεροξείδια των κραματικών στοιχείων. Στο στρώμα αυτό μπορεί να παρατηρηθούν τοπικά ρωγμές ή βελονισμοί που διεισδύουν στο κράμα ή ενδο- και περι-κρυσταλλική διάβρωση, λόγω ατελειών στη μικροδομή του κράματος.

Αυτού του τύπου η διάβρωση αποδίδεται σε εσωτερική οξείδωση του κράματος, αναπτύσσεται δηλαδή μέσα στο κράμα. Ο κασσίτερος οξειδώνεται *in situ*, και τα σταθερά του οξείδια διατηρούν ψευδομορφή της μικροδομής, και συνοδεύεται από εκλεκτική διάλυση του χαλκού, ή αλλιώς αποχάλκωση, ο οποίος είτε διαχέεται στο περιβάλλον είτε καθιζάνει πάνω στην επιφάνεια ως προϊόντα διάβρωσης. Ουσιαστικά, η ευγενής πατίνα είναι η επιφάνεια του ίδιου του

αντικειμένου ορυκτοποιημένη, η οποία δρα προστατευτικά, μειώνει προοδευτικά την εκλεκτική διάλυση του χαλκού από το κράμα και παθητικοποιεί το μέταλλο.

Η διάβρωση τύπου II, δεν είναι γενική και ομοιογενής, όπως η τύπου I, και η αρχική επιφάνεια δεν διατηρείται. Χαρακτηρίζεται από τραχιές επιφάνειες, ρωγμές, σχισμές, διογκώσεις, αποτέλεσμα τοπικών «επιθέσεων» ή και γενικευμένων που οδηγούν σε παραμόρφωση. Η δομή της περιλαμβάνει τρία στρώματα: ένα εξωτερικά πορώδες, το οποίο αποτελείται από προϊόντα διάβρωσης του δισθενούς χαλκού, ένα ενδιάμεσο στρώμα κυπρίτη, το οποίο μπορεί να είναι αποσπασματικό, και ένα εσωτερικό, το οποίο χαρακτηρίζεται από υψηλά ποσοστά κασσιτέρου και πολύ χαμηλά χαλκού, αλλά και από τη δυνατότητα να διατηρήσει ψευδομορφές της δομής του κράματος. Το κύριο χαρακτηριστικό της διάβρωσης τύπου II είναι η μεγάλη συγκέντρωση χλωριόντων στη διεπιφάνεια του εσωτερικού στρώματος και της μεταλλικής επιφάνειας. Στο εξωτερικό στρώμα μπορεί να δημιουργηθούν επάλληλες στρώσεις κυπρίτη και προϊόντων διάβρωσης του δισθενούς χαλκού. Επίσης, στοιχεία του περιβάλλοντος έχουν διεισδύσει μέχρι και το εσωτερικό στρώμα. Και στον τύπο II η διάβρωση οφείλεται στην εκλεκτική διάλυση του χαλκού, όμως ο υψηλός ρυθμός της, σε συνδυασμό με τη μεγάλη συγκέντρωση χλωρίου στη μεταλλική επιφάνεια, μπορεί να οδηγήσει γρήγορα στην ορυκτοποίηση.

Και οι δύο τύποι διάβρωσης μπορεί να βρίσκονται στο ίδιο αντικείμενο. Στον τύπο I, εσωτερική οξείδωση του κασσιτέρου και εκλεκτική διάλυση του χαλκού, η διάβρωση ελέγχεται από τα κατιόντα που μεταφέρονται στο εξωτερικό στρώμα και το περιβάλλον. Στον τύπο II, η διάβρωση ελέγχεται από τη μαζική μεταφορά ανιόντων στο μεταλλικό πυρήνα. Ο Robbiola, τέλος, καταλήγει ότι η διάβρωση του κασσιτερούχου μπρούτζου με ή χωρίς μόλυβδο, περιλαμβάνει το φαινόμενο της αποχάλκωσης.

Και άλλοι ερευνητές καταλήγουν στα ίδια συμπεράσματα, ότι η διάβρωση των κασσιτερούχων μπρούτζων είναι ουσιαστικά η εκλεκτική διάλυση του χαλκού, ή αλλιώς αποχάλκωση, από το κράμα και ότι τα οξείδια και υπεροξείδια του κασσιτέρου, με τη σταθερότητα που τα διακρίνει, παίζουν σημαντικό ρόλο στην αντίσταση του κράματος στη διάβρωση (ενδεικτικά: Chase 1994, Robbiola and Hurtel 1997, Constantinides *et al.* 2002, Piccardo and Robbiola 2007, Chase *et al.*

2007, Silva *et al.* 2008, Figueiredo *et al.* 2008, Bernard and Joiret 2009a, Figueiredo 2010, Alberghina *et al.* 2011, Fernandes *et al.* 2013, Quaranta *et al.* 2014, Megahed 2015, Kareem *et al.* 2016, Nørgaard, 2017). Πλέον, αυτοί οι δύο τύποι χρησιμοποιούνται για να περιγράψουν την κατάσταση διατήρησης των αντικειμένων από κράμα χαλκού– κασσιτέρου. Ο Scott (2002) αναφέρεται σε αυτό το μηχανισμό εκλεκτικής διάλυσης του χαλκού από την πατίνα, όταν απουσιάζουν χλωριόντα, ως κύριο μηχανισμό διάβρωσης, βασιζόμενος στις μελέτες του Geilmann (1956), ο οποίος είχε ήδη παρατηρήσει και παρακολουθήσει με αναλύσεις τη σταθερότητα των οξειδίων του κασσιτέρου που διατηρούν ψευδομορφή της δομής του κράματος, τον απεμπλουτισμό του χαλκού στην πατίνα και το συνακόλουθο εμπλουτισμό του κασσιτέρου στην αρχική επιφάνεια. Τον απεμπλουτισμό του χαλκού από την επιφάνεια την αποδίδει στην υψηλή συγκέντρωση διοξειδίου του άνθρακα στο περιβάλλον ταφής.

Μάλιστα, οι Bernard and Joiret (2009a) στην δική τους έρευνα καταλήγουν ότι ο χαλκός είναι επιρρεπής και στην οξείδωση και στην αναγωγή, ακόμα και σε ουδέτερες περιοχές pH, αλλά το άμορφο οξείδιο ή υπεροξείδιο του τετρασθενούς κασσιτέρου μπορεί να τον προστατεύσει, απουσία όμως χλωρίου. Όσο μεγαλύτερη είναι η περιεκτικότητα σε κασσίτερο τόσο μεγαλύτερη η προστασία (Chase 1994).

Παλαιότερα, είχαν προσπαθήσει να εξηγήσουν τον εμπλουτισμό του κασσιτέρου στην πατίνα, αποδίδοντας τον στο μηχανισμό αποκασσιτέρωσης (Robbiola *et al.* 1998). Αυτό φαινόταν λογικό, καθώς ο κασσίτερος είναι λιγότερο ευγενές μέταλλο από τον χαλκό και συνήθως σχετιζόταν με την ύπαρξη δ φάσης κραμάτωσης, που δημιουργείται όταν το ποσοστό του κασσιτέρου είναι μεγαλύτερο από 15%. Αυτό όμως, αποδείχτηκε εξαιρετικά δύσκολο να συμβεί λόγω της μεγάλης σταθερότητας των οξειδίων και υπεροξειδίων του κασσιτέρου. Υπάρχουν όμως, τέτοιες περιπτώσεις. Η Figueiredo (2010) στην διατριβή της συνδέει την εκλεκτική διάλυση του κασσιτέρου με συγκεκριμένες συνθήκες, όπως χαμηλό pH και φτωχές σε οξυγόνο συνθήκες, οι οποίες ευνοούν το σχηματισμό χλωριδίων κασσιτέρου αντί οξειδίων, τα οποία είναι πολύ διαλυτά. Με τη σειρά τους, τα χλωριούχα άλατα του χαλκού που είναι σχετικά σταθερά, παραμένουν στα στρώματα διάβρωσης. Μια άλλη περίπτωση αναφέρει ο Chase (1994), πάλι παρουσία χλωρίου και διάβρωση

τύπου II, μόνο που σε αυτή την περίπτωση τα κενά στη δενδριτική δομή της δ φάσης, πλούσιας σε κασσίτερο, πληρώθηκαν από δευτερογενή χαλκό.

Για θεωρηθεί ένα κρατέρωμα σκόπιμα μολυβούχο, θα πρέπει το ποσοστό του να είναι μεγάλο. Ο μολύβδος δεν είναι αναμειξίμος στο χαλκό. Στο κράμα χαλκού κασσιτέρου εμφανίζεται σαν ξεχωριστή φάση, με τη μορφή σφαιρικών εγκλεισμάτων. Όταν η περιεκτικότητα σε μολύβδο είναι μικρή αυτά τα σφαιρίδια κατανέμονται ομοιόμορφα μέσα στο κράμα. Αντιθέτως, όταν η περιεκτικότητα σε μολύβδο είναι μεγάλη δημιουργούν και μεγαλύτερα εγκλείσματα, όχι ομοιόμορφα κατανεμημένα και πολλές φορές με ακανόνιστο σχήμα. Στη δεύτερη περίπτωση, στα χυτά κράματα, επηρεάζει και ο ρυθμός ψύξης και στερεοποίησης: όσο πιο αργή είναι η ψύξη τόσο πιο ακανόνιστα τα εγκλείσματα και μη ομοιόμορφη η κατανομή (Craddock 1986, Chase 1994, Robbiola and Hurtel 1997, Fernandes *et al.* 2013, Quaranta *et al.* 2013, Oudbashi and Hasanpour 2016). Υπάρχουν όμως και περιπτώσεις όπου διαχωρίζεται η φάση του μολύβδου κατά τη χύτευση και σωρεύεται στην εξωτερική επιφάνεια που είναι σε επαφή με τη μήτρα. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα στην πατίνα τέτοιων αντικειμένων να επικρατούν κυρίως προϊόντα διάβρωσης μολύβδου, όπως κερουσσίτης και υδροκερουσσίτης (Scott 2002).

Ο μολύβδος στους μπρούτζους διαβρώνεται με τον ίδιο τρόπο, όπως αν ήταν το μόνο μέταλλο. Η συμπεριφορά του όμως μέσα στο κράμα ποικίλλει σε μεγάλο βαθμό από σημείο σε σημείο, λόγω της ανομοιογενούς κατανομής του (Paterakis 2010, Alberghina *et al.* 2011). Επειδή είναι το λιγότερο ευγενές μέταλλο από τα τρία, είναι ο πρώτος που θα αντιδράσει με τα ανιόντα του περιβάλλοντος. Έτσι, τα εγκλείσματα μολύβδου μπορεί να διαβρωθούν και να αντικατασταθούν από τα προϊόντα διάβρωσής του, όπως χλωριούχα ή ανθρακικά άλατα, ή να εκπλυθούν και να αντικατασταθούν από κυπρίτη. (McCann 1999, Scott 2002, Wang *et al.* 2009, Alberghina *et al.* 2011, Kareem *et al.* 2016). Η έκπλυση αυτή των προϊόντων διάβρωσης του μολύβδου έχει σαν αποτέλεσμα να παρουσιάζεται ο μολύβδος με αυξημένο ποσοστό, σε σχέση με τον κασσίτερο, στα στρώματα που αποτελούνται κυρίως από προϊόντα διάβρωσης του χαλκού. Αυτό είναι αναμενόμενο καθώς τα ιόντα του μολύβδου έχουν την τάση να διαχέονται ευρέως στα στρώματα διάβρωσης (Robbiola and Hurtel 1997, Robbiola *et al.* 1998, Scott 2002, Figueiredo *et al.* 2007, Alberghina *et al.* 2011, Γιαννουλάκη 2013).

Κατά πόσο η παρουσία μολύβδου στους κασσιτερούχους μπρούτζους ενισχύει την αντίστασή τους στη διάβρωση, οι γνώμες δίστανται. Κάποιοι ερευνητές καταλήγουν ότι το ποσοστό του μολύβδου δεν παίζει ιδιαίτερο ρόλο στη διάβρωση. Καθώς, πρόκειται για δευτερεύον κραματικό στοιχείο, τα προϊόντα διάβρωσής του δεν αποτελούν σημαντικό παράγοντα φθοράς και αποσύνθεσης του αντικειμένου, αλλά αποτελούν μία εκλεκτική και τοπική μορφή διάβρωσης (Robbiola and Hurtel 1997, Robbiola *et al.* 1998, Γιαννουλάκη 2013, Kareem *et al.* 2016).

Κάποιοι άλλοι θεωρούν ότι μάλλον δρα αρνητικά, καθώς τα εγκλείσματα που δημιουργεί μέσα στο κράμα καθίστανται ο τόπος όπου οι διεργασίες διάβρωσης ξεκινούν. Όταν τα σφαιρίδια του μολύβδου αντικατασταθούν από τα προϊόντα διάβρωσή του, αυξάνεται ο όγκος του και μπορεί να προκαλέσει ρωγμές στο κράμα και να κάνει το αντικείμενο εύθραυστο (Bernard and Joiret 2009a, Alberghina *et al.* 2011).

Υπάρχει όμως και η αντίθετη άποψη, που υποστηρίζει ότι η παρουσία μολύβδου στο κράμα φαίνεται να ενισχύει την προστασία του μπρούτζινου αντικειμένου. Λόγω της ηλεκτροχημικής και γαλβανικής σειράς, θα διαβρωθεί πρώτος και θα θυσιαστεί προστατεύοντας τα άλλα δύο μέταλλα. Επειδή τα περισσότερα προϊόντα διάβρωσής του είναι σταθερά και αδιάλυτα, καθιζάνουν στην επιφάνεια και μειώνουν το ρυθμό της διάβρωσης. Τα μολυβδούχα και κασσιτερούχα κράματα έχουν μεγαλύτερη αντοχή σε θαλάσσιο περιβάλλον. Προστατεύονται συχνά από τα προϊόντα διάβρωσης του μολύβδου που σχηματίζουν είτε θειικό χαλκό στα αερόβια περιβάλλοντα είτε θειώδη χαλκό στα αναερόβια (Selwyn 2004, Megahed 2013).

Το αντίθετο πάντως, συμβαίνει όταν επιδρούν οργανικά οξέα που προκαλούν ενεργό διάβρωση στο μόλυβδο. Τα προϊόντα διάβρωσης σε αυτή την περίπτωση είναι διαλυτά και η έκπλυσή τους από το κράμα επιταχύνει το ρυθμό διάβρωσης. Επίσης, όταν μολυβδούχα κρατερώματα βρεθούν σε ακατάλληλες συνθήκες αποθήκευσης ή έκθεσης (ξύλινα ερμάρια, τοποθέτηση κοντά σε κόλλες κλπ), αυτά αλληλεπιδρούν επιλεκτικά με το μόλυβδο, τα άλατα που σχηματίζονται είναι διαλυτά πχ. οξικός μόλυβδος, και κονιοειδή τα ανθρακικά, και εμφανίζονται στην επιφάνεια δίνοντας μια υπόλευκη απόχρωση ή ακόμα και πιο σοβαρά

παραμορφωτικά εξογκώματα ή εκτεταμένη διάβρωση με τη μορφή βελονισμών (Scott 2002, Sharma *et al.* 2003, Selwyn 2004, Griesser 2016).

Σε αυτό που όλοι οι ερευνητές συμφωνούν είναι ότι ο μόλυβδος αποτελεί συνιστατικό της «ευγενούς» πατίνας των κρατερωμάτων, καθώς τα προϊόντα διάβρωσή του είναι σχετικά αδιάλυτα και καθιζάνουν στην επιφάνεια. Βρίσκονται στην επιφάνεια είτε με τη μορφή οξειδίων, πχ. λιθάργυρος, μάσσικοτ, είτε με τη μορφή αλάτων, πχ ανθρακικά, θειικά, χλωριούχα, και συνολικά η παρουσία του μπορεί να φτάσει τιμές έως και τέσσερις φορές υψηλότερες από την περιεκτικότητά του στο κράμα (Scott 2002, Selwyn 2004, Bernard and Joiret 2009a, Alberghina *et al.* 2011, Megahed 2013, Ghiara Giorgia 2014).

Παρά την τοξικότητά του, ο χαλκός και τα κράματά του είναι ευάλωτα, λιγότερο ή περισσότερο, σε όλες τις μορφές βιολογικής διάβρωσης. Ιδιαίτερα επικίνδυνη για τα κράματα του χαλκού είναι η δημιουργία οργανικού φιλμ, καθώς μπορεί να φιλοξενήσει διαφορετικές αποικίες βακτηρίων. Οι περίπλοκες βιοχημικές αντιδράσεις που δυνητικά λαμβάνουν χώρα σε αυτό, ενισχύουν τη διάβρωση, αυξάνουν το ρυθμό της και υποβαθμίζουν, σε διαφορετικό βαθμό, τα μέταλλα που συνθέτουν το κράμα.

Η επίδραση του οργανικού φιλμ στην επιτάχυνση της διάβρωσης του χαλκού είναι αποτέλεσμα της ενσωμάτωσής του στο στρώμα του κυπρίτη επί της μεταλλικής επιφάνειας. Αυτό διαταράσσει τη συνοχή του προστατευτικού στρώματος που αλλιώς θα λειτουργούσε επιβραδυντικά στο ρυθμό της διάβρωσης και θα οδηγούσε στην παθητικοποίηση του κράματος. Μια άλλη ιδιότητα του οργανικού φιλμ είναι η προστασία που παρέχει στους μικροοργανισμούς απέναντι στην τοξικότητα του χαλκού που θα λειτουργούσε ανασταλτικά στην ανάπτυξή τους. Η φύση των συστατικών του είναι συνήθως ανιονική, και υπάρχει ισχυρή αλληλεπίδραση με τα ιόντα χαλκού με αποτέλεσμα τη δέσμευση των τελευταίων. Αυτή η δυνατότητα έχει συνδεθεί με το σχηματισμό κελιών συγκέντρωσης χαλκού κάτω από οργανικό φιλμ, τη μεταφορά μεταλλικών ιόντων μακριά από την επιφάνεια διάβρωσης και τις διακυμάνσεις του δυναμικού στην υποκείμενη επιφάνεια. Επιπλέον, τα βιοφίλμ τείνουν να είναι όξινα και προάγουν την οξείδωση

του χαλκού σε ιονικές μορφές, οι οποίες μπορούν επίσης να καταναλωθούν από τα βιοφίλμ (Jack 2002, Vargas *et al.* 2017).

Ενώ λοιπόν, το οργανικό φιλμ μπορεί να δεσμεύει τα μεταλλικά ιόντα που απελευθερώνονται από τη διάβρωση, επιτρέπει επίσης την εισροή κινητών ανιόντων για την εξισορρόπηση της συσσώρευσης θετικού φορτίου στη μεταλλική επιφάνεια. Το χλώριο και άλλα επιθετικά ανιόντα μπορούν να συμπυκνωθούν κάτω από το βιοφίλμ, οδηγώντας σε περαιτέρω διάσπαση των παθητικών στρωμάτων, που θα προστάτευαν το μέταλλο (Jack 2002).

Τα ηλεκτροχημικά κελιά που δημιουργούνται κάτω από τα οργανικά φιλμ και η παραγωγή διαβρωτικών μεταβολιτών, όπως τα οργανικά οξέα και τα αναερόβια σουλφίδια, επιταχύνουν τη διάβρωση, η οποία είναι συνήθως τοπική και έχει τη μορφή βελονισμών και ρωγμών. Οι βελονισμοί αυτοί έχουν σχήμα ημισφαιρικό και συνήθως καλύπτονται από κάποιο άλας του χαλκού με μορφή οξιδίων, π.χ. μαλαχίτη ή αντλερίτη. Κάτω από τα οξίδια, υπάρχει ένα λεπτό στρώμα κυπρίτη και ενδεχομένως ένα στρώμα ναντοκίτη. Αυτό το λεπτό στρώμα έχει ατέλειες και ασυνέχειες, με αποτέλεσμα το βιοφίλμ να μπορεί να βρεθεί μέσα στο βελονισμό διατηρώντας και ενισχύοντας τις διαβρωτικές συνθήκες (Jack 2002, Vargas *et al.* 2017).

Εκτός των συστατικών του οργανικού φιλμ, πολύ και διαφορετικοί μεταβολίτες και υποπροϊόντα της μεταβολικής δραστηριότητας των βακτηρίων αντιδρούν επίσης με τα μέταλλα του κράματος. Για παράδειγμα, οι Beale *et al.* (2012), στην έρευνά τους για τις επιπτώσεις της μικροβιακά επηρεασμένης διάβρωσης στο χαλκό, ανίχνευσαν αρκετές ουσίες όπως, αμινοξέα, λιπίδια, καρβοξυλικά και λιπαρά οξέα, οξαλικό και οξικό οξύ. Οι μεγάλες συγκεντρώσεις οργανικών οξέων διαλύουν επιλεκτικά το χαλκό ή δημιουργούν σύμπλοκα με αυτόν. Έχουν επίσης, αναφερθεί οργανομεταλλικές ενώσεις κασσιτέρου, οξικός ή φορμικός κασσίτερος (Yokota *et al.* 2003). Ο μόλυβδος είναι ο πιο ευάλωτος στα οργανικά οξέα, καθώς τα προϊόντα που προκύπτουν είναι ευδιάλυτα και η διάβρωσή του ενεργός. Επίσης, είναι πολλές οι περιπτώσεις επίδρασης των θειοαναγωγικών βακτηρίων, με αποτέλεσμα θειούχες ενώσεις χαλκού και μόλυβδου, αλλά και χαλκοκυρίτη και βορνίτη όταν στο περιβάλλον υπήρχε και σίδηρος (Duncan & Ganiaris 1987, Schweizer 1994). Σε ένα ελληνιστικό ναυάγιο, βρέθηκαν καρφιά από

μολυβδούχο μπρούτζο σε ξύλα. Όταν αποκολλήθηκαν από τα ξύλα φάνηκε ότι ήταν διαβρωμένα σε μεγάλο βαθμό και μάλιστα η επιφάνεια τους είχε εξαντληθεί σε κασσίτερο και μόλυβδο, αντίθετα από ό,τι συμβαίνει συνήθως. Υπήρχαν σημαντικές ενδείξεις παρουσίας θειοαναγωγικών βακτηρίων, τα οποία ήταν υπεύθυνα για τη μετατροπή των προϊόντων διάβρωσης σε θειώδεις ενώσεις μολύβδου και χαλκού (Tylecote 1979). Ακόμα και στα αναγωγικά περιβάλλοντα, συνηθισμένα στις περιπτώσεις αναερόβιων βακτηρίων, παρατηρείται επιτάχυνση της διάβρωσης των κραμάτων χαλκού, αν και θα αναμενόταν το αντίθετο (He *et al.* 2015).

Είναι σαφές ότι τα βακτήρια συνδέονται στενά με την αλλοίωση του χαλκού και των κραμάτων του μέσω διεργασιών όπως η βιολογική έκπλυση (έχει παρατηρηθεί και σε ορυχεία χαλκού), η βιολογική προσρόφηση βαρέων μετάλλων από βακτήρια και οργανικά φιλμ, η συγκέντρωση και ορυκτοποίηση μεταλλικών ιόντων (βακτηριακή επαγωγή). Επίσης, έχει επιβεβαιωθεί η παρουσία κοκκώδους μεταλλικού καθαρού χαλκού σε οργανικά φιλμ (Yokota *et al.* 2003).

Μία άλλη μορφή διάβρωσης που συνδέεται με την αποχάλκωση είναι η απόθεση δευτερογενούς χαλκού. Η πρώτη γραπτή αναφορά δευτερογενούς χαλκού έγινε από τον Davy το 1826, ο οποίος παρατήρησε ανάμεσα σε οκταεδρικούς κρυστάλλους κυπρίτη την ανάπτυξη ίδιας μορφής κρυστάλλων χαλκού, ιδιαίτερα στην επιφάνεια (Scott 2002, 85: Davy 1826, 56-57). Ο Scott (2002) αναφέρει ως ένα πιθανό μηχανισμό για τη δημιουργία αυτού του φαινομένου τη διάλυση εγκλεισμάτων κυπρίτη στο κράμα ή την περαιτέρω αποδόμηση των στρωμάτων κυπρίτη που δημιουργήθηκαν στο αντικείμενο κατά τη διάρκεια της ταφής του, κάτω από αναγωγικές αντιδράσεις. Σε καμία περίπτωση δεν θεωρεί την παρουσία δευτερογενούς χαλκού ως αποτέλεσμα ατελούς τήξης του κράματος, αλλά ως αποτέλεσμα διάβρωσης.

Ο ίδιος αναφέρει μία περίπτωση εναπόθεσης χαλκού ως αποτέλεσμα διάβρωσης ενός μπρούτζινου σιλέτου. Ο δευτερογενής χαλκός αποτέθηκε σε μία ρωγμή, αλλά και στο κράμα σε περιοχές όπου κυριαρχεί η δ πλούσια σε κασσίτερο διμεταλλική φάση. Αυτό το φαινόμενο το αποδίδει στη χαμηλή περιεκτικότητα του περιβάλλοντος ταφής σε οξυγόνο, αλλά και στη διαφορά δυναμικού μεταξύ της λαβής και της λεπίδας που αποτελούνται από διαφορετικής περιεκτικότητας σε κασσίτερο κράματα και έχουν υποστεί διαφορετική επεξεργασία.

Μία άλλη περίπτωση που αναφέρεται από τον Chase, αφορά σε ένα μολυβδόχο μπρούτζινο κάτοπτρο από την Κίνα, υψηλής περιεκτικότητας σε κασσίτερο (24%). Το φαινόμενο είναι εκτεταμένο και ο δευτερογενής χαλκός εντοπίζεται στη δομή του κράματος, στα κενά που άφησαν τα σφαιρίδια μολύβδου όταν διαβρώθηκαν, αλλά και στην επιφάνεια, ως ασυνεχές στρώμα κοντά ή σε επαφή με την αρχική επιφάνεια του αντικειμένου. Σε όλες τις περιπτώσεις θεωρεί ότι προέκυψε από τη διάλυση προηγούμενων προϊόντων διάβρωσης, συγκεκριμένα του κυπρίτη και το συνδέει με το δυναμικό οξειδωσης και τις τιμές pH. Στην περίπτωση που κάποιο από τα δύο πέσει χαμηλότερα από τις τιμές σταθερής φάσης του κυπρίτη τότε μετατοπίζεται στην περιοχή σταθερής φάσης του μεταλλικού χαλκού, σύμφωνα με τα διαγράμματα Pourbaix. Υποθέτει λοιπόν, ότι η αλληλουχία της διάβρωσης είναι από μέταλλο σε κυπρίτη και έπειτα σε δευτερογενή χαλκό, θεωρώντας ότι το δεύτερο βήμα λαμβάνει χώρα σταδιακά, ως αποτέλεσμα της αργής μεταβολής των συνθηκών οξειδωσης και pH στα στρώματα διάβρωσης, οφειλόμενο στη σταδιακή μείωση του διαθέσιμου οξυγόνου καθώς αυξάνει το πάχος των στρωμάτων με το πέρασμα του χρόνου. (Chase 1994). Και οι Silva et al (2008) αναφέρουν την παρουσία δευτερογενούς χαλκού σε μολυβδόχα μπρούτζινα αντικείμενα σε ρωγμές και σφαιρικά κενά που άφησε η έκλυση του διαβρωμένου μολύβδου.

Οι Wang & Merkel (2001) θέτουν ως κεντρικό ερώτημα σχετικά με το δευτερογενή μεταλλικό χαλκό που παρατηρείται σε μπρούτζινα αντικείμενα, αν είναι αποτέλεσμα διεργασίας εναπόθεσης (σηματισμός ενός μεταλλικού στοιχείου από διάλυμα) ή αποκασιτέρωσης. Διατρέχοντας τις σχετικές αναφορές στη βιβλιογραφία συγκεντρώνουν τις μορφές του δευτερογενούς χαλκού στις εξής:

- Ενδοδενδριτικές αποθέσεις
- Σφαιρικές αποθέσεις ως αντικατάσταση των διαβρωμένων σφαιριδίων μολύβδου
- Ζώνες στα εξωτερικά στρώματα διάβρωσης
- Κόκκοι χαλκού ανάμεσα σε φακοειδείς σχηματισμούς κυπρίτη
- Πλήρωση ρωγμών του μετάλλου

Σύμφωνα με τους Wang & Merkel, όταν ο δευτερογενής χαλκός οφείλεται σε αποκασιτέρωση σχηματίζει ψευδομορφές στη δομή του αρχικού κράματος. Όταν πρόκειται για εναπόθεση, ο δευτερογενής χαλκός πληρώνει προϋπάρχοντα κενά ή ρωγμές ή βρίσκεται μέσα σε προϊόντα διάβρωσης, όπως ο κυπρίτης. Δεδομένου ότι η εναπόθεση χαλκού προκαλείται από τη μεταφορά 'κινητών' διαλυμάτων (mobile solutions), δεν θα μπορούσε να παράγει εύκολα ψευδομορφές της αρχικής δομής. Επίσης, παρατήρησαν το φαινόμενο αυτό και σε αντικείμενα από καθαρό χαλκό, αλλά όχι σε αντικείμενα πλήρως ορυκτοποιημένα. Φαίνεται ότι δεν υπάρχει ξεκάθαρη σχέση μεταξύ της σύστασης του κράματος και του φαινομένου αυτού.

Γενικά, έχει διατυπωθεί η άποψη ότι η μεταλλική φάση του χαλκού από το κράμα διαβρώνεται εκλεκτικά και σχηματίζει οποιοδήποτε προϊόν διάβρωσης, από το οποίο προκύπτει δευτερογενής χαλκός μέσω αναγωγής. Οι συνθήκες αναγωγής συνήθως αναφέρονται σε αναερόβια περιβάλλοντα ταφής, κάτι στο οποίο συνηγορεί και η παρουσία θείου, καθώς θειοαναγωγικά είδη βρίσκονται σε αναερόβια περιβάλλοντα (Selwyn 2004). Είναι μια διαδικασία διάβρωσης μακράς διάρκειας και είναι πολύ δύσκολο να αναπαραχθεί σε επιταχυνόμενες εργαστηριακές συνθήκες. Μια άλλη πιθανή εξήγηση είναι ότι διάφορα οξειδωτικά υλικά από το περιβάλλον αντιδρούν με τα προϊόντα διάβρωσης του χαλκού, όπως Cu_2O ή CuCl_2 , και από αυτές τις αντιδράσεις προκύπτουν αποθέσεις στοιχειακού χαλκού. Οι Wang & Merkel καταλήγουν για τα αντικείμενα που εξέτασαν ότι το αρχικό στάδιο της διάβρωσης ήταν η αποκασιτέρωση, την οποία ακολούθησε η δημιουργία κυπρίτη, σουλφιδίων, χλωριδίων κλπ. Δευτερογενής μεταλλικός χαλκός δημιουργήθηκε από διάλυμα (solution), όταν στα διαλύματα ιόντων μονοσθενούς ή δισθενούς χαλκού υπήρξε κορεσμός. Ο δευτερογενής χαλκός διαβρώθηκε εκ νέου λόγω αλλαγών στις περιβαλλοντικές παραμέτρους. Τα τελευταία δύο στάδια μπορεί να αποτελέσουν μία σειρά κυκλικών αντιδράσεων μέχρι την πλήρη ορυκτοποίηση του αντικειμένου.

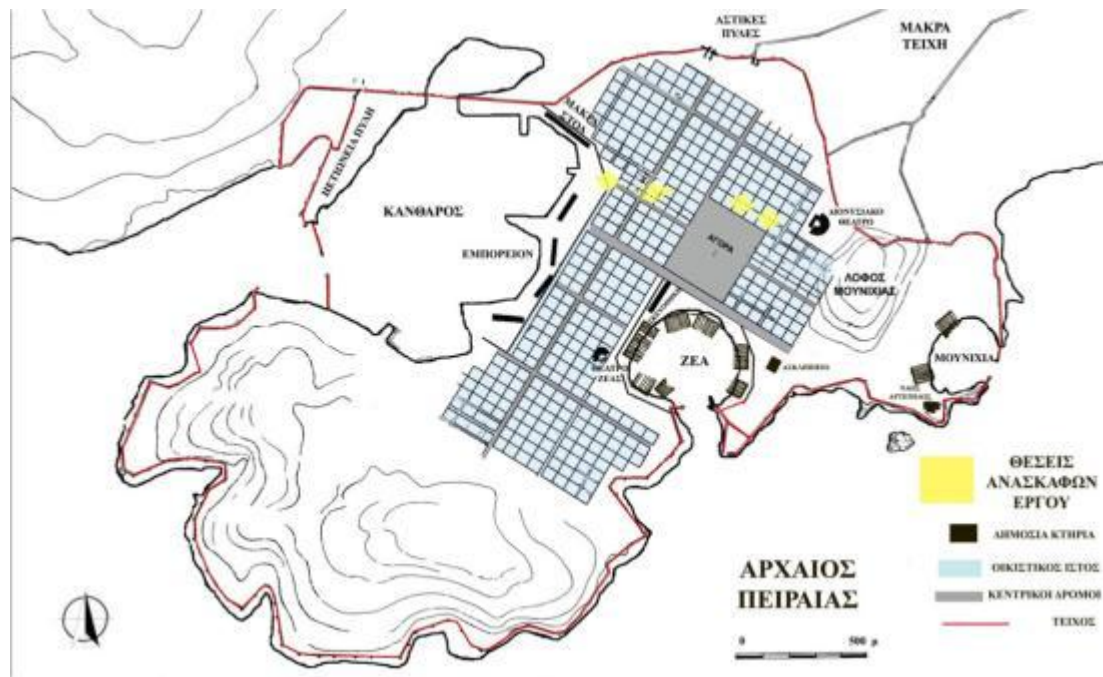
B. ANTIKEIMENO ΜΕΛΕΤΗΣ

B.1. Ο ΠΕΙΡΑΙΑΣ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΑΡΧΑΙΟΤΗΤΑ

Ο Πειραιάς στην αρχαιότητα, όπως και σήμερα, ήταν το μεγάλο λιμάνι της Αθήνας. Η συμβολή του στη φήμη και την εξουσία που απέκτησε η Αθήνα, ως μία από τις μεγαλύτερες πόλεις του αρχαίου ελληνικού κόσμου, ήταν αποφασιστική. Τα φυσικά λιμάνια του έδωσαν στην πόλη την ευκαιρία να αναπτυχθεί στη ναυτιλία και το εμπόριο, αυξάνοντας την ευημερία και τον πλούτο της, αλλά και να δημιουργήσει ένα ισχυρότατο στόλο, καθιστώντας την σημαντική στρατιωτική δύναμη με καθοριστικό ρόλο στα τεκταινόμενα της εποχής.

Μέχρι τον 5ο αιώνα π.Κ.Ε., δεν υπήρχε παρά ένα μικρό πόλισμα καθώς το βραχώδες έδαφος και η έλλειψη φυσικών πηγών νερού εμπόδιζαν την καλλιέργεια. Μετά την επικράτηση της Αθήνας στη Ναυμαχία της Σαλαμίνας το 480 π.Κ.Ε., ο Θεμιστοκλής είχε τη διορατικότητα να παροτρύνει τους Αθηναίους να στραφούν προς τη θάλασσα, αναγνωρίζοντας τις δυνατότητες των τριών φυσικών λιμανιών αυτής της άγονης χερσονήσου. Έτσι, οι Αθηναίοι συνειδητοποίησαν ότι για να εξασφαλίσουν την επιβίωση της πόλης τους, έπρεπε να ενισχύσουν τον Πειραιά με την οχύρωσή του, μετατρέποντάς τον σε ασφαλές λιμάνι, όχι μόνο για τον πολεμικό στόλο, αλλά και για εμπορικούς σκοπούς. Στην οχυρωμένη και ασφαλή πια πόλη, άρχισε να αναπτύσσεται το εμπόριο και εγκαταστάθηκαν μέτοικοι από άλλες πόλεις (Σταϊνχάουερ 2001).

Λίγο αργότερα, ο Περικλής προώθησε και ολοκλήρωσε το σχέδιο που είχε ξεκινήσει ο Θεμιστοκλής, αναθέτοντας τον πολεοδομικό σχεδιασμό και την επίβλεψη της υλοποίησης του στον Ιππόδαμο από τη Μίλητο (εικ. Β1). Σχετικά με τη οργάνωση του αστικού χώρου, ο Ιππόδαμος ήταν ουσιαστικά ο πρώτος επιστήμονας της πολεοδομίας, ο πρώτος που συνδύασε την κοινωνιολογία με την «τέχνη του αστικού σχεδιασμού» και που χειρίστηκε αποτελεσματικά έννοιες, όπως η «πληθυσμιακή ικανότητα» και η «χρήση γης».



Εικ. Β1. Αναπαράσταση του πολεοδομικού σχεδίου του αρχαίου Πειραιά. Με κίτρινο σημειώνονται οι θέσεις των ανασκαφών του έργου. (φωτ. Εφορεία Αρχαιοτήτων Πειραιώς και Νήσων)

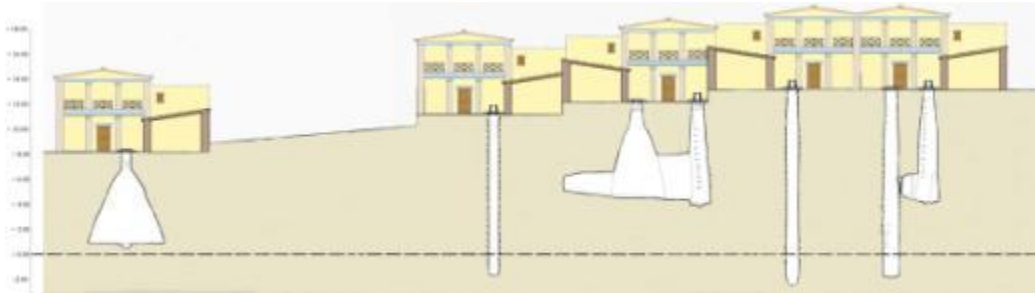
Ο Πειραιάς σχεδιάστηκε σε παρθένο έδαφος, χωρίς δεσμεύσεις και περιορισμούς λόγω προηγούμενης κατοίκησης. Το αστικό σχέδιο που υλοποιήθηκε και ονομάστηκε «Ιπποδάμειος νέμησις», απέπνεε το αίσθημα της αναλογίας, της δικαιοσύνης και της ισότητας, οι οποίες αποτελούν βασικές συνιστώσες της αθηναϊκής δημοκρατίας. Αυτό διαμόρφωσε, εκτός από τους δημόσιους και λατρευτικούς χώρους, τα έργα υποδομής και τις ιδιωτικές κατοικίες των πολιτών. Η αρχή της ισονομίας αποτυπώνεται στον καταμερισμό κατοικιών ίσου μεγέθους. Κάθε σπίτι σχεδιάστηκε κατά τέτοιο τρόπο, ώστε να μην παρεμποδίζει τη θέα των γύρω σπιτιών και διαπνεόταν από τις ίδιες αρχές υγιεινής και λειτουργικότητας. Ήταν κατεξοχήν «εσωστρεφές», με κάθε δυνατότητα πολυτέλειας να εξαντλείται στο εσωτερικό, τον ιδιωτικό βίο, ενώ εξωτερικά παρέμενε απλό και ακόσμητο, εμποδίζοντας έτσι την επίδειξη του προσωπικού πλούτου. Η αυλή ήταν το κέντρο της οικογενειακής ζωής, ενεργώντας ως βασική πηγή αερισμού και φωτισμού για το σπίτι. Σε μια από τις μεγάλες πλευρές της αναπτύχθηκαν βοηθητικοί χώροι (κουζίνα, αποθήκες για τις προμήθειες, οικήματα σκλάβων, στάβλοι), ενώ πραγματοποιούνταν και διάφορα οικιακά καθήκοντα. Στο ένα άκρο της αυλής ήταν πάντα το πηγάδι για την παροχή νερού (Πέππας 2015).

Τον 3ο αι. π.Κ.Ε. η αλλαγή νοοτροπίας στον ελληνιστικό κόσμο και η μετάβαση από τη συλλογική αντίληψη στην ατομική προβολή αποτυπώνεται και στα οικιστικά κατάλοιπα του Πειραιά. Παρόλο που περιορίστηκε συνολικά η οικονομική δραστηριότητα κατά τη διάρκεια αυτής της περιόδου, ο Πειραιάς συνέχισε να λειτουργεί ως κέντρο κατασκευής πλοίων, αλλά αυτή τη φορά για το στόλο των Μακεδόνων. Στον αντίποδα της οικονομικής ύφεσης, υπήρξε μια σαφής τάση εξέλιξης της οικίας προς την πολυτέλεια. Νέα σπίτια προέκυψαν από τη συνένωση δύο ή τεσσάρων παρακείμενων οικοπέδων, με πολυτελέστερη διακόσμηση και μεγαλύτερο, περίστυλο αυτή τη φορά, αίθριο (Πέππας 2015).

Το 86 π.Κ.Ε., μετά από πολύχρονη πολιορκία από το στρατό της Ρώμης, ο Σύλλας πυρπόλησε και κατέστρεψε ολόκληρο τον Πειραιά, την δύναμη της αθηναϊκής αντίστασης, ως αντίποινα για τη συμμαχία της Αθήνας με το βασιλιά του Πόντου Μιθριδάτη. Η πόλη ερήμωσε και η κατοίκηση περιορίστηκε στο λιμάνι και στην περιοχή γύρω από το ναό του Διός Σωτήρος (Σταϊνχάουερ 2001). Κατά τη ρωμαϊκή περίοδο τον 1^ο αιώνα π.Κ.Ε., ο Καίσαρας και ο Αύγουστος συνέβαλλαν στην ανακατασκευή της πόλης, όμως είχε χάσει πια την παλιά ευημερία και αίγλη.

Από την ίδρυση της αρχαίας πόλης του Πειραιά, το βασικό πρόβλημα που έπρεπε να λυθεί ήταν η ύδρευση. Από τις πρώτες προσπάθειες να εξασφαλιστεί πόσιμο νερό για κάθε σπίτι, ήταν η διάνοιξη πηγαδιών ώστε να καλύψουν τις ανάγκες τους από τον υπόγειο υδροφόρο ορίζοντα, ακολουθώντας το παράδειγμα της Αθήνας (Κουτής Π. και Μπεντερμάχερ–Γερούσης 2015).

Η ανάπτυξη του Πειραιά και η αύξηση του πληθυσμού της είχε ως συνέπεια και την αύξηση της κατανάλωσης νερού. Το γεγονός αυτό, αλλά και σε συνδυασμό με έκτακτες καταστάσεις, όπως η υπερεκμετάλλευση σε περιόδους ξηρασίας ή πολιορκίας, είχε ως αποτέλεσμα τη συχνή εξάντληση του υδροφόρου ορίζοντα. Για την εξασφάλιση επαρκούς ποσότητας πόσιμου νερού, πολύ γρήγορα στράφηκαν στη λύση της αποθήκευσης των ομβρίων υδάτων σε υπόγειες δεξαμενές, μετατρέποντας τα σπίτια με τις αυλές τους σε συλλέκτες νερού με διάφορες τεχνικές λύσεις, όπως η κλίση της οροφής, τα δίκτυα αγωγών κλπ (Avgerinou *et al.* 2017). Οι υπόγειες αυτές δεξαμενές σκάβονταν στο βράχο και είχαν συνήθως κωνικό σχήμα (εικ. Β2).



Κάποιες φορές συνδέονταν με τα πηγάδια, με μικρές σήραγγες που λειτουργούσαν ως υπερχειλίση. Με τη διάνοιξη αδιέξοδων σηράγγων αντιμετωπίστηκε και η ανάγκη αύξησης της χωρητικότητας των δεξαμενών. Το κάθε σπίτι φαίνεται ότι είχε ένα αυτόνομο σύστημα πηγαδιών-δεξαμενών για τη καλύτερη διαχείριση του νερού (εικ. Β2). Στην ελληνιστική εποχή, κατά την οποία ενώθηκαν δύο ή παραπάνω σπίτια για τη δημιουργία πιο πολυτελών κατοικιών, τα διαφορετικά συστήματα αποθήκευσης νερού ενώθηκαν και αυτά μεταξύ τους με σήραγγες (Κουτής Π. και Μπεντερμάχερ–Γερούσης 2015).

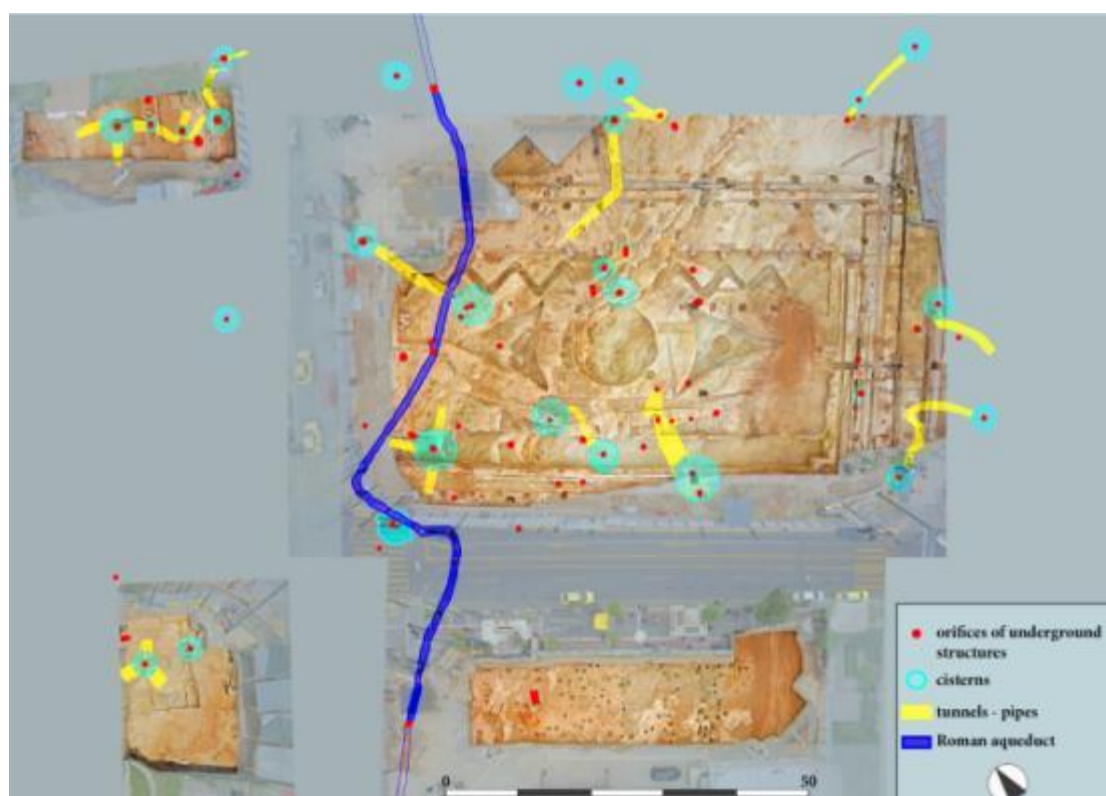


Εικ. Β2. Σχεδιαστική αναπαράσταση οικιών και των υπόγειων συστημάτων ύδρευσης που αποκαλύφθηκαν στις ανασκαφές για την κατασκευή του σταθμού Δημοτικό Θέατρο (σχ. Α. Μπεντερμάχερ–Γερούσης και Γ. Πέππας)

Στο τέλος της Ελληνιστικής Εποχής μέχρι την πρώιμη ρωμαϊκή περίοδο, εγκαταλείφθηκαν τα περισσότερα από αυτά τα συστήματα διαχείρισης νερού και χρησιμοποιήθηκαν ως αποθέτες, πιθανότατα κατά την ανοικοδόμηση της πόλης μετά την καταστροφή της από το Σύλλα το 86 π.Κ.Ε. Κατά τη ρωμαϊκή εποχή η υδροδότηση της πόλης του Πειραιά εξασφαλίστηκε με την κατασκευή υπόγειου υδραγωγείου, μέσω του οποίου μεταφερόταν νερό από απόσταση (Avgerinou *et al.* 2017).

B.2. Η ΑΝΑΣΚΑΦΗ

Η κεντρική ανασκαφή¹ για το σταθμό του μετρό «Δημοτικό Θέατρο», έγινε στην πλατεία του Αγίου Κωνσταντίνου. Οι επιπτώσεις των νεώτερων και σύγχρονων επεμβάσεων ήταν εμφανείς ήδη από τις δοκιμαστικές τομές: τα υπέργεια οικιστικά κατάλοιπα είχαν αναμοχλευτεί και κατά το μεγαλύτερο μέρος καταστραφεί από τις διαδοχικές αναπλάσεις της πλατείας, κατά τις οποίες έγιναν εκσκαφές για φυτεύσεις, ακόμα και εκβραχισμοί με εκρηκτικά (εικ. Β3). Σώθηκαν όμως οι υπόγειες δομές των αρχαίων οικοδομικών τετραγώνων (Chrysoulaki *et al.* 2016).



Εικ. Β3. Κάτοψη των ανασκαφών για την κατασκευή του σταθμού Δημοτικό Θέατρο. Με χρώμα σημειώνονται οι υπόγειες κατασκευές που εντοπίστηκαν. Τα γεωμετρικά σχήματα στην κεντρική ανασκαφή στην πλατεία Αγίου Κωνσταντίνου είναι αποτέλεσμα νεώτερων αναπλάσεων (φωτ. Σ. Σπυρίδωνος, σχ. Α. Μπεντερμάχερ–Γερούσης και Γ. Πέππας).

¹ Όλες οι πληροφορίες για την ανασκαφή προέρχονται από τον ανασκαφέα Παναγιώτη Κουτή. Έχουν παρουσιαστεί στο πλαίσιο της ημερίδας *Η έρευνα των αρχαίων συστημάτων ύδρευσης του Πειραιά στο πλαίσιο των έργων του ΜΕΤΡΟ. Μια πρώτη θεώρηση*, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 15 Μαΐου 2015, τα κείμενα της οποίας είναι αναρτημένα στο blog της Εφορείας Αρχαιοτήτων Πειραιώς και Νήσων: <https://efadyat.wordpress.com> *Αρχαία Συστήματα Ύδρευσης*

Τα αποτελέσματα της ανασκαφικής έρευνας κατέδειξαν τη συνεχή προσπάθεια των κατοίκων, από τα πρώτα έτη λειτουργίας της πόλης, να εξασφαλίσουν το αναγκαίο πόσιμο νερό. Αποκαλύφθηκαν συνολικά 28 πηγάδια, 34 υπόγειες δεξαμενές και δίκτυο σηράγγων, όλα λαξευμένα στο φυσικό βράχο (εικ. Β4). Οι κατασκευές αυτές καλύπτουν χρονολογικά ένα εύρος από τον 5^ο αιώνα π.Κ.Ε. έως και τα υστερορωμαϊκά χρόνια, όπως προέκυψε από τη μελέτη των ευρημάτων.



Εικ. Β4. Άποψη της εκσκαφής για την κατασκευή του σταθμού απέναντι από το Δημοτικό Θέατρο. Διακρίνονται σε τομή οι αρχαίες υπόγειες κατασκευές, λαξευμένες στο φυσικό βράχο (φωτ. Σ. Σπυρίδωνος).

Οι πρώτες προσπάθειες εξεύρεσης πόσιμου νερού ήταν η διάνοιξη πηγαδιών. Ήταν κυκλικής διατομής, εκτός από δύο που είναι ορθογώνιας, το βάθος τους κυμαινόταν από 15 έως 18 μέτρα από το επίπεδο της σύγχρονης πόλης, και ο πυθμένας τους εντοπίστηκε σε απόλυτο υψόμετρο -1,42 έως -4,95 μ. Στα τοιχώματά τους είχαν λαξευτεί σε τακτά διαστήματα εσοχές σε δύο αντικριστές σειρές που λειτουργούσαν ως πατήματα για την κάθοδο μέσα σε αυτά. Προς τον πυθμένα τους η λάξευση είναι αμελής, πιθανά επειδή δούλευαν πλέον μέσα στο νερό.



Εικ. Β5. Μερική άποψη δεξαμενής και κάθοδος του ανασκαφέα (φωτ. Κ. Αρζιάνης, εργατοτεχνίτης).

Από την έρευνα των υπόγειων δεξαμενών φάνηκε ότι από πολύ νωρίς είχε αυξηθεί η ανάγκη για την υδροδότηση της πόλης, ήδη από τα τέλη του 5^{ου} αιώνα και ότι αυτές αποτέλεσαν βασικό τρόπο αποθήκευσης νερού μέχρι το τέλος της ελληνιστικής εποχής.

Το σχήμα και το μέγεθός τους παρουσιάζουν μια συγκεκριμένη τυπολογία: δύο μικρές κωνικές δεξαμενές, με διάμετρο 1,30 μ. έως 1,60 μ. και βάθος 1,70 μ. έως 3,00 μ., μία εκ των οποίων με επιχρισμένο πηλό στα τοιχώματά

της. Πέντε φρεατόσχημες δεξαμενές με μεγάλο βάθος, 6-8 μ., και σταδιακά αυξανόμενη

διάμετρο που δεν ξεπερνά στον πυθμένα το 1,60

μ. και έχουν λαξευμένα πατήματα, όπως και τα πηγάδια. Τέλος, 28 κωδωνόσχημες δεξαμενές διαμέτρου από 2,80 έως 6,14 μέτρα (εικ. Β5). Αποτελούνται από δύο μέρη, τον κωνικό ταμιευτήρα, το ύψος του οποίου είναι περίπου όσο και η

διάμετρος της βάσης του, στον οποίο οδηγεί ένας «λαιμός» - πηγάδι – με λαξευμένες εσοχές για την κατάβαση στα τοιχώματά του. Τόσο οι φρεατόσχημες όσο και οι κωδωνόσχημες είναι επιχρισμένες με υδραυλικό κονίαμα και στο κέντρο του πυθμένα τους διαμορφώνεται ένας κυκλικός λάκκος που λειτουργεί ως αμμοσυλέκτης. Από τις σήραγγες, κάποιες που διανοίχθηκαν από δεξαμενές και είναι τυφλές, δημιουργήθηκαν για να αυξήσουν τη χωρητικότητα. Άλλες συνέδεαν πηγάδια με δεξαμενές, τα οποία λειτουργούσαν ως υπερχειλίση και αρκετές συνένωσαν διαφορετικές δεξαμενές μεταξύ τους σε ενιαία



Εικ. Β6. Σήραγγα που στο βάθος συνδέεται με δεξαμενή (φωτ. Π. Κουτής).

συστήματα. Η πλειονότητα των σηράγγων είχαν ικανό ύψος, ώστε να μπορεί να σταθεί όρθιος ένας άνθρωπος και ήταν καλυμμένες με υδραυλικό κονίαμα (εικ. Β6).



Εικ. Β7. Σχέδιο κάτοψης μέρους της ανασκαφής στην πλ. Αγίου Κωνσταντίνου. Με κόκκινο σημειώνονται τα πηγάδια και η δεξαμενή από τα οποία προέρχονται τα αντικείμενα της παρούσας μελέτης (σχ. Α. Μπεντερμάχερ–Γερούσης).

Τη μορφή σήραγγας είχε και το ρωμαϊκό υδραγωγείο, το οποίο τροφοδοτούσε πλέον με τρεχούμενο νερό την πόλη του Πειραιά. Στην ανασκαφή αποκαλύφθηκε σε μήκος 95 μέτρων με διεύθυνση Β-Ν (εικ. Β3 και Β7). Η πορεία του δεν είναι ευθύγραμμη, αλλά κάμπτεται σε διάφορα σημεία, αποφεύγοντας έτσι υπόγειες δεξαμενές που ήταν γνωστές στους κατασκευαστές. Η σήραγγα δεν έφερε κάποιο επίχρισμα, αντιθέτως τα τοιχώματά της ήταν αδρά λαξευμένα. Κατά διαστήματα σώζονται μικρές λαξευτές κόγχες που χρησίμευαν για την τοποθέτηση των λύχνων. Διανοίχθηκαν επίσης, πηγάδια επίσκεψης σε τακτά διαστήματα στη σήραγγα του υδραγωγείου ή εκμεταλλεύτηκαν ήδη υπάρχοντα. Δεν είναι ακόμα γνωστό ποια ήταν η πηγή υδροδότησης ούτε η κατάληξή της. Φαίνεται να

εγκαταλείπεται οριστικά στην ύστερη ρωμαϊκή περίοδο, περίοδο παρακμή της Αθήνας.

Το μεγαλύτερο μέρος των πηγαδιών και των δεξαμενών εγκαταλείφθηκαν και σταμάτησε η χρήση τους στο τέλος της Ελληνιστικής Εποχής, μετά τη λεηλασία της πόλης από την πολιορκία του Ρωμαίου στρατηγού Σύλλα, το 86 π.Κ.Ε. Σε αρκετές περιπτώσεις, στον πυθμένα πηγαδιών και δεξαμενών βρέθηκαν αντικείμενα από την εποχή της χρήσης τους, κυρίως αγγεία για την άντληση του νερού ή εξαρτήματα σε σχέση με αυτή. Υπάρχουν και λίγες περιπτώσεις που εγκαταλείφθηκε κάποιο πηγάδι πριν τη αποπεράτωση του και περιείχε υλικό από την εποχή της κατασκευής του στα τέλη του 5^{ου} και στον 4^ο αιώνα π.Κ.Ε.



Εικ. Β8.

Πυθμένας πηγαδιού με πλήθος αντικειμένων καθημερινής χρήσης

Ο μεγαλύτερος όμως όγκος των ευρημάτων χρονολογείται στην Ελληνιστική Εποχή και κυρίως στην ύστερη περίοδο. Αυτό συνέβη γιατί οι περισσότερες υπόγειες κατασκευές χρησίμευσαν ως αποθέτες απόρριψης κατά την εξυγίανση της πόλης από τα ερείπια. Έτσι, οι δεξαμενές και τα πηγάδια πληρώθηκαν με υλικό από την οικοσκευή των οικιών που καταστράφηκαν, κεραμικά αγγεία, μεταλλικά αντικείμενα, οστέινα εργαλεία, αποτμήματα λίθινων αντικειμένων και γλυπτών, ειδώλια, αντικείμενα καλλωπισμού, δομικό υλικό κλπ. (εικ. Β8). Εντυπωσιακή ήταν η αποκάλυψη πλήθους διατηρημένων ευρημάτων οργανικής προέλευσης. Αυτά βρέθηκαν υδατοκορεσμένα στον πυθμένα αρκετών πηγαδιών και αποτελούνται κυρίως από ξύλινα αντικείμενα, όπως τμήματα επίπλων, κιβωτίων, δομικού υλικού, σκευών, εργαλείων, εξαρτημάτων κλπ, αλλά και εδώδιμους καρπούς, κλαδιά, σχοινιά, δέρματα κλπ (Χρυσουλάκη και Πέππας 2015).

B.3. ΕΞΕΤΑΖΟΜΕΤΑ ΕΥΡΗΜΑΤΑ

Από τα στρώματα καταστροφής των υπόγειων συστημάτων ύδρευσης, αποτέλεσμα της πολιορκίας των Ρωμαίων, προέρχονται οι 9 χάλκινες εφηλίδες από κράματα χαλκού, οι οποίες αποτελούν το αντικείμενο της μελέτης.

Οι χάλκινες εφηλίδες ήταν διακοσμητικές κεφαλές καρφιών. Οι μεγάλοι μεγέθους εφηλίδες πρέπει να χρησιμοποιούνταν σε ξύλινες θύρες (εικ. Β9) και σε άλλα μέρη οικοδομημάτων και οι μικρού μεγέθους για τη διακόσμηση επίπλων, κιβωτιδίων και ασπίδων. Τα παντζούρια των παραθύρων ήταν επίσης διακοσμημένα με ήλους αυτού του τύπου (Γιαννουλάκη 2013, Corinth XII).

Συνήθως κατασκευάζονταν με την τεχνική της χύτευσης και η μορφοποίηση γινόταν σε τόρνο. Στο εσωτερικό της κεφαλής υπήρχε υποδοχή για το στέλεχος. Το στέλεχος των εφηλίδων, ο ήλος, ήταν κατασκευασμένο συνήθως από σίδηρο, όπως μαρτυρά η παρουσία προϊόντων διάβρωσης του σιδήρου στο εσωτερικό. Η εφηλίδα τοποθετούταν στον ήλο, αφού αυτός είχε τοποθετηθεί στη θέση του, και συνήθως συγκολλούταν με κράμα συγκόλλησης (Γιαννουλάκη 2013, Corinth XII).



Εικ. Β9.

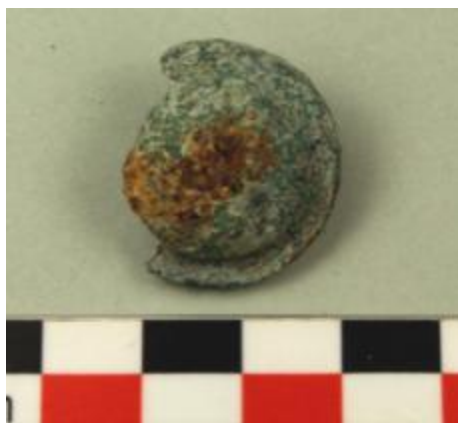
Αναπαράσταση ξύλινης πόρτας από το μουσείο Πέλλας. Διακρίνεται η διακόσμηση με χάλκινες εφηλίδες κωνικές οριζόντια και ασπιδόσχημες κάθετα.

(πηγή: <http://www.livius.org/pictures/greece/pella/pella-reconstruction-of-a-door/>)

Για τις εφηλίδες από τον Πειραιά, το 86 π.Κ.Ε. αποτελεί το *terminus ante quem* της χρονολόγησής τους. Τα συνευρήματα, κυρίως η κεραμική, επιβεβαιώνουν τη χρονολόγησή τους στην Ελληνιστική Εποχή, 3^ο και 2^ο αιώνα π.Κ.Ε.

Οι εφηλίδες:

2053

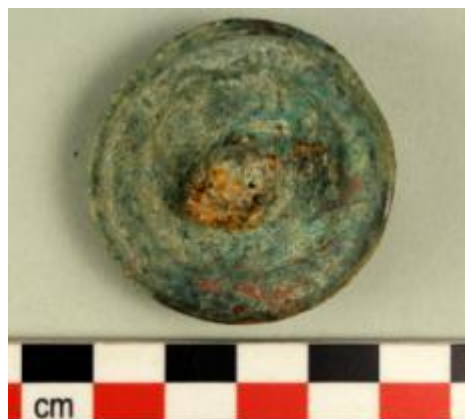
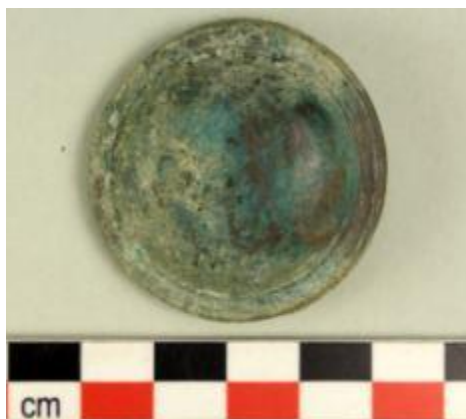


προέλευση: δεξαμενή 12 **απόλυτο υψόμετρο εύρεσης:** 4,70 m

διαστάσεις: ύψος 0,77 cm, διάμετρος 2,49 cm

περιγραφή: Ασπιδόσχημη εφηλίδα με περιχέλιωμα σε σχήμα Γ και ελαφρά κοίλη την οριζόντια επιφάνειά του. Φέρει υποδοχή στην οποία διατηρείται τμήμα του σιδερένιου ήλου.

2261



προέλευση: πηγάδι 18 **απόλυτο υψόμετρο εύρεσης:** 4,66 m

διαστάσεις: ύψος 1,15 cm, διάμετρος 4,11 cm

περιγραφή: Ασπιδόσχημη εφηλίδα με περιχέλιωμα σε σχήμα Γ. Η επίπεδη επιφάνεια του περιχειλώματος διακοσμείται με ανάγλυφο κύκλο περιμετρικά του σώματος και εγχάρακτο στην ακμή. Στην κάτω επιφάνεια φέρει κυλινδρική υποδοχή για το σιδερένιο ήλο η οποία καλύπτεται με προϊόντα διάβρωσης σιδήρου.

2835/1

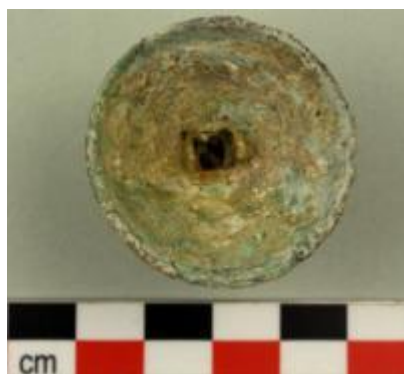


προέλευση: πηγάδι 38 **απόλυτο υψόμετρο εύρεσης:** 0,80 ως -0,65 m

διαστάσεις: ύψος 3,53 cm, διάμετρος 2,66 cm

περιγραφή: Εφηλίδα κωνικού σώματος με λεπτή κορυφή και σφαιρική απόληξη με συμφυή πλαστικό δακτύλιο. Το περιχέλωμα είναι σχήματος Γ, με το οριζόντιο τμήμα να είναι λοξό. Το κάθετο τμήμα του περιχειλώματος ορίζεται άνω και κάτω με πλαστικούς δακτυλίους. Το σώμα έχει καμπύλες παρειές και διαχωρίζεται από την κορυφή και το περιχέλωμα με εγχάρακτους κύκλους. Στην κάτω επιφάνεια φέρει υποδοχή για την ένθεση σε ήλο.

2835/2



προέλευση: πηγάδι 38 **απόλυτο υψόμετρο εύρεσης:** 0,80 ως -0,65 m

διαστάσεις: ύψος 3,50 cm, διάμετρος 2,67 cm

περιγραφή: Εφηλίδα κωνικού σώματος με λεπτή κορυφή και σφαιρική απόληξη με συμφυή πλαστικό δακτύλιο. Το περιχέλωμα είναι σχήματος Γ, με το οριζόντιο τμήμα να είναι λοξό. Το κάθετο τμήμα του περιχειλώματος ορίζεται άνω και κάτω με πλαστικούς δακτυλίους. Το σώμα έχει καμπύλες παρειές και διαχωρίζεται από την κορυφή και το περιχέλωμα με εγχάρακτους κύκλους. Στην κάτω επιφάνεια φέρει υποδοχή για την ένθεση σε σιδερένιο ήλο.

2835/3

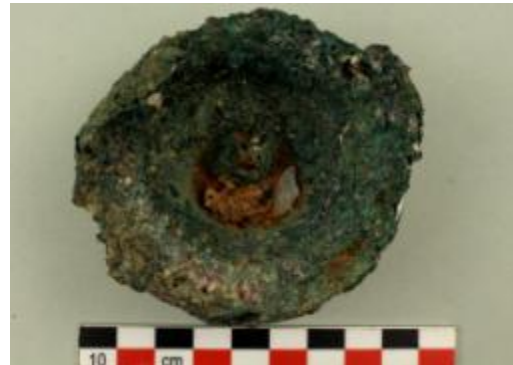
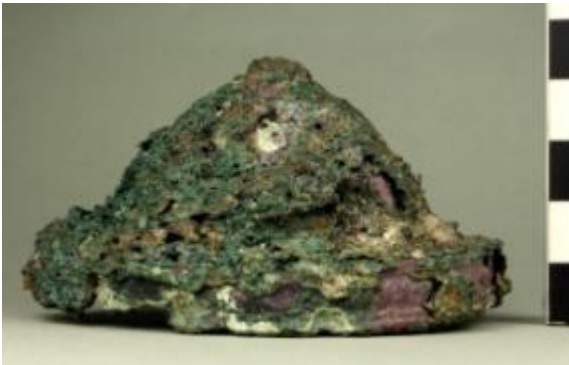


προέλευση: πηγάδι 38 **απόλυτο υψόμετρο εύρεσης:** 0,80 ως -0,65 m

διαστάσεις: ύψος 3,55 cm, διάμετρος 2,72 cm

περιγραφή: Εφηλίδα κωνικού σώματος με λεπτή κορυφή και σφαιρική απόληξη με συμφυή πλαστικό δακτύλιο στη βάση της. Το περιχέλιωμα είναι σχήματος Γ, με το οριζόντιο τμήμα να είναι λοξό. Το κάθετο τμήμα του περιχειλώματος ορίζεται άνω και κάτω με πλαστικούς δακτυλίους. Το σώμα έχει καμπύλες παρειές και διαχωρίζεται από την κορυφή και το περιχέλιωμα με εγχάρακτους κύκλους. Στην κάτω επιφάνεια φέρει υποδοχή για την ένθεση σε σιδερένιο ήλο, η οποία είναι καλυμμένη με προϊόντα διάβρωσης σιδήρου.

e003



προέλευση: πηγάδι 31 **απόλυτο υψόμετρο εύρεσης:** -0,54 ως -1,86 m

διαστάσεις: ύψος 6,50 cm, διάμετρος 7,46 cm

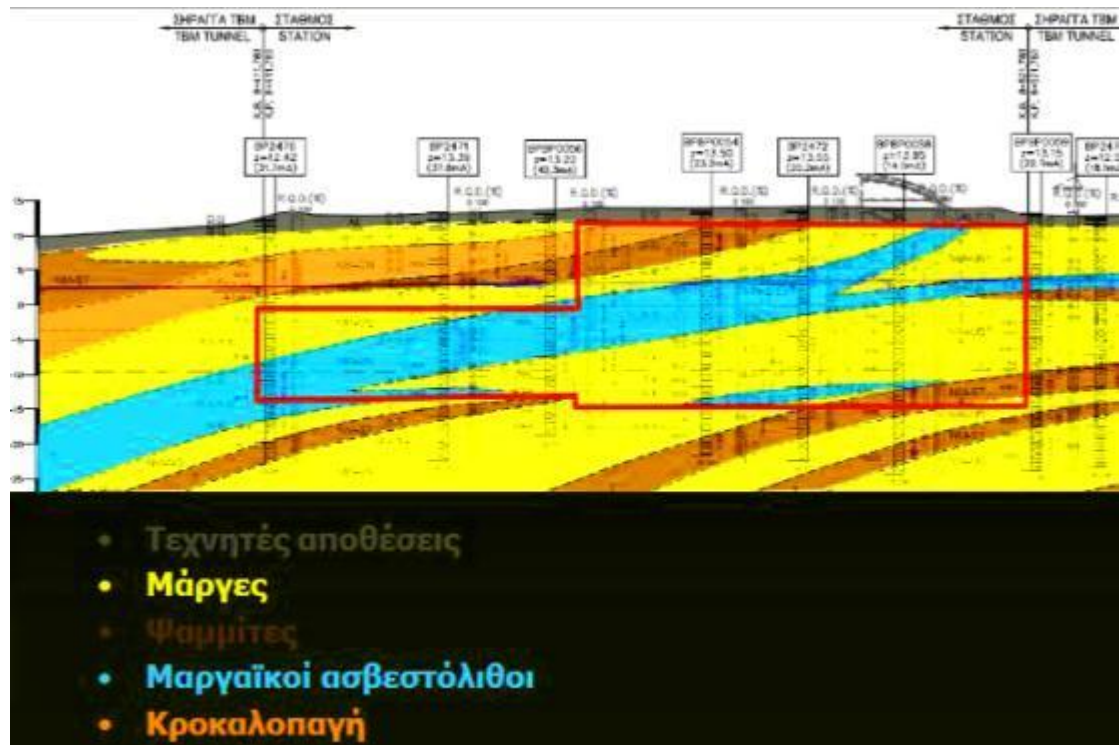
περιγραφή: Μεγάλου μεγέθους εφηλίδα με κωνικό σώμα, μαστοειδή απόληξη και περιχέλιωμα σε σχήμα Γ. Η παρειά του περιχειλώματος διακοσμείται με εγχάρακτο δακτύλιο στο άνω μέρος και ανάγλυφο στο κάτω. Στην κάτω επιφάνεια φέρει υποδοχή στην οποία διατηρείται τμήμα του σιδερένιου ήλου τετράγωνης διατομής.

B.4. ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΤΑΦΗΣ

Τα υπό μελέτη ευρήματα προέρχονται από την εσωτερική επίχωση τεσσάρων πλήρως ανασκαμμένων πηγαδιών και μίας δεξαμενής, από την ανασκαφή στην πλατεία του Αγ. Κωνσταντίνου. Οι εν λόγω κατασκευές είναι διανοιγμένες στο φυσικό βράχο του Πειραιά, ο οποίος αποτελείται κατά κύριο λόγο από ιζηματογενείς κατωπλειοκαινικούς βράχους που είναι γνωστοί με το συνολικό όρο Μάργα Πειραιά. Το σύστημα περιλαμβάνει σε εναλλασσόμενες στρώσεις ασβεστιτικούς ιλυόλιθους (μάργες), μαργαϊκούς ασβεστόλιθους, ασβεστιτικούς ή και μαργαϊκούς ψαμμίτες, κροκαλοπαγή αλλά και λεπτές ενστρώσεις ιλυολίθων και αμιγώς εδαφικών σχηματισμών (Μπενίση 2015). Στην πλατεία Αγίου Κωνσταντίνου, όπου χωροθετήθηκε ο υπό κατασκευή σταθμός «Δημοτικό Θέατρο», απαντώνται κυρίως τέσσερις κατηγορίες πετρωμάτων (εικ. Β10), με τις δύο τελευταίες να βρίσκονται σε μικρότερο ποσοστό.

- 1.** υπόλευκος, λεπτοστρωματώδης, ασθενής ασβεστιτικός ιλυόλιθος σε εναλλαγές με ελαιοπράσινο πολύ ασθενή ιλυόλιθο (alterations of calcareous siltstone and siltstone).
- 2.** ασθενής κιτρινόλευκος μαργαϊκός ψαμμίτης (marly sandstone).
- 3.** ασθενής, καστανοκόκκινου χρώματος, ασβεστιτικός αργιλόλιθος. Διακρίνεται ένστρωση, μετρίως ισχυρού, πορώδους απολιθωματοφόρου μαργαϊκού ασβεστόλιθου (calcareous clay stone overlying marly limestone).
- 4.** ασθενής, καστανοκόκκινου χρώματος, ασβεστιτικός αργιλόλιθος, σε επαφή με ασθενή, υπόλευκο αμμώδη ασβεστιτικό ιλυόλιθο/ψαμμίτη (calcareous clay stone overlying sandy calcareous siltstone/sandstone).

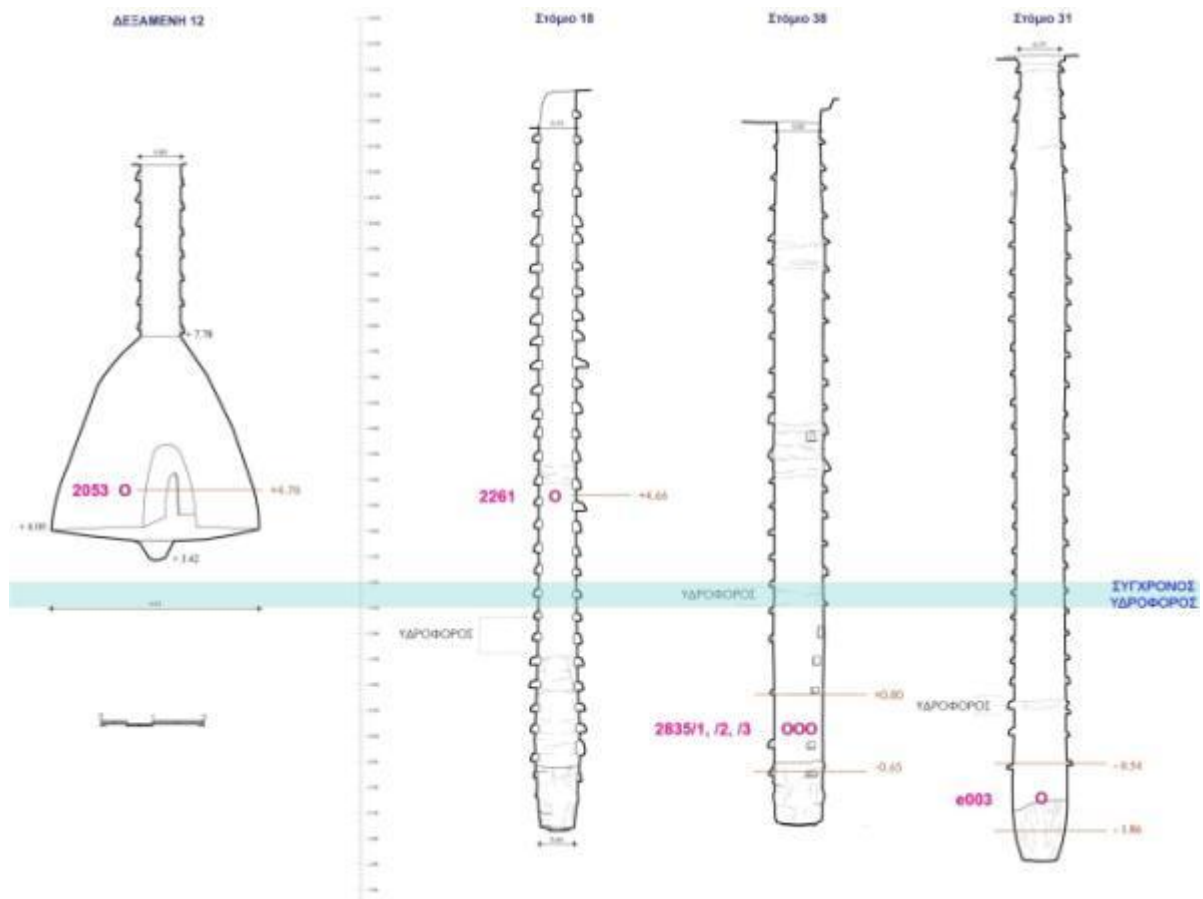
Το περιβάλλον που βρέθηκαν οι εφηλίδες χαρακτηρίζεται ως «κλειστό», καθώς τα συγκεκριμένα πηγάδια και η δεξαμενή τέθηκαν σε αχρηστία και σφραγίστηκαν κατά την ανοικοδόμηση της πόλης την πρώιμη ρωμαϊκή περίοδο, ουσιαστικά, αμέσως μετά την απόρριψη και ταφή των ευρημάτων κατά την εξυγίανση της περιοχής. Το γεγονός αυτό επηρέασε την κατάσταση διατήρησής τους, καθώς οι συνθήκες εντός των κατασκευών ήταν σχετικά σταθερές, ενώ η επίδραση από εξωγενείς παράγοντες αρκετά περιορισμένη.



Εικ. Β10 στρωματογραφία του βραχώδους υπεδάφους στην πλατεία Αγίου Κωνσταντίνου. Με κόκκινο περίγραμμα σημειώνεται σε τομή ο υπόγειος σταθμός «Δημοτικό Θέατρο» (Στούμπος 2015).

Λόγω του μεγάλου βάθους των πηγαδιών, 15 έως 18 m, δημιουργήθηκαν επιπλέον διαφορετικά μικρο-περιβάλλοντα στο ίδιο πηγάδι, ανάλογα με το απόλυτο υψόμετρο που βρέθηκαν οι εφηλίδες (εικ. Β11). Στη διαμόρφωση αυτών των μικρο-περιβαλλόντων, πέρα από άλλους παράγοντες, όπως η σύσταση και η μορφή των χωμάτων, τα συνευρήματα κ.λπ., συνέβαλλε αποφασιστικά και ο υδροφόρος ορίζοντας.

Η χερσόνησος του Πειραιά εκτιμάται ότι είναι υδρογεωλογικά ανεξάρτητη και οι υπόγειοι υδροφορείς δεν τροφοδοτούνται από τις γειτονικές περιοχές (Μαμάσης *et al.* 2015, Μπενίση 2015). Στην περιοχή του Δημοτικού Θεάτρου η στάθμη του υπόγειου νερού εντοπίζεται σε σημαντικό βάθος σε σχέση με την επιφάνεια του εδάφους, απόλυτο υψόμετρο 13-14 m (Μπενίση 2015). Ο υδροφόρος ορίζοντας, κατά την εκκίνηση της ανασκαφής, κυμαινόταν από 2,50 έως 3,00 μέτρα πάνω από την επιφάνεια της θάλασσας. Προφανώς, το επίπεδο αυτό της υδροφορίας δεν ήταν σταθερό όλους αυτούς του αιώνες, αλλά επηρεαζόταν από τις κλιματικές διακυμάνσεις και την ανθρώπινη παρέμβαση.



Εικ. Β11. Σχεδιαστική τομή, υπό κλίμακα και στις υψομετρικές τους θέσεις, της δεξαμενής 12 και των πηγαδιών 18, 38 και 31. Σημειώνεται η θέση που βρέθηκαν οι εφηλίδες (σχ. Α. Μπεντερμάχερ–Γερούσης).

Στη συνέχεια παρουσιάζεται το μικρο-περιβάλλον ταφής κάθε εφηλίδας².

² Οι πληροφορίες και οι φωτογραφίες προέρχονται από τον ανασκαφέα, κ. Παναγιώτη Κουτή, και παρατίθενται όπως ακριβώς καταγράφηκαν στο ανασκαφικό ημερολόγιο.

2053



προέλευση: δεξαμενή 12 **απόλυτο υψόμετρο:** 4,70 m

στρώμα εύρεσης: ξανθοκάστανο χώμα με αρκετή λατύπη, χαλίκια και λίγη κεραμική

2261



προέλευση: πηγάδι 18 **απόλυτο υψόμετρο:** 4,66 m

στρώμα εύρεσης: αργιλώδες καστανό-ερυθροκάστανο χώμα, με αρκετή λατύπη ψιλό χαλίκι και λίθους. Κατά τόπους, γκρίζα τέφρα και τρίμματα κάρβουνου

2835/1, 2835/2, 2835/3



προέλευση: πηγάδι 38 **απόλυτο υψόμετρο:** 0,80 ως -0,65 m

στρώμα εύρεσης: υδατοκορεσμένο με πολλά όστρακα και κολλώδη λάσπη ανοιχτού καστανού χρώματος. Στα τοιχώματα του πηγαδιού από το υψόμετρο 2,54 m φθορά λόγω υδροφόρου ορίζοντα. Από το υψόμετρο 2,23 m ανέβλυζε συνεχώς νερό

e003



προέλευση: πηγάδι 31 **απόλυτο υψόμετρο:** -0,54 ως -1,86 m

στρώμα εύρεσης: υδατοκορεσμένη γκριζόξανθη συνεκτική ιλύς με λίγους λίθους ελάχιστα χαλίκια και πολλά διατηρημένα οργανικά, κυρίως τμήματα ξύλινων αντικειμένων, κάποια από αυτά μερικώς ή ολικώς απανθρακωμένα.

Γ. ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ

Γ.1. ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΩΝ

Αρχικά, οι εφηλίδες χωρίστηκαν σε τρεις ομάδες, ανάλογα με το μικροπεριβάλλον που βρέθηκαν, ώστε να καταστεί εφικτή μια συγκριτική μελέτη της κατάστασης διατήρησής τους:

- Εφηλίδες από στεγνό περιβάλλον: 2053, 2261
- Εφηλίδες από υδατοκορεσμένο περιβάλλον: 2835/1, 2835/2, 2835/3
- Εφηλίδα από υδατοκορεσμένο περιβάλλον με διατηρημένα οργανικά: e003.

Πριν από οποιαδήποτε άλλη εργασία στις εφηλίδες έγινε ραδιογραφία ώστε, μεταξύ άλλων, να προσδιοριστεί ο βαθμός αλλοίωσής τους και να σχεδιαστούν αποτελεσματικότερα τα επόμενα στάδια. Η ακτινογράφιση έγινε στο τμήμα Ακτινολογίας και Ακτινοθεραπείας του ΑΤΕΙ Αθήνας από τον κ. Θεόδωρο Πάνου, μέλος Ε.Τ.Ε.Π. του ιδίου τμήματος.



Δειγματοληψία από την εφηλίδα 2261

Στη συνέχεια έγινε μηχανικός καθαρισμός των εδαφικών επικαθήσεων που κάλυπταν τις εφηλίδες, στο εργαστήριο συντήρησης της Εφορείας Αρχαιοτήτων Πειραιώς και Νήσων που δημιουργήθηκε ειδικά για τα ευρήματα των ανασκαφών στο πλαίσιο του τεχνικού

έργου Αττικό Μετρό. Για το μηχανικό καθαρισμό χρησιμοποιήθηκε κυρίως νυστέρι, αλλά και βελόνα σε δυσπρόσιτα σημεία, και το μεγαλύτερο μέρος του καθαρισμού έγινε σε στερεομικροσκόπιο, προκειμένου να μην αφαιρεθούν και τα προϊόντα διάβρωσης κατά την απομάκρυνση του χώματος. Οι εδαφικές επικαθήσεις συλλέχθηκαν και αποθηκεύτηκαν για μελλοντικές αναλύσεις.

Η δειγματοληψία των προϊόντων διάβρωσης των εφηλίδων έγινε επίσης στο ίδιο εργαστήριο με τη χρήση στερεομικροσκοπίου και νυστεριού. Ταυτόχρονα έγινε και η στρωματογραφία της διάβρωσης κάθε εφηλίδας.

Για τον προσδιορισμό κάποιων προϊόντων διάβρωσης χρησιμοποιήθηκε η μη καταστρεπτική μέθοδος φασματοσκοπία Raman. Κάποιες μετρήσεις έγιναν στο ίδιο εργαστήριο, απευθείας στα αντικείμενα, και κάποιες άλλες σε δείγματα στο γραφείο του κ. Θεόδωρου Γκανέτσου.



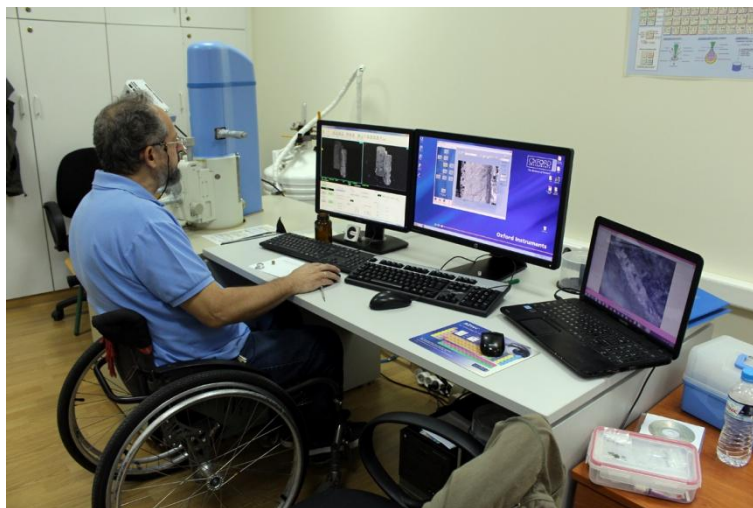
Το φασματόμετρο Raman

Για τη λήψη μετρήσεων χρησιμοποιήθηκε το φορητό φασματόμετρο RamanRockhood 785 της DeltaNu. Το φασματόμετρο διαθέτει έγχρωμη βιντεοκάμερα, συνδεδεμένη με ψηφιακό μικροσκόπιο NuScope και έτσι είναι δυνατή η προσαρμογή της εστιακής απόστασης από την οποία γίνεται η μέτρηση του κάθε δείγματος και ταυτόχρονα να φωτογραφίζεται το αντίστοιχο σημείο. Η μεγέθυνση του αντικειμενικού φακού του μικροσκοπίου φτάνει μέχρι 100x. Το λέιζερ διέγερσης είναι διοδικό με μήκος κύματος 785nm, για τη μείωση της υπογραφής φθορισμού. Το μέγεθος εστίασης του λέιζερ στην προς εξέταση περιοχή του δείγματος

είναι της τάξης των 35 μm και η διακριτική ικανότητα ανάλυσης είναι $<8\text{cm}^{-1}$. Η επεξεργασία των δεδομένων των μετρήσεων έγινε μέσω του λογισμικού προγράμματος NuSpec, το οποίο υπάρχει ενσωματωμένο στον εξοπλισμό του οργάνου. Το εύρος των φασμάτων είναι από 200cm^{-1} έως 2000cm^{-1} . Τα φάσματα μετά την εμφάνισή τους στην οθόνη του υπολογιστή, αποθηκεύτηκαν και η επεξεργασία τους έγινε με το πρόγραμμα OriginPro.

Η βαθμονόμηση του οργάνου γίνεται με 20 πρότυπα δείγματα αναφοράς (ταύτιση των κορυφών των δειγμάτων σε όλο το φάσμα συχνοτήτων), τα οποία αποτελούν μέρος του εξοπλισμού του οργάνου από την εταιρεία κατασκευής.

Για να συλλεχθούν πληροφορίες σχετικά με τη σύσταση του κράματος, χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης σε συνδυασμό με στοιχειομετρική ανάλυση ενεργειακής διασποράς ακτίνων Χ (SEM-EDS), στο εργαστήριο Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης του τμήματος Συντήρησης Αρχαιοτήτων και Έργων Τέχνης, στην Αθήνα. Με το όργανο αυτό έγινε στοιχειακή και ποσοτική ανάλυση καθώς και χαρτογράφηση των στοιχείων σε όσες εφηλίδες είχε διατηρηθεί ο μεταλλικός τους πυρήνας. Η αποκάλυψη του μεταλλικού πυρήνα έγινε στην επίπεδη κάτω επιφάνεια του περιχειλώματος, επειδή δεν θα φαίνεται σε περίπτωση έκθεσης. Λόγω του μικρού τους μεγέθους ήταν εφικτό οι εφηλίδες να μπουν ολόκληρες στο θάλαμο του μικροσκοπίου. Επιπλέον, στοιχειακή και ποσοτική ανάλυση έγινε και στα προϊόντα διάβρωσης. Τα δείγματά τους συγκρατήθηκαν πάνω στο δειγματοφορέα με κολλητική ταινία άνθρακα. Σε κάποια δείγματα χρειάστηκε να γίνει επανθράκωση για να βελτιωθεί η αγωγιμότητά τους η οποία όμως, αυξάνει κατά 2% το ποσοστό του άνθρακα στις μετρήσεις. Ο χειρισμός του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης έγινε από τον κ. Θανάση Καραμπότσο, μέλος Ε.Τ.Ε.Π. του τμήματος ΣΑΕΤ.



Εξέταση δείγματος με τον κ. Καραμπότσο στο SEM-EDS

Καθ' όλη τη διάρκεια εξέτασης και μελέτης των αντικειμένων, αλλά και μετά, οι εφηλίδες ήταν αποθηκευμένες σε αεροστεγή κιβώτια με silica gel, το οποίο απορροφά την υγρασία, για να αποτραπεί η περαιτέρω διάβρωσή τους.

Γ.2. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ

Γ.2.1. Εφηλίδες από στεγνό περιβάλλον (2053, 2261)

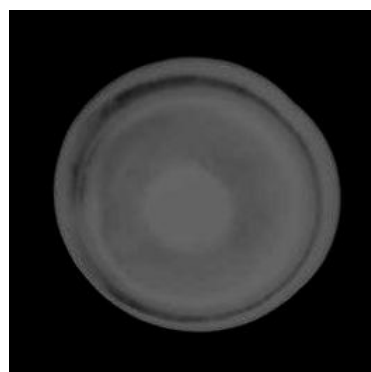
2.1.1. Ραδιογραφία

Η ραδιογραφία προσδιόρισε ότι οι δύο εφηλίδες διαθέτουν μεταλλικό πυρήνα και διατηρούν το σχήμα τους. Έχουν και οι τρεις σημαντικό ποσοστό μόλυβδου στο κράμα κατασκευής τους, γι' αυτό παρατηρούνται έντονα λευκές περιοχές και δεν αποτυπώνονται άλλα τεχνολογικά χαρακτηριστικά.

75kV 40 mAs



2053



2261

Καλύτερη κατάσταση διατήρησης παρουσιάζει η 2261. Οι σκούρες γκρίζες περιοχές υποδεικνύουν εξασθένηση του μετάλλου λόγω της μηχανικής κατεργασίας του περιχειλώματος, πιθανότατα σε τόρνο. Στην ανοιχτή γκρίζα περιοχή παρατηρείται πολύ αδρά η τραχιά κοκκώδης υφή, ενδεικτική της τεχνικής της χύτευσης.

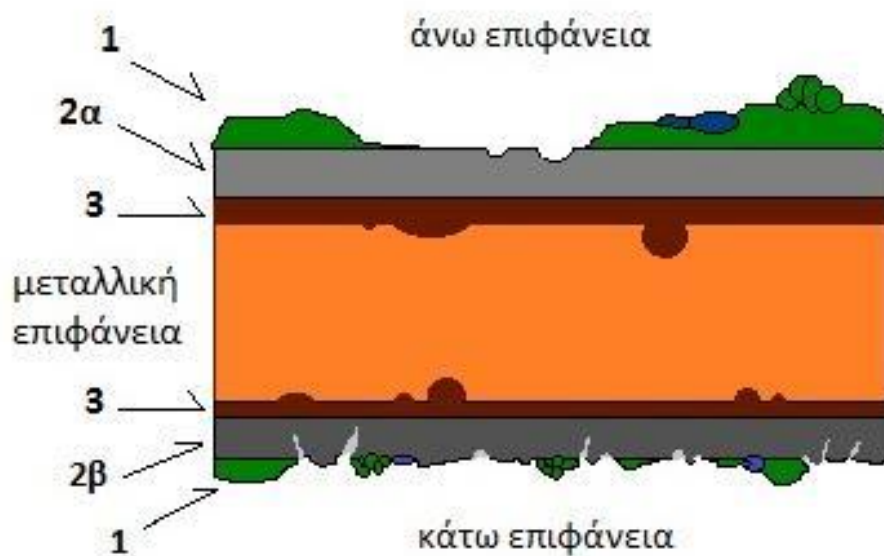
Η έντονα λευκή και ομοιογενής ακτινογραφική απεικόνιση της εφηλίδας 2053 υποδηλώνει την παρουσία μεγάλου ποσοστού μόλυβδου στο κράμα. Εμφανής είναι μία ρωγμή μεταξύ του περιχειλώματος και του τυμπάνου της εφηλίδας.

2.1.2. Μακροσκοπική – μικροσκοπική παρατήρηση

Η μακροσκοπική και η μικροσκοπική (στερεομικροσκόπιο) εξέταση των εφηλίδων έδειξε τα εξής: Στην εφηλίδα 2053 λείπει τμήμα του περιχειλώματος και μικρό τμήμα του σώματος, ενώ η 2261 σώζεται ακέραια με μια μικρή

παραμόρφωση σε ένα σημείο του περιχειλώματος. Οι επικαθίσεις και των δύο χαρακτηρίζονται μέτριες ως προς τη σκληρότητά τους. Και οι δύο παρουσιάζουν μία αρκετά ομοιογενή στρωματογραφία διάβρωσης. Η επιφάνειά τους, άνω και κάτω, καλύπτεται από πράσινα προϊόντα διάβρωσης του χαλκού. Στην άνω επιφάνεια της 2261 είναι περιορισμένα και πιο γαλαζωπά και δημιουργούν μία καλή πατίνα μαζί με σκούρα καφέ προϊόντα (εικ. Γ1), λεία και στιλπνή, ενώ στην κάτω επιφάνεια είναι πιο τραχιά. Στην 2053 παρουσιάζονται κενά σε αυτό το στρώμα και παρατηρούνται ανοιχτού γκριζου χρώματος προϊόντα διάβρωσης (εικ. Γ2). Και στις δύο, στην κάτω επιφάνεια, παρατηρούνται προϊόντα διάβρωσης σιδήρου από τον ήλο στον οποίο εφάρμοζαν. Ειδικά στην 2053, τα προϊόντα διάβρωσης του σιδήρου είναι εκτεταμένα και καλύπτουν και την άνω επιφάνεια, κυρίως στο κέντρο.

Αναλυτικά παρουσιάζεται η στρωματογραφία της εφηλίδας 2053 (σχ. Γ1):



σχ. Γ1. Σχηματική στρωματογραφία της εφηλίδας 2053.

1. Εξωτερικό στρώμα πράσινου χρώματος, πολύ σκληρό και συμπαγές, σε αρκετά σημεία τραχύ με ελαφρά εξογκώματα και κατά τόπους υαλώδες (εικ. Γ2). Σε λίγα σημεία παρατηρούνται κυανού χρώματος προϊόντα διάβρωσης (εικ. Γ3). Το στρώμα αυτό παρουσιάζει ασυνέχειες, αποκαλύπτοντας το υποκείμενό του.

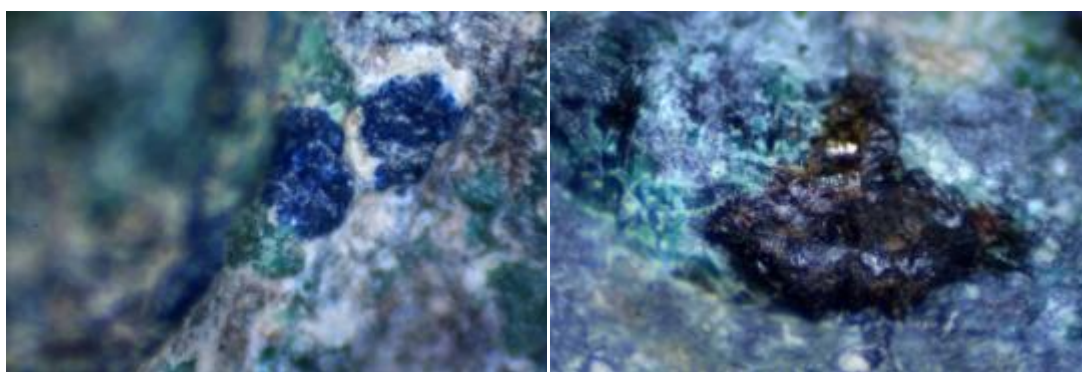
Ειδικά στην κάτω επιφάνεια της εφηλίδας, καλύπτει πολύ μικρότερη περιοχή, κυρίως κοντά στο στέλεχος.

2. Υποκείμενο του πρώτου, στρώμα διάβρωσης γκριζας απόχρωσης (εικ. Γ2), αλλού πιο φωτεινής αλλού πιο σκούρας. Στην άνω επιφάνεια είναι πιο ομοιογενές, σε περιοχές στιλπνό και με καλή πρόσφυση και συνοχή, και διατηρεί το σχήμα του αντικειμένου. Στην κάτω επιφάνεια, είναι πιο τραχύ και με ρηγματώσεις και αλλού κονιοειδές. Τόσο στην άνω, όσο και στην κάτω επιφάνεια, παρατηρείται σημειακή διάβρωση που έχει δημιουργήσει μικρές οπές, στις οποίες εναποτίθεται ανοιχτόχρωμο γκριζό στρώμα κονιοειδούς υφής.



Εικ. Γ1. Άνω επιφάνεια της εφηλίδας 2261. Λεπτομέρεια της διακόσμησης και της πατίνας.

Εικ. Γ2. Άνω επιφάνεια της εφηλίδας 2053. Διακρίνονται τα στρώματα 1 και 2.



Εικ. Γ3. Κυανού χρώματος προϊόντα διάβρωσης του στρώματος 1.

Εικ. Γ4. Το στρώμα 3 σε επαφή με το μεταλλικό πυρήνα.

3. Καφέ σκούρο στρώμα διάβρωσης, λεπτό και στιλπνό, στη διεπιφάνεια μεταξύ του μεταλλικού πυρήνα και του στρώματος 2. Έχει πολύ καλή πρόσφυση στη μεταλλική επιφάνεια (εικ. Γ4).

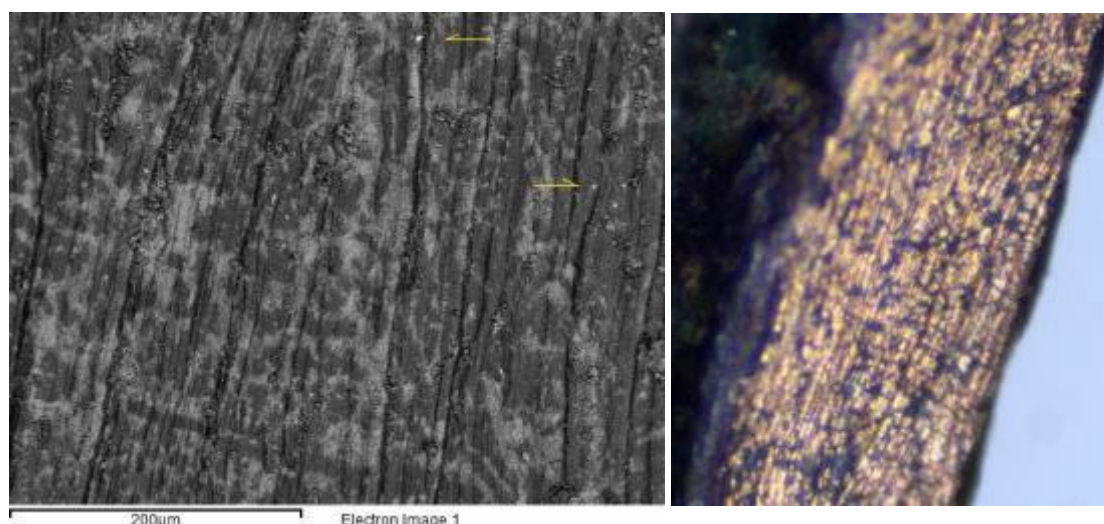
2.1.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM-EDS)

Στοιχειακή και ποσοτική ανάλυση, καθώς και χαρτογράφηση της κατανομής των στοιχείων της επιφάνειας του μεταλλικού πυρήνα έγινε και στις δύο εφηλίδες (πίν. Γ1).

wt%	C K	O K	Si K	Cl K	Cu K	Sn L	Pb M
2053	5.86 ±0.40	16.91 ±0.39	0.54 ±0.07		39.04 ±0.39	15.21 ±0.25	22.44 ±0.36
2261	4.45 ±0.28	7.34 ±0.19		5.25 ±0.07	50.29 ±0.26	10.33 ±0.13	22.33 ±0.22

Πίνακας Γ1: Στοιχειακή και ποσοτική ανάλυση της επιφάνειας του μεταλλικού πυρήνα των εφηλίδων από στεγνό έδαφος, 2053 και 2261.

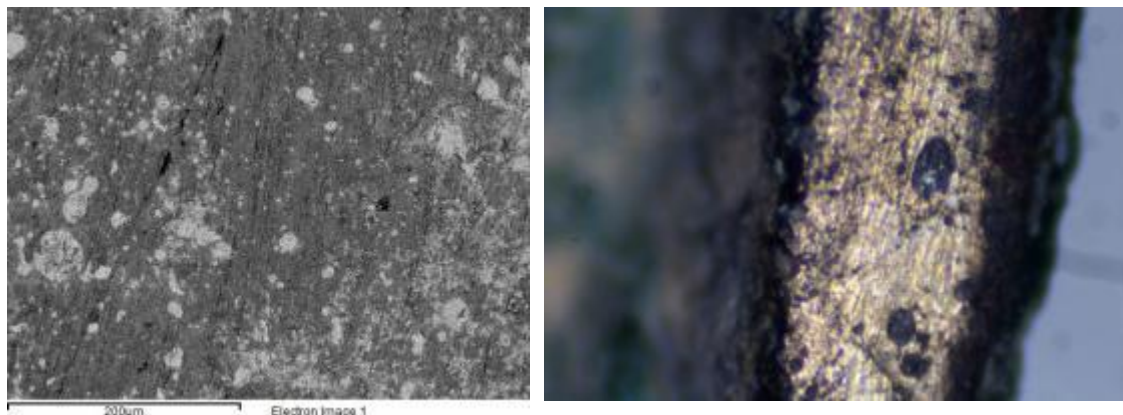
Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, τεκμηριώνεται ότι έχουν κατασκευασθεί από μολυβδόχο κρατέρωμα. Στην επιφάνεια του μεταλλικού πυρήνα της εφηλίδας 2261, ο μόλυβδος δεν έχει την αναμενόμενη μορφή των σφαιρικών εγκλεισμάτων, αλλά έχει διαχυθεί δημιουργώντας μια εικόνα σαν πλέγμα που αντιστοιχεί στις ανοιχτές γκρίζες περιοχές στην απεικόνιση του SEM (εικ. Γ5). Διακρίνονται λίγα αδιατάραχτα σφαιρίδια με έντονο λευκό χρώμα.



Εικ.Γ5 Απεικόνιση της μεταλλικής επιφάνειας στο SEM (με βελάκι σημειώνονται αδιατάραχτα εγκλείσματα μολύβδου) και η επιφάνεια όπου έγινε η μετρηση στην εφηλίδα 2261

Αντίθετα, στην εφηλίδα 2053 τα σφαιρίδια του μολύβδου έχουν σε μεγάλο βαθμό διατηρήσει το σχήμα τους (εικ. Γ6). Παρατηρείται, όμως, ότι αυτά δεν είναι ισομεγέθη ούτε κατανέμονται ομοιόμορφα στο κράμα. Σε κάποια σημεία είναι

μεγάλου μεγέθους και σε άλλα σημεία συγκεντρώνονται πολλά μαζί σε συστάδες, ενώ σε κάποια σημεία δεν υπάρχουν σχεδόν καθόλου ή είναι πολύ μικρά. Αυτή η εικόνα είναι χαρακτηριστική κρατερωμάτων με υψηλή συγκέντρωση μολύβδου. Διάχυση του μολύβδου παρουσιάζεται και εδώ αλλά πιο περιορισμένη.



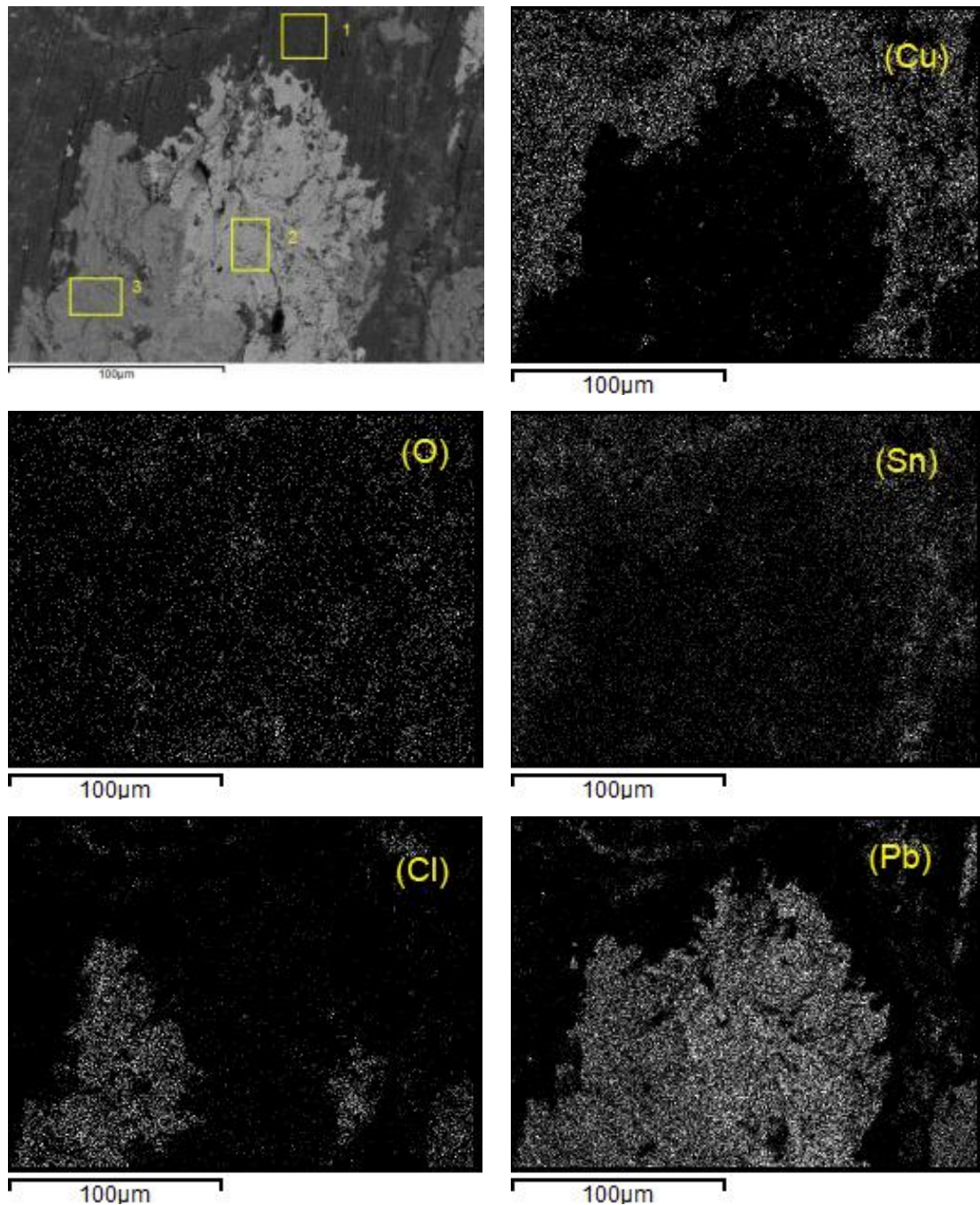
Εικ.Γ6. Απεικόνιση της μεταλλικής επιφάνειας στο SEM και η επιφάνεια όπου έγινε η μετρηση στην εφηλίδα 2053

Έγινε μεγέθυνση στη μεταλλική επιφάνεια των εφηλίδων για να διερευνηθούν περισσότερο οι διαφορετικές φάσεις του μολύβδου και του υπόλοιπου κράματος. Στην εφηλίδα 2053 έγινε στοιχειακή και ποσοτική ανάλυση σε τρία σημεία (εικ. Γ7): 1) στην σκούρα περιοχή, 2) στη λευκή και 3) στη ανοιχτή γκρίζα περιοχή (πίν. Γ2).

wt%	C K	O K	Cl K	Fe K	Cu K	Sn L	Pb M
περιοχή 1	3.46 ±0.47	1.87 ±0.23		0.36 ±0.08	86.87 ±0.51	7.45 ±0.19	
περιοχή 2	3.93 ±1.43	2.30 ±1.08			1.46 ±0.57		92.31 ±1.79
περιοχή 3	5.97 ±0.97	0.86 ±0.40	26.04 ±0.45		0.99 ±0.23		66.15 ±0.83

Πίνακας Γ2: Στοιχειακή και ποσοτική ανάλυση της επιφάνειας του μεταλλικού πυρήνα της εφηλίδας 2053 σε τρία διαφορετικά σημεία.

Στην σκούρα **περιοχή 1** ανιχνεύεται κυρίως χαλκός σε πολύ μεγάλο ποσοστό (86.87%) και κασσίτερος σε μικρό (7.45%). Η διάβρωση στη συγκεκριμένη περιοχή είναι περιορισμένη, καθώς ανιχνεύονται πολύ μικρά ποσοστά άνθρακα και οξυγόνου, 3.46% και 1.87% αντίστοιχα. Ανιχνεύονται επίσης και ίχνη σιδήρου, προφανώς από τη διάβρωση του σιδερένιου στελέχους.



Εικ.77. Μεγέθυνση στο κράμα της 2053 με τις τρεις περιοχές που έγινε η μέτρηση και η χαρτογράφηση των στοιχείων στην περιοχή αυτή.

Η λευκή **περιοχή 2** αποτελείται σχεδόν από καθαρό μόλυβδο σε ποσοστό 92.31%, αλλά ανιχνεύεται και πολύ μικρό ποσοστό χαλκού, 1.46%. Παρουσιάζεται επίσης και μικρό ποσοστό άνθρακα και οξυγόνου (3.37% και 1.85% αντίστοιχα), αλλά θα πρέπει να ληφθεί υπόψη και το σφάλμα, που στη συγκεκριμένη μέτρηση είναι ιδιαίτερα υψηλό.

Στην ανοιχτόχρωμη γκρίζα **περιοχή 3**, το στοιχείο με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση είναι ο μόλυβδος με ποσοστό 66.15%. Αν και στη γενική στοιχειακή ανάλυση της επιφάνειας δεν βρέθηκε χλώριο, στη περιοχή 3 ανιχνεύτηκε σε μεγάλη συγκέντρωση, 26.04%. Βρέθηκε και μικρό ποσοστό άνθρακα (5.97%), αλλά μόνο ίχνη οξυγόνου και χαλκού. Στη συγκεκριμένη περιοχή το σφαιρίδιο φαίνεται ότι έχει μετατραπεί σε κάποια χλωριούχα ένωση, πιθανότατα σε χλωριούχο μόλυβδο. Η χαρτογράφηση της κατανομής των στοιχείων στην περιοχή που έγιναν οι μετρήσεις είναι χαρακτηριστική (εικ. Γ7).

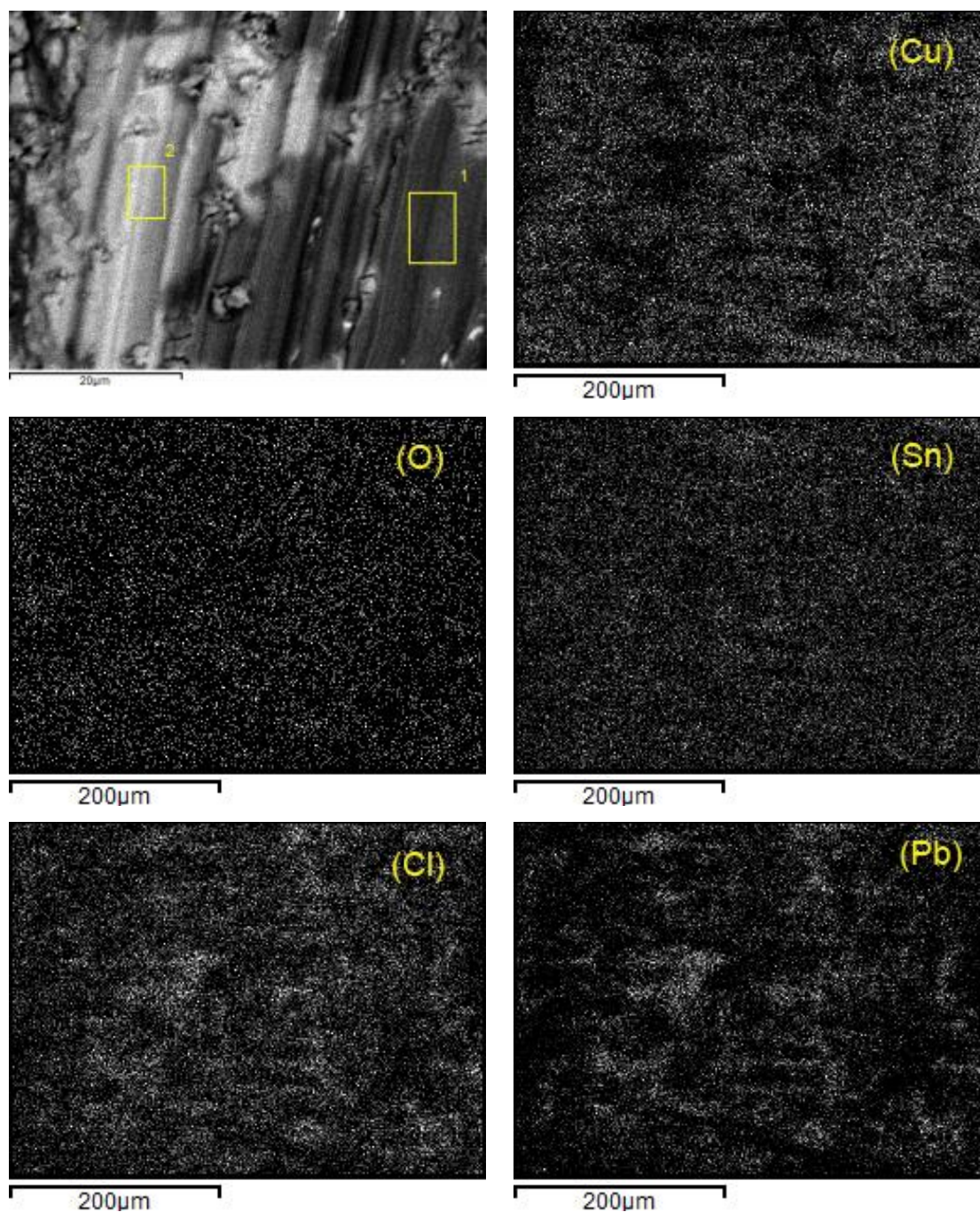
Στην εφηλίδα 2261, ο βαθμός διάβρωσης της επιφάνειας του μεταλλικού πυρήνα φαίνεται να είναι μεγαλύτερος. Ήδη από τη γενική ανάλυση της επιφάνειας παρουσιάζεται μικρό ποσοστό χλωρίου. Έγινε στοιχειακή και ποσοτική ανάλυση σε δύο διαφορετικές περιοχές(εικ. 5), σκουρόχρωμη (1) και ανοιχτόχρωμη (2) (πίν. Γ3)

wt%	O K	Cl K	Cu K	Sn L	Pb M
περιοχή 1	6.47 ±0.45	14.94 ±0.27	23.26 ±0.40	2.20 ±0.24	53.13 ±0.53
περιοχή 2	9.79 ±0.62	14.46 ±0.32	13.36 ±0.43	9.20 ±0.36	53.18 ±0.67

Πίνακας Γ3: Στοιχειακή και ποσοτική ανάλυση της επιφάνειας του μεταλλικού πυρήνα της εφηλίδας 2261 σε 2 διαφορετικά σημεία. Η περιοχή 1 είναι η σκουρόχρωμη και η περιοχή 2 είναι η ανοιχτόχρωμη.

Αυτό που παρατηρείται είναι ότι τα ποσοστά των στοιχείων στις δύο περιοχές δεν διαφοροποιούνται τόσο πολύ, με εξαίρεση το ποσοστό του χαλκού και του κασσιτέρου. Στη σκούρα περιοχή ο χαλκός εμφανίζεται με μεγαλύτερη συγκέντρωση από ότι στην ανοιχτόχρωμη, ενώ με τον κασσίτερο συμβαίνει ακριβώς το αντίθετο. Πιθανότατα, πρόκειται για διμεταλλικές φάσεις όπου στη μία υπερσχύει ο χαλκός και στην άλλη ο κασσίτερος. Το ποσοστό του μολύβδου εμφανίζεται και στις δύο περιοχές υψηλό, όπως και αυτό του χλωρίου. Το οξυγόνο ανιχνεύεται με μικρό ποσοστό και στις δύο μετρήσεις, ενώ αξιοσημείωτη είναι η απουσία άνθρακα. Προφανώς, υπάρχουν χλωριούχες ενώσεις του μολύβδου και έχουν διαχυθεί σε όλη την επιφάνεια, γι' αυτό και τα ποσοστά μολύβδου και χλωρίου είναι σχεδόν τα ίδια.

Η χαρτογράφηση της κατανομής των στοιχείων στη γενική ανάλυση (εικ. Γ8) έδειξε ότι υπάρχει μεγαλύτερη συγκέντρωση του χλωρίου στις περιοχές που ανιχνεύεται μεγαλύτερη συγκέντρωση μολύβδου. Αυτό είναι αναμενόμενο, καθώς ο μολύβδος, ως το λιγότερο ευγενές μέταλλο, είναι ο πρώτος που θα αντιδράσει με δραστικά ανιόντα, γεγονός που αιτιολογεί και την αλλοίωση του σχήματος των εγκλεισμάτων.



Εικ.Γ8. Μεγέθυνση στο κράμα της 2261 με τις δύο περιοχές που έγινε η μέτρηση και η χαρτογράφηση της γενικής περιοχής του κράματος.

Περαιτέρω αναλύσεις για τη διερεύνηση της κατάστασης διατήρησης έγιναν στην εφηλίδα 2053 με SEM-EDS και εξετάστηκαν όλα τα βασικά στρώματα διάβρωσης. Επιπλέον, έγινε ανάλυση του γκρίζου στρώματος 2 και στην εσωτερική επιφάνεια (2β) της εφηλίδας, καθώς παρουσίαζε διαφορετική υφή και απόχρωση. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα Γ4.

wt%	στρώμα 1	στρώμα 2α	στρώμα 2β	στρώμα 3	μεταλλική επιφάνεια
C K	20.69 ±0.68	4.00 ±0.31	7.20 ±0.31	6.17 ±0.21	5.86 ±0.40
O K	48.81 ±0.53	33.49 ±0.67	32.29 ±0.63	16.67 ±0.19	16.91 ±0.39
Mg K	0.97 ±0.06				
Al K	1.15 ±0.05		0.21 ±0.04		
Si K	4.06 ±0.08	1.79 ±0.07	0.99 ±0.05		0.54 ±0.07
P K	0.70 ±0.05	0.66 ±0.06	2.25 ±0.07	0.44 ±0.03	
Cl K			0.57 ±0.06	4.38 ±0.06	
K K	0.28 ±0.05				
Ca K	5.05 ±0.10		2.04 ±0.09		
Fe K	0.76 ±0.07	1.29 ±0.10	0.75 ±0.07		
Cu K	12.45 ±0.24	6.66 ±0.22	5.05 ±0.16	25.58 ±0.16	39.04 ±0.39
Sn L	0.92 ±0.15	31.39 ±0.57	22.28 ±0.43	12.93 ±0.11	15.21 ±0.25
Pb M	4.17 ±0.19	20.10 ±0.43	26.09 ±0.50	33.83 ±0.20	22.44 ±0.36

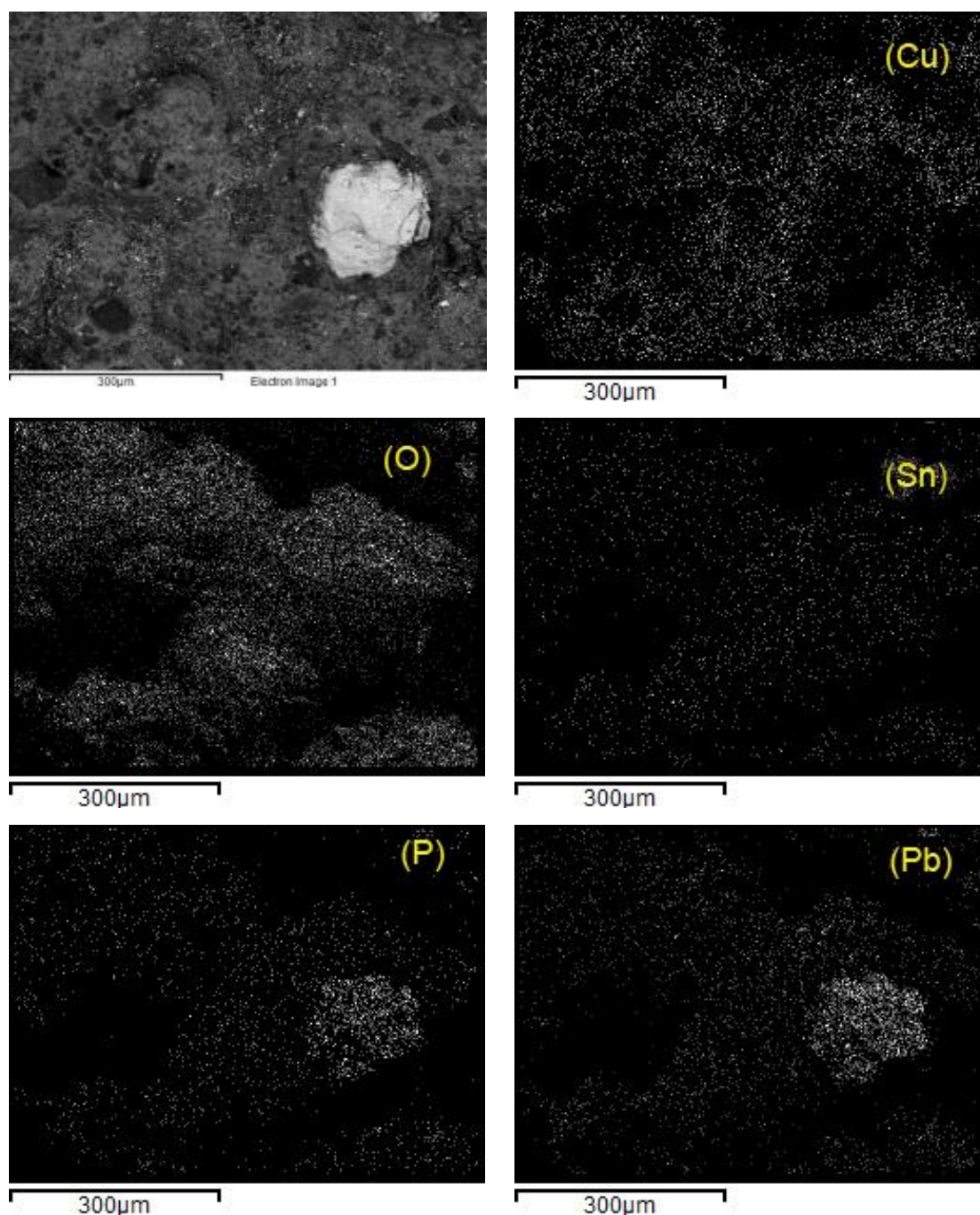
Πίνακας Γ4: στοιχειακή και ποσοτική ανάλυση των βασικών στρωμάτων διάβρωσης της εφηλίδας 2053

Σε όλα τα στρώματα ανιχνεύτηκαν στοιχεία που προέρχονται από το περιβάλλον ταφής, όπως μαγνήσιο, αργίλιο, πυρίτιο, φώσφορος, ασβέστιο, χλώριο και κάλιο³. Ο σίδηρος προέρχεται κυρίως από το στέλεχος, στο οποίο ήταν ένθετη η εφηλίδα.

Το **στρώμα 1** φαίνεται ότι αποτελείται από ανθρακικά άλατα του χαλκού, όπως υποδεικνύει τόσο η μορφολογία του όσο και η συγκέντρωση άνθρακα και οξυγόνου. Η λευκή περιοχή στην εικόνα από το SEM είναι μόλυβδος, ίσως από το υποκείμενο γκρίζο στρώμα ή λόγω έκπλυσής του στην επιφάνεια. Από το

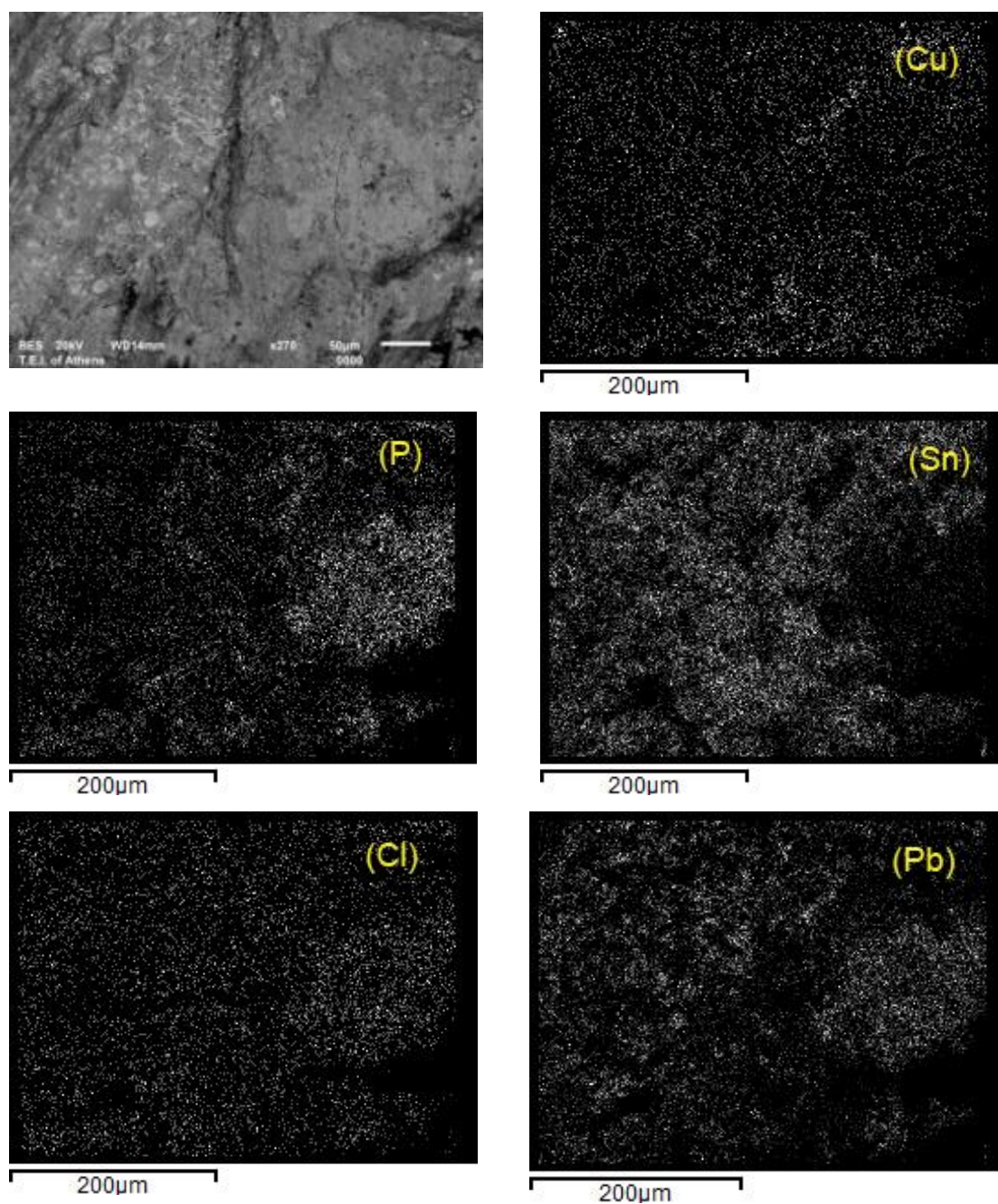
³ Η ανάλυση έδωσε αρνητική τιμή αζώτου, όμως οφείλεται σε σφάλμα του SEM, γι' αυτό και αποκλείστηκε από την παρουσίαση των αποτελεσμάτων

υποκείμενο στρώμα πιθανά προέρχεται και τα ίχνη του κασσιτέρου. Ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι ο φώσφορος εντοπίζεται κυρίως μαζί με το μόλυβδο, όπως φαίνεται στη χαρτογράφηση στοιχείων (εικ. Γ9). Το μικρό ποσοστό πυριτίου και ασβεστίου οφείλεται στην καλή πρόσφυση που είχαν οι εδαφικές επικαθίσεις στην επιφάνεια του αντικειμένου.



Εικ. Γ9. Χαρτογράφησης της κατανομής των στοιχείων του στρώματος 1 της 2053

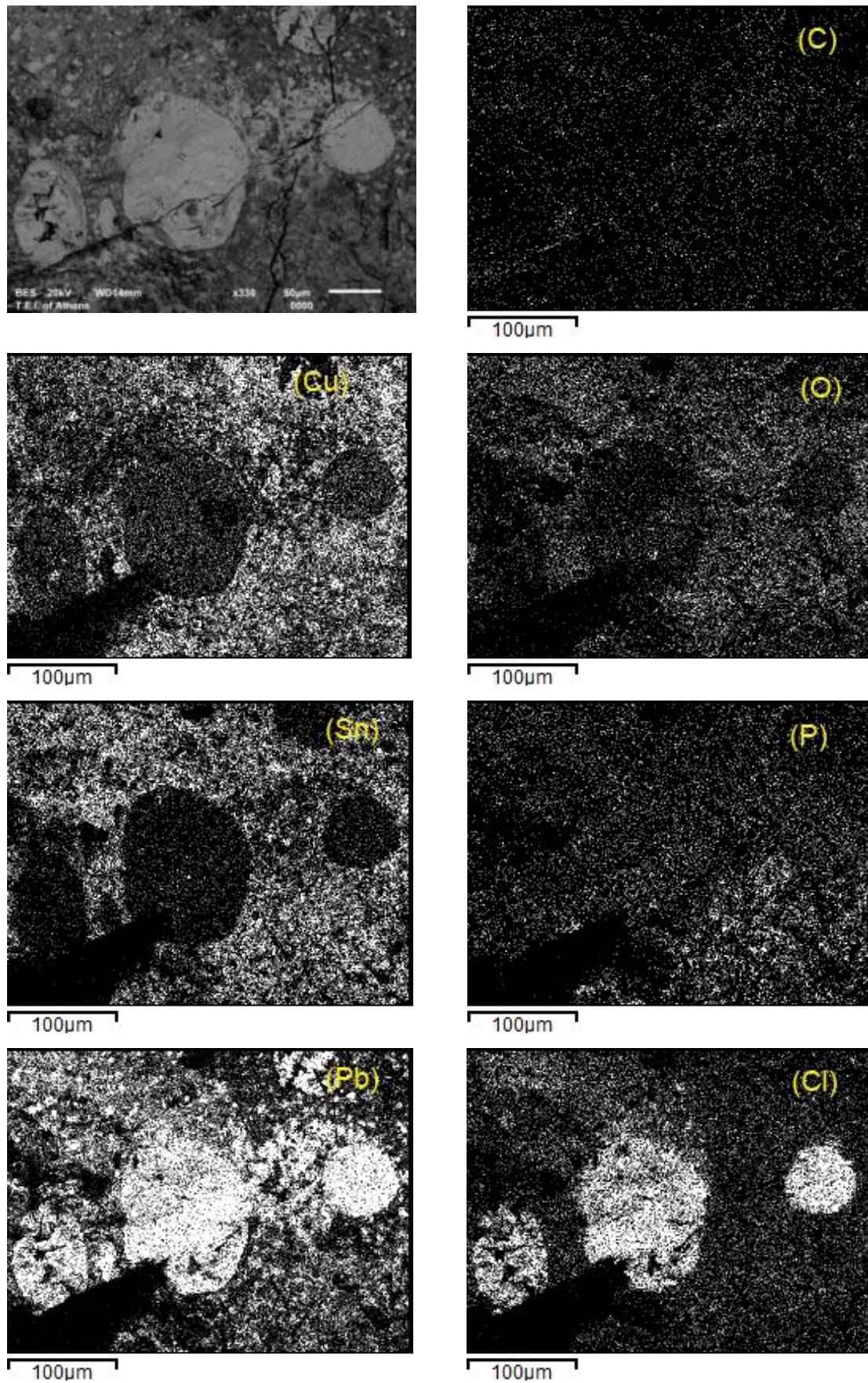
Το **στρώμα 2** αποτελείται κυρίως από προϊόντα διάβρωσης του κασσιτέρου και του μολύβδου και δευτερευόντως του χαλκού. Στην άνω επιφάνεια η συμμετοχή του κασσιτέρου στη δημιουργία του στρώματος είναι μεγαλύτερη (31,39%) από αυτή του μολύβδου (20,1%), ενώ στην κάτω αυτή η σχέση αντιστρέφεται με ποσοστά 22,28% και 26,09% αντίστοιχα. Μικρό είναι το ποσοστό του άνθρακα και μάλλον σχετίζεται με το μόλυβδο. Μεγαλύτερο ποσοστό (7,2%) εμφανίζει στην κάτω επιφάνεια, σε σχέση με την άνω (4%), σε αντιστοιχία με το στοιχείο του μολύβδου.



Εικ. Γ10. Χαρτογράφησης της κατανομής των στοιχείων του στρώματος 2 της 2053

Διαφορές στις δύο επιφάνειες της εφηλίδας παρατηρούνται και στα στοιχεία από το περιβάλλον που ανιχνεύονται στο στρώμα. Στην άνω (2α) ανιχνεύεται πολύ μικρό ποσοστό πυριτίου, ενώ στην κάτω (2β) ανιχνεύονται, εκτός του πυριτίου, και ίχνη αργιλίου αλλά και μικρό ποσοστό ασβεστίου. Ίσως αυτό να οφείλεται στη μικρότερη κάλυψη που είχε το στρώμα 2 εσωτερικά από το στρώμα 1. Ειδικά ο φώσφορος, εσωτερικά παρουσιάζει μεγαλύτερο ποσοστό (2.25%) και στη χαρτογράφηση των στοιχείων βρίσκεται μαζί με το μόλυβδο, όπως και στο στρώμα 1. Το ίδιο συμβαίνει και με τα ίχνη χλωρίου, τα οποία επίσης συγκεντρώνονται στις ίδιες περιοχές με το μόλυβδο (εικ. Γ10).

Το δείγμα του **στρώματος 3** προέρχεται από την κάτω επιφάνεια της εφηλίδας. Αυτό το στρώμα έχει ισχυρή συνάφεια με την επιφάνεια του κράματος και κατά τη λήψη του δείγματος εμφανίστηκε ο μεταλλικός πυρήνας (εικ. Γ4). Όπως φαίνεται και στη εικόνα από το SEM (εικ. Γ11), λόγω αυτής της ισχυρής σχέσης, μαζί με το στρώμα αποκολλήθηκε και η διαβρωμένη επιφάνεια των σφαιριδίων μολύβδου του κράματος. Σε αυτό το γεγονός οφείλεται και το υψηλό ποσοστό του μολύβδου που ανιχνεύτηκε. Η αναλογία χαλκού κασσιτέρου είναι πιο κοντά σε αυτή της επιφάνειας του μεταλλικού πυρήνα, με τον κασσίτερο να έχει εμπλουτιστεί λίγο παραπάνω. Ενδιαφέρον παρουσιάζει η κατανομή των υπόλοιπων στοιχείων (εικ. Γ11). Το χλώριο ανιχνεύεται μαζί με το μόλυβδο, όπως και στο προηγούμενο στρώμα, αλλά με αυξημένο ποσοστό (4.38%). Το μικρό ποσοστό του άνθρακα (6.17%) είναι διάχυτο σε όλη την επιφάνεια του δείγματος, όπως και τα ίχνη του φωσφόρου. Το υψηλό όμως ποσοστό του οξυγόνου (16.67%) εντοπίζεται κυρίως μαζί με το χαλκό και τον κασσίτερο. Λαμβάνοντας υπόψη και το χρώμα του στρώματος, μπορούμε να υποθέσουμε ότι πρόκειται για οξειδία του χαλκού και του κασσιτέρου.



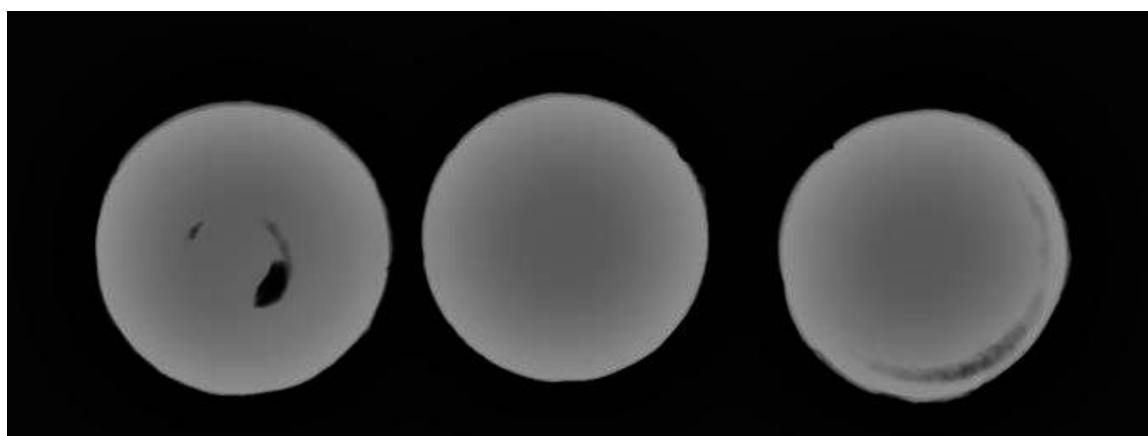
Γ11. Χαρτογράφηση της κατανομής των στοιχείων στο δείγμα του στρώματος 3

Γ.2.2. Εφηλίδες από υδατοκορεσμένο περιβάλλον (2835/1, 2835/2, 2835/3)

2.2.1. Ραδιογραφία

Η ραδιογραφία τεκμηρίωσε ότι και οι τρεις εφηλίδες διαθέτουν μεταλλικό πυρήνα και διατηρούν το σχήμα τους. Έχουν και οι τρεις μολυβδο στο κράμα τους, γι' αυτό υπάρχουν έντονα λευκές περιοχές και δεν αποτυπώνονται καλύτερα τα επιμέρους τεχνολογικά χαρακτηριστικά.

90kV 45 mAs



2835/1

2835/2

2835/3

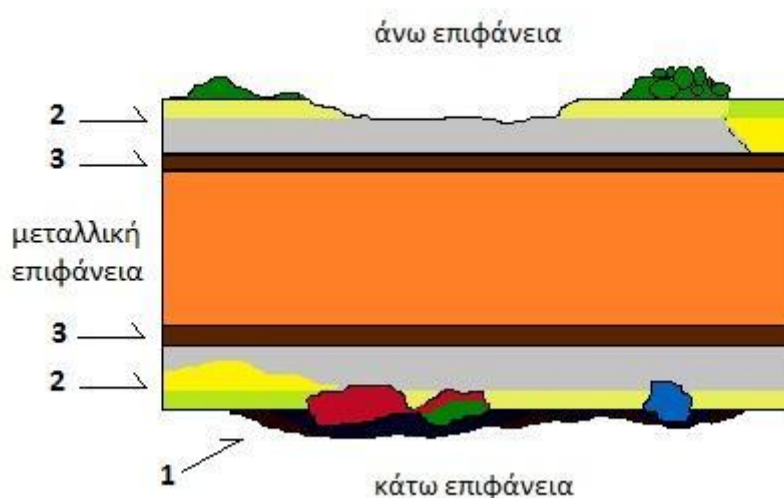
Στην 2835/1 είναι εμφανής οπή που προκλήθηκε από διαφυγή αερίων κατά τη διαδικασία της χύτευσης. Στην 2835/3, η σκούρα γκριζα περιοχή στο περιχέλιωμα υποδεικνύει εξασθένηση του μετάλλου λόγω της μηχανικής κατεργασίας για τη διαμόρφωσή του. Και στις τρεις παρατηρούνται πολύ μικρές απώλειες στο περιχέλιωμα.

2.2.2. Μακροσκοπική – μικροσκοπική παρατήρηση

Οι τρεις εφηλίδες διατηρούνται ακέραιες. Στην πρώτη διατηρείται μέρος της υποδοχής για το στέλεχος του σιδερένιου ήλου που εφάρμοζε, ενώ στην τρίτη διατηρείται μικρό τμήμα του σιδερένιου ήλου στη βάση της. Οι εδαφικές επικαθίσεις που κάλυπταν τις εφηλίδες ήταν λεπτόκοκκες και αφαιρούνταν εύκολα μηχανικά. Οι τρεις εφηλίδες παρουσιάζουν αρκετή ομοιογένεια ως προς τη διάβρωσή τους, με εξαίρεση το τραχύ στρώμα που αναπτύσσεται στην άνω επιφάνεια, το οποίο αποτελείται κυρίως από προϊόντα διάβρωσης πράσινου χρώματος, ως επί το πλείστον με τη μορφή σφαιριδίων (εικ. Γ12) και εξογκωμάτων

και λιγότερο με υαλώδη μορφή (εικ. Γ13). Αυτό το στρώμα εντοπίζεται σε λίγα σημεία στην πρώτη εφηλίδα, είναι πιο εκτεταμένο στη δεύτερη και καλύπτει το μεγαλύτερο μέρος της τρίτης. Στην κάτω επιφάνεια της πρώτης και περισσότερο της τρίτης, το εξωτερικό στρώμα είναι μαύρο.

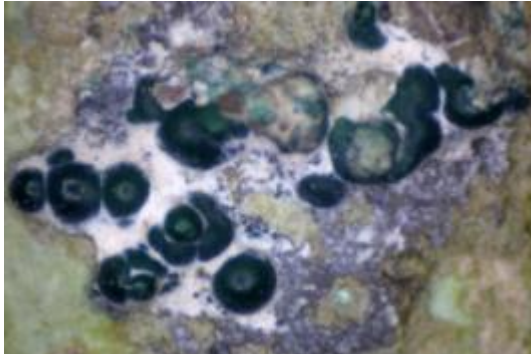
Αναλυτικά παρουσιάζεται η στρωματογραφία διάβρωσης της εφηλίδας 2835/1, από τα εξωτερικά στρώματα προς τον μεταλλικό πυρήνα (σχ. Γ2). Δεν έγιναν αναλύσεις στο στρώμα πράσινων προϊόντων διάβρωσης, καθώς η μορφή τους ούτως ή άλλως παραπέμπει σε ανθρακικά άλατα του χαλκού.



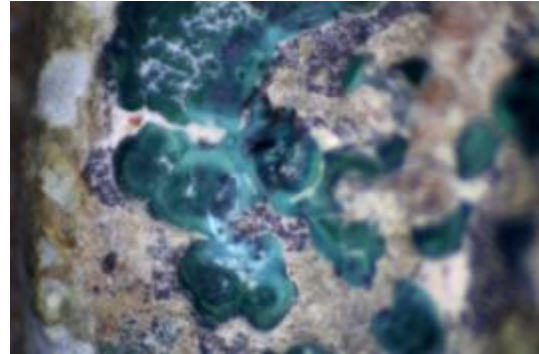
Σχέδιο Γ2. Σχηματική στρωματογραφία της διάβρωσης της εφηλίδας 2835/1. Αριθμούνται τα στρώματα που αναλύθηκαν

1. Στην κάτω επιφάνεια της εφηλίδας, σε μία εκτεταμένη περιοχή, παρατηρείται ένα καφέ-μαύρο στρώμα. Εξωτερικά είναι πιο εύθρυπτο και με ποιο θερμή απόχρωση, ενώ κατά την αφαίρεσή του, γίνεται στιλπνό, ψυχρό μαύρο και αφαιρείται πολύ δύσκολα. Σε κάποια άλλα σημεία είναι πολύ επιφανειακό και αποκαλύπτονται κι άλλα προϊόντα διάβρωσης: κυρίως καφεκόκκινου και πράσινου χρώματος και λιγότερο ανοιχτού κυανού και κυανού. Στα σημεία αυτά συνήθως παρουσιάζει εξογκώματα (εικ. Γ16).
2. Σε όλη σχεδόν την επιφάνεια, άνω και κάτω, υποκείμενο του στρώματος 1 και των πράσινων προϊόντων διάβρωσης, αναπτύσσεται στρώμα υποκίτρινου (εικ. Γ14) ή πολύ αχνού πράσινου χρώματος (εικ. Γ15). Είναι πολύ μικρού πάχους, λείο και αρκετά στιλπνό, διατηρεί το σχήμα και τη διακόσμηση, ακόμα και ίχνη

της κατεργασίας της εφηλίδας σε τórνο, όπως λεπτές και οριζόντιες εγχαράξεις. Στις περιοχές που αυτό το στρώμα έχει χαθεί αποκαλύπτεται εύθρυπτο κονιοειδές στρώμα γκριζόλευκου χρώματος, το οποίο φαίνεται να καλύπτει όλο το αντικείμενο, αν και σε κάποια σημεία διακόπτεται από λεία προϊόντα διάβρωσης έντονου κίτρινου χρώματος. Η απόχρωση του στρώματος 2 είναι πιο κιτρινωπή πάνω από το γκριζόλευκο στρώμα και πιο πράσινη πάνω από το έντονα κίτρινο (εικ. Γ15).



Εικ. Γ12. Πράσινα προϊόντα διάβρωσης με μορφή σφαιριδίων



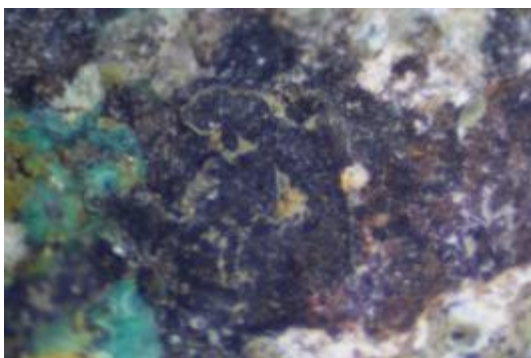
Εικ. Γ13. Πράσινα προϊόντα διάβρωσης με υαλώδη μορφή



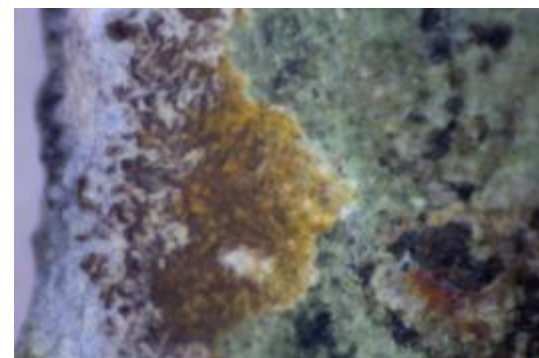
Εικ. Γ14. Υποκίτρινο στρώμα διάβρωσης 2



Εικ. Γ15. Υποπράσινο στρώμα διάβρωσης 2



Εικ. Γ16. Μαύρο στρώμα διάβρωσης 1



Εικ. Γ17. Καφέ στρώμα διάβρωσης 3

3. Καφέ σκούρο στρώμα, πολύ λεπτό, λείο και στιλπνό, στη διεπιφάνεια μεταξύ του γκριζόλευκου και του μεταλλικού πυρήνα με πολύ καλή πρόσφυση στο δεύτερο (εικ. Γ17).

2.2.3. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM-EDS)

Στοιχειακή και ποσοτική ανάλυση, καθώς και χαρτογράφηση της κατανομής των στοιχείων της επιφάνειας του μεταλλικού πυρήνα, έγινε και στις τρεις εφηλίδες. Τεκμηριώνεται ότι όλες αποτελούνται από μολυβδούχο κρατέρωμα, όπως φαίνεται στον πίνακα Γ5.

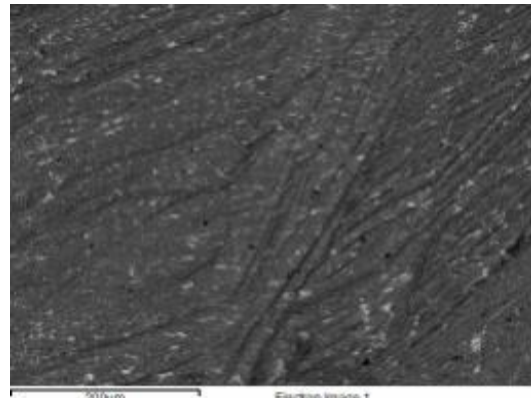
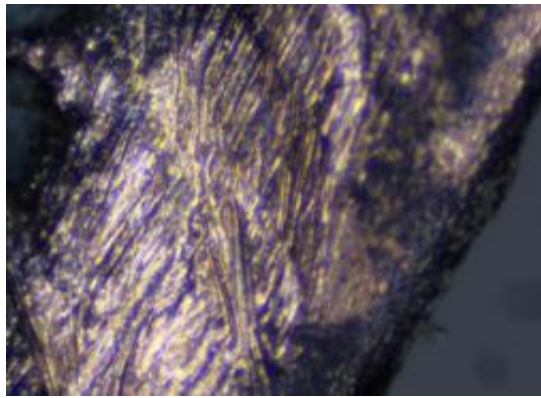
wt%	C K	O K	Mg K	Cu K	Sn L	Pb M
2835/1	5.27 ±0.28	3.28 ±0.14		77.01 ±0.30	5.58 ±0.10	8.86 ±0.17
2835/2	6.20 ±0.40	4.11 ±0.19	0.26 ±0.07	79.60 ±0.46	3.25 ±0.14	6.59 ±0.25
2835/3	4.18 ±0.42	6.11 ±0.24		73.58 ±0.47	4.68 ±0.15	11.45 ±0.29

Πίνακας Γ5: Στοιχειακή και ποσοτική ανάλυση της επιφάνειας του μεταλλικού πυρήνα των εφηλίδων από υδατοκορεσμένο έδαφος, 2835/1, 2835/2 και 2835/3.

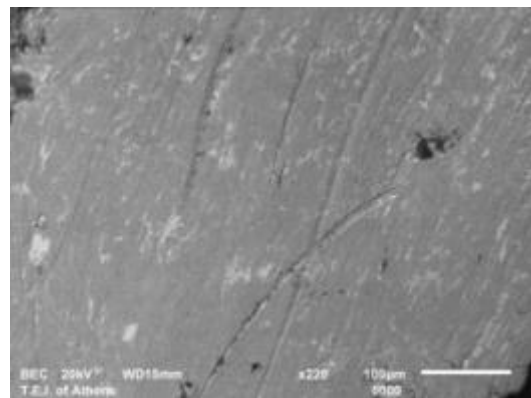
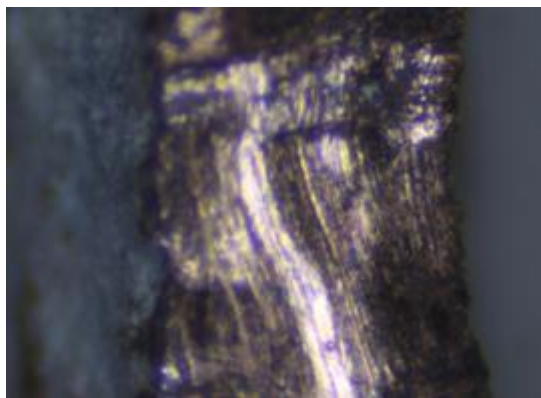
Η επιφάνεια του μεταλλικού πυρήνα παρουσιάζει την ίδια εικόνα και στις τρεις εφηλίδες (εικ. 18-20). Ο μόλυβδος βρίσκεται με τη μορφή μικρών σφαιριδίων, ομοιόμορφα κατανεμημένων στη δομή του κράματος. Το σχήμα τους δεν αποτυπώνεται καθαρά, λόγω της απόξέσής τους με νυστέρι.

Παρατηρώντας τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης, φαίνεται ότι σε γενικές γραμμές τα ποσοστά των κραματικών στοιχείων είναι παρόμοια: πολύ μεγάλο ποσοστό χαλκού, μικρό ποσοστό κασσιτέρου και μολύβδου, εκτός από την τρίτη εφηλίδα, η οποία παρουσιάζει μεγαλύτερο ποσοστό μολύβδου.

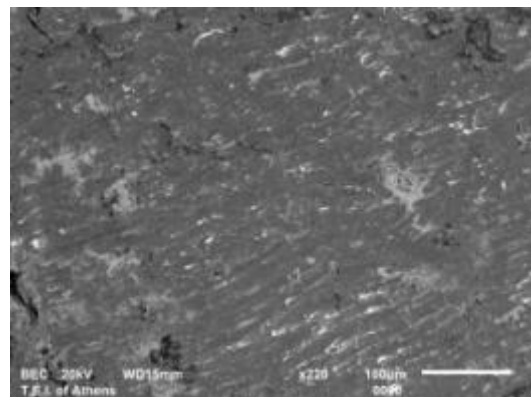
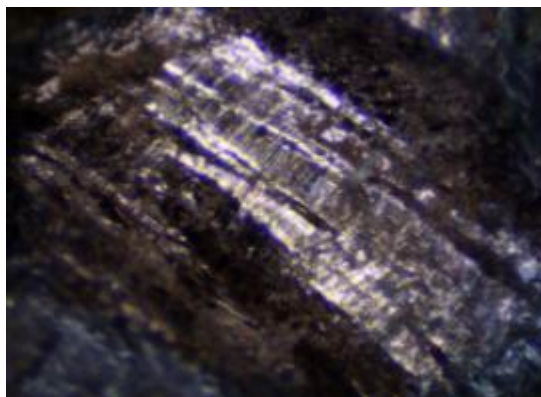
Οι διαφοροποιήσεις αυτές στην ανάλυση της επιφάνειας του μεταλλικού πυρήνα, οφείλονται κατά πάσα πιθανότητα στις διαφορές που υπάρχουν ούτως ή άλλως στη δομή του κράματος ενός μπρούτζινου αντικειμένου (Robbiola 1997). Ειδικά τα μολυβδούχα κρατέρωματα παρουσιάζουν ανομοιογένεια σε μικροκλίμακα, εξαιτίας της μη ανάμειξης του μολύβδου με το χαλκό (Karydas *et al.* 2008).



Εικ. Γ18. Περιοχή της μεταλλικής επιφάνειας της 2835/1, όπου έγινε η μέτρηση και η εικόνα στο SEM.



Εικ. Γ19. Περιοχή της μεταλλικής επιφάνειας της 2835/2, όπου έγινε η μέτρηση και η εικόνα στο SEM.



Εικ. Γ20. Περιοχή της μεταλλικής επιφάνειας της 2835/3, όπου έγινε η μέτρηση και η εικόνα στο SEM.

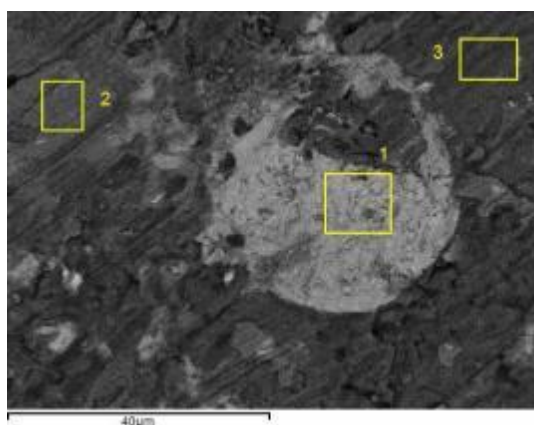
Εκτός των κραματικών στοιχείων, σε όλες τις εφηλίδες ανιχνεύονται άνθρακας και οξυγόνο σε μικρό ποσοστό. Ανιχνεύτηκαν και λίγα ίχνη μαγνησίου στη δεύτερη, πιθανόν από τις εδαφικές επικαθίσεις. Λαμβάνοντας υπόψη και την εικόνα που παρουσιάζει η μεταλλική επιφάνεια, φαίνεται ότι οι εφηλίδες διατηρούνται σε πολύ καλό βαθμό.

Έγινε μεγέθυνση σε περιοχή με σφαιρίδιο μολύβδου στην εφηλίδα 2835/1 και αναλύθηκαν τρεις περιοχές (εικ. Γ21): μία στο λευκό σφαιρίδιο (περιοχή 1) και

δύο στη σκούρα περιοχή, καθώς παρατηρήθηκαν δύο τονικές διαβαθμίσεις, μία λιγότερο σκούρα (περιοχή 2) και μία περισσότερο (περιοχή 3).

wt%	C K	O K	Si K	P K	Cl K	Cu K	Sn L	Pb M
περιοχή 1	8.06 ±0.42	20.19 ±0.39				13.51 ±0.26	0.98 ±0.10	57.26 ±0.47
περιοχή 2	4.08 ±0.55	3.90 ±0.27				84.84 ±0.59	5.10 ±0.20	2.07 ±0.19
περιοχή 3	4.73 ±0.53	24.49 ±0.47	0.47 ±0.08	0.55 ±0.09	1.04 ±0.09	55.32 ±0.57	7.99 ±0.24	5.41 ±0.36

Πίνακας Γ6: Στοιχειακή και ποσοτική ανάλυση της επιφάνειας του μεταλλικού πυρήνα της εφηλίδας σε τρεις περιοχές.



Εικ. Γ21.

Μεγέθυνση στη μεταλλική επιφάνεια της εφηλίδας 2835/1. Στοιχειακή και ποσοτική ανάλυση έγινε σε τρεις περιοχές

Τα αποτελέσματα των αναλύσεων παρουσιάζονται στον πίνακα Γ6. Στην λευκή περιοχή 1, το ποσοστό του μολύβδου είναι αρκετά μεγάλο, 57.26%, ενώ εντοπίζονται μόνο ιχνοστοιχεία κασσίτερου. Το ποσοστό του χαλκού είναι σχετικά μεγάλο, 13.51%, αλλά αυτό πιθανότατα οφείλεται στη θέση της ανάλυσης, η οποία έγινε πολύ κοντά σε σκούρα περιοχή. Στην περιοχή 2, τα ποσοστά των κραματικών στοιχείων αντιστρέφονται: πολύ υψηλό ποσοστό παρουσιάζει ο χαλκός, 84.84%, αυξάνεται σημαντικά και το ποσοστό κασσιτέρου σε 5.10%, ενώ το ποσοστό του μολύβδου μειώνεται σε μόλις 2.07%. προφανώς πρόκειται για διμεταλλική φάση χαλκού/κασσιτέρου, εμπλουτισμένη σε χαλκό. Ανιχνεύονται, επίσης, άνθρακας και οξυγόνο σε μικρό ποσοστό, σε αντίθεση με την περιοχή 1 όπου το ποσοστό του οξυγόνου είναι μεγάλο, 20.19%.

Στην περιοχή 3 παρατηρείται σημαντική μείωση του ποσοστού του χαλκού σε σχέση με την περιοχή 2, ενώ τα ποσοστά του κασσιτέρου και του μολύβδου είναι

λίγο αυξημένα. Επιπλέον, αυξάνεται και το ποσοστό του οξυγόνου, 24.49%, και εντοπίζονται ίχνη στοιχείων από το περιβάλλον, πυριτίου και φωσφόρου, αλλά και μικρό ποσοστό χλωρίου. Φαίνεται λοιπόν, ότι η επιφάνεια του μεταλλικού πυρήνα έχει αντιδράσει με τα στοιχεία του περιβάλλοντος, ειδικά ο μόλυβδος, αλλά και η διμεταλλική φάση χαλκού/κασσιτέρου στις πιο σκούρες περιοχές, με το σχηματισμό οξειδίων.

Για τη διερεύνηση της κατάστασης διατήρησης έγιναν αναλύσεις σε όλα τα στρώματα διάβρωσης της εφηλίδας 2535/1, τα οποία περιγράφηκαν αναλυτικά πιο πάνω. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται συνοπτικά στον πίνακα Γ7.

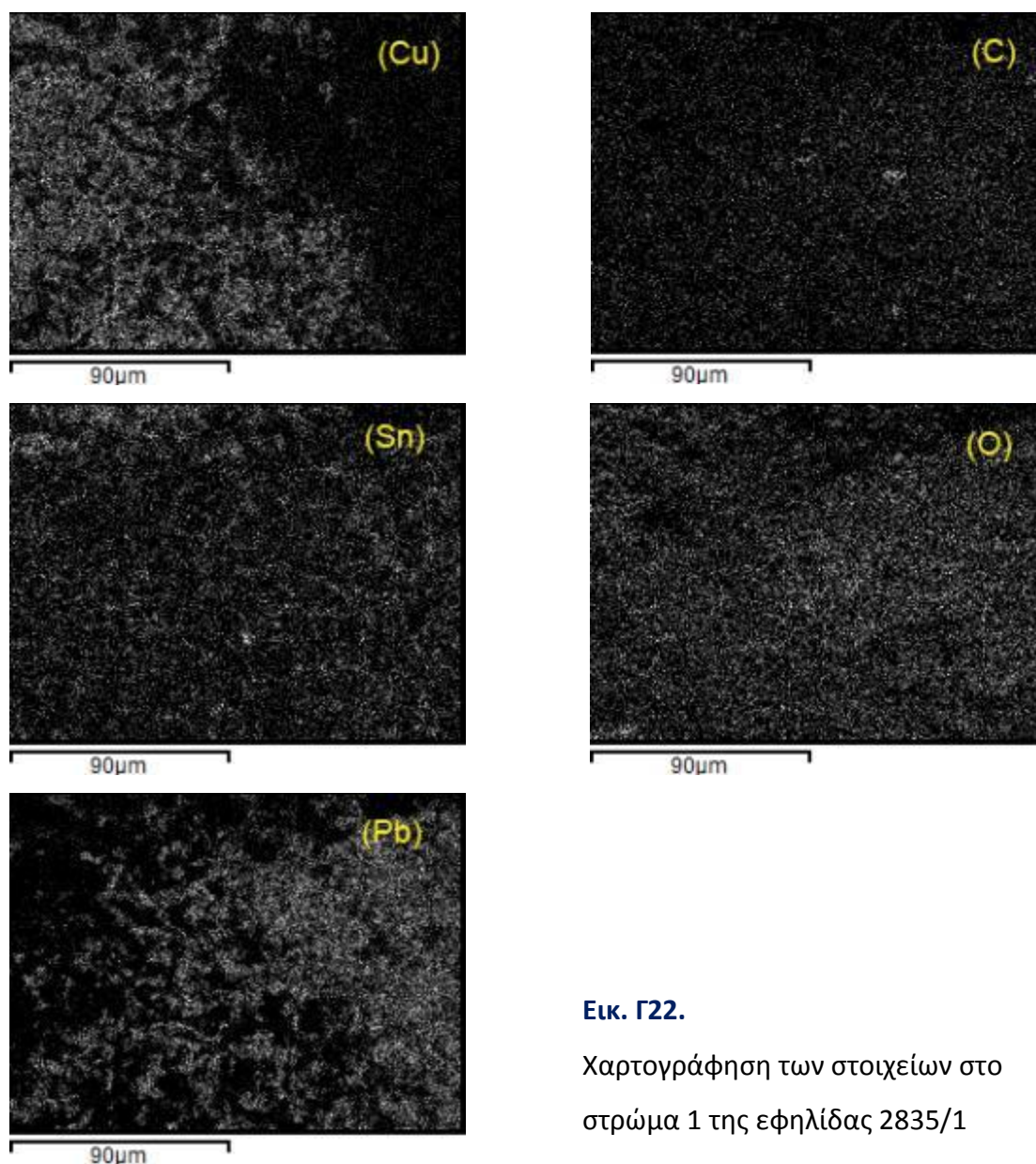
wt%	στρώμα 1	στρώμα 2	στρώμα 3	μεταλλική επιφάνεια
C K	17.50 ±0.23	23.99 ±0.31	6.70 ±0.13	5.27 ±0.28
O K	25.25 ±0.22	27.47 ±0.36	34.70 ±0.18	3.28 ±0.14
Mg K		0.31 ±0.04		
Al K		0.31 ±0.03		
Si K	0.55 ±0.03	2.09 ±0.04	3.30 ±0.03	
P K		0.53 ±0.04	0.49 ±0.02	
Ca K		0.87 ±0.05	0.83 ±0.04	
Fe K	0.52 ±0.05	1.92 ±0.07		
Cu K	20.08 ±0.16	8.11 ±0.15	11.24 ±0.09	77.01 ±0.30
Sn L	7.70 ±0.10	2.77 ±0.11	22.83 ±0.12	5.58 ±0.10
Pb M	28.40 ±0.20	26.65 ±0.25	19.91 ±0.13	8.86 ±0.17

Πίνακας Γ7: στοιχειακή και ποσοτική ανάλυση των βασικών στρωμάτων διάβρωσης της εφηλίδας 2835/1.

Σε όλα τα στρώματα ανιχνεύτηκαν χερσογενή στοιχεία, όπως μαγνήσιο, αργίλιο, πυρίτιο, φώσφορος, ασβέστιο, χλώριο και κάλιο. Ο σίδηρος προέρχεται κυρίως από το στέλεχος του ήλου, στο οποίο ήταν ένθετη η εφηλίδα.

Στο **στρώμα 1** ανιχνεύεται υψηλό ποσοστό χαλκού, 20.08%, και ακόμα υψηλότερο ποσοστό μολύβδου, 28.40%. Το ποσοστό του κασσίτερου, 7.70%, είναι κοντά σε αυτό που ανιχνεύτηκε στην επιφάνεια του μεταλλικού πυρήνα, 5.58%. Το ποσοστό του μολύβδου οφείλεται και στη διάχυση των προϊόντων διάβρωσής του,

αλλά και στην αναπόφευκτη δειγματοληψία του υποκείμενου στρώματος 2. Μεγάλα ποσοστά παρουσιάζουν ο άνθρακας και το οξυγόνο. Στη χαρτογράφηση της κατανομής των στοιχείων (εικ. Γ22), ο χαλκός και ο μόλυβδος διαχωρίζονται ως προς τις θέσεις που καταλαμβάνουν, όμως ο άνθρακας και το οξυγόνο, αλλά και ο κασσίτερος, διαχέονται σε όλη την επιφάνεια. Τα στοιχεία αυτά οδηγούν στο συμπέρασμα της ύπαρξης ανθρακικών αλάτων, τόσο του χαλκού όσο και του μολύβδου αλλά και οξειδίων όλων των μετάλλων.



Εικ. Γ22.

Χαρτογράφηση των στοιχείων στο στρώμα 1 της εφηλίδας 2835/1

Θα πρέπει εδώ να αναφερθεί το γεγονός ότι σε άλλες δύο μετρήσεις που έγιναν στο συγκεκριμένο δείγμα τα αποτελέσματα είναι τελείως διαφορετικά. Ενδεικτικά, παρουσιάζεται η μία εξ αυτών στον πίνακα Γ8.

C K	O K	Mg K	Al K	Si K	S K	K K	Ca K	Fe K	Cu K
71.82	19.41	0.48	0.78	1.81	3.36	0.19	0.47	0.73	0.74
±0.80	±0.78	±0.06	±0.06	±0.08	±0.12	±0.04	±0.05	±0.09	±0.13

Πίνακας Γ8. Αποτελέσματα ανάλυσης (wt%) σε άλλο σημείο του δείγματος από το στρώμα 1

Το ιδιαίτερα υψηλό ποσοστό του άνθρακα, αλλά και η παρουσία θείου, συνηγορούν στο συμπέρασμα ότι το στρώμα αυτό περιέχει και οργανικές επικαθίσεις που μάλλον προήλθαν από καύση. Υπάρχει όμως μεγάλη πιθανότητα, όπου αυτό το στρώμα είναι έντονα μαύρο και πολύ σκληρό, να είναι οξείδιο του δισθενούς χαλκού, τενορίτης.

Στο **στρώμα 2** ανιχνεύεται⁴ μεγάλο ποσοστό μολύβδου, 26.65%, και μικρά ποσοστά χαλκού και κασσιτέρου, 8.11% και 2.77% αντίστοιχα. Μεγάλα είναι και τα ποσοστά άνθρακα και οξυγόνου. Θα πρέπει να αναφερθεί ότι κατά τη δειγματοληψία συλλέχθηκε μαζί και μέρος του υποκείμενου γκριζόλευκου στρώματος. Τα μεγάλα ποσοστά άνθρακα και οξυγόνου δείχνουν ότι μάλλον έχουν δημιουργηθεί ανθρακικά άλατα και οξείδια του μολύβδου κυρίως, χωρίς να αποκλείονται αντίστοιχα προϊόντα διάβρωσης των άλλων δύο μετάλλων. Δυστυχώς, επειδή το δείγμα μαζεύτηκε σε σκόνη, η χαρτογράφηση της κατανομής των στοιχείων δεν έδωσε περισσότερες πληροφορίες. Είναι πολύ πιθανό, το αχνοκίτρινο και το γκριζόλευκο να είναι ένα στρώμα, του οποίου το χρώμα εξωτερικά να επηρεάστηκε από τα ανθρακικά άλατα του χαλκού ή τα στοιχεία του περιβάλλοντος.

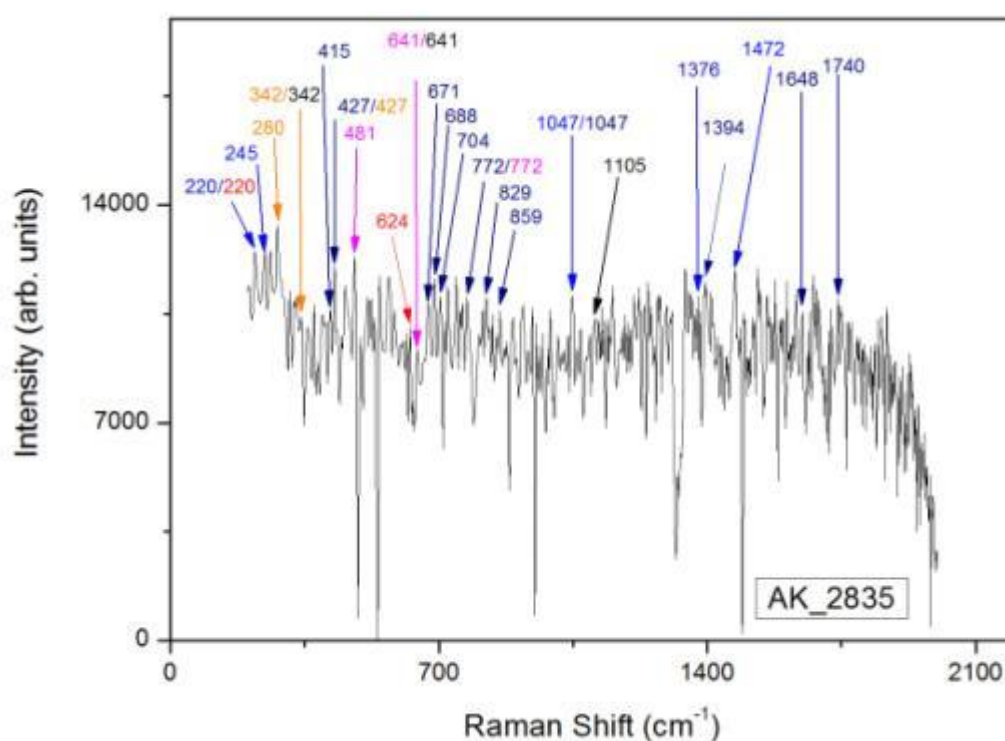
Στο **στρώμα 3**, το μέταλλο με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση είναι ο κασσίτερος, με ποσοστό 22.83%. και το ποσοστό του μολύβδου είναι υψηλό σε σχέση με αυτό του μεταλλικού πυρήνα, ενώ αντίθετα, το ποσοστό του χαλκού είναι

⁴ Στην ανάλυση ανιχνεύτηκε βανάδιο και χρώμιο από επιμόλυνση του δείγματος με ρινίσματα της λεπίδας του νυστεριού, γι' αυτό και δεν συμπεριλήφθηκαν στον **πίνακα 3**.

αρκετά χαμηλό, 11.24%. Το ποσοστό του άνθρακα είναι χαμηλό, 6.70%, αλλά του οξυγόνου αρκετά μεγάλο 34.70%. Πιθανότατα, στην επιφάνεια του μεταλλικού πυρήνα δημιουργήθηκαν οξείδια όλων των μετάλλων του κράματος.

2.2.4. Φασματοσκοπία Raman

Χρησιμοποιήθηκε η φασματοσκοπία Raman στο **στρώμα 2** για να επαληθευτούν τα αποτελέσματα της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης και να επιβεβαιωθούν τα προϊόντα διάβρωσης.



Βρέθηκαν οι παρακάτω κορυφές που παρατίθενται ανά χημική ένωση:

Κερουσίτης $PbCO_3$

220, 245, 1047, 1376, 1472

(Bouchard 2001, Bouchard and Smith 2003)

Υδροκερουσίτης $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$

415, 427, 671, 688, 704, 772, 829, 859, 1047, 1394, 1648, 1740

(Brooker 1982, Bouchard and Smith 2003, Clark UCL)

Μάσσικοτ/Λιθάργυρος PbO

280, 342, 427

(Bouchard and Smith 2003, Bernard *et al.* 2009, Clark UCL)

Κασσιτερίτης SnO₂

481, 641, 772

(Vovk *et al.* 1986, Bouchard 2001, Bouchard and Smith 2003)

Κυπρίτης Cu₂O

220, 624

(Bouchard and Smith 2003, Piccardo *et al.* 2007)

Τενορίτης CuO

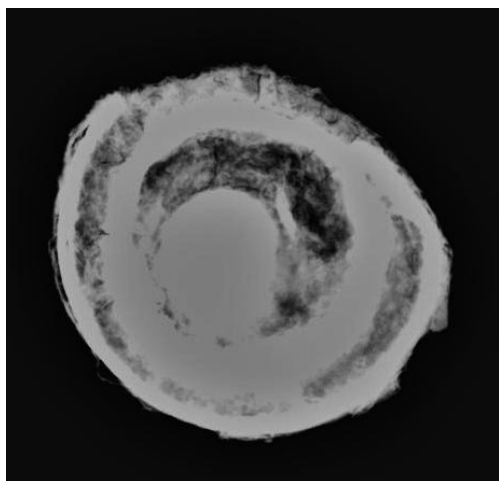
342, 641, 1105

(Xu *et al.* 1999, Linke Ziemann 2014)

Πράγματι επιβεβαιώθηκε η ερμηνεία των αποτελεσμάτων του SEM-EDS, και ανιχνεύτηκαν οι κορυφές που αντιστοιχούν στις ενώσεις που αναμένονταν ως προϊόντα διάβρωσης του συγκεκριμένου στρώματος.

Γ.2.3. Εφηλίδα από υδατοκορεσμένο περιβάλλον με διατηρημένα οργανικά υλικά (e003)

2.3.1. Ραδιογραφία



90kV, 45 mAs

Η ραδιογραφία δείχνει εκτεταμένες περιοχές ορυκτοποίησης (σκούρα γκρίζα περιοχή). Οι λεύκες περιοχές μάλλον οφείλονται στη διαφορετική προσρόφηση των διαφορετικών υψομετρικά επιπέδων της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας, καθώς αυτές παρατηρούνται στα κάθετα τοιχώματα της εφηλίδας. Στο κεντρικό τμήμα, η έντονη λευκή περιοχή οφείλεται στη διαμορφωμένη υποδοχή για την ένθεση της εφηλίδας στον ήλο ή/και στη σύσταση του κράματος συγκόλλησης, πιθανότατα μολύβδου/κασσιτέρου.

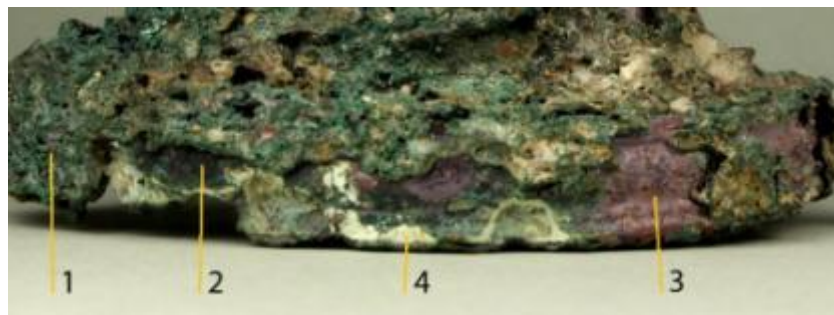
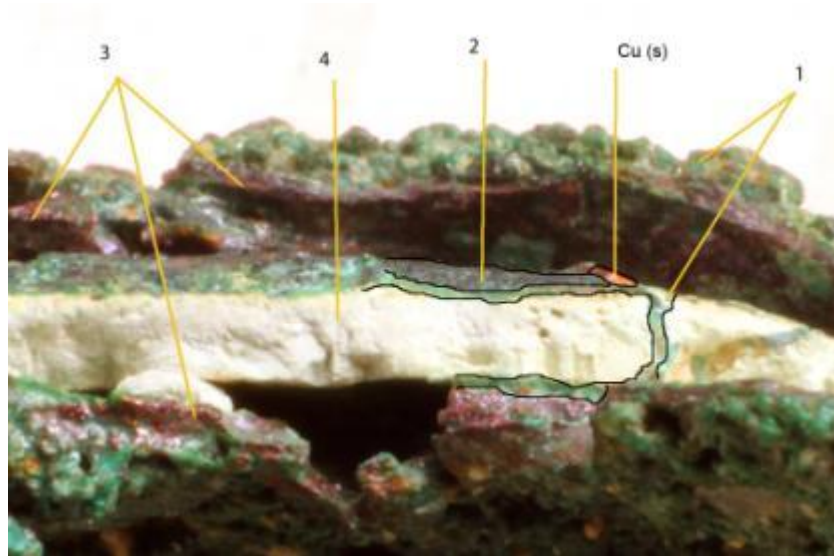
2.3.2. Μακροσκοπική – μικροσκοπική παρατήρηση

Οι εδαφικές επικαθίσεις έχουν διαμορφώσει μία πάρα πολύ σκληρή κρούστα, η οποία αφαιρείται εξαιρετικά δύσκολα μηχανικά, κυρίως με μικροτροχό. Στο περιχέλιωμα υπάρχουν απώλειες και παραμορφώσεις, ενώ το αρχικό σχήμα του αντικειμένου δεν είναι σαφές, αλλά αλλοιωμένο λόγω των διαφορετικής υφής και πάχους στρωμάτων των προϊόντων διάβρωσης. Στην εσωτερική επιφάνεια της εφηλίδας εντοπίζονται προϊόντα διάβρωσης του σιδήρου από το τετράγωνης διατομής στέλεχος του ήλου, στο οποίο εφάρμοζε η εφηλίδα. Η στρωματογραφία της διάβρωσης (εικ Γ23), από τα εξωτερικά στρώματα προς τον «πυρήνα» έχει ως εξής:

1. Τραχύ και πορώδες στρώμα πράσινου χρώματος, κυρίως με τη μορφή μικρών σφαιριδίων που συνδέονται μεταξύ τους, ενώ σε λίγα σημεία έχει υαλώδη

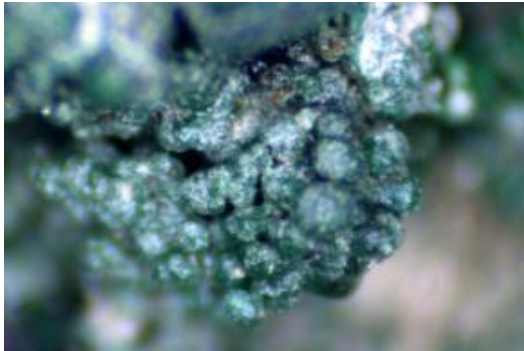
μορφή. Σε ελάχιστα σημεία διακρίνονται κυανά προϊόντα διάβρωσης. Το στρώμα αυτό είναι πολύ σκληρό και σε πολλές περιοχές αποκολλημένο από τα υποκείμενα στρώματα με τραχιά και ακανόνιστη επιφάνεια (εικ. Γ24, Γ25).

2. Γκρίζο σκούρο ως μαύρο στρώμα, συνήθως υποκείμενο του στρώματος 1 αλλά και ανάμεσα ή υπερκείμενο αυτού. Χαρακτηρίζεται θαμπό στα εξωτερικά στρώματα, στιλπνό και λεπτό εσωτερικά, πάνω στο υπόλευκο στρώμα (4), ενώ σε κάποια σημεία παρουσιάζει κρυσταλλώδη υφή (εικ. Γ26, Γ27).

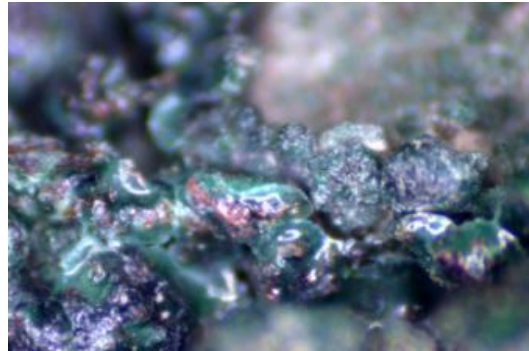


Εικ. Γ23. Τα βασικά στρώματα της εφηλίδας e003, άνω στην τομή του περιχειλώματος, κάτω: στην περιφέρεια του περιχειλώματος.

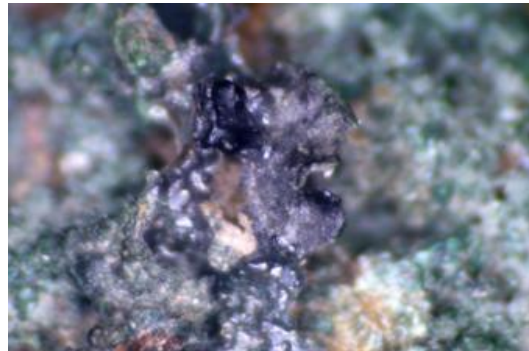
3. Καφέ-κόκκινο ως ιώδες στρώμα, συνήθως υπερκείμενο του υπόλευκου αλλά και ανάμεσα πάνω ή κάτω από το πράσινο ή το γκρίζο. Πάνω στο υπόλευκο στρώμα (4) παρουσιάζει λεία επιφάνεια και διατηρεί τη διακόσμηση (εικ. Γ28).



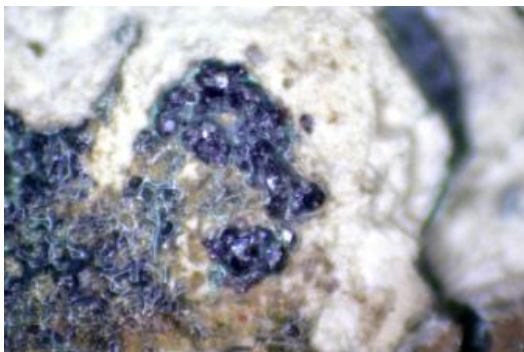
Εικ. Γ24. Στρώμα 1 με τη μορφή σφαιριδίων και με υαλώδη μορφή



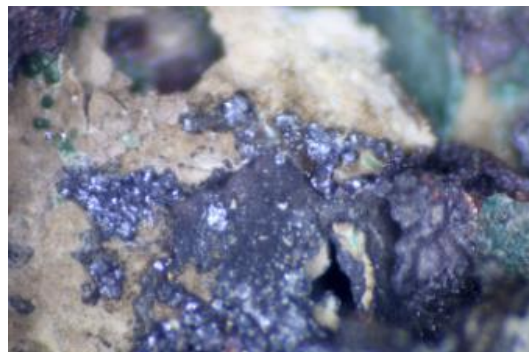
Εικ. Γ25. Εξωτερικό στρώμα 1 πράσινου χρώματος



Εικ. Γ26. Γκρι-μαύρο στρώμα 2 πάνω στο πράσινο στρώμα 1



Εικ. Γ27. Γκρι-μαύρο στρώμα 2 πάνω στο υπόλευκο στρώμα 4



4. Υπόλευκο κονιοειδές, αλλά συμπαγές στρώμα (σαν πεπιεσμένη λεπτόκοκκη σκόνη). Παρατηρείται εκεί όπου θα βρισκόταν ο πυρήνας και μαζί με το στρώμα 3 διατηρεί το σχήμα και τη διακόσμηση του αντικειμένου. Σε άλλες περιοχές καλύπτεται από το στρώμα 2, αλλά σε αυτή την περίπτωση δεν διατηρείται η διακόσμηση (εικ. Γ29).
5. Ψήγματα μεταλλικού χαλκού χρώματος εντοπίζονται διάσπαρτα στο τραχύ στρώμα των πράσινων οξειδίων μαζί με καφέ-κόκκινη ή μαύρη-γκρίζα διάβρωση. Η αποκάλυψη των ψηγμάτων χαλκού έγινε κατά το μηχανικό καθαρισμό του αντικειμένου. Επειδή η κρούστα των χωματοειδών επικαθήσεων ήταν πάρα πολύ σκληρή και έπρεπε να επιταχυνθεί η διαδικασία

καθαρισμού στο εξωτερικό στρώμα, το οποίο εμφανώς δεν αποτελούσε την αρχική επιφάνεια του αντικειμένου, χρησιμοποιήθηκε αρχικά μικροαμβολή με υαλοσφαιρίδια. Αμέσως, όμως, έγινε αντιληπτή μακροσκοπικά η εμφάνιση περιοχών με μεταλλική λάμψη και εγκαταλείφθηκε αυτό το μέσο καθαρισμού, ενώ η απομάκρυνση των εδαφικών επικαθίσεων έγινε τελικά με νυστέρι και υαλόβουρτσα. Μετά από λεπτομερή παρατήρηση στο στερεομικροσκόπιο, διαπιστώθηκε ότι αυτό το φαινόμενο είναι εκτεταμένο σε όλο το αντικείμενο (εικ. Γ30-Γ37), στο εξωτερικό πράσινο στρώμα διάβρωσης 1, στο γκρίζο-μαύρο 2, στο ιώδες 3 αλλά και σε ρωγμές του λευκού στρώματος 4 (εικ. Γ29) ή πάνω του.



Εικ. Γ28. Το στρώμα 3 στο περιχέλιωμα, που διατηρεί τη διακόσμηση, και στην υποδοχή για το σιδερένιο στέλεχος

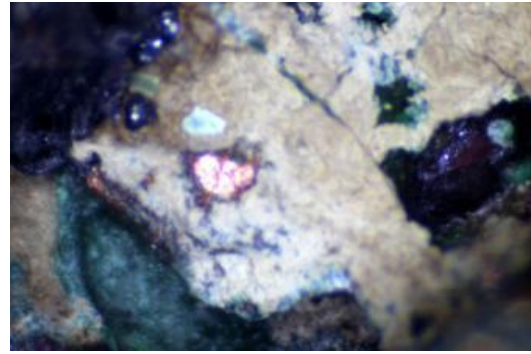


Εικ. Γ29. Το λευκό στρώμα 4 στο περιχέλιωμα της εφηλίδας, ανάμεσα στο τραχύ στρώμα 1. Δευτερογενής χαλκός έχει πληρώσει τη ρωγμή και έχει μερικώς διαβρωθεί

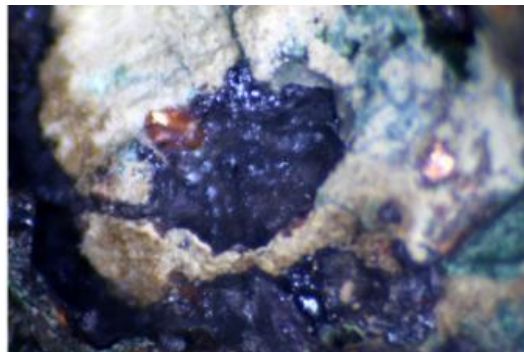
Όπως φαίνεται και από τις περιγραφές, τα στρώματα της διάβρωσης δεν ακολουθούν μια «λογική» ή αναμενόμενη επαλληλία. Η στρωματογραφία διαφέρει αισθητά από περιοχή σε περιοχή. Ο αρχαιολογικός όρος «αναμοχλευμένη» θα μπορούσε να την περιγράψει με μία λέξη. Σε αρκετές περιοχές μάλιστα, φαίνεται να αντιστρέφεται: πάνω στο υπόλευκο στρώμα 4 αναπτύσσεται μαλαχίτης, πάνω στον οποίο αναπτύσσεται κυπρίτης ή και τενορίτης, πάνω στον οποίο εντοπίζεται μεταλλικός χαλκός.



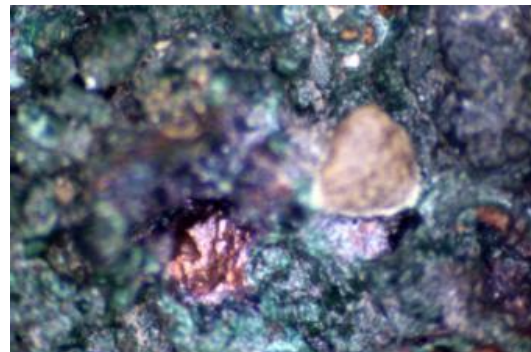
Εικ. Γ30. Δευτερογενής χαλκός στο γκρι-μαύρο στρώμα 2



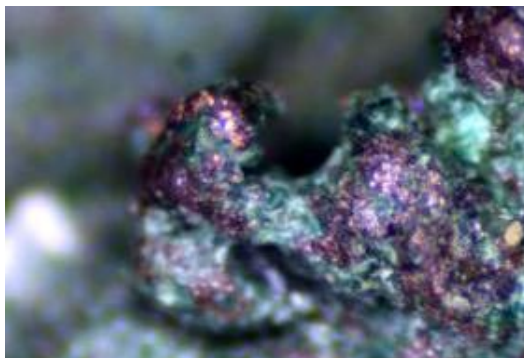
Εικ. Γ31. Δευτερογενής χαλκός πάνω στο λευκό στρώμα 4



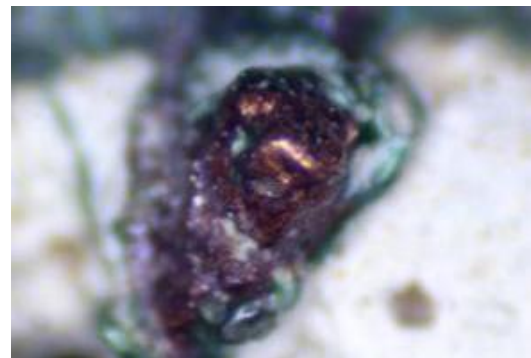
Εικ. Γ32. Κρύσταλλος δευτερογενούς χαλκού σε στρώμα τενορίτη



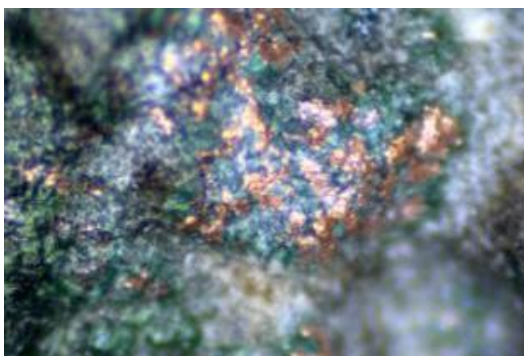
Εικ. Γ33. Δευτερογενής χαλκός στο εξωτερικό στρώμα μαλαχίτη



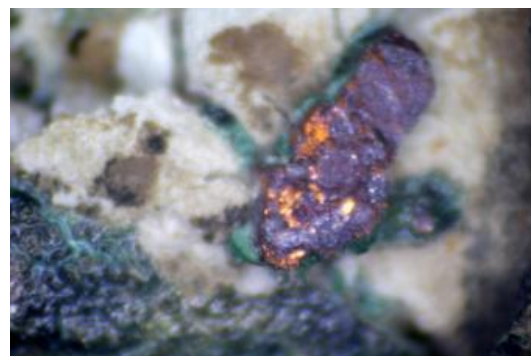
Εικ. Γ34. Εναπόθεση στοιχειακού χαλκού με κυπρίτη στο εξωτερικό στρώμα μαλαχίτη



Εικ. Γ35. Δευτερογενής χαλκός με κυπρίτη πάνω σε μαλαχίτη πάνω στο λευκό στρώμα 4



Εικ. Γ36. Εναπόθεση δευτερογενούς χαλκού στο εξωτερικό στρώμα 1



Εικ. Γ37. Δευτερογενής χαλκός μέσα σε στρώμα κυπρίτη

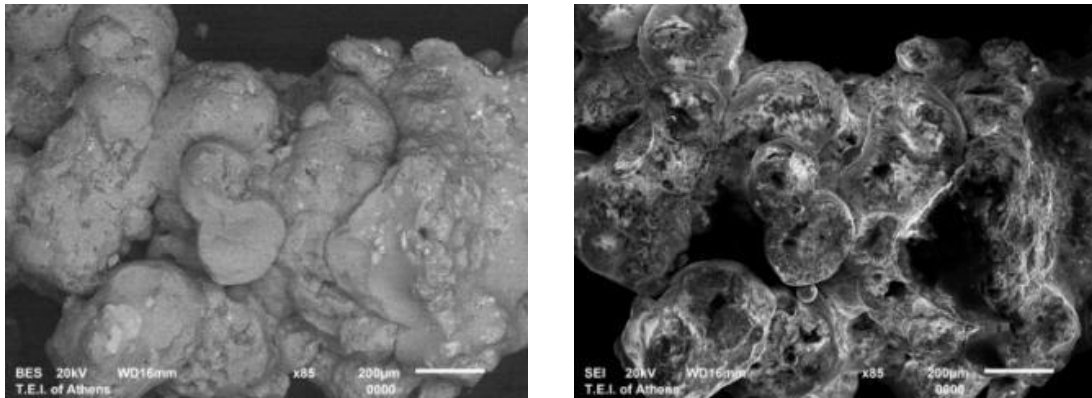
2.3.3. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM-EDS)

Στοιχειακή ανάλυση και χαρτογράφηση των στοιχείων έγινε σε όλα τα στρώματα διάβρωσης που περιγράφηκαν (πίν. 9). Σε όλα τα δείγματα ανιχνεύτηκαν ίχνη στοιχείων που προέρχονται από το περιβάλλον ταφής, όπως μαγνήσιο, αργίλιο, πυρίτιο, φώσφορος, θείο, ασβέστιο και σίδηρος. Ο σίδηρος προέρχεται και από το σιδερένιο στέλεχος του ήλου, στο οποίο εφάρμοζε η εφηλίδα και σε κάποιες αναλύσεις παρουσιάζει μεγαλύτερο ποσοστό (στρώμα 4).

	στρώμα 1	στρώμα 2	στρώμα 3	στρώμα 4	Cu (s)
C K	27.34 ±0.46	18.01 ±0.44	15.48 ±0.31	7.38 ±0.16	16.12 ±1.08
O K	41.76 ±0.41	18.66 ±0.29	24.2 ±0.21	40.19 ±0.26	11.2 ±0.6
Mg K	0.45 ±0.05	0.27 ±0.06	0.28 ±0.04	0.22 ±0.03	
Al K	0.32 ±0.04	0.32 ±0.05	0.19 ±0.03	0.27 ±0.03	
Si K	0.92 ±0.05	0.65 ±0.05	0.49 ±0.03	1.78 ±0.04	
P K				0.31 ±0.03	
S K	0.56 ±0.04	0.28 ±0.05			
Ca K	0.69 ±0.04	1.37 ±0.06	0.48 ±0.03		0.93 ±0.13
Fe K	0.3 ±0.06	0.23 ±0.06	0.27 ±0.04	2.97 ±0.06	
Cu K	27.67 ±0.33	57.73 ±0.41	58.62 ±0.28	2.09 ±0.08	67.82 ±1.05
Sn L		2.47 ±0.13		35.77 ±0.20	2.24 ±0.29
Pb M				9.01 ±0.14	

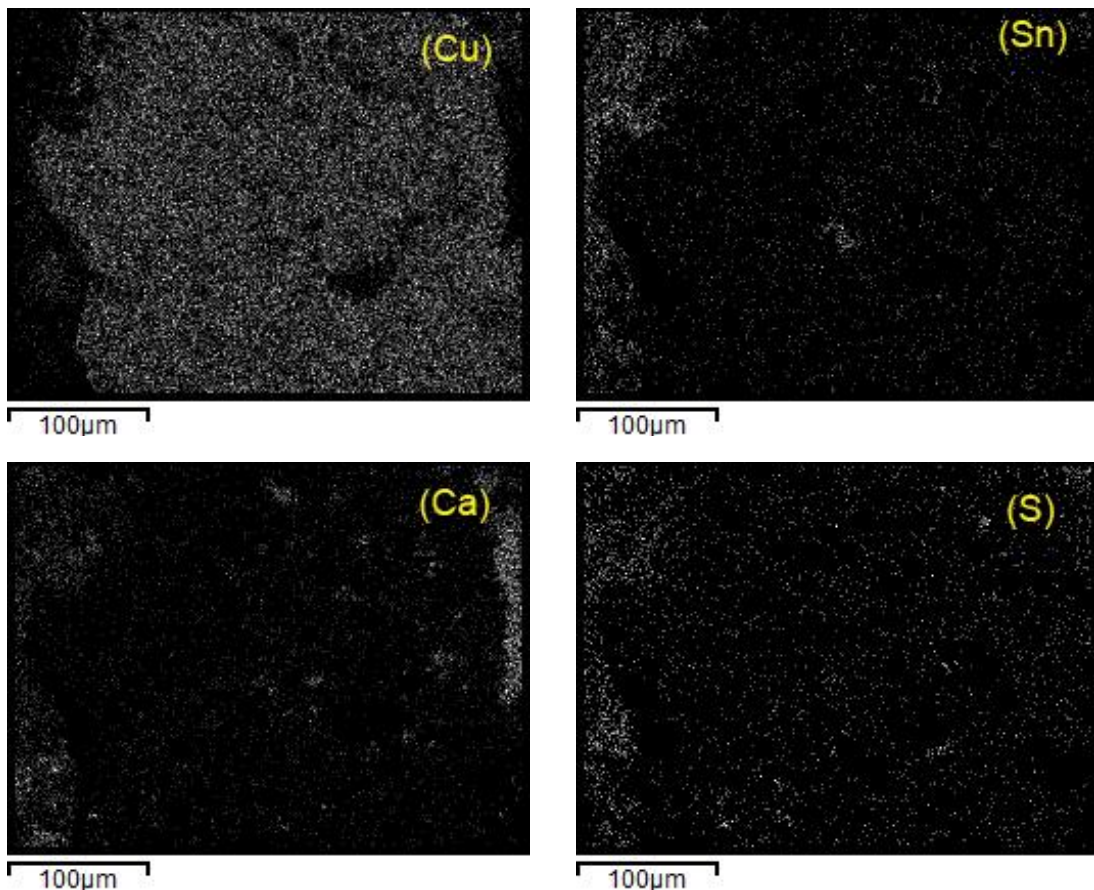
Πίνακας 9: Στοιχειακή και ποσοτική ανάλυση των στρωμάτων διάβρωσης με SEM-EDS

Στο **στρώμα 1** ανιχνεύτηκαν μεγάλα ποσοστά άνθρακα, 27.34%, οξυγόνου, 41.76%, και χαλκού, 27.67%, ενώ μόνο ίχνη στοιχείων από το περιβάλλον. Πρόκειται για ανθρακικά άλατα του χαλκού και συγκεκριμένα μαλαχίτη. Σε αυτό συνηγορεί, εκτός από το χρώμα, και η μορφολογία του στρώματος που χαρακτηρίζεται από μικρά σφαιρίδια και υαλώδη υφή. (εικ. Γ38). Δεν αποκλείονται όμως και τα οξειδία του χαλκού, καθώς το ποσοστό του οξυγόνου είναι μεγάλο και διακρίνονται, ακόμα και πάνω στα πράσινα σφαιρίδια, ίχνη κόκκινων και μαύρων προϊόντων διάβρωσης.



Εικ. Γ38. Δείγμα από το στρώμα 1, στο SEM $\times 85$: αρ. οπισθοσκεδαζόμενα, δεξ. Δευτερογενή

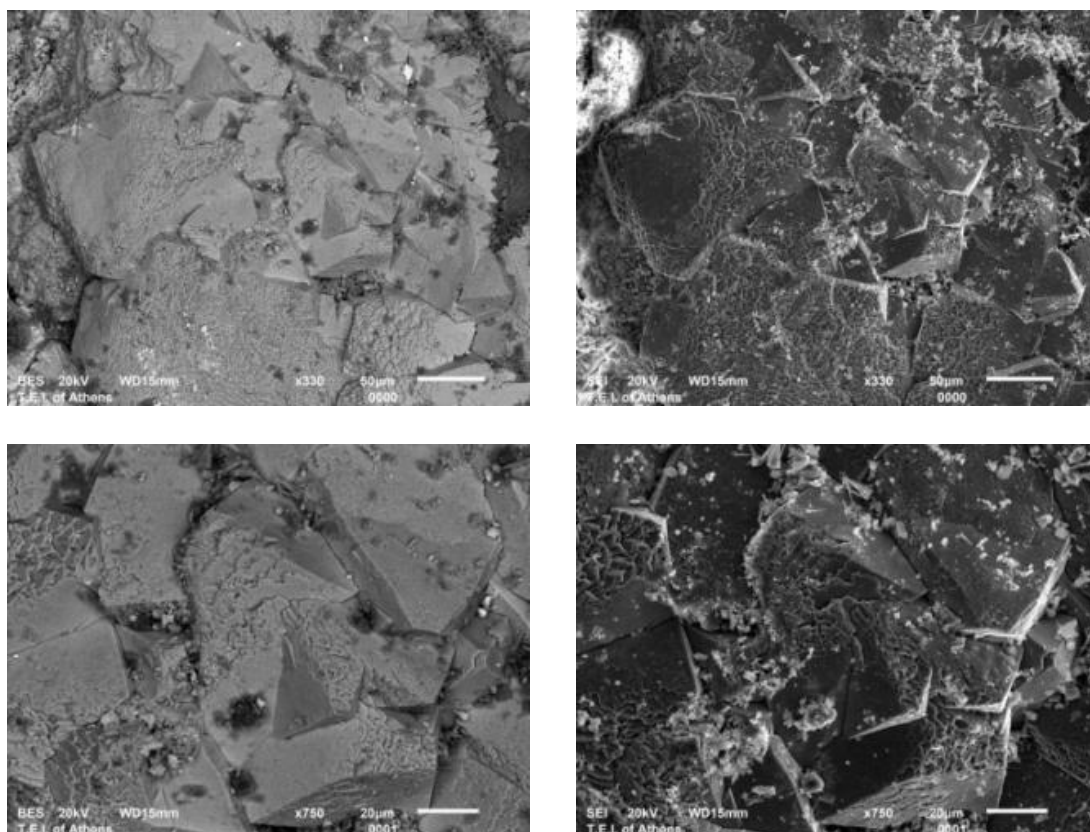
Το **στρώμα 2** χαρακτηρίζεται από υψηλό ποσοστό χαλκού, 57.73%, οξυγόνου, 18.66%, και άνθρακα, 18.01%. Το μικρό ποσοστό του κασσιτέρου, 2.47%, προέρχεται από το υποκείμενο στρώμα 4, καθώς το δείγμα συλλέχθηκε αναγκαστικά μαζί με την υπόλευκη σκόνη, όπως είναι εμφανές και στη χαρτογράφιση των στοιχείων (εικ. Γ39).



Εικ. Γ39. Χαρτογράφιση της κατανομής των στοιχείων του στρώματος 2

Στην ίδια περιοχή με τον κασσίτερο βρίσκονται το μικρό ποσοστό του ασβεστίου και τα ίχνη θείου. Μάλλον πρόκειται για το οξείδιο του δισθενούς

χαλκού, τενορίτη, το οποίο στη συγκεκριμένη περιοχή έχει αναπτύξει κρυσταλλική δομή (εικ. Γ40). Σε ανάλυση άλλου δείγματος από το ίδιο στρώμα, τα ευρήματα είναι παρόμοια με μόνη διαφορά την αρκετά μεγαλύτερη συγκέντρωση οξυγόνου και την αισθητά μικρότερη συγκέντρωση άνθρακα (πίν. 10).



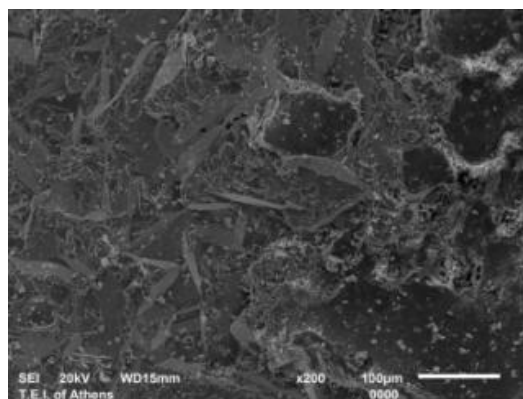
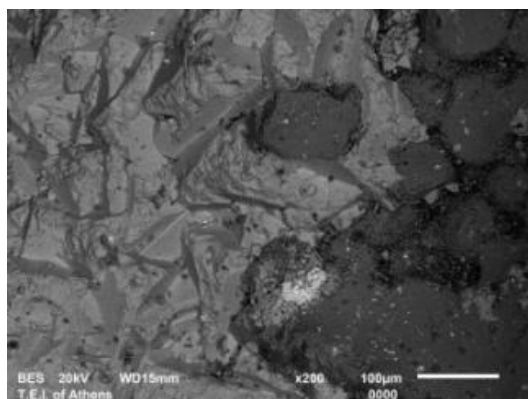
Εικ. Γ40. Δείγμα από το στρώμα 2, στο SEM: αριστερά. οπισθοσκεδαζόμενα, δεξιά δευτερογενή. Μεγέθυνση πάνω $\times 330$ και κάτω $\times 750$

C K	O K	Mg K	Si K	Ca K	Fe K	Cu K	Sn L
7.78	32.02	0.34	0.32	0.47	0.73	57.07	1.28
± 0.26	± 0.20	± 0.04	± 0.03	± 0.03	± 0.04	± 0.25	± 0.08

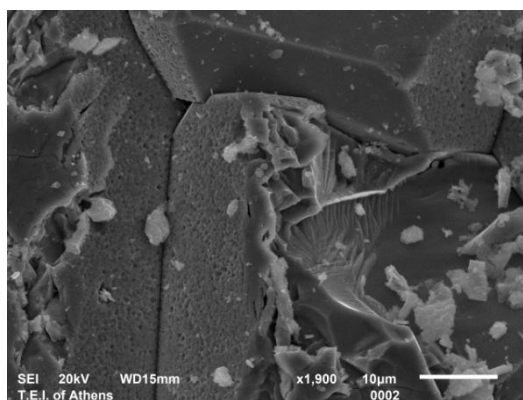
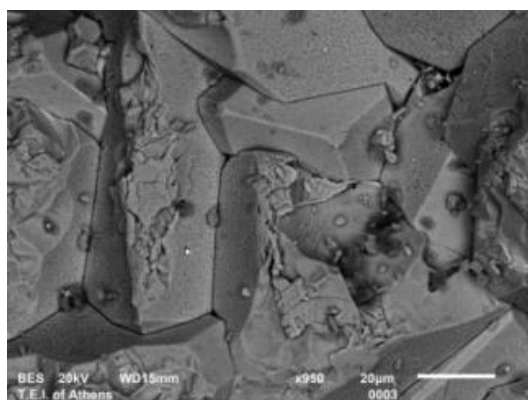
Πίνακας 10: στοιχειακή και ποσοτική ανάλυση άλλου δείγματος του στρώματος 2

Το δείγμα του **στρώματος 3** (εικ. Γ28) προέρχεται από την υποδοχή για την ένθεση στο σιδερένιο ήλο, και βρισκόταν πάνω στο τραχύ στρώμα των ανθρακικών αλάτων. Επιλέχτηκε το συγκεκριμένο σημείο, καθώς σε άλλες περιοχές το στρώμα αυτό διατηρεί τη διακόσμηση και το σχήμα του αντικειμένου. Και σε αυτό το στρώμα ανιχνεύεται κυρίως χαλκός, 58.62%, οξυγόνο, 24.20%, και άνθρακα, 15.48%. Ανιχνεύονται και ίχνη στοιχείων από το περιβάλλον. Πρόκειται για το

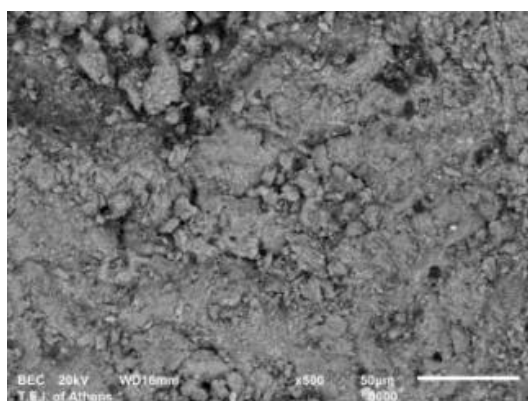
οξείδιο του μονοσθενούς χαλκού, κυπρίτη. Στο συγκεκριμένο δείγμα έχει αναπτύξει μεγάλους κρυστάλλους και το χρώμα του είναι ιώδες. Με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης απεικονίστηκε η μικρομορφολογία τους. (εικ. Γ41, Γ42).



Εικ. Γ41. Δείγμα από το στρώμα 3, στο SEM $\times 200$: αριστερά οπισθοσκεδαζόμενα, δεξιά δευτερογενή



Εικ. Γ42. Κρύσταλλοι του στρώματος 3, στο SEM, αριστερά οπισθοσκεδαζόμενα $\times 950$, δεξιά δευτερογενή $\times 1900$



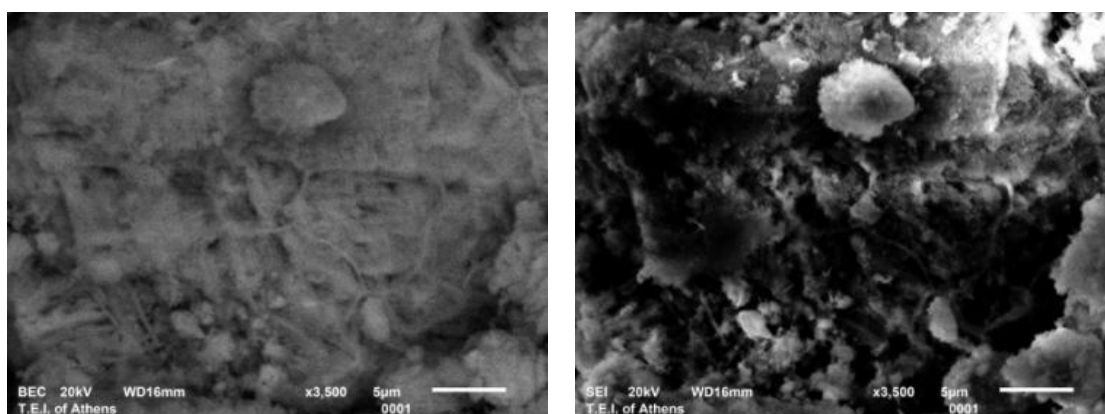
Εικ. Γ43. Δείγμα από το στρώμα 4, στο SEM $\times 500$, οπισθοσκεδαζόμενα



Εικ. Γ44. Δείγμα από τα ψήγματα Cu(s), στο SEM $\times 230$, οπισθοσκεδαζόμενα

Το **στρώμα 4** παρουσιάζει μια τελείως διαφορετική εικόνα από τα προηγούμενα. Το κραματικό στοιχείο με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση είναι ο

κασσίτερος, 35.77%, ενώ το ποσοστό του χαλκού είναι μικρό, 2.09%. Σημαντικό είναι επίσης και το ποσοστό του μολύβδου (9.01%), ο οποίος δεν ανιχνεύτηκε σε κανένα άλλο στρώμα. Αρκετά μεγάλο είναι και το ποσοστό του οξυγόνου, 40.19%, ενώ μικρό του άνθρακα, 7.38%. Επίσης, ανιχνεύονται και πάρα πολλά χερσογενή στοιχεία, αναμενόμενο τόσο από την ίδια την υφή του στρώματος (κονιοειδής) που επέτρεψε την εισχώρηση αυτών των στοιχείων, όσο και από το σημείο που συλλέχθηκε το δείγμα (εικ. Γ43). Το υπόλευκο αυτό στρώμα αποτελείται λοιπόν, κυρίως από οξειδία ή και υδροξειδία του κασσιτέρου, όπως υποδεικνύει και η μεγάλη συγκέντρωση οξυγόνου, και δευτερευόντως από οξειδία και ανθρακικά άλατα του μολύβδου. Η φασματοσκοπία Raman έδωσε κορυφές κασσιτερίτη, κερουσίτη, υδροκερουσίτη και οξειδίου του μολύβδου (PbO). Ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι το στρώμα αυτό αποτελεί ουσιαστικά τον «πυρήνα» του αντικειμένου και διατηρεί, στο μέτρο του δυνατού, το σχήμα του. Σε μεγαλύτερη μεγέθυνση στο SEM (εικ. Γ45), φάνηκαν ίχνη βιολογικής προσβολής⁵. Δυστυχώς το δείγμα είχε συλλεχθεί σε σκόνη, με αποτέλεσμα να έχει διαταραχθεί η πραγματική του μορφή.



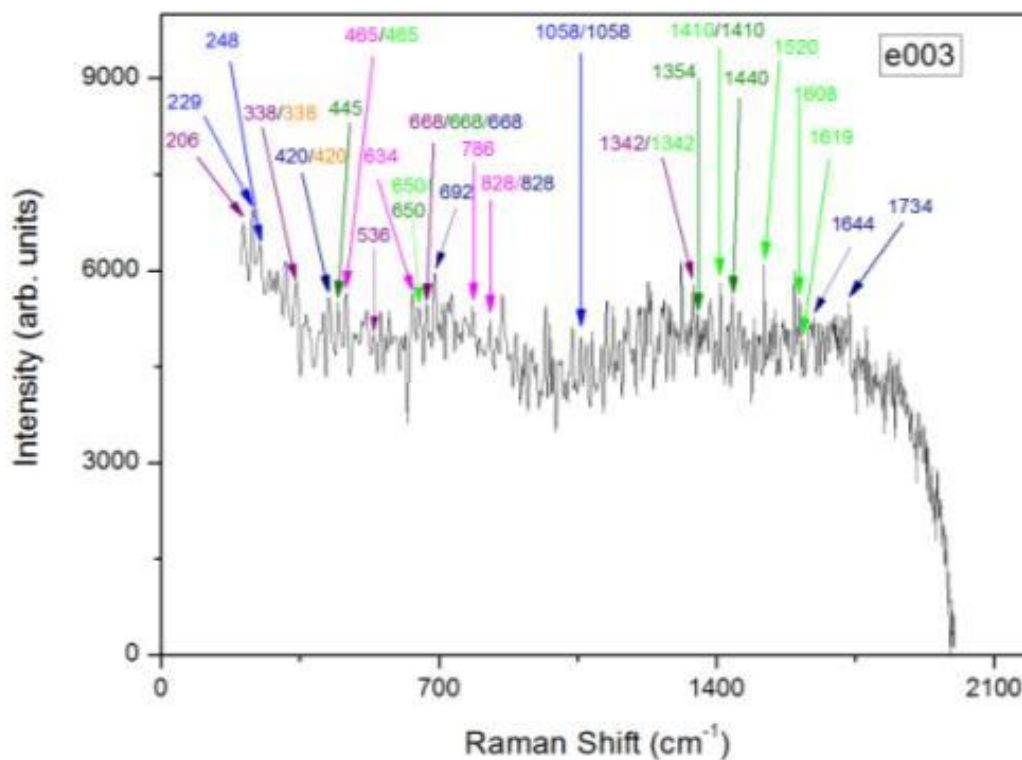
Εικ. Γ45. Ίχνη βιολογικής προσβολής όμως απεικονίζονται με οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια πάνω και δευτερογενή κάτω σε μεγέθυνση $\times 3.500$

Στην ανάλυση που έγινε στα **ψήγματα μετάλλου** (εικ. Γ44) ανιχνεύτηκε η μεγαλύτερη συγκέντρωση χαλκού (67.82%). Πρόκειται για δευτερογενή χαλκό και τα υπόλοιπα στοιχεία θα πρέπει να αποδοθούν στα στρώματα διάβρωσης, μέσα στα οποία εντοπίζονται τα ψήγματα, και τις εδαφικές επικαθίσεις.

⁵ Ο κ. Α. Καραμπότσος μου υπέδειξε τη βιολογική προβολή.

2.2.4. Φασματοσκοπία Raman

Χρησιμοποιήθηκε η φασματοσκοπία Raman στο **στρώμα 2** για να επαληθευτούν τα αποτελέσματα της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης και να επιβεβαιωθούν τα προϊόντα διάβρωσης.



Βρέθηκαν οι παρακάτω κορυφές που παρατίθενται ανά χημική ένωση:

Κερουσίτης PbCO_3

229, 248, 1058

(Bouchard 2001, Bouchard and Smith 2003)

Υδροκερουσίτης $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$

420, 668, 692, 828, 859, 1058, 1644, 1734

(Brooker 1982, Bouchard and Smith 2003, Clark UCL)

Μάσσικοτ/Λιθάργυρος PbO

292, 338, 420

(Bouchard and Smith 2003, Bernard *et al.* 2009, Clark UCL)

Οξικός μόλυβδος $Pb(CH_3CO_2)_2$

445, 650, 668, 1354, 1410, 1440

(Bernard *et al.* 2009)

Τριένυδρος οξικός μόλυβδος $Pb(CH_3CO_2)_2 \cdot 3H_2O$

465, 650, 1342, 1410, 1520, 1608, 1619

(Bernard *et al.* 2009, Ghiara Giorgia *et al.* 2014)

Κασσιτερίτης SnO_2

465, 634, 786, 828

(Vovk *et al.* 1986, Bouchard 2001, Bouchard and Smith 2003)

Οξικός κασσίτερος $Sn(CH_3COO)_2$

206, 338, 536, 668, 1342

(Ghiara Giorgia *et al.* 2014)

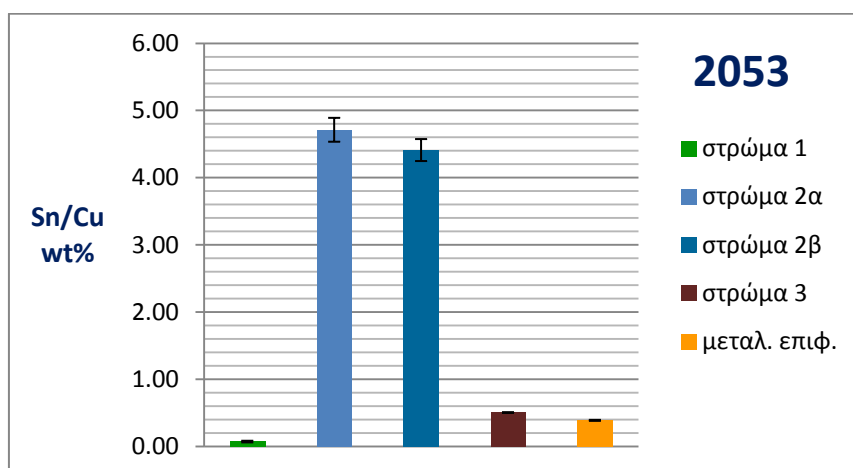
Πράγματι επιβεβαιώθηκε η ερμηνεία των αποτελεσμάτων του SEM-EDS, και ανιχνεύτηκαν οι κορυφές που αντιστοιχούν στις ενώσεις που αναμένονταν ως προϊόντα διάβρωσης του συγκεκριμένου στρώματος.

Δ.1 ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Οι εφηλίδες που προέρχονται από στεγνό περιβάλλον και αυτές από υδατοκορεσμένο, διατηρούν το σχήμα τους και το μεταλλικό τους πυρήνα. Κατατάσσονται, από πλευράς διάβρωσης, στον τύπο I (Robbiola 1998). Αντίθετα, η εφηλίδα που βρέθηκε σε υδατοκορεσμένο περιβάλλον με διατηρημένα οργανικά υλικά, είναι παραμορφωμένη και πλήρως ορυκτοποιημένη.

Στις εφηλίδες 2053 και 2835/1 χρησιμοποιήθηκαν οι λόγοι Sn/Cu και Pb/Cu, σε όλα τα στρώματα διάβρωσής τους για να εξαχθούν περαιτέρω συμπεράσματα. Στην εφηλίδα e003 δεν μπορούσε να γίνει το ίδιο γιατί τα κραματικά στοιχεία έχουν πλήρως διαχωριστεί στα στρώματα διάβρωσης, με εξαίρεση το στρώμα 4 που αποτελεί τον «πυρήνα» του αντικειμένου.

Στο γράφημα 1 παρουσιάζονται οι λόγοι των συγκεντρώσεων κασσιτέρου/χαλκού των στρωμάτων της εφηλίδας 2053.

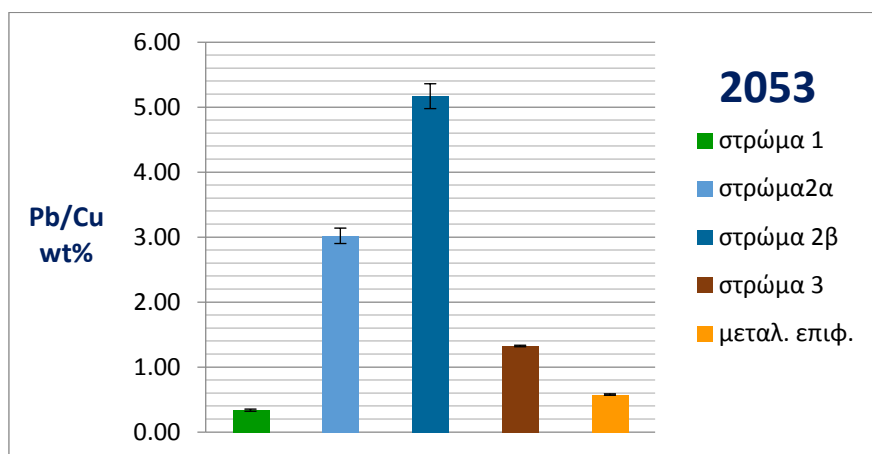


Γράφημα 1. Ο λόγος Sn/Cu στα στρώματα διάβρωσης της εφηλίδας 2053

Οι αναλογίες των συγκεντρώσεων κασσιτέρου/χαλκού της εφηλίδας 2053 αναπτύσσονται στα στρώματα σύμφωνα με τον τύπο διάβρωσης I. Το στρώμα 2 αποτελεί την πατίνα του αντικειμένου και την αρχική επιφάνεια της εφηλίδας. Η συγκέντρωση του κασσιτέρου είναι πολύ μεγάλη σε σχέση με τη μεταλλική επιφάνεια, λόγω της εκλεκτικής διάλυσης του χαλκού. Το στρώμα 1 είναι η καθίζηση του διαλυμένου χαλκού πάνω στην επιφάνεια της εφηλίδας με τη μορφή ανθρακικών αλάτων. Το στρώμα 3 είναι το εσωτερικό στρώμα του τύπου I, που

βρίσκεται στη διεπιφάνεια του μετάλλου και της πατίνας. Αποτελείται από οξείδια του κασσιτέρου και του χαλκού. Και πάλι ο κασσίτερος παρουσιάζεται εμπλουτισμένος σε σχέση με το κράμα, αλλά η συγκέντρωσή του είναι αισθητά χαμηλότερη από αυτή της πατίνας.

Στο γράφημα 2 παρουσιάζεται ο λόγος μολύβδου/χαλκού στα στρώματα διάβρωσης της εφηλίδας 2053.



Γράφημα 2. Ο λόγος Pb/Cu στα στρώματα διάβρωσης της εφηλίδας 2053

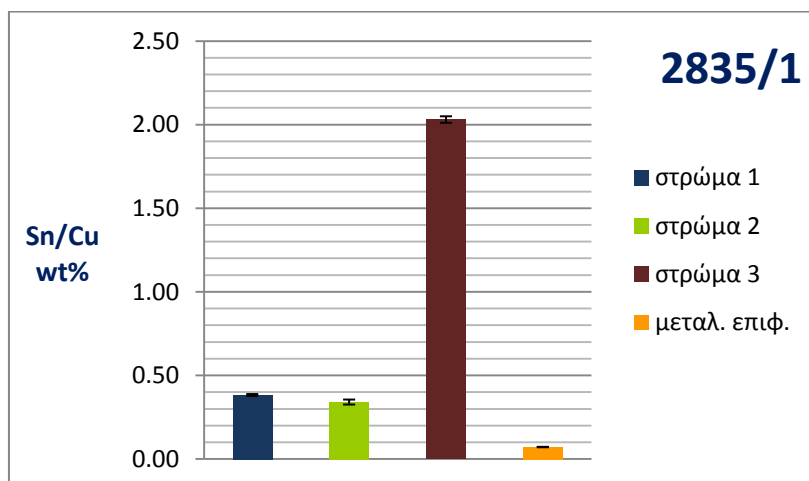
Είναι φανερό ότι ο μολύβδος συμμετέχει στη πατίνα του αντικειμένου και οι συγκεντρώσεις του στα στρώματα διάβρωσης ακολουθούν τις αναλογίες του κασσιτέρου. Η αναλογία στην πατίνα, στην κάτω επιφάνεια της εφηλίδας, είναι ιδιαίτερα αυξημένη. Όμως, και ο βαθμός διάβρωσης είναι επίσης αυξημένος με ρωγμές και βελονισμούς και μεγαλύτερο ποσοστό χλωρίου. Τα αυξημένα ποσοστά του, όπως και στο στρώμα 1 και 3, οφείλονται στη διάχυση των προϊόντων διάβρωσής του.

wt%	στρώμα 1		στρώμα 2α		στρώμα 2β		στρώμα 3		μεταλλική επιφάνεια	
Sn/Cu	0.07	±0.01	4.71	±0.18	4.41	±0.16	0.51	±0.01	0.39	±0.01
Pb/Cu	0.33	±0.02	3.02	±0.12	5.17	±0.19	1.32	±0.01	0.57	±0.01

Πίνακας Δ1. Οι λόγοι Sn/Cu και Pb/Cu της εφηλίδας 2053

Στον πίνακα 1 παρουσιάζονται αναλυτικά οι λόγοι των κραματικών στοιχείων της εφηλίδας 2053, από στεγνό έδαφος.

Στο γράφημα 3 παρουσιάζεται ο λόγος Sn/Cu της εφηλίδας 2835/1. Αν και η διάβρωση της εφηλίδας κατατάσσεται στον τύπο Ι, καθώς η στρωματογραφία της είναι αντίστοιχη, οι συγκεντρώσεις του κασσιτέρου διαφέρουν αρκετά.



Γράφημα 3. Ο λόγος Sn/Cu στα στρώματα διάβρωσης της εφηλίδας 2053

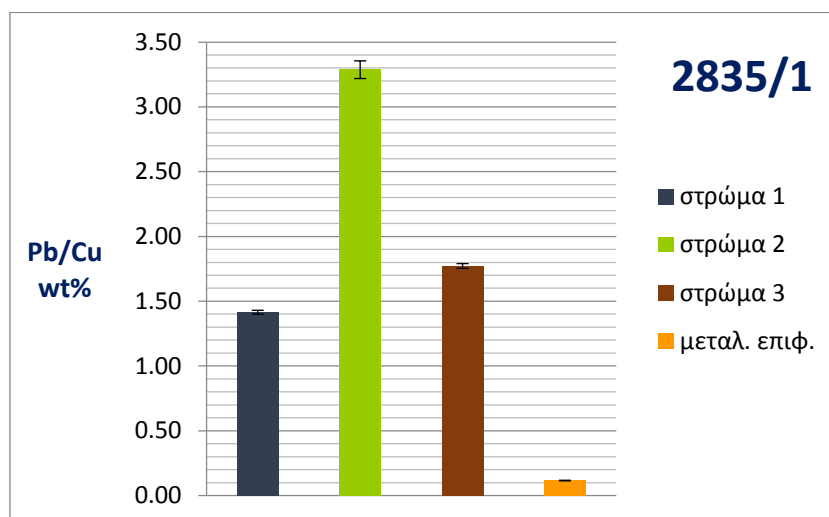
Το στρώμα 2 αποτελεί την αρχική επιφάνεια του αντικειμένου και την ευγενή πατίνα του τύπου Ι. Το στρώμα 3 αντιστοιχεί στο εσωτερικό στρώμα οξειδίων στη διεπιφάνεια του κράματος και της πατίνας. Και στα δύο στρώματα παρατηρείται εμπλουτισμός του κασσιτέρου λόγω της εκλεκτικής διάλυσης του χαλκού, όμως ο βαθμός του εμπλουτισμού αυτού είναι αντίστροφος από τον αναμενόμενο.

Το στρώμα 1 αποτελεί την καθίζηση του χαλκού με τη μορφή ανθρακικών αλάτων και οξειδίων. Η παρουσία κασσιτέρου οφείλεται στη συλλογή και του υποκείμενου στρώματος κατά τη δειγματοληψία.

wt%	στρώμα 1	στρώμα 2	στρώμα 3	μεταλλική επιφάνεια
Sn/Cu	0.38 ± 0.01	0.34 ± 0.01	2.03 ± 0.02	0.07 ± 0.00
Pb/Cu	1.41 ± 0.02	3.29 ± 0.07	1.77 ± 0.02	0.12 ± 0.00

Πίνακας Δ2. Οι λόγοι Sn/Cu και Pb/Cu της εφηλίδας 2835/1

Παρατηρώντας το λόγο Pb/Cu της εφηλίδας 2835/1, γράφημα 4, διαπιστώνεται ότι ο μόλυβδος είναι το στοιχείο που οι συγκεντρώσεις του ακολουθούν την προτεινόμενη από τον Robbiola για τις συγκεντρώσεις κασσιτέρου στρωματογραφία του τύπου I. Στο στρώμα 2, που είναι η αρχική επιφάνεια του αντικειμένου, το ποσοστό του μολύβδου είναι ιδιαίτερα υψηλό και αποτελεί το κύριο στοιχείο της πατίνας του αντικειμένου.

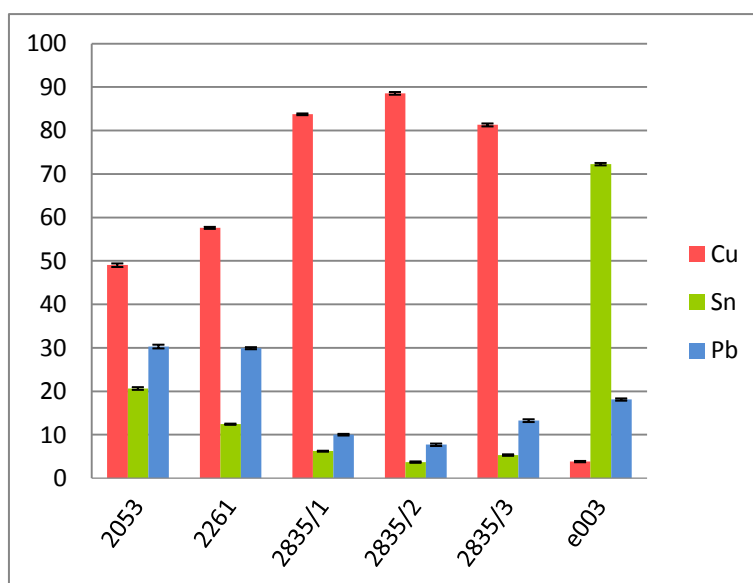


Γράφημα 4. Ο λόγος Pb/Cu στα στρώματα διάβρωσης της εφηλίδας 2835/1

Αν κι αυτό το ποσοστό στο στρώμα θα μπορούσε να αποδοθεί σε έντονη διάχυση των προϊόντων διάβρωσης του μολύβδου, τα χαρακτηριστικά του απορρίπτουν αυτή την ερμηνεία. Όπου σώζεται η εξωτερική του επιφάνεια, είναι στιλπνή, σώζει τη διακόσμηση του αντικειμένου, όπως του ανάγλυφους δακτυλίου, ακόμα και της επεξεργασίας του σε τόρνο. Οπότε δεν μπορεί παρά να είναι η αρχική επιφάνεια της εφηλίδας.

Η σύνθεση του στρώματος μπορεί να εξηγηθεί από την περίπτωση που αναφέρει ο Scott (2002), κατά την οποία η φάση του μολύβδου έχει διαχωριστεί κατά τη χύτευση στη μήτρα και έχει δημιουργήσει ένα εμπλουτισμένο σε μόλυβδο στρώμα ήδη από την κατασκευή της εφηλίδας. Αυτός ο εμπλουτισμός δεν είναι ξεκάθαρο αν έγινε από πρόθεση ή συνέβη κατά λάθος. Αυτό όμως, που διαπιστώνεται είναι ότι λειτούργησε προστατευτικά στο υπόλοιπο κράμα, όπως θα αναλυθεί παρακάτω.

Από τις αναλύσεις της επιφάνειας του μεταλλικού πυρήνα προκύπτει ότι στις εφηλίδες της πρώτης ομάδας, 2053 και 2261, έχουν εισχωρήσει σε μεγαλύτερο βαθμό στοιχεία του περιβάλλοντος στη μεταλλική επιφάνεια, κυρίως οξυγόνο, αλλά και ίχνη πυριτίου στην πρώτη και χλώριο με μικρό ποσοστό στη δεύτερη. Η Γιαννουλάκη (2013) στη δική της μελέτη παρατήρησε ότι το πυρίτιο και το αργίλιο μπορεί να εντοπιστούν σε μεγάλο βάθος στη στρωματογραφία της διάβρωσης. Τα ανιόντα χλωρίου είναι πολύ δραστικά και σύμφωνα με τους Chase (1994) και Robbiola and Hurltel (1997) μπορεί να ανιχνευτούν πολύ βαθιά μέσα στο κράμα σε ασθενή συγκέντρωση. Αυτό όμως δεν σημαίνει απαραίτητα ασθένεια του χαλκού, αλλά μπορεί να βρίσκονται σε παθητική κατάσταση. Στη συγκεκριμένη εφηλίδα φαίνεται να έχουν αντιδράσει μόνο με το μόλυβδο. Τα ποσοστά του άνθρακα είναι σχετικά παρόμοια στις εφηλίδες που διατηρούν μεταλλικό πυρήνα.



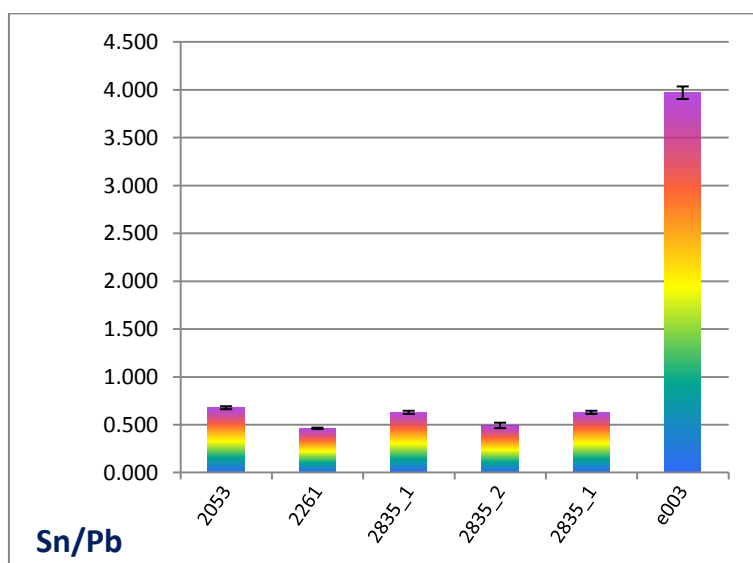
Γράφημα 5. Αναλογίες των κραματικών στοιχείων των εφηλίδων

Στο γράφημα 5 παρουσιάζονται μόνο τα ποσοστά του χαλκού, του κασσιτέρου και του μολύβδου της μεταλλικής επιφάνειας κάθε εφηλίδας, αφού ανάχθηκαν στο 100%, ώστε να φανούν οι αναλογίες των μετάλλων μεταξύ τους. Για την εφηλίδα e003 τα ποσοστά των μετάλλων προέρχονται από το στρώμα 4 που είναι ό,τι απέμεινε στον «πυρήνα» της. Αυτό που προκύπτει από τη σύγκριση των μεταλλικών επιφανειών είναι το υψηλό ποσοστό κασσιτέρου και μολύβδου σε

αυτές που προέρχονται από στεγνό έδαφος, 2053 και 2261, σε σχέση με τις τρεις από υδατοκορεσμένο περιβάλλον 2835/1, /2 και /3.

Τα ποσοστά αυτά του κασσιτέρου είναι πάρα πολύ μεγάλα για το είδος του αντικειμένου. Δεν υπήρχε κανένας λόγος να χρησιμοποιήσουν ένα ακριβό υλικό σαν τον κασσίτερο, σε μεγαλύτερο ποσοστό από ό,τι ήταν αναγκαίο για την κατασκευή εφηλίδων, την εποχή μάλιστα, που ήταν ευρέως διαδομένη η χρήση του μολύβδου στα κρατερώματα για τέτοια χρήση. Πόσο μάλλον στην Αττική που εύκολα μπορούσαν να προμηθευτούν μόλυβδο, το οποίο ήταν υποπροϊόν της εξόρυξης αργύρου στα ορυχεία του Λαυρίου. Σε αναλύσεις που έκανε η Γιανουλάκη (2013) σε ελληνιστικές εφηλίδες από τη Μεσσήνη, τα ποσοστά του κασσιτέρου στο κράμα κυμαίνονταν 3.5-6% και του μολύβδου 10-18%. Οι τρεις εφηλίδες από υδατοκορεσμένο έδαφος έχουν παρόμοια ποσοστά και φαίνεται ότι οι μετρήσεις είναι κοντά στην πραγματική σύσταση του κράματος. Αντίθετα, στις 2053 και 2261 υπάρχει εκλεκτική διάλυση του χαλκού στη μεταλλική επιφάνεια που είχε ως συνέπεια την αύξηση των ποσοστών του κασσιτέρου και του μολύβδου. Αυτό είναι ιδιαίτερα εμφανές στην εφηλίδα e003, της οποίας η πλήρης ορυκτοποίηση είναι αποτέλεσμα της σχεδόν ολικής αποχάλκωσης.

Καθώς, τα οξείδια του κασσιτέρου είναι πολύ σταθερά και παραμένουν *in situ*, χρησιμοποιήθηκε ο λόγος Sn/Pb για να μελετηθεί και η συμπεριφορά του μολύβδου, ο οποίος πολλές φορές διαχέεται προς την επιφάνεια.



Γράφημα 6. Αναλογίες των κραματικών στοιχείων των εφηλίδων

Αυτό που προκύπτει είναι ο μόλυβδος είναι σταθερά σε μεγαλύτερη συγκέντρωση, περίπου διπλάσια, σε σχέση με τον κασσίτερο και δεν παρατηρείται κάποια ιδιαίτερη διαφοροποίηση στις εφηλίδες από το στεγνό περιβάλλον σε σχέση με αυτές που βρέθηκαν σε υδατοκορεσμένο. Αυτή όμως που διαφέρει εντυπωσιακά είναι η e003. Από ό,τι φαίνεται, δεν υπήρξε μόνο το φαινόμενο της αποχάλκωσης, αλλά και σημαντική διάλυση και απομάκρυνση του μολύβδου από τον πυρήνα.

Αν και η κατάσταση διατήρησης της e003 θα την κατέτασσε στον τύπο διάβρωσης II, λείπει από τη στρωματογραφία το κύριο χαρακτηριστικό αυτού του τύπου: μεγάλη συγκέντρωση χλωριόντων στη διεπιφάνεια κράματος και διάβρωσης. Στη συγκεκριμένη εφηλίδα δεν ανιχνεύτηκε σε κανένα στρώμα χλώριο, μόνο ίχνη θείου σε δύο στρώματα (στρώμα 1 και 2) και ίχνη φώσφορου στο στρώμα 4. Σε αντίθεση με τις υπόλοιπες εφηλίδες, στην e003 ο μόλυβδος και ο κασσίτερος δεν μπόρεσαν να κάνουν το παθητικό και προστατευτικό στρώμα της διάβρωσης τύπου I. Όπως έδειξαν τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας Raman, στο στρώμα 4, που συγκροτεί τον πυρήνα του αντικειμένου, εκτός από τον κασσιτερίτη, ο οποίος αποτελεί το κύριο συστατικό του στρώματος, ανιχνεύτηκαν και άλατα οξικού και τριένυδρου οξικού μολύβδου, μαζί με τα ανθρακικά, αλλά και οξικός κασσίτερος. Αυτές οι ενώσεις, προϊόν ενεργούς διάβρωσης του μολύβδου, είναι έντονα ευδιάλυτες. Αυτός είναι προφανώς και ο λόγος που δεν ανιχνεύεται μόλυβδος στα υπόλοιπα στρώματα, ενώ, όπως έχει φανεί από τις υπόλοιπες εφηλίδες, αλλά και τη βιβλιογραφία, συνήθως διαχέεται σε όλα τα στρώματα.

Επίσης, η μορφολογία και η σύσταση της διάβρωσης είναι σύνθετη και ασυνήθιστη. Παρατηρείται εκτεταμένο το φαινόμενο εναπόθεσης δευτερογενούς χαλκού εξωτερικά της αρχικής επιφάνειας, η οποία διατηρείται αποσπασματικά από το στρώμα του κυπρίτη. Όπως ειπώθηκε στη θεωρία, θα μπορούσε να υπάρξει κυκλικός μηχανισμός δημιουργίας δευτερογενούς χαλκού και διάβρωσης, ο οποίος θα είχε σαν αποτέλεσμα την πλήρη ορυκτοποίηση του αντικειμένου. Η αποχάλκωση συμβαίνει με τη διάβρωση του χαλκού και την αναγωγή του έξω από την επιφάνεια, σε δεύτερο χρόνο με την αλλαγή των συνθηκών του περιβάλλοντος, αλλά και με την απομάκρυνση ιόντων του χαλκού που οδηγεί σε κορεσμό τους στο διάλυμα, με αποτέλεσμα την αναγωγή τους σε στερεό χαλκό, ακόμα και με αντίδραση των μονοσθενών ιόντων μεταξύ τους. Ο δευτερογενής χαλκός υπόκειται πάλι στην ίδια

διαδικασία, με κυκλικές αντιδράσεις που οδηγούν στη πλήρη κατάρρευση του αντικειμένου.

Δεν στάθηκε δυνατό, να βρεθεί ένα αντίστοιχο παράδειγμα πλήρους ορυκτοποίησης μπρούτζινου αντικειμένου με εκτεταμένη εναπόθεση δευτερογενούς χαλκού στη βιβλιογραφία. Στην περίπτωση της συγκεκριμένης εφηλίδας, η συνύπαρξη με μεγάλη ποσότητα υδατοκορεσμένων ξύλινων αντικειμένων και άλλων οργανικών έπαιξε καθοριστικό ρόλο. Είναι γνωστό ότι όξινες και αναερόβιες συνθήκες επιβραδύνουν σημαντικά την αποδόμηση οργανικών υλικών και συμβάλλουν στη διατήρησή τους (Sánchez del Junco *et al.* 1992). Το όξινο όμως περιβάλλον επιταχύνει τη διάβρωση των μετάλλων, καθώς τα οξείδια και υδροξείδια που δημιουργούν προστατευτικά στρώματα, είναι ασταθή θερμοδυναμικά σε αυτές τις συνθήκες (Nord *et al.* 2005). Τα μαύρα ή γκρι εδάφη, όπως στην περίπτωση της e003, είναι ενδεικτικά αναγωγικών συνθηκών. Μάλιστα, το ίδιο το ξύλο δημιουργεί αναγωγικές συνθήκες στο περιβάλλον του, με την αποδόμηση της οργανικής ύλης. Στις αναγωγικές συνθήκες συμβάλλει και η παρουσία βακτηρίων διάβρωσης, ή άλλων βακτηρίων που τρέφονται από τα υπολείμματα των προηγούμενων (Huisman *et al.* 2007). Η συνύπαρξη των μεταλλικών αντικειμένων με αιθάλη, στάχτη ή αποκαΐδια επιταχύνει τη διάβρωσή τους (Mattsson 1996), ενώ η αποδόμηση της οργανικής ύλης μπορεί να απελευθερώσει λιπαρά και οργανικά οξέα που λειτουργούν διαβρωτικά για τα μέταλλα (Sewlyn 2004) και ειδικά για το μόλυβδο σημαίνει ενεργό διάβρωση.

Φαίνεται όμως ότι στο συγκεκριμένο αντικείμενο η διάβρωση ήταν και μικροβιακά επηρεασμένη. Η παρουσία ιχνών θείου και φωσφόρου, αλλά και η απεικόνιση στο SEM, δείχνουν και προς αυτή την κατεύθυνση. Δυστυχώς, το δείγμα είχε συλλεχθεί σε σκόνη με αποτέλεσμα την καταστροφή περαιτέρω πληροφοριών σε αυτό το θέμα. Όπως, έχει ειπωθεί στη θεωρία, οι συνθήκες είναι ιδανικές για την ανάπτυξη τέτοιων μικροοργανισμών και συνήθως δεν είναι μόνο ένα είδος, πχ. θειοαναγωγικά βακτήρια, αλλά κοινότητες που συγκροτούν μικρο-κοινοπραξίες και οργανικά φιλμ, ιδιαίτερα διαβρωτικά για το χαλκό και τα κράματά του.

Συνοψίζοντας για την κατάσταση διατήρησης των εφηλίδων, διαπιστώνεται ότι δεν έχουν τη συνήθη διάβρωση για την περιοχή του Πειραιά, στην οποία τα περισσότερα κρατερώματα υποφέρουν από την ασθένεια του χαλκού λόγω της

γεινίασης με τη θάλασσα. Οι εφηλίδες από στεγνό περιβάλλον και αυτές από υδατοκορεσμένο φαίνεται ότι προστατεύτηκαν από το κλειστό περιβάλλον ταφής, που τις προστάτεψε από το χλώριο και άλλους διαβρωτικούς παράγοντες, όπως η ελεύθερη κυκλοφορία του οξυγόνου. Σε αυτό συνέβαλε και η ασβεστιτική σύνθεση της 'μάργας' του Πειραιά (Tylecote 1979, Stambolon 1985). Οι εφηλίδες 2835/1, /2 και /3 ήταν σε καλύτερη κατάσταση από αυτές που βρέθηκαν σε στεγνό περιβάλλον και πιο κοντά στην επιφάνεια του εδάφους. Δεν μπορούμε να πούμε με βεβαιότητα αν αυτό οφείλεται μόνο στο περιβάλλον. Η αργιλώδης, λεπτόκοκκη επίχωση που κάλυπτε τις πρώτες, κολλώδης σύμφωνα με την περιγραφή του ανασκαφέα, σίγουρα εμπόδισε την κυκλοφορία του οξυγόνου στη μεταλλική τους επιφάνεια, ενώ στις δεύτερες η παρουσία λατύπης και χαλικιών λειτούργησε αρνητικά, και ιόντα χλωρίου μπόρεσαν να εισχωρήσουν από την επιφάνεια μέχρι το περιβάλλον ταφής τους (Nord *et al.* 2005). Η συνεκτική ιλύς δεν προστάτεψε την εφηλίδα που βρέθηκε με πλήθος διατηρημένων ξύλινων αντικειμένων. Πρέπει να σημειωθεί ότι έγινε γρήγορος μακροσκοπικός έλεγχος των χάλκινων αντικειμένων που ανασκάφηκαν από ίδιο στρώμα του πηγαδιού αλλά και άλλα πηγάδια που διατήρησαν οργανικά υλικά και διαπιστώθηκε ότι όλα ήταν σε κακή κατάσταση.

Η παρουσία του μολύβδου δεν είναι ξεκάθαρο τι ρόλο έπαιξε στην προστασία των εφηλίδων. Στην περίπτωση που αποτέλεσε το κύριο συστατικό της πατίνας (2835/1, /2 και /3), ήδη από την κατασκευή τους, οι εφηλίδες είχαν το μικρότερο βαθμό αποχάλκωσης. Στην περίπτωση όμως της e003 η ενεργός διάβρωση του μολύβδου συνέβαλλε στην επιτάχυνση της διάβρωσης και στην 2053, στην κάτω επιφάνειά της, η έντονη διάβρωσή του από το χλώριο είχε σαν αποτέλεσμα να διαρραγεί η πατίνα.

Κάποια επιπλέον συμπεράσματα, ως προς τη συντήρηση του αντικειμένου, προκύπτουν μέσα από αυτή τη μελέτη. Καταρχάς, κατέστη δυνατό να ταυτοποιηθεί η αρχική επιφάνεια των εφηλίδων. Η χρήση όμως οργανικών διαλυτών που συνήθως χρησιμοποιείται για την αφαίρεση σκληρών επικαθήσεων θα πρέπει να γίνεται με προσοχή, καθώς ο μόλυβδος συμμετέχει στην πατίνα και τα προϊόντα διάβρωσή τους είναι ευάλωτα σε αυτούς τους διαλύτες.

Ειδικά όμως για την εφηλίδα e003, στην οποία υπάρχει εκτεταμένη εναπόθεση δευτερογενούς χαλκού, η συντήρηση δεν είναι απλή υπόθεση. Το εξωτερικό στρώμα είναι πάρα πολύ σκληρό, λόγω του δευτερογενούς χαλκού, ο οποίος μπορεί να φτάνει και μέσα στο κράμα. Στην περίπτωση της e003 έχει πληρώσει και ρωγμές και κενά μέσα στο στρώμα που αποτελεί τον 'πυρήνα' της. Η απομάκρυνση αυτού του στρώματος προς αναζήτηση αρχικής επιφάνειας και σχήματος το πιο πιθανό είναι να οδηγήσει στην αποκάλυψη του πλήρους ορυκτοποιημένου στρώματος, το οποίο είναι εξαιρετικά εύθρυπτο και δεν έχει μηχανικές αντοχές να διατηρήσει τελικά το σχήμα. Επιπλέον, αν και σε κάποια σημεία σώζεται η αρχική διακόσμηση στο λεπτό στρώμα του κυπρίτη, δεν σημαίνει ότι αυτό διατηρείται σε όλο το αντικείμενο, αντιθέτως φαίνεται ότι είναι αποσπασματικό και σε άλλα σημεία έχει αντικατασταθεί από τενορίτη.

Τεχνολογικά, πέρα από την ταυτοποίηση του κράματος και της τεχνικής κατασκευής των εφηλίδων, η απουσία προσμείξεων υποδεικνύουν πολύ καλή γνώση των ιδιοτήτων των κρατερωμάτων και των τεχνικών σε όλα τα στάδια κατασκευής. Στο ίδιο συμπέρασμα καταλήγει και η Γιαννουλάκη (2013) από το μελέτη του δικού της υλικού.

Ενδιαφέρον παρουσιάζει και η άντληση κάποιων μικρών ιστορικών συμπερασμάτων. Καταρχάς, η σύσταση του κράματος όλων των εφηλίδων επιβεβαιώνουν τη χρονολόγηση των συγκεκριμένων επιχώσεων από τον ανασκαφέα στην ύστερη ελληνιστική εποχή.

Ο σχηματισμός του τενορίτη είναι σπάνιος και συνήθως αποδίδεται σε θέρμανση του αντικειμένου πριν ή κατά τη διάρκεια της ταφής του. Οι πηγές αναφέρουν την εκτεταμένη καταστροφή της πόλης με λεηλασίες και πυρκαγιές από την επιδρομή των ρωμαίων υπό τον Σύλλα. Η παρουσία τενορίτη στις περισσότερες εφηλίδες, αλλά και η ανίχνευση αιθάλης μέσω των αναλύσεων επιβεβαιώνουν αυτό το γεγονός.

Οι εφηλίδες που βρέθηκαν σε υδατοκορεσμένα περιβάλλοντα ήταν βαθιά στα πηγάδια, κάτω από το απόλυτο υψόμετρο της επιφάνειας της θάλασσας. Σε αυτές δεν ανιχνεύτηκε καθόλου χλώριο. Ένα επιπλέον συμπέρασμα που προκύπτει,

ιστορικό αυτή τη φορά, είναι ότι μετά την κατάχωση των πηγαδιών στους πρώιμους ρωμαϊκούς χρόνους, 1^{ος} αιώνας π.Κ.Ε., ο υδροφόρος δεν εξαντλήθηκε και δεν εισχώρησε στα εδάφη θαλασσινό νερό μέχρι τη σύγχρονη ανασκαφή τους. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι μετά την ανασκαφή, κατά την κατασκευή του σταθμού του μετρό, ο υδροφόρος στην περιοχή εξαντλήθηκε από τις ανάγκες του έργου και εισχώρησε το νερό της θάλασσας. Οι ρωμαίοι συνήθιζαν να κατασκευάζουν υδραγωγεία, εκτός των άλλων τεχνικών έργων, σε όποιες περιοχές κατακτούσαν. Στον Πειραιά φαίνεται ότι έγινε γρήγορα, κατά τη ανοικοδόμηση της πόλης, και μάλιστα πρέπει να είχε σχεδιαστεί από πριν, γι' αυτό και κατήργησαν τις δεξαμενές και τα περισσότερα πηγάδια.

Δ.2. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- Όλες οι εφηλίδες αποτελούνται από μολυβδόχο κρατέρωμα. Έχουν κατασκευαστεί με την τεχνική της χύτευσης και τα περιχειλώματα έχουν διαμορφωθεί εν ψυχρώ.
- Οι εφηλίδες από στεγνό και υδατοκορεσμένο περιβάλλον διατηρούνται σε καλή κατάσταση, η διάβρωσή τους είναι ο τύπος I, και ταυτοποιήθηκαν οι αρχικές τους επιφάνειές τους.
- Οι εφηλίδες από στεγνό περιβάλλον, που ήταν πιο κοντά στην επιφάνεια του εδάφους, έχουν προσβληθεί από ιόντα χλωρίου αλλά δεν παρουσιάζουν ασθένεια του χαλκού. Τα ιόντα του χλωρίου έχουν δεσμευτεί κυρίως από το μόλυβδο.
- Οι εφηλίδες από υδατοκορεσμένο περιβάλλον είναι σε καλύτερη κατάσταση από τις υπόλοιπες.
- Στην «ευγενή» πατίνα που έχει δημιουργηθεί από τα προϊόντα διάβρωσης του κασσιτέρου, συμμετέχουν εξίσου και τα προϊόντα διάβρωσης του μολύβδου.
- Η εφηλίδα από υδατοκορεσμένο περιβάλλον με διατηρημένα οργανικά κατάλοιπα, κυρίως ξύλινα, είναι πλήρως ορυκτοποιημένη και εξαιρείται από δύο τύπους διάβρωσης. Παρατηρείται εκτεταμένα το φαινόμενο της εναπόθεσης δευτερογενούς χαλκού, και της ενεργούς διάβρωσης και διάλυσης του μολύβδου. Παρατηρήθηκε επίσης μικροβιακά επηρεασμένη διάβρωση.
- Ο μηχανισμός διάβρωσης σε όλες τις εφηλίδες περιλαμβάνει το φαινόμενο της εκλεκτικής διάλυσης του χαλκού, ή αλλιώς αποχάλκωσης.
- Το κλειστό περιβάλλον (πηγάδια, δεξαμενές) και τα ασβεστιτικής φύσης πετρώματα του Πειραιά, προστάτεψε τις εφηλίδες από τα επιθετικά ιόντα, ιδιαίτερα του χλωρίου που προέρχεται από την εγγύτητά της με τη θάλασσα.

- Το περιβάλλον που συνέβαλλε στη διατήρηση των οργανικών υλικών, ήταν καταστροφικό για το μολυβδόχο κρατέρωμα.
- Κατά τη συντήρηση μολυβδόχων κρατερωμάτων η χρήση οργανικών διαλυτών θα πρέπει να γίνεται με προσοχή γιατί ο μόλυβδος που συμμετέχει στην πατίνα είναι ευάλωτος σε αυτούς.
- Στην περίπτωση εναπόθεσης δευτερογενούς χαλκού, θα πρέπει να προηγείται μελέτη και να τίθεται το ερώτημα αν η αφαίρεση των στρωμάτων που περιέχουν δευτερογενή χαλκό είναι απολύτως αναγκαία ή θα βλάψει περισσότερο το αντικείμενο.
- Στις μη καταστρεπτικές τεχνικές, κατά την επιφανειακή εξέταση του κράματος, θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη, τόσο η τεχνολογία κατασκευής του πχ. το είδος του κράματος, η πιθανότητα επιμετάλλωσης κλπ, όσο και η κατάσταση διατήρησης του αντικειμένου, ως προς το βαθμό διάβρωσης και το μηχανισμό της (εσωτερική οξείδωση, αποκραμάτωση).
- Τα κράματά των εφηλίδων επιβεβαιώνουν τη χρονολόγησή των συγκεκριμένων επιχώσεων από τον ανασκαφέα στην ύστερη Ελληνιστική Εποχή.
- Η παρουσία τενορίτη υποδηλώνει πυρκαγιά η οποία μάλλον σχετίζεται με τη λεηλασία του Πειραιά από τους Ρωμαίους το 86 π.Κ.Ε.
- Τα μικρά ποσοστά χλωρίου μάλλον υποδεικνύουν ότι ο υδροφόρος ορίζοντας μετά την επίχωση των δεξαμενών και πηγαδιών δεν υπεραντλήθηκε και δεν εισχώρησαν ύδατα από τη θάλασσα από την εποχή της ταφής τους μέχρι την ανασκαφή τους. Προφανώς το ρωμαϊκό υδραγωγείο έγινε σχετικά γρήγορα, κατά την ανοικοδόμηση της πόλης.

Δ.3. ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

- Θα πρέπει να ολοκληρωθεί και η αρχαιολογική μελέτη και τεκμηρίωση του υλικού.
- Να χρησιμοποιηθεί η περιθλασιμετρία ακτίνων Χ στα προϊόντα διάβρωσης για να επιβεβαιωθούν τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας Raman. Αυτό θα συμβάλλει και στη δημιουργία βάσης φασμάτων προϊόντων διάβρωσης από την περιοχή του Πειραιά.
- Να γίνουν δοκιμές με τη μέθοδο Raman με λέιζερ μικρότερου μήκους κύματος και ιδανικά με micro-Raman για πιο ασφαλή συμπεράσματα.
- Να χρησιμοποιηθεί η περιθλασιμετρία ακτίνων Χ στις εδαφικές επικαθήσεις που φυλάχθηκαν κατά τον καθαρισμό των εφηλίδων. Η ανάλυση αυτή θα δώσει πληροφορίες για τα ανιόντα του περιβάλλοντος που επηρέασαν την κατάσταση των εφηλίδων αλλά και για τα κατιόντα των μετάλλων του κράματος που μεταφέρθηκαν στο περιβάλλον. Οι πληροφορίες αυτές θα βοηθήσουν στην καλύτερη κατανόηση των μηχανισμών διάβρωσης που συνδέονται με συγκεκριμένα περιβάλλοντα. Έτσι θα είναι διαθέσιμες περαιτέρω πληροφορίες για τους συντηρητές, ώστε να μπορούν να αντιμετωπίσουν τα ανασκαφικά αντικείμενα πληρέστερα σε σχέση με το έδαφος που βρέθηκαν.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

A

Alberghina, M.F., Barraco, R., Brai, M., Schillaci, T. and Tranchina, L. (2011). Integrated analytical methodologies for the study of corrosion processes in archaeological bronzes. *Spectrochimica Acta B, Atomic Spectroscopy*, 66(2), pp. 129-137.

Angelini, E., Rosalbino, F., Grassini, S., Ingo, G.M. and de Caro, T. (2007). **Simulation of Corrosion Processes of Buried Archaeological Bronze Artefacts**. In: Dillman, P., ed., *Corrosion of Metallic Heritage Artefacts*, 1st ed. Boca Raton: CRC Press, pp. 203-218.

Αργυροπούλου, Β., Συντήρηση μεταλλικών αντικειμένων, Ανοιχτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο TEI Αθήνας, [url:https://ocp.teiath.gr/courses/SAET_UNDER103/](https://ocp.teiath.gr/courses/SAET_UNDER103/)

Argyropoulos V., ed. (2008). *Metals and Museums in the Mediterranean: Protecting, Preserving, and Interpreting*. Athens: TEI of Athens.

Argyropoulos, V., Giannoulaki, M., Anglos, D., Pouli, P., Harith, M.A., Elhassan, A., Karydas, A-G. et al. (2007). Developing Innovative Portable Diagnostic Techniques and Approaches for the Analysis of Metal Artefacts from Museum Collections. In: M. Drdacky, M. Chapuis (eds), *Proceedings of the 7th European Conference "SAUVEUR" Safeguarded Cultural Heritage, Understanding & Viability for the Enlarged Europe, 31 May-3 June 2006, Prague, Czech Republic*, 1, pp. 79-90.

Argyropoulos, V., Polikreti, K, Charalambous, D. and Simon, S. (2011). Ethical issues in research and publication of illicit cultural property. *Journal of Cultural Heritage*, 12, pp. 214-219.

Avgerinou, P., Chiotis, E.D., Chrysoulaki, S., Evangelou, T., Koutis, P., Peppas, G., Defteraios, P., et al. (2017). Updated appraisal of ancient underground aqueducts in Greece. In: A.N. Angelakis, E.D. Chiotis, S. Eslamian and H. Weingartner, eds., *Underground Aqueducts Handbook, Senior Acquisitions Editor*. 1st ed. Boca Raton: CRC Press, pp. 43–62.

B

Bastidas, J.M., Alonso, M.P., Mora, E.M. and Chico, B. (1995). Corrosion of bronze by acetic and formic acid vapours, sulphur dioxide and sodiumchloride particles. *Materials and Corrosion*, 46, pp. 515-519.

Bayley, J., Dungworth, D. and Paynter, S. (eds) (2001). *Centre for Archaeology Guidelines: Archaeometallurgy*. Swindon: English Heritage.

Beale, D.J., Dunn, M.S., Morrison, P.D., Porter, N.A. and Marlow, D.R. (2012). Characterisation of bulk water samples from copper pipes undergoing microbially influenced corrosion by diagnostic metabolomic profiling. *Corrosion Science*, 55, pp. 272–279.

Beech, I., Bergel, A., Mollica, A., Flemming, H.C., Scotto, V. and Sand, W. (2000). Simple Methods for the Investigation of the Role of Biofilms in Corrosion, Brite Euram Thematic Network on MIC of Industrial Materials, pp. 1-27.

Bernard, M.C. and Joiret, S. (2009a). Understanding corrosion of ancient metals for the conservation of cultural heritage. *Electrochimica Acta*, 54(22), pp. 5199-5205.

Bernard, M.C., Costa, V. and Joiret, S. (2009b). Assessing indoor lead corrosion using Raman Spectroscopy during electrochemical reduction,. *e-Preservation science*, 6, pp. 101–106. URL:<http://www.morana-rtd.com/e-preservationscience/2009/Bernard-01-07-2008.pdf>.

Bertolotti, G., Bersani, D., Lottici, P.P., Alesiani, M., Malcherek, T. and Schlüter, J. (2012). Micro-Raman study of copper hydroxychlorides and other corrosion products of bronze samples mimicking archaeological coins. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 402, pp.1451–1457, DOI 10.1007/s00216-011-5268-9.

Bouchard, M. (2001). [Évaluation des Capacités de la Microscopie Raman dans la Caractérisation Minéralogique et Physico-chimique de Matériaux Archéologiques : Métaux, Vitraux & Pigments](#). PhD dissertation. Muséum National d'Histoire Naturelle, Paris.

Ϛ

Γιαννουλάκη, Μ. (2014). *Αρχαία μεταλλουργική τεχνολογία και θέματα συντήρησης σιδερένιων και χάλκινων αντικειμένων από την Αρχαία Μεσσήνη*. Διδακτορική διατριβή. Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, Βόλος.

Γιασιίδου Α. (2011). *Μελέτη της τεχνητής πατίνας κραμάτων χαλκού & μέθοδοι καθαρισμού*. Διπλωματική εργασία. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.

Caley, E. R. (1951). Chemical Investigations of Two Ancient Bronze Statuettes Found in Greece. *The Ohio Journal of Science*, 51(1), pp. 6-12,

URL: <http://hdl.handle.net/1811/3799>.

Chase, W.T. (1994). Chinese Bronzes: Casting, Finishing, Patination, and Corrosion. In: D.A. Scott, J. Podany and B.B. Considine (eds), *Ancient & Historic Metals: Conservation and Scientific Research: Proceedings of a Symposium Organized by the J. Paul Getty Museum and the Getty Conservation Institute, November 1991*. Marina del Rey, CA: Getty Conservation Institute. pp. 85-117.

Chase, W.T., Notis, M., Pelton, A.D., 2007, New Eh-pH (Pourbaix) diagrams of the copper-tin system, In: Ch. Degryny, R. van Langh, I. Joosten, B. Ankersmit (eds.), *Proceedings of ICOM-CC METAL 07 (3), Use of electrochemical techniques in metal conservation*, Amsterdam, pp. 15-21.

Constantinides, I., Adriaens, A. and Adams, F. (2002). Surface characterization of artificial corrosion layers on copper alloy reference materials. *Applied Surface Science*, 189, pp. 90-101, DOI:10.1016/S0169-4332(02)00005-3.

Craddock, P.T. (1986). Three thousand years of copper alloys: from the Bronze Age to the Industrial Revolution. In: P.A. England and L. van Zelst, eds., *Application of Science in Examination of Works of Art*. Proceedings of the seminar: September 7-9, 1983. Boston: Museum of Fine Arts, pp. 59–67.

Chrysoulaki, S., Evangelou, T., Koutis, P. and Peppas, G. (2016). Bringing to light ancient water supply structures: the METRO rescue excavations in Piraeus. In: *Cura Aquarum in Greece, Proceedings of the 16th International Conference on the History*

of Water Management and Hydraulic Engineering in the Mediterranean Region, 28 March-6 April 2015, Athens, Schriften der DWhG, Band 27, Siegburg 2016, pp. 1-25.

D

Daehner J.M., Lapatin, K. and Spinelli, A. eds. (2017). *Artistry in Bronze, The Greeks and Their Legacy, XIXth International Congress on Ancient Bronzes*, Los Angeles: The J. Paul Getty Museum and the Getty Conservation Institute

Degrigny, C. and Le Gall, R. (1999). Conservation of Ancient Lead Artifacts Corroded in Organic Acid Environments: Electrolytic Stabilization/Consolidation. *Studies in Conservation*, 44(3), pp. 157-169.

Dillman, P., Beranger, G, Piccardo, P. and Matthiesen, H. (eds) (2007). *Corrosion of Metallic Heritage Artefacts*. Boca Raton: CRC Press.

Dodd, A. and Murfin, D. (1994). *Dictionary of ceramics*, 3rd ed. Cambridge University Press.

Doménech-Carbó, A., Doménech-Carbó, M.T. and Costa, V. (2009). Electrochemical Methods in Archaeometry, Conservation and Restoration. In: F. Scholz (ed.), *Monographs in Electrochemistry*, Berlin: Springer.

Duncan, S. J. and Ganiaris, H. (1987). Some sulphide corrosion products on copper alloys and lead alloys from London waterfront sites. In: E.J. Black, ed., *Proceedings of the Jubilee Conservation Conference - Recent Advances in the Conservation and Analysis of Artifacts*, London: University of London, Summer School Press, pp. 109–18.

E

Edwards', H.G.M., Farwell, D.W., Rose, S.J. and Smith, D.N. (1991). Vibrational spectra of copper (II) oxalate dihydrate, $\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, and dipotassium bis-oxalato copper (II) tetrahydrate, $\text{K}_2\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. *Journal of Molecular Structure*, 249, pp. 233-243.

Etchegoin, P.G., Cardona, M., Lauck, R., Clark, R.J.H., Serrano, J. and Romero, A.H. (2007). *Temperature-dependent Raman scattering of natural and isotopically substituted PbS*, arXiv:0709.0133v1 [cond-mat.mtrl-sci].

E

Frost, R.L., Williams, P.A., Martens, W., Leverett, P. and Kloprogge, J.T. (2004). Raman spectroscopy of basic copper(II) and some complex copper(II) sulfate minerals: Implications for hydrogen bonding. *American Mineralogist*, 89, pp. 1130–1137.

Frost, R. and Musumeci, A. (2007). A spectroscopic and thermoanalytical study of the mineral Hoganite. *Spectrochimica Acta A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 67(1), pp. 48-57.

Fernandes, R., van Os, B.J.H. and Huisman, H.D.J. (2013). The use of Hand-Held XRF for investigating the composition and corrosion of Roman copper-alloyed artefacts. *Heritage Science*, 1(30), pp. 1-7.

Figueiredo, E., Araújo, M.F., Silva, R.J.C. and Senna-Martinez, J.C. (2008). Corrosion of bronze alloy with some lead content: implications in the archaeometallurgical study of Late Bronze Age metal artefacts from Fraga dos Corvos (northern Portugal), In: *METAL 07, ICOM-CC Proceedings, Amsterdam*, pp. 61–66.

Figueiredo de, E.M.S. (2010). *A study on metallurgy and corrosion of ancient copper-based artefacts from the portuguese territory*. PhD thesis. Universidade Nova de Lisboa.

G

Geilmann, W. (1956). Verwitterung von Bronzen im Sandboden. Ein Beitrag zur Korrosionsforschung. *Angewandte Chemie*, 68, pp. 201-211, DOI: <https://doi.org/10.1002/ange.19560680603>.

Ghiara, G., Campodonico, S., Piccardo, P., Martini, C., Storme, P. and Carnasciali, M.M. (2014). Micro Raman investigation on corrosion of Pb-based alloy replicas of

letters from the museum Plantin-Moretus, Antwer. *Journal of Raman spectroscopy*, 45(11-12), pp. 1093-1102, DOI: <http://dx.doi.org/doi:10.1002/jrs.4592>.

Ghiara, G., Piccardo, P. and Stauder, M. (2014). Microbiologically Induced Corrosion on Tin Bronze samples simulating uncommon Archaeological corrosion. *Conference paper in EUROCORR 2014-European Corrosion Congress*. URL: [Microbiologically Induced Corrosion on Tin Bronze samples simulating uncommon Archaeological corrosion](#)

Graedel, T.E. (1994). Chemical mechanisms for the atmospheric corrosion of lead. *Journal of the Electrochemical Society*, 141, pp. 922 – 927.

Griesser, M., Kockelmann, W., Hradil, K. and Traum, R. (2016). New insights into the manufacturing technique and corrosion of high leaded antique bronze coins. *Microchemical Journal*, 126, pp. 181–193.

H

He, L., Liang, J., Zhao, X. and Jiang, B. (2011). Corrosion behavior and morphological features of archeological bronze coins from ancient China. *Microchemical Journal*, 99 (2), pp. 203–212.

He, X., Ahn, T. and McMurry J. (2015). **Copper corrosion in simulated anoxic granitic groundwater, In: *Proceedings of the International High-Level Radioactive Waste Management Conference (IHLRWMC)*, 12-16 April 2015, Charleston, American Nuclear Society.**

Healy, J.F. (1978). *Mining and metallurgy in the Greek and Roman world*. London: Thames and Hudson

Hughes J.M., Northover J.P. and Staniaszek, B.E. (1982). Problems in the analysis of leaded bronze alloy in ancient artefacts. *Oxford Journal of Archaeology*, 1(3), pp. 359 -364. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1468-0092.1982.tb00320.x>

Huisman, D.J., Manders, M.R., Kretschmar, E.I., Klaassen, R.K.W.M. and Lamersdorf, N. (2008). Burial conditions and wood degradation at archaeological sites in the Netherlands. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 61, pp. 33-44.

Hurma, T. and Kose, S. (2016). XRD Raman analysis and optical properties of CuS nanostructured film. *Optik*, 127(15), pp. 6000–6006.

I

Imbardelli, D., Gallucci, M.C. and Chidichimo G. (2016). SEM and electrochemical characterization of bronze artifacts from the Francavilla archaeological site. *Archaeological and Anthropological Sciences*, 9(4), pp. 567-578,

J

Jack T.R. (2002). Biological Corrosion Failures. In: W.T. Becker and R.J. Shipley (eds), *ASM Handbook, Failure Analysis and Prevention*, 11, Materials Park, OH: ASM International, pp.881-898.

Joseph, E., Cario, S., Simon, A., Wörle, M., Mazzeo, R., Junier, P. and Job, D. (2012). Protection of metal artifacts with the formation of metal–oxalates complexes by *Beauveria bassiana*. *Frontiers in Microbiology*, 2, pp. 270.

<http://doi.org/10.3389/fmicb.2011.00270>

K

Kantarelou, V., Karydas, A.G., Zarkadas, Ch., Giannoulaki, M. and Argyropoulos, V. (2007). Micro-XRF Analysis of High Tin Bronze Mirrors at the museum of Ancient Messene in Greece. In: V. Argyropoulos (ed.), *Strategies for saving our Cultural Heritage, Papers presented at the International Conference on Conservation Strategies for Saving Indoor Metallic Collections, 25 Feb-1 March 2007, Cairo*. Athens: TEI, pp. 93-99.

Karantonis, A., Gerostathi, I., Bourbos, E. and Kouloumbi, N. (2014). Corrosion and Passivity of Copper in Basic Solutions of Acetate Ions. *Chemical Engineering Transactions*, 41, pp. 295-300, DOI: 10.3303/CET1441050.

Kareem, K., Sultan, S. and He, L. (2016). Fabrication, microstructure and corrosive behavior of different metallographic tin-leaded bronze alloys part II: Chemical corrosive behavior and patina of tin-leaded bronze alloys. *Materials Chemistry and Physics*, 169, pp. 158-172.

Karydas, A.G., Brecolaki, X., Pantazis, Th., Aloupi, E., Argyropoulos, V., Kotzamani, D., Bernard, R. et al. (2005). Importance of in-situ EDXRF Measurements in the Preservation and Conservation of Material Culture. In: M. Uda et al. (eds), *X-rays for Archaeology*, Netherlands: Springer, pp. 27-53.

Kip, N. and van Veen, J.A. (2015). The dual role of microbes in corrosion. *The ISME Journal*, 9(3), pp. 542-551.

Klein, S. and Hauptmann, A. (1999). Iron Age leaded tin bronzes from Khirbet Edh-Dharih, Jordan. *Journal of Archaeological Science*, 26, pp. 1075-1082.

Κουτής Π., Μπεντερμάχερ–Γερούσης Αιμ. (2015). Τα συστήματα ύδρευσης, Στο: Πρακτικά Ημερίδας: Η έρευνα των αρχαίων συστημάτων ύδρευσης του Πειραιά στο πλαίσιο των έργων του ΜΕΤΡΟ. Μια πρώτη θεώρηση, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 15 Μαΐου 2015, Αθήνα, <https://efadyat.wordpress.com/αρχαία-συστήματα-ύδρευσης>.

Krapchev T. (1976). *Literary survey on corrosion and corrosion products of copper and bronze observed in ancient artifacts*. Thesis (B.S). Massachusetts Institute of Technology, URI: <http://hdl.handle.net/1721.1/45676>.

L

Lang J. and Middleton A. (eds) (2005). *Radiography of Cultural Material*, Oxford: Elsevier, Butterworth-Heinmann.

López-Delgado, A., Cano, E., Bastidas, J.M. and López, F. A. (2001). A comparative study on copper corrosion originated by formic and acetic acid vapours. *Journal of Materials Science*, 36, pp. 5203 – 5211.

Λυριντζής, Ι. & Ζαχαριάς, Ν. (2010). *Αρχαιο-υλικά (αρχαιολογικές, αρχαιομετρικές και πολιτισμικές προσεγγίσεις)*. Αθήνα: Εκδόσεις Παπαζήση

M

Μπενίση, Μ. (2015). Περιγραφή των γεωλογικών και υδρογεωλογικών συνθηκών της στενής και ευρύτερης περιοχής ανάπτυξης των αρχαίων συστημάτων ύδρευσης του Πειραιά, βάσει των ερευνών για τις επεκτάσεις του Μετρό. Στο: *Πρακτικά Ημερίδας: Η έρευνα των αρχαίων συστημάτων ύδρευσης του Πειραιά στο πλαίσιο των έργων του ΜΕΤΡΟ. Μια πρώτη θεώρηση, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 15 Μαΐου 2015*. Αθήνα, <https://efadyat.wordpress.com/αρχαία> συστήματα ύδρευσης.

Marabelli M. (1994). The Monument of Marcus Aurelius: Research and Conservation, In: D.A. Scott, J. Podany and B.B. Considine (eds), *Ancient & Historic Metals: Conservation and Scientific Research: Proceedings of a Symposium Organized by the J. Paul Getty Museum and the Getty Conservation Institute, November 1991*. Marina del Rey, CA: Getty Conservation Institute. pp. 1-19.
http://hdl.handle.net/10020/gci_pubs/ancientmetals

Mattias, P., Maura, G. and Rinaldi, G. (1984). The degradation of lead Antiquities from Italy. *Studies in Conservation*, 29(2), pp. 87-92.

Mattson, E., Nord, A. G., Tronner, K., Fjaested, M., Lagerlof, A., Ullen, I. and Bord G. C. (1996). Deterioration of Archaeological Materials in Soil: Results on Bronze Artifacts, *Konserveringstekniska Studier*, 10, pp. 1–93. National Heritage Board, Stockholm, Sweden.

Mattusch C.C. (1982). *Bronzeworkers in the Athenian Agora, American School of Classical Studies at Athens*.

McCann, L., Trentelman, K., Possley, T. and Golding, B. (1999). Corrosion of Ancient Chinese Bronze Money Trees, Studied by Raman Microscopy. *Journal of Raman Spectroscopy*, 30, pp. 121-132.

Megahed, M.M. (2015). The Role of Chemical Composition of Lead Bronze Alloy in Deterioration Process, Applied on Some Archaeological Statues from Dhamar Museum, Yemen. *International Journal of Science and Research*, 4(3), pp. 5-14.

Miller, H. (2007). *Archaeological Approaches to Technology*. New York: Routledge.

Minceva-Sukarova, B., Najdoski, M., Grozdanov, I. and Chunnillall, C.J. (1997). Raman spectra of thin solid films of some metal sulfides. *Journal of Molecular Structure*, 410-411, pp. 267-270.

N

Nevin, A., Loring Melia, J., Osticioli, I., Gautier, G. and Colombini, M. P. (2008). The identification of copper oxalates in a 16th century Cypriot exterior wall painting using micro FTIR, micro Raman spectroscopy and Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *Journal of Cultural Heritage*, 9, pp. 154-161.

Nørgaard, H.W. (2017). Portable XRF on Prehistoric Bronze Artefacts: Limitations and Use for the Detection of Bronze Age Metal Workshops. *Open Archaeology*, 3, pp. 101-122.

O

Oudbashi, O. and Hasanpour, A. (2016). Microscopic study on some Iron Age bronze objects from Western Iran. *Heritage Science*, 4(1), pp. 1-8.

P

Paterakis A.B. (2010). *The Formation of Acetate Corrosion*. PhD thesis. University College London.

Phuruangrat, A., Thongtem, T. and Thongtem, S. (2011). Characterization of copper sulfide hexananoates, and nanoparticles synthesized by a sonochemical method. *Chalcogenide Letters*, 8(4), pp. 291-295.

Piccardo, P., Mille, B. and Robbiola L. (2007). Tin and copper oxides in corroded archaeological bronzes. In: P. Dillman et al. (eds), *Corrosion of Metallic Heritage Artefacts: Investigation, Conservation and Prediction for Long Term Behaviour*, European Federation of Corrosion publications. Cambridge: Woodhead Pub., pp. 239-261.

Πέππας Γ. (2015). Το Ιπποδάμειο σύστημα και η μορφή των οικιών, Στο: *Πρακτικά Ημερίδας: Η έρευνα των αρχαίων συστημάτων ύδρευσης του Πειραιά στο πλαίσιο των έργων του ΜΕΤΡΟ. Μια πρώτη θεώρηση, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 15 Μαΐου 2015*, Αθήνα <https://efadyat.wordpress.com/αρχαία> συστήματα ύδρευσης.

Polikreti, K., Argyropoulos, V., Charalambous, D., Voussou, A., Perdikatsis, V. and Apolstolaki, C. (2009). Tracing correlations of corrosion products and microclimate data on outdoor bronze monuments by Principal Component Analysis. *Corrosion Science*, DOI: 10.1016/j.corsci.2009.06.039.

Pourbaix, M. (1977). Electrochemical corrosion and reduction, In: B. F. Brown, H. C. Burnett, W. T. Chase, M. Goodway, J. Kruger and M. Pourbaix (eds), *Corrosion and Metal Artifacts: A Dialogue Between Conservators and Archaeologists and Corrosion Scientists*. NBS Special Publication 479, pp. 1–16, Washington, D.C.: U.S. Department of Commerce, National Bureau of Standards.

Q

Quaranta, M., Catelli, E., Prati, S., Sciutto, G. and Mazzeo, R. (2014). Chinese archaeological artefacts: Microstructure and corrosion behaviour of high-leaded bronzes. *Journal of Cultural Heritage*, 15, pp. 283–291.

R

Rapp, G. (2009). *Archaeomineralogy*, Natural Sciences in Archaeology, 2nd edn, Berlin Heidelberg: Springer-Verlag.

Robbiola, L. and C. Fiaud, C. (1994). Basic structure of passive layers of Cu-Sn alloys applied to patinas of archaeological bronzes. In: *International Conference on Electron*

Microscopy - ICEM 13 - Paris, Jul 1994, Paris, France, Les Editions de Physique, Les Ulis, France, pp.1261-1262, <hal-00975714>.

Robbiola, L. and Hurtel, L.-P. (1997). Standard nature of the passive layers of buried archaeological bronze: The example of two Roman half-length portraits. In: I. MacLEod, S. Pennec and L. Robbiola (eds), *METAL 95: International Conference on Metals Conservation*, London: James & James Science Pub, pp. 109 -117.

Robbiola, L., Blengino, J.-M. and Fiaud, C. (1998). Morphology and mechanisms of formation of natural patinas on archeological Cu-Sn alloys. *Corrosion Science*, 40(12), pp. 2083-2111.

Rull-Pérez, F., Edwards, H.G.M.; Smith, D.C. and Vandenabeele, P. (eds) (2007). *Selected topics in Raman Spectroscopic Applications. Geology, Bio-Materials, Art*, Universidad de Valladolid.

S

Σαμαρά Κ. (2008). *Μελέτη της πατίνας αρχαίων κραμάτων χαλκού – καθαρισμός & συντήρηση*. Διδακτορική διατριβή. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.

Σιάτου, Α. (2013). *Μελέτη Διάβρωσης Αρχαιολογικών Μεταλλικών Αντικειμένων Προερχόμενα από Ανασκαφές του Νομού Ιωαννίνων και Ηλεκτροχημική Προσομοίωση*. Ερευνητική Εργασία Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης. Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα.

Στούμπος, Γ. (2015). **Τεχνικογεωλογικά χαρακτηριστικά της «Μάργας του Πειραιά» – Συγκριτική ποιοτική ανάλυση της συμπεριφοράς της στις αρχαίες και σύγχρονες υπόγειες κατασκευές της περιοχής του σταθμού «Δημοτικό Θέατρο»**. Στο: *Πρακτικά Ημερίδας: Η έρευνα των αρχαίων συστημάτων ύδρευσης του Πειραιά στο πλαίσιο των έργων του ΜΕΤΡΟ. Μια πρώτη θεώρηση*, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 15 Μαΐου 2015. Αθήνα, <https://efadyat.wordpress.com/αρχαία-συστήματα-ύδρευσης>.

Sánchez del Junco, A., Moreno, D.A., Ranninger, C., Ortega-Calvo, J.J. and Sáiz-Jiménez, C. (1992). Microbial induced corrosion of metallic antiquities and works of

art: a critical review. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 29, pp. 367–375.

Santos Cruz, J., Mayén Hernández, S.A., Coronel Hernández, J.J., Mejía Rodríguez, R., Castanedo Pérez, R., Torres Delgado, G. and Jiménez Sandoval, S. (2012). Characterization of Cu_xS thin films obtained by CBD technique at different annealing temperatures. *Chalcogenide Letters*, 9(2), pp. 85 – 91.

Šefců, R., Chlumská, Š. and Hostašová, A. (2015). An investigation of the lead tin yellows type I and II and their use in Bohemian panel paintings from the Gothic period. *Heritage Science*, 3(1).

Scott, D. A. (1991). *Metallography and microstructure of ancient and historic metals*, [Marina del Rey, CA], The Getty Conservation Institute in association with Archetype Books.

Scott, D.A., Podany, J., Considine B.B. (eds) (1994). *Ancient & Historic Metals: Conservation and Scientific Research: Proceedings of a Symposium Organized by the J. Paul Getty Museum and the Getty Conservation Institute, November 1991*. Marina del Rey, CA: Getty Conservation Institute.
http://hdl.handle.net/10020/gci_pubs/ancientmetals

Scott D.A. (2002). *Copper and Bronze in Art: corrosion, colorants, conservation*. Los Angeles: The Getty Conservation Institute.

Schotte, B. and Adriaens, A. (2006). Treatments of Corroded Lead Artefacts. *Studies in Conservation*, 51, pp. 1–8, <https://biblio.ugent.be/publication/413614/file/462178>.

Schweizer, F. (1994). Bronze Objects from Lake Sites: From Patina to Biography. In: D.A. Scott, J. Podany, B.B. Considine (eds), *Ancient & Historic Metals: Conservation and Scientific Research: Proceedings of a Symposium Organized by the J. Paul Getty Museum and the Getty Conservation Institute, November 1991*. Marina del Rey, CA: Getty Conservation Institute, pp. 33-50.

Selwyn L. (2004). *Metals and Corrosion: A handbook for the Conservation Professional*. Ottawa: Canadian Conservation Institute.

Shapter, J.G., Brooker, M.H. and Skinner, W.M. (2000). Observation of the oxidation of galena using Raman spectroscopy. *International Journal of Mineral Processing*, 60, pp. 199–211.

Sharma, V.C., Shankar Lal, U. and Singh, T. (2003). Method for Stabilization of Leaded Bronzes Affected by Corrosion of Lead. *Studies in Conservation*, 48, pp. 203-209.

Silva, R.J.C., Figueiredo, E., Araújo, M.F., Pereira, F. and Braz Fernandes, F.M. (2008). Microstructure Interpretation of Copper and Bronze Archaeological Artefacts from Portugal. *Materials Science Forum*, 587-588, pp. 365-369.

Srinivasan, S. (1998). The use of tin and bronze in prehistoric southern Indian metallurgy. *JOM: the journal of the Minerals, Metals & Materials Society*, 50(7), pp. 44-48. DOI: 10.1007/s11837-998-0194-9.

Stambolov, T. (1985). *The Corrosion and Conservation of Metallic Antiquities and Works of Art*. Amsterdam: Central Research Laboratory for Objects of Art and Science.

Stuart, B.H. (2007). *Analytical Techniques in Materials Conservation*. England: John Wiley & Sons Ltd.

Suh, S.H., Suh, Y., Yoon, H.G., Oh, J.H., Kim, Y., Jung, K. and Kwon H. (2016). Analysis of pitting corrosion failure of copper tubes in an apartment fire sprinkler system. *Engineering Failure Analysis*, 64, pp. 111-125.

Svoboda, M., Trentelman, K., and Walton, M. (2008). *Analysis of Red Pigment Found on Red Shroud Mummies*. The Getty Conservation Institute, www.getty.edu/conservation/our_projects/science/coll_res/analysis_pigment.pdf

I

Thornton I., Rautiu R., and Brush S. (2001). *Lead-the facts*. London: UK, IC Consultants Ltd.

Treister, M.YU. (1996). *The role of Metals in Ancient Greek History*. Leiden-New York: Koln E.J. Brill

Τσαϊμου, Κ.Γ. (1997). *Αρχαιογνωσία των μετάλλων. Αρχαία μεταλλευτική και μεταλλουργική τεχνική*. Αθήνα

Tylecote, R. F. (1979). The effect of soil condition on the long-term corrosion of buried tin-bronzes and copper. *Journal of Archaeological Science*, 6, pp. 345-368.

Tylecote, R.F. (1983). The behaviour of lead as a corrosion resistant medium undersea and in soils. *Journal of Archaeological Science*, 10, pp. 397-409.

Tylecote, R.F. (1992). *A history of Metallurgy*. 2nd edition. London: Maney.

V

Vargas, I.T., Fischer, D.A., Alsina, M.A., Pavissich, J.P., Pastén, P.A. and Pizarro, G,E. (2017). Copper Corrosion and Biocorrosion Events in Premise Plumbing. *Materials*,10(9), p. 1036.

W

Wang, Q. and Merkel, J. F. (2001). Studies on the redeposition of copper in Jin bronzes from Tianma-Qucun, Shanxi, China. *Studies in Conservation*, 46(4), pp. 242-250.

Wang, Q., Huang, H. and Shearman, F. (2009). Bronzes from the Sacred Animal Necropolis at Saqqara, Egypt: a study of the metals and corrosion. *The British Museum Technical Research Bulletin*, 3, pp. 73-82,
<http://www.britishmuseum.org/pdf/BMTRB%203%20Wang%20et%20al.pdf>

Wang, Q. (2012). Technical Studies of Three *Gui* Vessels of the Early Western Zhou period in the British Museum Collection. In: P. Jett, B. McCarthy and J.G. Douglas (eds), *Scientific Research on Ancient Asian Metallurgy, Proceedings of the Fifth Forbes Symposium at the Freer Gallery of Art*. London: Archetype Publication Ltd, pp. 63-72.

Χ

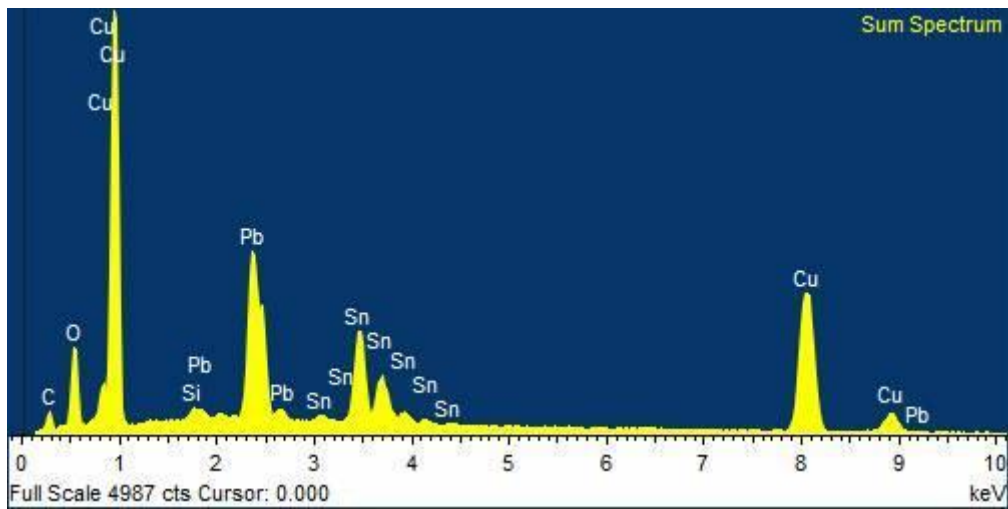
Χρυσουλάκη Σ. και Πέππας Γ. (2015). Τα ευρήματα της ανασκαφής, Στο: *Πρακτικά Ημερίδας: Η έρευνα των αρχαίων συστημάτων ύδρευσης του Πειραιά στο πλαίσιο των έργων του ΜΕΤΡΟ. Μια πρώτη θεώρηση, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 15 Μαΐου 2015*. Αθήνα, <https://efadyat.wordpress.com/αρχαία> συστήματα ύδρευσης.

Υ

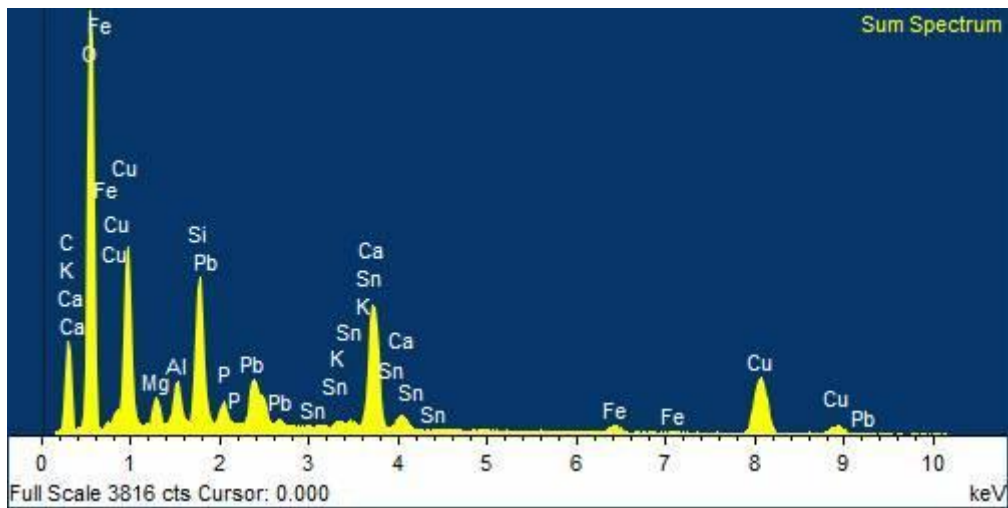
Yokota, M., Sugaya, F., Mifune, H., Kobori, Y., Shimizu, K., Nakai, K., Miyahara, Sh. et al. (2003). Possibility of Bacteria-Induced Corrosion of Ancient Bronze Mirrors Found in Ground. *Materials Transactions*, 44(2), pp. 268-276.

UCL, Raman Spectroscopic Library: <http://www.chem.ucl.ac.uk/resources/raman/>

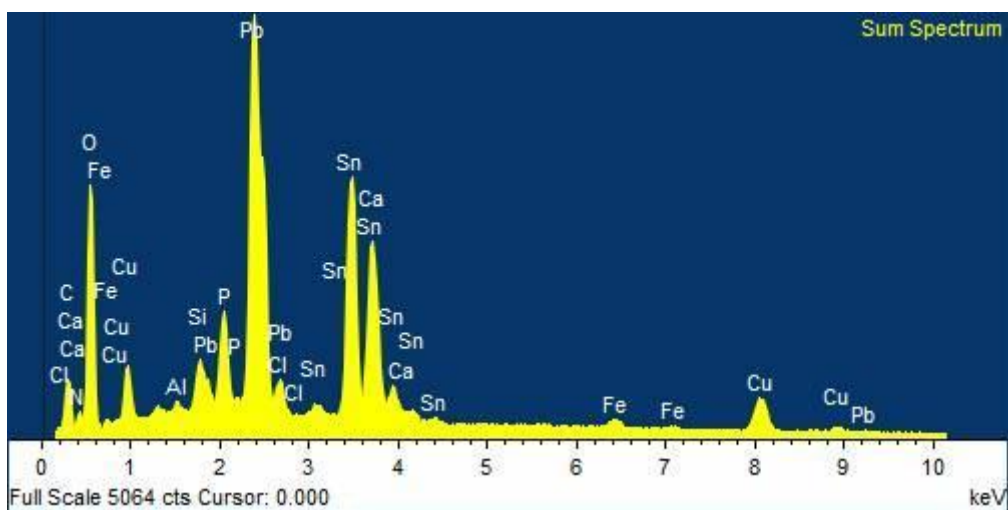
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΦΑΣΜΑΤΩΝ SEM-EDS



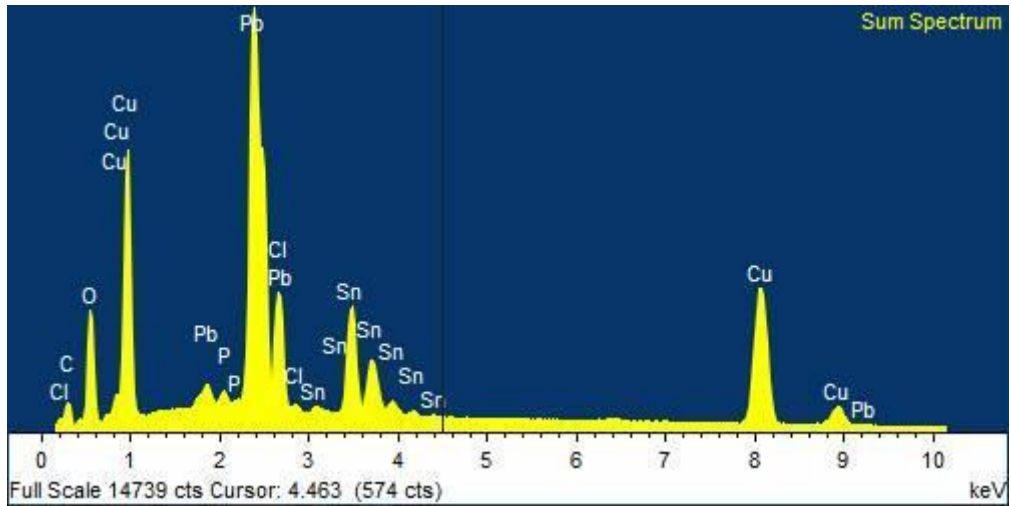
Εφηλίδα 2053 μέτρηση κράματος



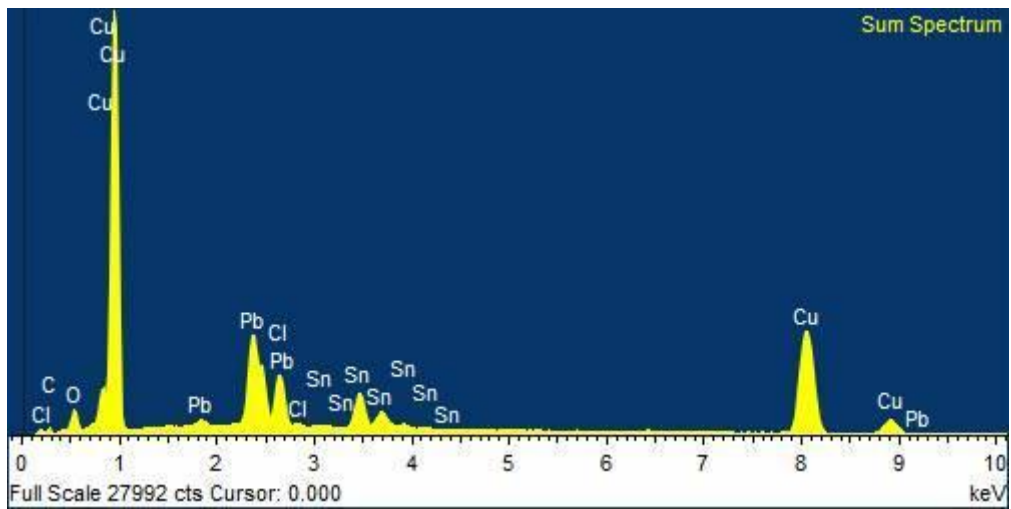
Εφηλίδα 2053 στρώμα διάβρωσης 1



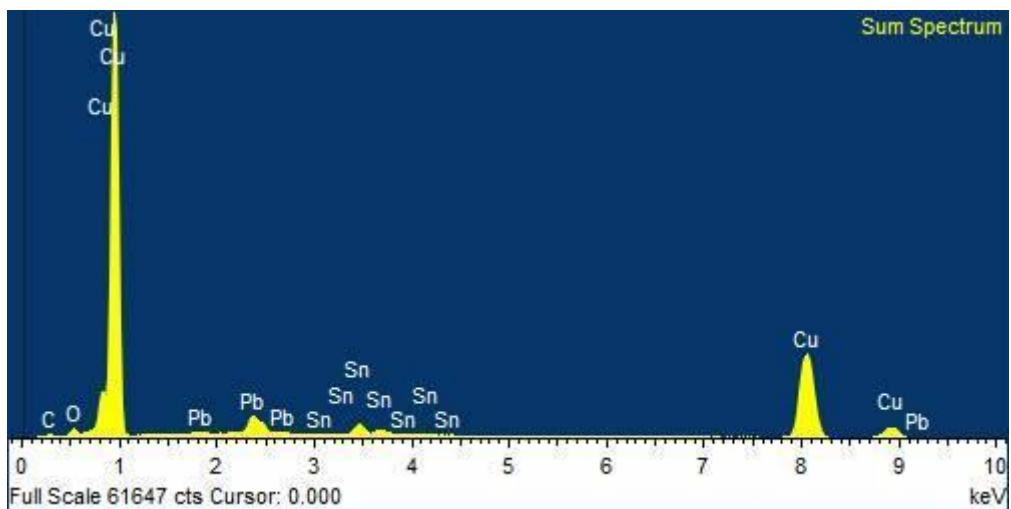
Εφηλίδα 2053 στρώμα διάβρωσης 2



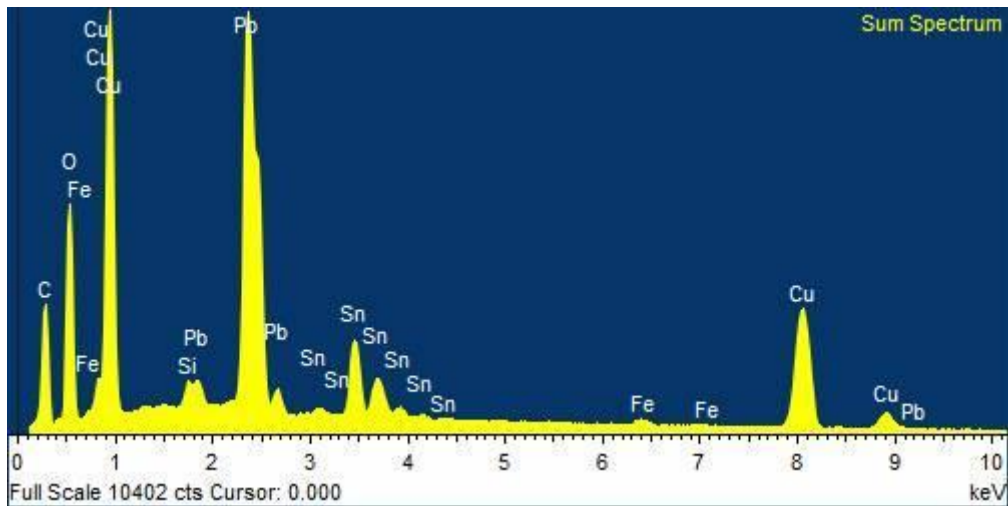
Εφηλίδα 2053 στρώμα διάβρωσης 3



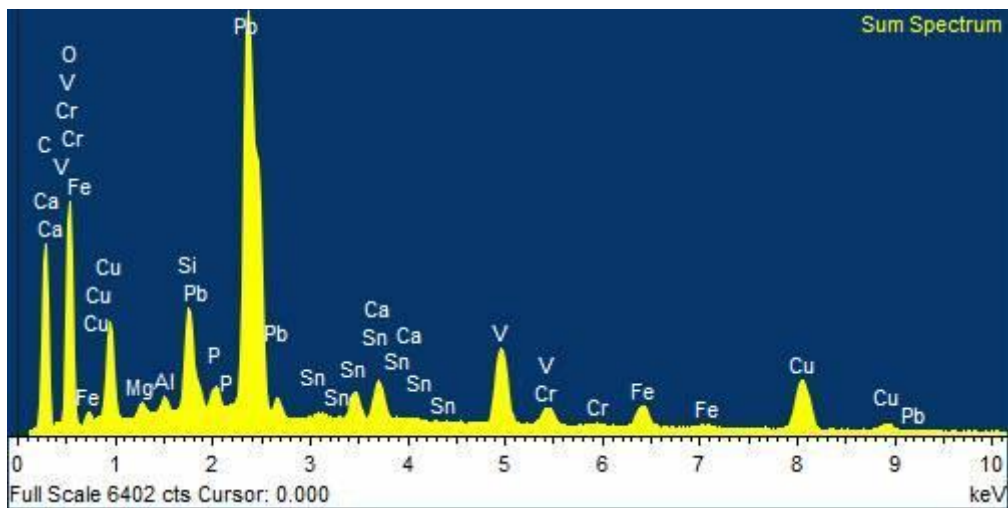
Εφηλίδα 2261 μέτρηση κράματος



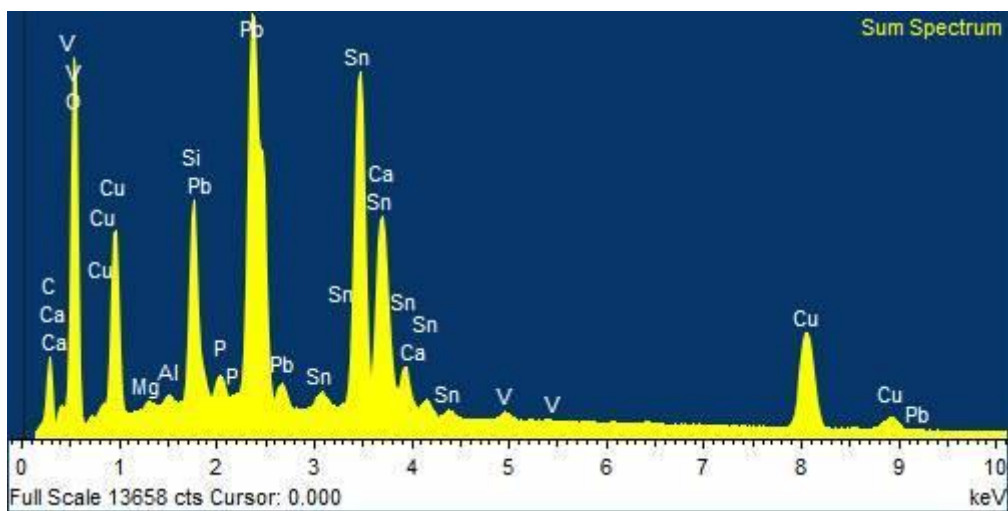
Εφηλίδα 2835/1 μέτρηση κράματος



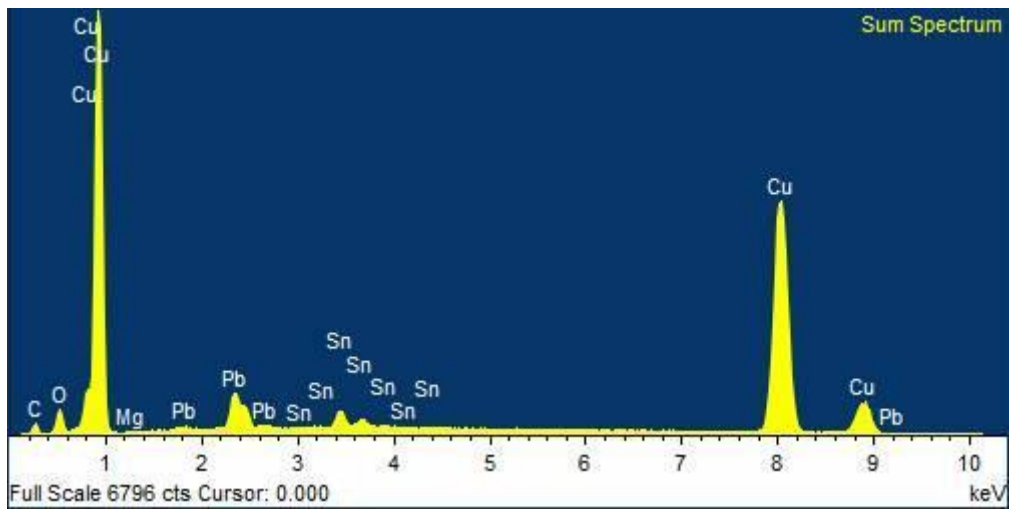
Εφελίδα 2835/1 στρώμα διάβρωσης 1



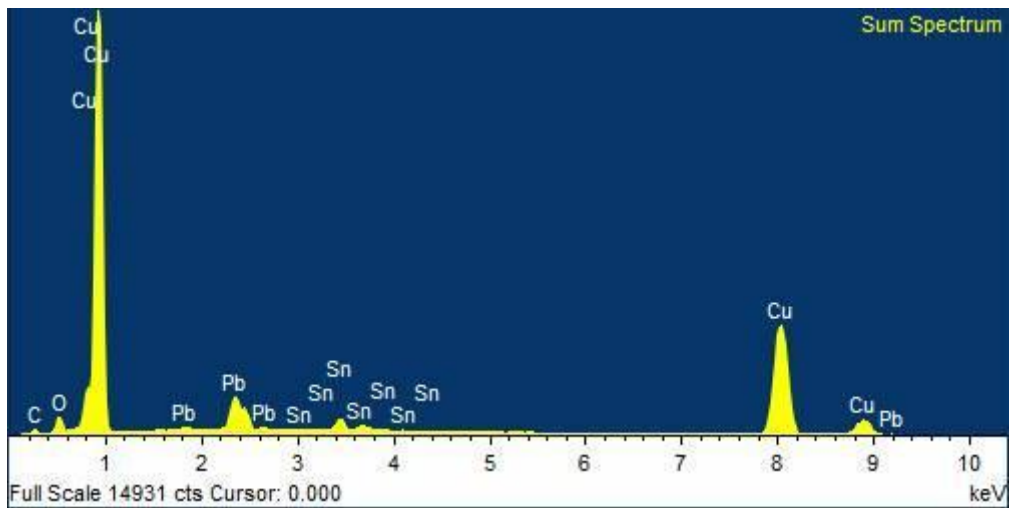
Εφελίδα 2835/1 στρώμα διάβρωσης 2



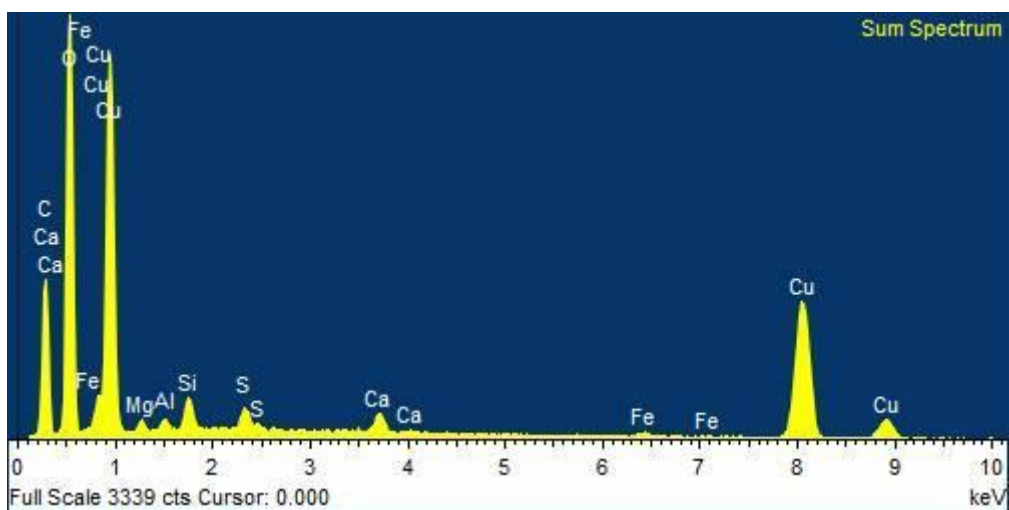
Εφελίδα 2835/1 στρώμα διάβρωσης 3



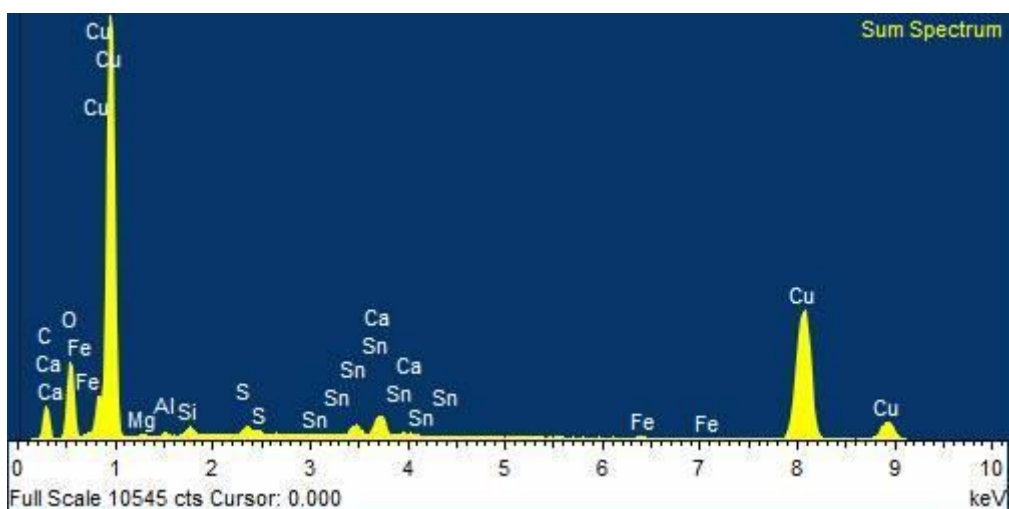
Εφηλίδα 2835/2 μέτρηση κράματος



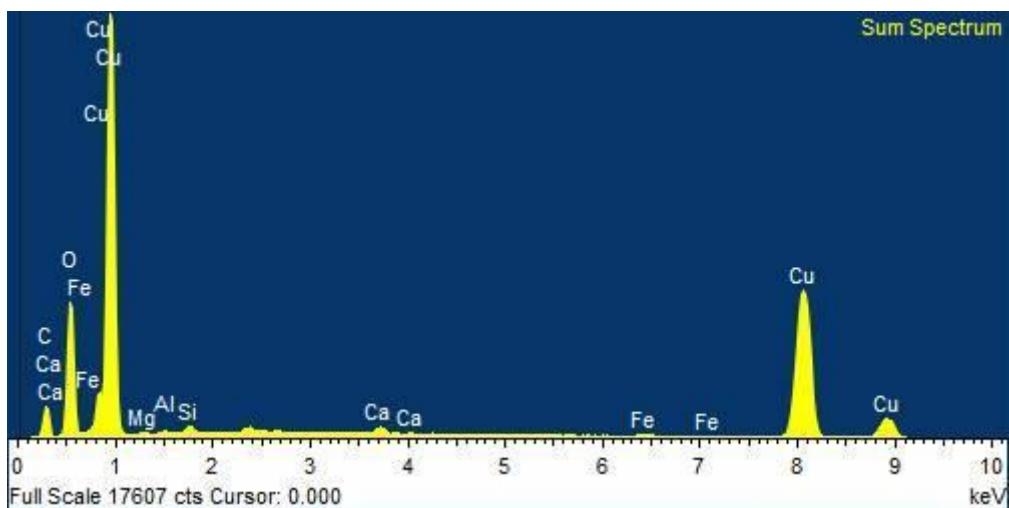
Εφηλίδα 2835/3 μέτρηση κράματος



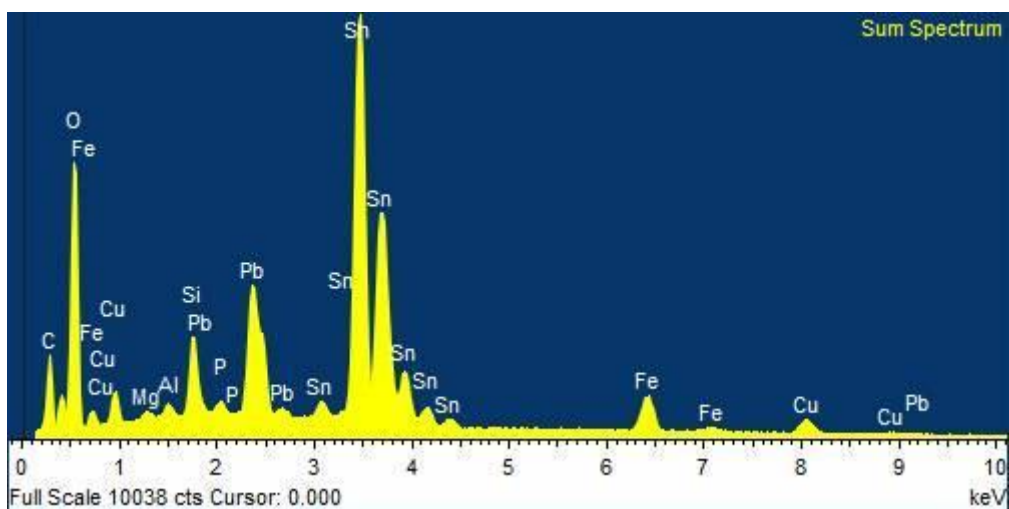
Εφηλίδα e003 στρώμα διάβρωσης 1



Εφελίδα e003 στρώμα διάβρωσης 2



Εφελίδα e003 στρώμα διάβρωσης 3



Εφελίδα e003 στρώμα διάβρωσης 4

