

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΙΓΑΙΟΥ
ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΕΣ ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ»

**ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΚΑΙ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ
ΧΑΛΚΟΥ ΣΤΟ ΠΡΟΪΣΤΟΡΙΚΟ ΑΙΓΑΙΟ.
ΜΙΑ ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΗ.**

ΕΥΑΓΓΕΛΙΑ ΝΑΪΔΟΥ

Επιβλέπων:

Καθ. Ν. Ζαχαριάς (Τμήμα Ιστορίας Αρχαιολογίας και Διαχείρισης
Πολιτισμικών Αγαθών, Πανεπιστήμιο Πελοποννήσου)

Συνεπιβλέπουσα:

Δρ. Δ. Τσιαφάκη (Ερ. Κέντρο ΑΘΗΝΑ, Ερευνήτρια Α')

Εξεταστική Επιτροπή:

Καθ. Ι. Λυριτζής (Τμήμα Μεσογειακών Σπουδών, Πανεπιστήμιο Αιγαίου)

Αν. Καθ. Ι. Καραπαναγιώτης (Ανώτατη Εκκλησιαστική Ακαδημία Θεσσαλονίκης)

ΡΟΔΟΣ 2018

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιείται μια παρουσίαση της εξελικτικής πορείας της μεταλλουργίας και της μεταλλοτεχνίας του χαλκού στον Αιγαιακό χώρο κατά την περίοδο της προϊστορίας, υπό το πρίσμα δημοσιευμένων αρχαιομετρικών ερευνών. Δίνεται έμφαση στη συμβολή και χρήση των αναλυτικών τεχνικών που χρησιμοποιούνται για τη μελέτη της σύστασης, τις τεχνολογικές επιλογές και την προέλευση των πρώτων υλών στον ευρύτερο Αιγαιακό χώρο. Σκοπός είναι η συγκέντρωση, παρουσίαση και ανάλυση των δεδομένων που προκύπτουν από τις δημοσιευμένες αρχαιομετρικές μελέτες των αρχαιομεταλλουργικών καταλοίπων και προϊόντων της προϊστορικής μεταλλοτεχνίας του Αιγαιακού χώρου. Παρουσιάζεται η εξέλιξη και χρήση των κραμάτων, καθώς και η πιθανή συσχέτιση της χημικής τους σύστασης με τις τεχνολογικές επιλογές των αρχαίων μεταλλουργών και τη χρήση των τελικών αντικειμένων. Η εργασία επικεντρώνεται στην κατανόηση της συμβολής και της χρήσης κάθε μεθόδου ανάλυσης, μέσα από την ερμηνεία των αποτελεσμάτων δημοσιευμένων αρχαιομετρικών ερευνών, τόσο στα ζητήματα χημικής σύστασης και τεχνολογικών επιλογών, όσο και στα ζητήματα προέλευσης των πρώτων υλών. Καλύπτεται η περίοδος από την πρώτη χρήση του χαλκού στο τέλος της Νεολιθικής Περιόδου (γύρω στο 4900 π.Χ.) μέχρι και το τέλος της Εποχής του Χαλκού (1100 π.Χ.). Πραγματοποιείται παρουσίαση των εργαστηριακών μεθόδων ανάλυσης που εφαρμόζονται στη μελέτη των μεταλλουργικών καταλοίπων και μεταλλικών τέχνηργων της αρχαιότητας, προκειμένου να δώσουν απαντήσεις στα ζητήματα της χημικής σύστασης, της προέλευσης και της ανακατασκευής όλων των σταδίων εξέλιξης και του κύκλου ζωής των μεταλλικών αντικειμένων, από την εξόρυξη του μεταλλεύματος και την παραγωγή του μετάλλου, μέχρι την κατασκευή και κατεργασία του τελικού προϊόντος. Επισημαίνονται τα κυριότερα προβλήματα και οι περιορισμοί των αναλυτικών μεθόδων, καθώς και οι προβληματισμοί της έρευνας. Σε τέσσερα κεφάλαια, τα οποία καλύπτουν τις περιόδους από την Νεότερη Νεολιθική μέχρι και την Ύστερη Εποχή Χαλκού, παρουσιάζονται τα δεδομένα από δημοσιευμένες αρχαιομετρικές μελέτες που αφορούν στον ευρύτερο Αιγαιακό χώρο. Μέσα από την ανάλυση των υλικών καταλοίπων, γίνεται μία προσπάθεια ανασύνθεσης και κατανόησης όσο το δυνατόν περισσότερων εκφάνσεων της ζωής των προϊστορικών κοινοτήτων. Αναζητούνται οι πρώτες ύλες, η πιθανή προέλευσή τους και οι τεχνολογικές επιλογές των αρχαίων μεταλλουργών και τεχνιτών για την

κατασκευή των χάλκινων αντικειμένων. Αυτές οι πληροφορίες βοηθούν στην κατανόηση των κοινωνικοοικονομικών δομών και εμπορικών επαφών και στην ανταλλαγή ιδεών στην προϊστορία. Τέλος, πραγματοποιείται μια σύνοψη των δεδομένων, επισημαίνοντας τα κύρια χαρακτηριστικά εξέλιξης της μεταλλουργίας και των κραμάτων σε κάθε περίοδο. Αυτά αφορούν στο εύρος και το είδος του κράματος, τον βαθμό ελέγχου της κραμάτωσης από τους αρχαίους μεταλλουργούς και τις τεχνολογικές αλλαγές που συντελέστηκαν κατά τη διάρκεια της προϊστορίας στον Αιγαιακό χώρο. Κλείνοντας, επισημαίνονται οι προοπτικές εξέλιξης μελλοντικών πεδίων έρευνας και η ανάπτυξη νέων μεθόδων ανάλυσης για την προσέγγιση πιο σύνθετων προβληματισμών που αφορούν στη μελέτη των προϊστορικών κοινωνιών υπό το πρίσμα των μεταλλουργικών καταλοίπων και τέχνηργων της μεταλλοτεχνίας του χαλκού.

ABSTRACT

The aim of the present paper is to present the development of metallurgy and metalworking in the Aegean region during prehistory using published archaeometric researches. Emphasis is placed on the contribution and use of the analytical techniques used to study the composition, the technological choices and the origin of raw materials in the Aegean region. The aim is to collect, present and analyze data of archaeometallurgical residues and products of prehistoric metalworking in the Aegean region emphasized in the development and use of alloys, the possible correlation of their chemical composition and the craftsmen technological choices with the possible use of the final objects. The paper focuses on the understanding of the contribution and use of each analysis method through the interpretation of the results of published archaeometric researches on both chemical composition and technological choices as well as the issue of the origin of raw materials.

It covers the period from the first use of copper at the end of the Neolithic period (around 4900 BC) to the end of the Bronze Age (1100 BC). For this purpose, firstly, the techniques and methods of physical science applied in the study of archaeological material are presented. Specific space is given to their advantages and disadvantages, and also their limitations that should be taken into account when applied in archaeology. As far as archaeometallurgy and copper – based artifacts are concerned analytical methods provide answers on the issues of chemical composition, origin and reconstruction of the whole life cycle of the artifacts, from the primary stage of the ore extraction and production of metal, to the manufacture and processing of the final object. The development of the evolution of metallurgy and metalworking in the Aegean region is presented in four chapters that cover the period from the Late Neolithic to the Late Bronze Age, using data from published archaeometric researches. Each chapter presents the main characteristics of copper and its alloys, the technological choices of the ancient metallurgists and craftsmen, whereas the possible sources of raw material is discussed in order to reconstruct and understand as more aspects of the life of prehistoric communities as possible. Physicochemical data interpretation is valuable in archaeology, in order to reconstruct the socioeconomical structures, trade and ideas exchange in prehistory. Finally, a summary of the data is presented, focusing on the main technological characteristics of each period related to

the range and type of the alloy, the degree of alloying control by ancient metallurgists and their technological evolution during prehistory in the Aegean. In conclusion, the prospects for the development of future research fields and the development of new methods of analysis to approach more complex issues on the study of prehistoric societies in aspect of metallurgical residues and artifacts of copper metallurgy are highlighted.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου Ν. Ζαχαριά, για τη δυνατότητα που μου έδωσε να ασχοληθώ με ένα ιδιαίτερα ενδιαφέρον θέμα, καθώς και για την πολύτιμη καθοδήγησή του κατά την εκπόνηση της παρούσας εργασίας.

Θερμές ευχαριστίες οφείλω επίσης στη συνεπιβλέπουσα Δρ. Δ. Τσιαφάκη για τις εύστοχες παρατηρήσεις της, που συνέβαλαν θετικά στην εκπόνηση της εργασίας.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον αναπληρωτή καθηγητή Ι. Καραπαναγιώτη για την άμεση ανταπόκρισή του καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας και τον καθηγητή και διευθυντή του προγράμματος Ι. Λυριτζή για τις γνώσεις που αποκόμισα από τη συμμετοχή μου στο πρόγραμμα μεταπτυχιακών σπουδών.

Πίνακας περιεχομένων

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	10
2. ΧΑΛΚΟΣ. ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑ ΚΑΙ ΜΕΤΑΛΛΟΤΕΧΝΙΑ.....	11
2.1. Γενικά Στοιχεία.....	11
2.1.1. Ιστορικό χρήσης του χαλκού.....	11
2.1.2. Ιδιότητες του χαλκού.....	14
2.1.3. Κράματα Χαλκού.....	15
2.2 Στάδια παραγωγής των αρχαίων μετάλλων.....	16
2.2.1. Αναγνώριση και απόληψη μεταλλεύματος.....	16
2.2.2. Εμπλουτισμός.....	17
2.2.3. Εκκαμίνευση.....	18
2.2.4. Μεταλλοτεχνία.....	20
2.2.5 Στάδια και Τεχνικές μορφοποίησης του χαλκού και των κραμάτων του.....	22
3. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ.....	23
3.1. Αρχαιομεταλλουργία.....	23
3.2 Εξέλιξη των αναλυτικών μεθόδων.....	24
3.3. Αρχαιολογικό Πλαίσιο.....	29
3.4. Αναλυτικές Τεχνικές.....	31
3.4.1 XRF (X-ray Fluorescence Spectrometry).....	32
3.4.2. Ανάλυση με Νετρονική Ενεργοποίηση (NAA).....	34
3.4.3. Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης (AAS).....	35
3.4.4. Ορυκτολογικές αναλύσεις – Αναλύσεις μικροδομής.....	36
3.4.5. Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM) με Μικροαναλυτή ακτίνων Χ (EDS).....	36
3.4.6. Μεταλλογραφική εξέταση.....	40
3.4.7. Ανάλυση Ισοτόπων Μολύβδου.....	42
3.5. Προβλήματα και περιορισμοί των αναλύσεων.....	44
3.6. Συμπεράσματα.....	46
4. ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΗ ΕΞΕΛΙΞΗ ΤΗΣ ΧΡΗΣΗΣ ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ ΣΤΟ ΑΙΓΑΙΟ.....	48
4.1. Νεότερη Νεολιθική Περίοδος (5300 – 4500 π.Χ.).....	48
4.2. Πρώιμη Εποχή Χαλκού (3200/3000 – 2000 π.Χ.).....	52
4.2.1 Πηγές μετάλλων κατά την Πρώιμη Εποχή Χαλκού.....	53
4.2.2 Θέσεις εκκαμίνευσης στην Πρώιμη Εποχή Χαλκού.....	58
4.2.3. Τεχνολογικές επιλογές κατά την Πρώιμη Εποχή Χαλκού.....	60
4.3. Μέση Εποχή Χαλκού (2000 – 1600 π.Χ).....	64
4.4. Ύστερη Εποχή Χαλκού (1600 – 1100 π.Χ).....	65
4.5. Σύνοψη της Χρήσης των Κραμάτων Χαλκού μέσα από Συνθετικές Μελέτες.....	69

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ	74
5.1 Συμπεράσματα.....	74
5.2. Προοπτικές.....	76
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ.....	77
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ	79
ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ	80
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	81

1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η μελέτη των υλικών καταλοίπων της αρχαιότητας αποτελεί ένα μέσο για την κατανόηση του τρόπου ζωής και των δραστηριοτήτων των αρχαίων κοινωνιών και της εξέλιξής τους μέσα στο χρόνο. Οι αρχαιολογικοί προβληματισμοί ορίζουν το θεωρητικό πλαίσιο των ζητημάτων προς διερεύνηση, ενώ οι εργαστηριακές φυσικοχημικές μέθοδοι ανάλυσης έρχονται να δώσουν απαντήσεις στα ερωτήματα της αρχαιολογικής κοινότητας. Μέσα από τη διεπιστημονική προσέγγιση των αρχαίων υλικών καταλοίπων, είναι δυνατή τόσο η ερμηνεία των κατασκευαστικών μεθόδων και τεχνολογικών επιλογών όσο και η αναγνώριση των κοινωνικοοικονομικών συνθηκών και εξελίξεων των αρχαίων κοινωνιών. Στην περίπτωση των μεταλλουργικών προϊστορικών καταλοίπων και των ευρημάτων της μεταλλοτεχνίας, ένα ολοκληρωμένο πλαίσιο μελέτης απαιτεί την εξέταση πολλών παραγόντων και τη συμμετοχή πολλών επιστημονικών πεδίων, προκειμένου να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα. Το αρχαιολογικό ερώτημα είναι αυτό που καθοδηγεί την μεθοδολογία της έρευνας και ορίζει την επιλογή των κατάλληλων αναλυτικών μεθόδων για την προσέγγισή του.

Μέσα σε αυτό το πλαίσιο κινείται και η αρχαιολογική και αναλυτική μελέτη των χάλκινων τέχνηρων και υπολειμμάτων της παραγωγής τους. Η μελέτη τους, δεν αναζητά μονάχα να αναγνωρίσει τις διαθέσιμες πρώτες ύλες, τις τεχνικές κατασκευής και την τελική τους χρήση. Απώτερος σκοπός της ανασύνθεσης του κύκλου ζωής των αρχαίων τέχνηρων, είναι η προσπάθεια αποσαφήνισης της συσχέτισής τους με τις κοινωνίες που τα παρήγαγαν. Είναι η τεχνολογική εξέλιξη των αντικειμένων αυτή που ωθεί στην εξέλιξη των αρχαίων κοινωνιών ή μήπως οι κοινωνικές αλλαγές προηγούνται των τεχνολογικών¹; Πιθανόν πρόκειται για μια αμφίδρομη σχέση αλληλεπίδρασης των κοινωνιών με την ύλη.

¹ Για το ζήτημα της σύνδεσης της τεχνολογικής και της κοινωνικής εξέλιξης έχουν πραγματοποιηθεί πολυάριθμες μελέτες, βλ. και Γσέλιος Θ., *Η Μεταλλουργία του Χαλκού στην Προανακτορική Κρήτη: Τεχνολογικές Εξελίξεις και Κοινωνικές Όψεις*, Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Κρήτης, 2007, σσ. 26-27.

2. ΧΑΛΚΟΣ. ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑ ΚΑΙ ΜΕΤΑΛΛΟΤΕΧΝΙΑ

2.1. Γενικά Στοιχεία

2.1.1. Ιστορικό χρήσης του χαλκού

Από τα τέσσερα κυριότερα μέταλλα που επεξεργάστηκε ο άνθρωπος (χαλκός, χρυσός, άργυρος, μόλυβδος), το μέταλλο που υπερτερεί σε ποσοστό χρήσης είναι ο χαλκός². Γενικά, ο χαλκός απαντάται στη φύση είτε αυτοφυής είτε σε διάφορα ορυκτά στο γεωλογικό υπόβαθρο. Τα πιο γνωστά ορυκτά του χαλκού (πίνακας 2.1.), είναι ο μαλαχίτης και ο αζουρίτης πρασινωπού και μπλε χρώματος αντίστοιχα.

Τα πρώτα μέταλλα με τα οποία ήρθε σε επαφή ο άνθρωπος ήταν τα αυτοφυή, αυτά δηλαδή που βρίσκονται σε καθαρή μορφή στη φύση³. Αυτά είναι ο χρυσός, ο χαλκός και ο άργυρος. Ο αυτοφυής χαλκός⁴, απαντάται στο πάνω μέρος της επιφάνειας του εδάφους που αντιστοιχεί σε μία οξειδωμένη ζώνη όπου τα διαλυτά ορυκτά του μεταλλεύματος υποχωρούν στο κατώτερο στρώμα στη ζώνη οξειδίων. Η ζώνη αυτή έχει μικρό πάχος και σε αυτήν εντοπίζονται τα ορυκτά του χαλκού με περιεκτικότητα σε Cu 2-3%. Απαντάται ωστόσο και αυτοφυής χαλκός⁵. Ακολουθεί βαθύτερα η πλούσια σε χαλκό, (με περιεκτικότητα περίπου 25% Cu), "ζώνη σουλφιδίων" με θειούχα μεταλλεύματα χαλκού.

Η χρονική ακολουθία της απόληψης και επεξεργασίας των μεταλλευμάτων του χαλκού ακολούθησε, όπως ήταν φυσικό, τη γεωλογική αλληλουχία των τυπικών κοιτασμάτων χαλκού. Η στρωματογραφία ενός τυπικού κοιτάσματος χαλκού παρατίθεται στον πίνακα 2.2. Η ανακάλυψη του αυτοφυούς χαλκού, που είχε την μορφή κόκκινης πέτρας και η εύκολη πρόσβαση στο μέταλλο, είχε ως φυσικό επακόλουθο να αξιοποιηθεί πρώτος χρονικά στη μεταλλουργία του χαλκού. Ακολούθησε η εξόρυξη και επεξεργασία των μεταλλευμάτων τα οποία βρίσκονταν κοντά στην επιφάνεια του εδάφους. Επρόκειτο για τα οξειδωμένα λόγω της επίδρασης του αέρα και του νερού οξυγονούχα και ανθρακικά ορυκτά του χαλκού, που λόγω του λαμπερού τους χρώματος θα προσέλκυαν το ενδιαφέρον των αρχαίων

² Ζάχος Κ.Α. "Μεταλλουργία", στο, Παπαθανασόπουλος Γ.Α. (επιμ.), *Νεολιθικός Πολιτισμός στην Ελλάδα*, Ίδρυμα Νικολάου Π. Γουλανδρή Μουσείο Κυκλαδικής Τέχνης, Αθήνα 1996, σ.140.

³ Thompson F.C., "The early Metallurgy of copper and bronze", *Man* 58 (1958).

⁴ Η πρώτη ουσιαστική εκμετάλλευση και επεξεργασία του αυτοφυούς χαλκού εντοπίζεται ήδη από την 8^η χιλιετία π.Χ. σε διάφορες θέσεις στην Ανατολία, βλ. Weeks L. "Metallurgy", στο, Potts D.T. (ed.), *A Companion to the Archaeology of the Ancient Near East Volume I*, Blackwell Publishing Ltd., 2012, p. 296.

⁵ Ανδρεοπούλου – Μάγκου Ε., *Μελέτη αρχαίων Χάλκινων αντικειμένων από τον Ελλαδικό χώρο*, Διδακτορική Διατριβή, Πάτρα 1994.

μεταλλευτών⁶. Τα κυριότερα από αυτά ήταν ο μαλαχίτης, ο αζουρίτης και ο κυπρίτης πρασινωπού, μπλε και ερυθρωπού χρώματος αντίστοιχα. Ακολούθησε η εκμετάλλευση των θειούχων μεταλλευμάτων του χαλκού που εντοπίζονται στα βαθύτερα στρώματα του κοιτάσματος.

⁶ Thompson ,ό.π., και Γσέλιος Χ., *Η Μεταλλουργία και η Μεταλλοτεχνία του Χαλκού κατά την Υστεροελλαδική περίοδο στη Νοτιοδυτική Πελοπόννησο - Αρχαιομετρική Μελέτη των Χαλκών Τεχνέργων της Υστεροελλαδικής Μεσσηνίας*, Διδακτορική Διατριβή, Αθήνα 2013, σ. 57.

ΟΡΥΚΤΑ ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ

<u>ΟΝΟΜΑ</u>	<u>ΧΗΜΙΚΟΣ ΤΥΠΟΣ</u>	<u>ΦΩΤΟΓΡΑΦΙΑ</u>
Αυτοφυής χαλκός	Cu	
Χαλκοπυρίτης	CuFeS ₂	
Αζουρίτης	Cu ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂	
Μαλαχίτης	Cu ₂ (CO ₃)(OH) ₂	
Κυπρίτης	Cu ₂ O	
Χρυσόκολλα	(Cu,Al) ₂ H ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	

Πίνακας 2.1. Ορυκτά του Χαλκού⁷

⁷ Φωτογραφίες από τις ακόλουθες ιστοσελίδες: α). www.orykta.gr, β&στ) <http://el.wikipedia.org/wiki>, γ) <http://195.134.76.37/quali/quali>, ε) www.geo.auth.gr.

Βάθος, σε m	Ζώνη φλέβας και κατά προσέγγιση % περιεκτικότητα σε Cu ανά ζώνη	Ορυκτά ανά ζώνη	% Cu στο καθαρό ορυκτό
	επιφάνεια εδάφους σιδηρούν κάλυμμα ζώνη εκπλύσεως	ένυδρα οξείδια του σιδήρου διαλυτά ορυκτά	
	ζώνη οξειδίων (2 - 3 % Cu)	<ul style="list-style-type: none"> αζουρίτης $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ μαλαχίτης $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ κυπρίτης Cu_2O αυτοφυής χαλκός χρυσόκολλα $\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ολιβενίτης $2\text{CuAsO}_4 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$ 	<ul style="list-style-type: none"> 55 58 90 100 36 42
	υδροφόρος ορίζοντας		
	ζώνη σουλφιδίων (25 % Cu)	<ul style="list-style-type: none"> χαλκοσίνης Cu_2S βορνίτης Cu_5FeS_4 χαλκοκυρίτης CuFeS_2 κοβελλίτης CuS εναργίτης Cu_3AsS_4 τετραεδρίτης $\text{Cu}_3\text{SbS}_{3-4}$ τενναντίτης $\text{Cu}_3\text{AsS}_{3-4}$ 	<ul style="list-style-type: none"> 80 63 31 67 50 55 55
	ζώνη πρωτογενούς μεταλλεύματος (1 - 3 % Cu)	<ul style="list-style-type: none"> χαλκοκυρίτης CuFeS_2 χαλκοσίνης Cu_2S βορνίτης Cu_5FeS_4 σιδηροκυρίτης FeS_2 	<ul style="list-style-type: none"> 31 80 63
70m			

Πίνακας 2.2. Κάθετη διατομή μιας ιδανικής φλέβας χαλκούχου μεταλλεύματος.
(Ανδρεοπούλου – Μάγκου Ε., 1994, Δ. Διατριβή).

2.1.2. Ιδιότητες του χαλκού

Ο χαλκός είναι χημικό στοιχείο με ατομικό αριθμό 29, ατομικό βάρος 63.54, σημείο τήξης τους 1083°C και θερμοκρασία βρασμού τους 2567°C. Ο καθαρός χαλκός (εικόνα 2.1.), είναι μαλακό μέταλλο, έχει χαρακτηριστικό ερυθρωπό χρώμα, μεταλλική λάμψη και είναι ελατός⁸ και όλκιμος. Είναι πολύ καλός αγωγός της θερμότητας και του ηλεκτρισμού. Έχει σκληρότητα από 50 έως 60 μονάδες στην

⁸ Ελατότητα είναι η ικανότητα που έχουν τα μέταλλα να επιδέχονται μορφοποίηση υπό πίεση με διάφορους τρόπους χωρίς να καταστρέφονται. Τα μέταλλα που έχουν υψηλό βαθμό ελατότητας ονομάζονται ελατά.

κλίμακα Vickers (HV) μετά τη χύτευσή του, ενώ η σκληρότητά του μετά από ισχυρή σφυρηλασία εν ψυχρώ ανέρχεται στους 100 - 120 (HV)⁹.



Εικόνα 2.1. Αυτοφυής χαλκός
(www.orykta.gr)

2.1.3. Κράματα Χαλκού

Σημαντικό στάδιο στην εξέλιξη της μεταλλουργίας και της μεταλλοτεχνίας αποτέλεσε η μίξη των μετάλλων, η δημιουργία δηλαδή των κραμάτων. Κράμα είναι ένα υλικό με μεταλλικές ιδιότητες, ομοιογενές μακροσκοπικά, το οποίο αποτελείται από δύο ή περισσότερα στοιχεία από τα οποία το ένα τουλάχιστον είναι μέταλλο. Τα κυριότερα κράματα χαλκού στην προϊστορία ήταν το κράμα χαλκού-αρσενικού (Cu-As), χαλκού - κασσιτέρου (Cu-Sn), και σπανιότερα αυτά τα δύο μαζί (Cu-As-Sn). Ο μόλυβδος (Pb) αποτελούσε κυρίως δευτερεύον κραματικό στοιχείο, ωστόσο σε κάποιες περιπτώσεις εντοπίζεται και ως κύριο¹⁰.

Η κραμάτωση του χαλκού επέφερε σημαντικές αλλαγές στις χημικές και μηχανικές ιδιότητες του προϊόντος. Το γεγονός αυτό πιθανόν να αποτέλεσε τον κύριο λόγο ανάπτυξης των κραμάτων. Οι κυριότερες αλλαγές που παρατηρούνται στο μέταλλο και πιθανόν προσέλκυσαν το ενδιαφέρον των αρχαίων μεταλλουργών, παρατίθενται παρακάτω. Ανάλογα με το είδος και το ποσοστό των κραματικών στοιχείων παρατηρείται αλλαγή στο χρώμα, γεγονός που θα ήταν σημαντικό για τα

⁹ Τσέλιος Χ., *ό.π.*, σ. 58.

¹⁰ Papadimitriou G., "The technological evolution of copper alloys in the Aegean during the prehistoric period", στο, Tzachili I. (ed.), *Aegean Metallurgy in the Bronze Age, Proceedings of an International Symposium held at the University of Crete, Rethymnon Greece, on November 19-21, 2004*. Ta Pragmata Publications, Athens 2008, pp. 271-288.

αντικείμενα καλλωπισμού ή διακοσμητικού χαρακτήρα ¹¹. Ένα σημαντικό χαρακτηριστικό της χρήσης και λειτουργίας του μετάλλου, που αλλάζει με την προσθήκη κραματικών στοιχείων είναι η σκληρότητά του, η οποία εξαρτάται από την σκληρότητα του στοιχείου που προστίθεται. Σημαντικό πλεονέκτημα για την κατεργασία του μετάλλου με την τεχνική της χύτευσης πιθανόν να αποτέλεσε για τον αρχαίο μεταλλουργό η μεγαλύτερη ευχυτότητα ¹² που χαρακτηρίζει τα κράματα, καθώς επίσης και το γεγονός πως τα κράματα έχουν χαμηλότερο σημείο τήξης από αυτό του καθαρού χαλκού με αποτέλεσμα την ανάγκη επίτευξης χαμηλότερων θερμοκρασιών για την τήξη και παραγωγή του μετάλλου.

2.2 Στάδια παραγωγής των αρχαίων μετάλλων

2.2.1. Αναγνώριση και απόληψη μεταλλεύματος

Το πρώτο στάδιο της μεταλλουργικής διαδικασίας αποτελεί η αναγνώριση και απόληψη του μεταλλεύματος. Το κυριότερο χαρακτηριστικό εντοπισμού των μεταλλοφόρων ορυκτών αποτελεί το έντονο χρώμα τους, ενώ άλλα στοιχεία όπως το βάρος, οι μαγνητικές τους ιδιότητες και τα συνοδά ορυκτά συντελούν στη διάκρισή τους ¹³. Εντοπίζονται συνήθως, με τη μορφή φλεβών μεταξύ των πετρωμάτων στο γεωλογικό υπόβαθρο. Η απόληψή τους γινόταν με επιφανειακή ή υπόγεια εξόρυξη, όπως τεκμηριώνεται από τις αρχαίες μεταλλευτικές στοές που έχουν σε κάποιες περιπτώσεις αλλοιωθεί ή καταστραφεί από τη σύγχρονη μεταλλευτική δραστηριότητα ¹⁴ (εικόνα 2.2.). Στον Ελλαδικό χώρο αρχαίες μεταλλευτικές στοές έχουν εντοπιστεί σε διάφορες περιοχές (Κύθνο, Σίφνο, Θάσο, Χαλκιδική). Ωστόσο, ενδείξεις για πιθανή εκμετάλλευση των μεταλλοφόρων θέσεων κατά την αρχαιότητα δίνουν τα υλικά κατάλοιπα μεταλλουργικής δραστηριότητας σε περιοχές που αποτελούσαν πιθανές πηγές εκμετάλλευσης.

¹¹ Ό.π., σ. 275.

¹² Με τον όρο ευχυτότητα δηλώνεται η μεγάλη βαθμού ρευστότητα του κράματος με αποτέλεσμα την εύκολη ροή στη μήτρα για την δημιουργία του αντικειμένου με ακρίβεια στις λεπτομέρειες. βλ. Papadimitriou G, ό.π., σ. 276.

¹³ Γεωργακοπούλου Μ., Μπασιάκος Γ., "Η Παραγωγή των Αρχαίων Μετάλλων και η Μελέτη των Αντίστοιχων Καταλοίπων", στο, Λυριτζής Ι., Ζαχαριάς Ν.(επιμ.), *Αρχαιο-Υλικά, αρχαιολογικές, αρχαιομετρικές και πολιτισμικές προσεγγίσεις*, εκδόσεις. Παπαζήση, Αθήνα 2010, σσ.419 - 442.

¹⁴ Ό.π., σ. 422.



Εικόνα 2.2. Αρχαίες στοές που αποκαλύφθηκαν σε σύγχρονο μεταλλείο στη Σίφνο. (Barber R.L.N., 1994, p.110., φωτ. Gale N.).

2.2.2. Εμπλουτισμός

Δεύτερο στάδιο της παραγωγικής διαδικασίας αποτελεί ο εμπλουτισμός (beneficiation). Σε αντίθεση με την έννοια της λέξης, η διαδικασία εμπλουτισμού αφορούσε στην απομάκρυνση των στείρων υλικών από το μεταλλοφόρο ορυκτό, προκειμένου να υπάρχει μεγαλύτερη ομοιογένεια και περιεκτικότητα σε μέταλλο, στο μίγμα προς εκκαμίνευση. Η διαδικασία του εμπλουτισμού ήταν απαραίτητη, καθώς κατά την εξόρυξη του μεταλλεύματος το μεταλλοφόρο ορυκτό συνοδευόταν από τα περιβάλλοντα πετρώματα. Ο εμπλουτισμός γινόταν είτε με θραύση του μεταλλεύματος και επιλογή μακροσκοπικά των ορυκτών του χαλκού με βάση τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά τους (χρώμα, βάρος κτλ.), είτε διαχωρίζοντας τα βαρύτερα και πλουσιότερα σε μέταλλο μέρη με τη χρήση νερού ή αέρα¹⁵. Η διαδικασία του εμπλουτισμού, πιστεύεται πως πραγματοποιούνταν κοντά στις θέσεις εξόρυξης του μεταλλεύματος¹⁶.

¹⁵ Ο.π., σ. 425.

¹⁶ Οι θέσεις υποδεικνύονται και από τα υλικά κατάλοιπα που εντοπίζονται στην ευρύτερη περιοχή, όπως λίθινα εργαλεία και τριβεία.

2.2.3. Εκκαμίνευση

Ακολουθούσε η εκκαμίνευση του μεταλλεύματος, η διαδικασία δηλαδή απόληψης του μετάλλου από το μέταλλευμα με τη μέθοδο της τήξης που επιτυγχάνεται σε υψηλές θερμοκρασίες μέσα σε κάμινο. Πρόκειται για το στάδιο της παραγωγικής διαδικασίας της αναγωγής του μεταλλοφόρου ορυκτού σε μέταλλο. Η γνώση της πυροτεχνολογίας θα έπαιξε σημαντικό ρόλο στην επίτευξη αυτής της διαδικασίας¹⁷. Οι θερμοκρασίες που έπρεπε να επιτευχθούν ήταν πολύ υψηλές, καθώς το σημείο τήξης του χαλκού είναι οι 1083°C σε αναγωγικές συνθήκες. Το καύσιμο που πιθανόν χρησιμοποιούνταν ήταν το ξυλοκάρβουνο καθώς όταν καίγεται ατελώς παράγει μονοξείδιο του άνθρακα που είναι και το αναγωγικό μέσο¹⁸. Για την εκκαμίνευση του μεταλλεύματος απαιτούνταν μεγάλη ποσότητα καύσιμης ύλης γεγονός που υποδεικνύει την πιθανή μεταφορά του μεταλλεύματος κοντά στην πηγή της καύσιμης ύλης¹⁹. Εκτός από το μέταλλευμα και την καύσιμη ύλη κύριο συστατικό της διαδικασίας της εκκαμίνευσης αποτελούσε το συλλίπασμα (flux). Επρόκειτο για ανόργανες κυρίως φυσικές ουσίες, που προστίθεντο κατά την εκκαμίνευση και συνέβαλλαν στην ταπείνωση του σημείου τήξης του μεταλλεύματος, τη δημιουργία μιας πιο ρευστής σκωρίας και στην χημική δέσμευση ανεπιθύμητων προσμίξεων κατά την πυρομεταλλουργική διαδικασία.

Η εκκαμίνευση πραγματοποιούνταν είτε σε μικρά πήλινα χωνευτήρια, είτε σε κοιλότητες μικρής διαμέτρου, διαμορφωμένες στην επιφάνεια του εδάφους επενδεδυμένες με πηλό ή αχυροπηλό, ή σε πολυπλοκότερες κατασκευές, τις πήλινες καμίνους. Η κάμιнос ήταν κυλινδρικού συνήθως σχήματος με οπές στο σώμα της²⁰. Η παροχή αέρα, κυρίαρχου παράγοντα για την επίτευξη και διατήρηση υψηλής θερμοκρασίας, επιτυγχανόταν με τη χρήση φουσερών τα οποία συνδέονταν με την κάμινο με πήλινα κυλινδρικά ακροφύσια (εικόνα 2.3.).

Οι διαδικασίες της εκκαμίνευσης και της χύτευσης²¹ σύμφωνα με τον Κ. Ζάχο δεν πραγματοποιούνταν κοντά στις θέσεις εξόρυξης αλλά κοντά στους οικισμούς²². Τα

¹⁷ Ζάχος Κ.Λ., 1996, ό.π., σ. 140.

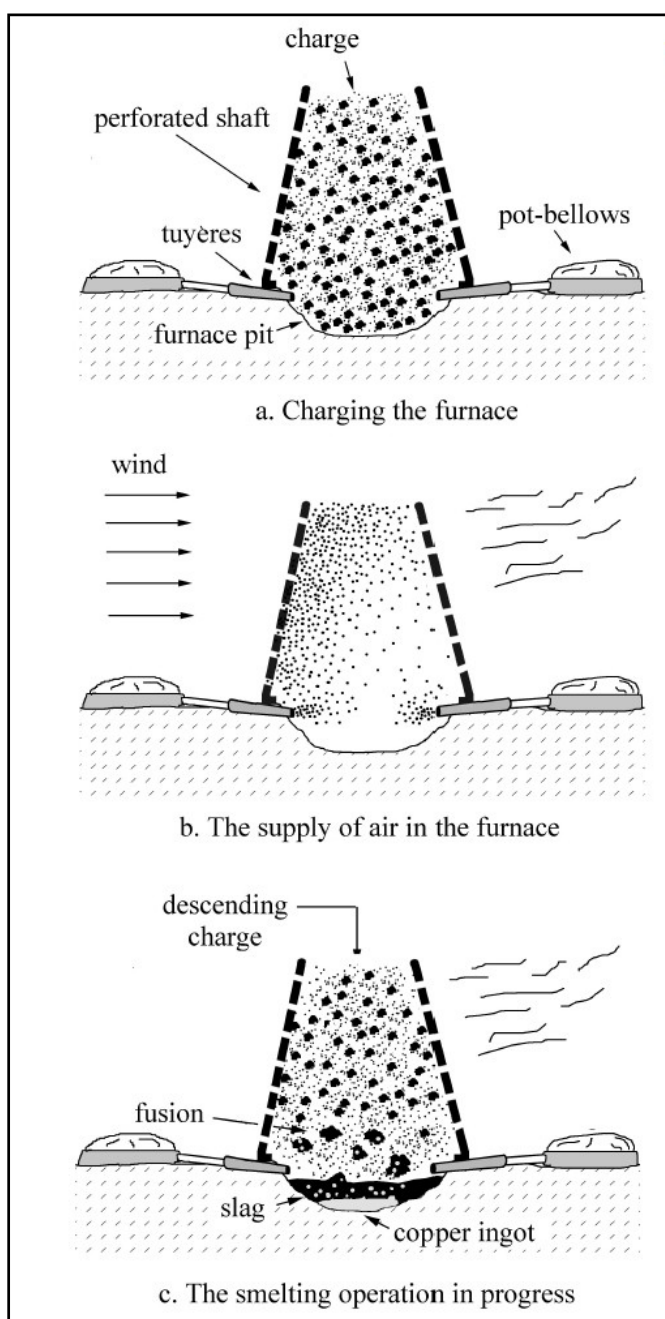
¹⁸ Γεωργακοπούλου Μ., Μπασιάκος Γ., ό.π., σ. 427.

¹⁹ Σύμφωνα με τους Tylecote et al, για την παραγωγή ενός κιλού μεταλλικού χαλκού απαιτούνταν περίπου σαράντα κιλά ξυλοκάρβουνο. βλ. Tylecote R.F., Ghaznavi H.A., Boydell P.J., "Partitioning of Trace Elements Between the Ores, Fluxes, Slags and Metal During the Smelting of Copper", *Journal of Archaeological Science* 4 (1977), pp. 305-333, p. 306.

²⁰ Αυτός ο τύπος καμίνου εντοπίζεται στο Χρυσοκάμινο ενώ ενδείξεις υπάρχουν για την χρήση του και σε κάποιες άλλες περιοχές του Αιγαίου..

²¹ Κύρια μέθοδος της προϊστορικής μεταλλοτεχνίας που περιγράφεται παρακάτω.

πήλινα χωνευτήρια και οι σκωρίες χαλκού που σχηματίζονται μέσα στην κάμινο κατά την διαδικασία της τήξης του μεταλλεύματος αποτελούν τα κυριότερα υλικά αρχαιολογικά τεκμήρια αυτής της διεργασίας. Η τεχνική της εκκαμίνευσης του χαλκού αναπτύχθηκε στην Ανατολία ή το Ιράν ήδη από την 6η χιλιετία π.Χ.²³. Στην περιοχή του Αιγαίου οι πρώτες ενδείξεις εκκαμίνευσης χρονολογούνται στην 4^η χιλιετία π.Χ.



Εικόνα 2.3. Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας εκκαμίνευσης από το Χρυσοκάμινο. (Catapotis M., Bassiakos Y., 2007, p.76).

²² Ζάχος Κ.Α., "Η Μεταλλουργία στην Ελλάδα και στη ΝΑ Ευρώπη κατά την 5^η και 4^η χιλιετία π.Χ., στο, *Η Ελλάδα στο ευρύτερο πολιτισμικό πλαίσιο των Βαλκανίων κατά την 5^η και 4^η χιλιετία π.Χ.*", Μουσείο Κυκλαδικής Τέχνης Ίδρυμα Ν.Π. Γουλανδρή, Αθήνα 2010, σσ. 77-91, σ.79.

²³ Tylecote R.F., *A History of Metallurgy*, 2nd ed., Maney for the Institute of Materials 1992, pg. xi.

2.2.4. Μεταλλοτεχνία

Τελευταίο στάδιο της παραγωγικής διαδικασίας (εικόνα 2.4.) αποτελούσε η μεταλλοτεχνία, η κατεργασία δηλαδή του μετάλλου με τη χρήση διαφόρων τεχνικών για τη διαμόρφωση του τελικού αντικειμένου. Οι δύο κυριότερες τεχνικές κατεργασίας του χαλκού ήταν η σφυρηλάτηση και η χύτευση.

Τα αυτοφυή μέταλλα μπορούσαν να σχηματοποιηθούν εύκολα με την τεχνική της σφυρηλάτησης. Ο αυτοφυής χαλκός χαρακτηρίζεται από υψηλό βαθμό καθαρότητας, είναι μαλακός και σκληραίνει με τη σφυρηλάτηση. Έχει ωστόσο, αποδειχθεί με πειράματα πως ο αυτοφυής χαλκός δεν μπορεί να υποστεί εκτεταμένη κατεργασία αν δεν θερμανθεί στο ενδιάμεσο στάδιο²⁴. Για το λόγο αυτό λοιπόν, ο προϊστορικός μεταλλουργός δεν άργησε να ανακαλύψει πως αν το μέταλλο θερμανθεί²⁵ και μετά σφυρηλατηθεί τα αποτελέσματα είναι ικανοποιητικότερα όσον αφορά στη δημιουργία ρωγματώσεων²⁶.

Για την κατασκευή χάλκινων αντικειμένων με την τεχνική της χύτευσης ο αρχαίος μεταλλουργός χρησιμοποίησε αρχικά λίθινες, μονές, ανοιχτού τύπου μήτρες και αργότερα διμερείς, όπου μπορούσε να κατασκευάσει πολυπλοκότερα αντικείμενα²⁷. Για την κατασκευή χυτών αντικειμένων χρησιμοποιήθηκαν κυρίως τα κράματα του χαλκού. Ο ιδιαίτερα μαλακός καθαρός χαλκός, με το υψηλό σημείο τήξης, δεν ήταν κατάλληλος για την κατασκευή τέχνηρων με αυτή την τεχνική, καθώς οξειδώνεται πολύ γρήγορα και καθιστά το μείγμα εύθρυπτο. Επιπλέον, η γρήγορη στερεοποίησή του δυσχεραίνει τη ροή του μετάλλου με αποτέλεσμα τη δημιουργία ατελειών στο τελικό αντικείμενο, σε αντίθεση με τα πιο εύχυτα κράματα αρσενικούχου και κασσιτερούχου χαλκού²⁸.

Μια ιδιαίτερα εξειδικευμένη μέθοδος χύτευσης ήταν η τεχνική του χαμένου κεριού που επέτρεπε τη δημιουργία πολυπλοκότερων και λεπτομερέστερων μορφών. Το σχήμα του επιθυμητού αντικειμένου διαμορφωνόταν σε κηρόμαζα η οποία καλυπτόταν έπειτα με πηλό. Ακολουθούσε το ψήσιμο του μοντέλου με αποτέλεσμα το λιώσιμο και την εκροή του κεριού από τις οπές που είχαν διανοιχθεί στο πήλινο καλούπι. Στο κενό που δημιουργούνταν, οι αρχαίοι μεταλλουργοί έχυναν το λιωμένο

²⁴ Ο.π., p.2.

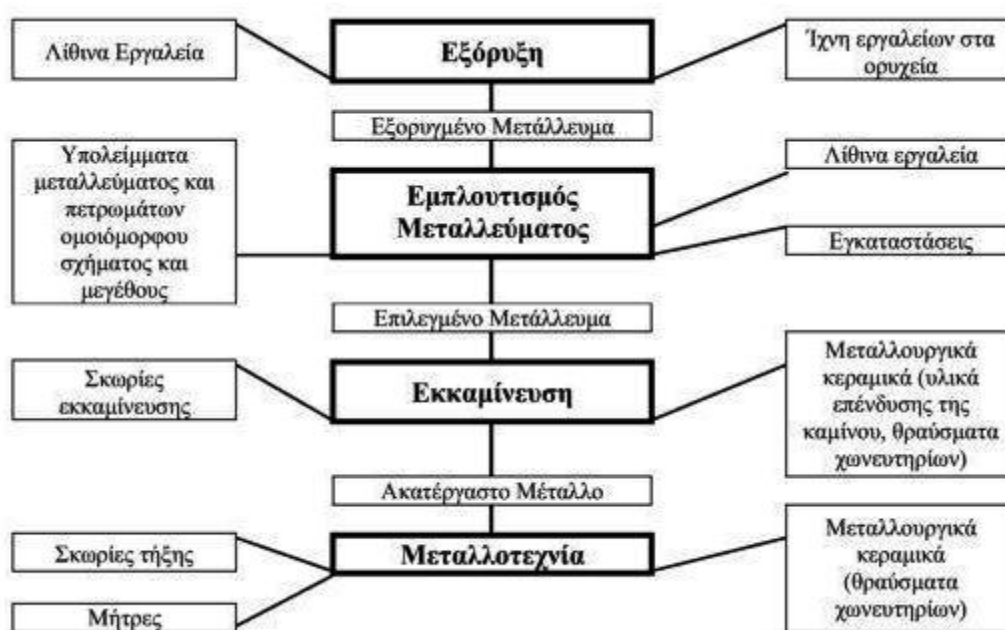
²⁵ Όταν η θερμοκρασία αναθέρμανσης είναι μικρότερη των 200°C το μέταλλο ανακτά τις αρχικές του ιδιότητες και γίνεται λιγότερο εύθρυπτο. Όταν η θερμοκρασία είναι μεγαλύτερη των 200 °C τότε αποκτά εκτός από τα παραπάνω και μεγαλύτερη αντοχή. Βλ. Ανδρεοπούλου - Μάγκου Ε., ό.π., σ. 48.

²⁶ Thompson, ό.π., p. 1.

²⁷ Ανδρεοπούλου-Μάγκου Ε., ό.π., σ. 49.

²⁸ Ο.π., σσ., 52-53.

μέταλλο και αφού αυτό κρύνει και ρευστοποιούνται, το καλούπι διαλύονται για να αποκαλύψει το τελικό αντικείμενο²⁹. Η μέθοδος αυτή αναπτύχθηκε κατά τη 2^η χιλιετία π.Χ. στην Άπω Ανατολή. Στον Ελλαδικό χώρο, ευρήματα που αποδίδονται κατασκευαστικά σε αυτή την τεχνική έχουν βρεθεί στη Σύρο και τη Νάξο και χρονολογούνται στο 2300 π.Χ., καθώς και αφιερωματικά ειδώλια από την Κρήτη που χρονολογούνται στο 1600π.Χ.³⁰.



Εικόνα 2.4. Απλοποιημένο διάγραμμα των βασικών βημάτων παραγωγής μετάλλου. (Τσέλλιος Θ., Διδακτορική Διατριβή, σ.47).

²⁹ Renfrew C. - Bahn P., *Αρχαιολογία, Θεωρίες, Μεθοδολογία και Πρακτικές Εφαρμογές*, Ινστιτούτο του Βιβλίου - Α. Καρδαμίτσα, Αθήνα, 2001, σ. 355.

³⁰ Ανδρεοπούλου - Μάγκου Ε., *ό.π.*, σ. 51.

2.2.5 Στάδια και Τεχνικές μορφοποίησης του χαλκού και των κραμάτων του

Τα εξελικτικά στάδια της τεχνολογίας του χαλκού μπορούν να συνοψιστούν στα παρακάτω³¹:

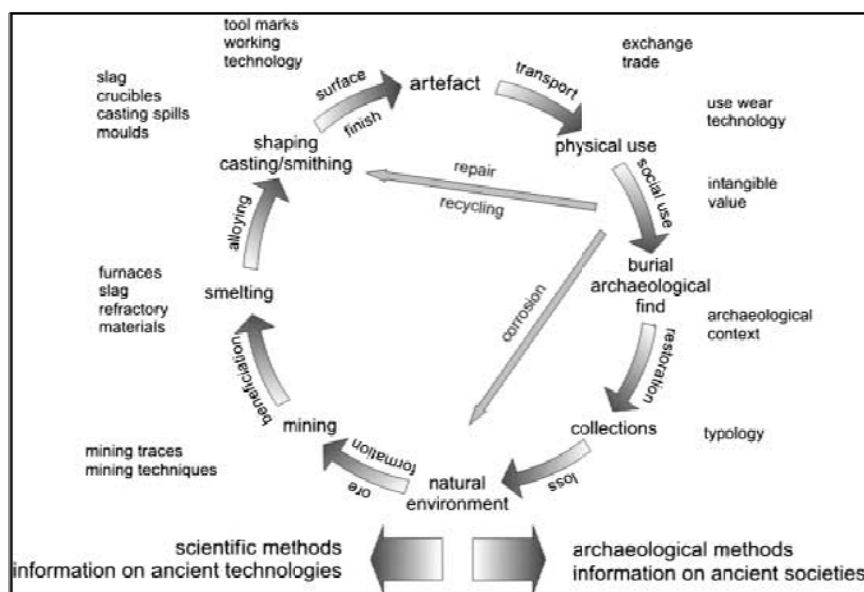
- 1) Σχηματοποίηση αυτοφυούς χαλκού με σφυρηλάτηση εν ψυχρώ: Ο αυτοφυής χαλκός (μεταλλικός χαλκός που βρίσκεται σε αυτή τη μορφή στη φύση, σε σβώλους), μπορεί να σχηματοποιηθεί με σφυρηλάτηση, κοπή, λείανση κλπ.).
- 2) Ανόπτηση αυτοφυούς χαλκού και σφυρηλάτηση εν θερμώ: Είναι η διαδικασία κατά την οποία το μέταλλο θερμαίνεται και σφυρηλατείται.
- 3) Εξόρυξη των οξυγονούχων και ανθρακούχων μεταλλευμάτων του χαλκού.
- 4) Τήξη και χύτευση του χαλκού, πρώτα σε μονή (ανοιχτή) μήτρα και έπειτα σε διμερείς μήτρες.
- 5) Κραμάτωση: Ανάμιξη του χαλκού με αρσενικό αρχικά και κασσίτερο αργότερα.
- 6) Εξαγωγή των θειούχων μεταλλευμάτων του χαλκού, μια διαδικασία αρκετά πιο πολύπλοκη από αυτή των οξυγονούχων και ανθρακούχων μεταλλευμάτων.
- 7) Χύτευση με τη μέθοδο του χαμένου κεριού: Με αυτή την τεχνική ήταν δυνατή η δημιουργία πιο περίπλοκων στη μορφολογία τους αντικειμένων.

³¹ Ζάχος Κ.Λ., 1996, ό.π. σ. 140 και Renfrew C. - Bahn P., ό.π., σ. 352.

3. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

3.1. Αρχαιομεταλλουργία

Η αρχαιομεταλλουργία είναι κλάδος της Αρχαιομετρίας³² που ασχολείται με όλες τις πτυχές της παραγωγής των αρχαίων μετάλλων από τον εντοπισμό, την απόληψη και την επεξεργασία του μεταλλεύματος, συμπεριλαμβανομένων των μεθόδων και των υπολειμμάτων της επεξεργασίας, καθώς και των ίδιων των κατασκευών όπου αυτή πραγματοποιούνταν, μέχρι τη διανομή και τη χρήση των μεταλλικών αντικειμένων με τη χρήση αναλυτικών μεθόδων³³ (εικόνα 3.1).



Εικόνα 3.1 Ο κύκλος της αρχαιομεταλλουργίας.
(Rehren Th., Pernicka E., 2008, after Ottaway 1994).

Η χρήση εργαστηριακών τεχνικών στη μελέτη των μεταλλικών τέχνηργων της αρχαιότητας, συμβάλλει στην απάντηση ερωτημάτων που αφορούν στο είδος και τη σύνθεση του μετάλλου, τις τεχνολογικές διαδικασίες παραγωγής, καθώς και σε ζητήματα προέλευσης των υλικών καταλοίπων του παρελθόντος. Η κατανόηση όλης της μεταλλουργικής διαδικασίας από την εξόρυξη του μεταλλεύματος, έως το τελικό αντικείμενο με τη χρήση εργαστηριακών τεχνικών, δεν συνεισφέρει μόνο στη γνώση των τεχνολογικών επιλογών των αρχαίων μεταλλουργών, αλλά μας επιτρέπει να ανασυνθέσουμε τις κοινωνικές δομές και σχέσεις στην προϊστορία.

³² Η Αρχαιομετρία ως επιστήμη εδραιώθηκε με την ίδρυση του περιοδικού *Archaeometry* το 1958.

³³ Rehren Th., Pernicka E., "Coins, Artefacts and Isotopes-Archaeometallurgy and Archaeometry", *Archaeometry* 50, 2 (2008), pp. 232-248.

Ήδη από το τέλος του 18^{ου} αιώνα πραγματοποιούνται αναλύσεις αρχαίων μεταλλικών καταλοίπων που αφορούν στον προσδιορισμό της σύνθεσής τους. Οι δημοσιεύσεις ερευνών πληθαίνουν καθ' όλη την διάρκεια του 19^{ου} αιώνα, ενώ κατά τον 20^ο αιώνα η ποικιλία, το εύρος και οι δυνατότητες των επιστημονικών μεθόδων ανάλυσης που εφαρμόζονται στη μελέτη των αρχαιολογικών καταλοίπων της αρχαιότητας εξελίσσεται ραγδαία³⁴. Οι μέθοδοι αυτές μπορεί να διαφέρουν ανάλογα με το είδος των υπό εξέταση ευρημάτων και εξαρτώνται κυρίως από το αρχαιολογικό ερώτημα που καλούνται να ερευνήσουν. Ωστόσο, κατά την επιλογή μίας μεθόδου ανάλυσης υπάρχουν και κάποιοι περιορισμοί όπως το κόστος, η καταστροφικότητα και οι δυνατότητες κάθε τεχνικής. Τα κριτήρια αυτά σε συνδυασμό με το αρχαιολογικό ερώτημα οδηγούν στην επιλογή της εκάστοτε μεθόδου ανάλυσης. Οι μέθοδοι αυτές χωρίζονται συνήθως σε δύο μεγάλες κατηγορίες, που χαρακτηρίζονται από την ανάγκη χρήσης ή μη δείγματος από το υπό μελέτη αντικείμενο, στις καταστροφικές και μη καταστροφικές τεχνικές. Όσον αφορά στις δειγματοληπτικές – καταστροφικές τεχνικές, στις περισσότερες περιπτώσεις απαιτούνται πολύ μικρού μεγέθους δείγματα που δεν αλλοιώνουν την εικόνα του ευρήματος, τουλάχιστον μακροσκοπικά. Οι αρχές λειτουργίας καθώς και τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα κάθε μεθόδου στην μελέτη της αρχαιομεταλλουργίας αναλύονται παρακάτω³⁵.

3.2 Εξέλιξη των αναλυτικών μεθόδων

Η αρχαιομεταλλουργία μελετά τόσο τα αρχαιολογικά κατάλοιπα της πρωτογενούς παραγωγής των μετάλλων που προέρχονται από τις διαδικασίες της εξόρυξης, του εμπλουτισμού και της εκκαμίνευσης των μεταλλευμάτων, όπως οι μεταλλουργικές σκωρίες και τα τμήματα πήλινων χωνευτηρίων και καμίνων, όσο και τα τελικά μεταλλικά αντικείμενα. Η μελέτη των καταλοίπων τόσο της πρωτογενούς παραγωγής όσο και των αντικειμένων της μεταλλοτεχνίας, γίνεται με τη χρήση αναλυτικών μεθόδων των θετικών επιστημών. Η ανάλυση των μεταλλουργικών καταλοίπων, όπως για παράδειγμα οι σκωρίες, δίνει πληροφορίες για τη μεταλλουργική διαδικασία, το είδος των ορυκτών και τις συνθήκες εκκαμίνευσης. Η χρήση των αναλυτικών

³⁴ Craddock P.T., "The Composition of the Copper Alloys used by the Greek, Etruscan and Roman Civilizations, The Greeks before the Archaic Period", *Journal of Archaeological Science* 3 (1976), pp. 93-113, p. 93.

³⁵ Στο παρόν, κεφάλαιο 3.4.

τεχνικών στη μελέτη των προϊόντων της μεταλλοτεχνίας στοχεύει κυρίως στην ανασύνθεση των τεχνολογικών επιλογών των αρχαίων τεχνιτών, στον προσδιορισμό της χημικής τους σύστασης και τον εντοπισμό της προέλευσης των μεταλλευμάτων που χρησιμοποιήσαν οι αρχαίοι μεταλλουργοί.

Η μελέτη των μεταλλικών καταλοίπων της προϊστορίας με τη χρήση μεθόδων των θετικών επιστημών μπορεί να χωριστεί σε δύο κατηγορίες. Τις μελέτες προσδιορισμού της προέλευσης και τις μελέτες που δίνουν πληροφορίες για τον προσδιορισμό της σύνθεσης και την τεχνολογία κατασκευής των μετάλλων και των μεταλλικών τέχνηργων.

Όσον αφορά στην ανασύνθεση της τεχνολογίας κατασκευής αρχικά προσδιορίζεται το είδος των κραμάτων που χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή των μεταλλικών τέχνηργων μέσα από τον προσδιορισμό της χημικής τους σύστασης. Ακολουθεί η μελέτη των μεθόδων κατασκευής του κάθε αντικειμένου, εάν χρησιμοποιήθηκε δηλαδή η τεχνική της χύτευσης ή της σφυρηλάτησης ή συνδυασμός των μεθόδων αυτών, καθώς και η πιθανή μέθοδος διακόσμησής τους. Ωστόσο, με την πάροδο του χρόνου η χρήση των αναλυτικών τεχνικών επικεντρώθηκε στον τομέα ανίχνευσης του τρόπου παραγωγής και εξαμίνευσης των μετάλλων, μέσα από τη μελέτη των μεταλλουργικών καταλοίπων όπως οι σκωρίες και τα υπολείμματα στα πήλινα χωνευτήρια και τις πήλινες καμίνους³⁶.

Στην Ευρώπη, οι πρώτες μελέτες που πραγματοποιήθηκαν με την εφαρμογή επιστημονικών μεθόδων και πραγματεύονταν το θέμα της σύνθεσης των αρχαίων μετάλλων ξεκίνησαν στο τέλος του 18ου αιώνα. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η έρευνα του Martin Heinrich Klaproth³⁷, ο οποίος το 1795 προχώρησε στη μελέτη της σύστασης χάλκινων νομισμάτων. Τα πρώτα ερωτήματα, μέχρι και τα μέσα περίπου του 20ου αιώνα, αφορούσαν στη σύσταση των μετάλλων και των κραμάτων τους και στη χρονική τους ακολουθία³⁸. Ωστόσο, το ζήτημα του προσδιορισμού της

³⁶ Tite, M.S. , "Archaeological Science – Past Achievements and Future Prospects", *Archaeometry* 33, 2 (1991), pp. 139-151, p. 145.

³⁷ Γερμανός χημικός που συχνά αποκαλείται ως ο "πατέρας" της αναλυτικής χημείας επειδή καθιέρωσε μια συστηματική μεθοδολογία για την εφαρμογή της. Διεξήγαγε την πρώτη γνωστή συνθετική ανάλυση νομισμάτων, εντόπισε πως επρόκειτο για κράματα χαλκού και έκανε εκτίμηση της σύνθεσής τους. Βλ. Glascock M. D., *Compositional Analysis in Archaeology*, Oxford Handbooks Online, Online Publication Date: April 2016, pp. 1-23, p. 2.

³⁸ Pollard A.M., Bray P., "Chemical and Isotopic Studies of Ancient Metals", στο, Roberts B.W., Thornton C.P. (eds.), *Archaeometallurgy in Global Perspective. Methods and Synthesis*, Springer, 2014, pp.217-238, p. 228-229.

προέλευσης³⁹, το οποίο συγκέντρωσε το ενδιαφέρον των ερευνητών, δεν άργησε να διατυπωθεί. Η πρώτη προσέγγιση στο θέμα της προέλευσης αφορούσε στον προσδιορισμό των δευτερευόντων στοιχείων τα οποία θα οδηγούσαν στον προσδιορισμό της φύσης των ορυκτών από τα οποία προέρχονταν το μέταλλο και πιθανόν και της περιοχής προέλευσής τους. Ωστόσο, οι έως τότε διαθέσιμες αναλυτικές μέθοδοι δεν μπορούσαν να ακολουθήσουν πρακτικά την εξέλιξη των ιδεών, έως το τέλος της δεκαετίας 1920 που οι εργαστηριακές μέθοδοι ανάλυσης άρχισαν να χρησιμοποιούνται για να προσεγγίσουν το θέμα του προσδιορισμού της προέλευσης των αρχαίων μετάλλων⁴⁰. Η χρήση του αποτυπώματος της χημικής σύστασης για την ανίχνευση των πηγών της πρώτης ύλης των μεταλλικών αντικειμένων αποτέλεσε έναν από τους κύριους στόχους της αρχαιολογικής χημείας από το 1930.

Η ανάπτυξη ενόργανων μεθόδων ανάλυσης όπως η φασματοσκοπία οπτικής εκπομπής OES (optical emission spectroscopy) κατά τις δεκαετίες 1920 και 1930, αποσκοπούσε στην κατανόηση της τεχνολογίας κατασκευής των αρχαίων χαλκών τέχνηργων και των κραμάτων τους. Η μέθοδος αυτή κατέστησε δυνατό τον προσδιορισμό πολλαπλών ιχνοστοιχείων με μεγαλύτερη ευαισθησία και την ανάλυση μεγαλύτερου αριθμού δειγμάτων με μεγαλύτερη ταχύτητα⁴¹. Αυτή η πρόοδος αποτέλεσε το έναυσμα συστηματικών μελετών για την ανάλυση μεταλλικών αντικειμένων της αρχαιότητας. Τα μεγάλα προγράμματα που ξεκίνησαν να υλοποιούνται τα επόμενα χρόνια είχαν ως αποτέλεσμα τη δημοσίευση των δεδομένων αυτών των αναλύσεων. Ως αποτέλεσμα της ταχείας τεχνολογικής εξέλιξης κατά το Β΄ παγκόσμιο πόλεμο, το διάστημα που ακολούθησε χαρακτηρίζεται από μεγάλο εύρος ανάπτυξης αναλυτικών τεχνικών που χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη του παρελθόντος. Μια επαναστατική μέθοδος που εμφανίστηκε στα μέσα της δεκαετίας του 1950 ήταν η ανάλυση με Νετρονική Ενεργοποίηση (NAA) η οποία έδινε τη δυνατότητα μέτρησης περισσότερων στοιχείων με μεγάλη σχετικά ακρίβεια και ορθότητα. Άλλες τεχνικές που αναπτύχθηκαν στα επόμενα χρόνια και χρησίμευσαν στον προσδιορισμό της χημικής σύστασης των αρχαιολογικών υλικών καταλοίπων ήταν η Φασματοσκοπία Φθορισμού ακτίνων X (XRF) και η Εκπομπή ακτίνων X

³⁹ Pernicka E., "Provenance Determination of Archaeological Metal Objects", στο, Roberts.B.W., Thornton C.P. (eds.), *Archaeometallurgy in Global Perspective. Methods and Synthesis*, Springer, 2014, pp.239-268, p.239.

⁴⁰ ό.π., pp. 239-240.

⁴¹ Glascock M. D., ό.π., p. 3.

Επαγωγικού Πρωτονίου (PIXE) καθώς και η Φασματομετρία Μάζας (Mass Spectrometry) - Φασματοσκοπία Πλάσματος Επαγωγικής Σύζευξης (ICP-MS)⁴².

Το ζήτημα του προσδιορισμού της προέλευσης των μετάλλων, δηλαδή της συσχέτισης των μεταλλικών αντικειμένων με την πιθανή πηγή προέλευσης της πρώτης ύλης από την οποία ήταν κατασκευασμένα, συνέχισε να απασχολεί την επιστημονική κοινότητα. Η προσπάθεια προσδιορισμού της προέλευσης μέσα από την μελέτη των ιχνοστοιχείων ήταν ανεπαρκής, καθώς πολλές αρχαίες πηγές μεταλλευμάτων χαλκού μπορεί να εμφανίζουν όμοια ιχνοστοιχεία⁴³. Επιπλέον, η ανακύκλωση των μετάλλων και οι αλλαγές σε κάποια ιχνοστοιχεία κατά την εκκαμίνευση, ανάλογα με το είδος του μεταλλεύματος και τις θερμοκρασίες που απαιτούνταν, αποτελούσαν σημαντικούς περιορισμούς στην αναζήτηση της σύνδεσης του μετάλλου με την πηγή προέλευσής του. Η τεχνική της ανάλυσης με Ισότοπα Μολύβδου⁴⁴ που αναπτύσσεται κατά τη δεκαετία του 1960, ήρθε να αντιμετωπίσει αυτά τα προβλήματα. Η μέθοδος αυτή εφαρμόστηκε αρχικά στον μόλυβδο και τον άργυρο, ενώ αργότερα η επέκτασή της εφαρμογής της στον χαλκό και τα κράματά του, οδήγησε τις μελέτες προέλευσης στη συσχέτιση των μεταλλικών αντικειμένων με τις πιθανές πηγές των μεταλλευμάτων τους⁴⁵. Η μέθοδος αυτή μπορεί να εφαρμοστεί στα χάλκινα τέχνηρα καθώς η ισοτοπική σύνθεση του μολύβδου που περιέχεται στο χαλκό, δεν αλλάζει κατά τη διαδικασία παραγωγής του μετάλλου από το μεταλλευμα σε αντίθεση με τα δευτερεύοντα στοιχεία και τα ιχνοστοιχεία⁴⁶.

Η ανάπτυξη της Νέας Αρχαιολογίας από τα τέλη του 1950 και τις αρχές της δεκαετίας του 1960 με τις νέες θεωρητικές προσεγγίσεις, αντικαθιστά την έως τότε γνωστή αρχαιολογική αντίληψη του 1930, με νέες προσεγγίσεις σχετικά με την ανθρωπολογία και τις κοινωνικές επιστήμες, προκειμένου να προσπαθήσει να ερμηνεύσει και όχι απλώς να περιγράψει τη δράση του ανθρώπου από την προϊστορία. Μέσα σε αυτό το θεωρητικό και χρονικό πλαίσιο, αναπτύσσεται και η Αρχαιομετρία, η χρήση δηλαδή επιστημονικών τεχνικών για την ανάλυση των υλικών καταλοίπων της αρχαιότητας, προκειμένου να συμβάλλουν στη διαμόρφωση της ερμηνείας των πολιτισμών του παρελθόντος.

⁴² Glascock M.D., ό.π., p. 4.

⁴³ Pernicka E., 2014, ό.π., p. 229.

⁴⁴ ό.π., p. 231.

⁴⁵ Rehren Th. - Pernicka E., ό.π., p. 238.

⁴⁶ Pernicka E., 2014, ό.π., p. 248.

Η Φασματοσκοπία Οπτικής Εκπομπής (OES), αντικαταστάθηκε τη δεκαετία του 1980 από τη Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης (AAS), ενώ η Φασματομετρία Εκπομπής Πλάσματος Επαγωγικής Σύζευξης (ICPS) που εισάγεται ήδη από τη δεκαετία του 1970, αλλά τη δεκαετία του 1990 παρουσιάζει μεγάλη εξέλιξη στην οργανολογία της (ICP-AES), επιτρέπει υψηλότερα όρια ανίχνευσης και μεγαλύτερη διακριτική ικανότητα⁴⁷.

Η συνεχής εξέλιξη των αναλυτικών τεχνικών που σε πολλές περιπτώσεις, όπως ήδη έχουμε αναφέρει, έχει ως αποτέλεσμα την αντικατάσταση κάποιων μεθόδων από νέες με περισσότερες δυνατότητες, αναπόφευκτα θέτει σε αμφισβήτηση τα δεδομένα των αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση των παλαιότερων μεθόδων στο πλαίσιο διαφόρων προγραμμάτων.

Ένα σημαντικό ζήτημα που προκύπτει κατά τη χρήση δεδομένων αναλύσεων του παρελθόντος, αποτελεί τόσο η έλλειψη λεπτομερούς δημοσίευσης δεδομένων σχετικά με το περιβάλλον εύρεσης των αντικειμένων που αναλύθηκαν και τα αρχαιολογικά συγκείμενα, όσο και της απουσίας λεπτομερειών που αφορούν στις διαδικασίες και τα σημεία λήψης δείγματος, γεγονός που είναι απαραίτητο για την ασφαλή ερμηνεία των αποτελεσμάτων των αναλύσεων. Εκτός όμως από την περιορισμένη δημοσιευμένη πληροφορία ως προς τα προαναφερθέντα ζητήματα, το σημαντικότερο πρόβλημα που προκύπτει από τη χρήση δεδομένων αναλύσεων παλαιότερων ετών, είναι οι περιορισμένες δυνατότητες των τεχνικών που χρησιμοποιούνταν στο παρελθόν, συγκριτικά με τις σύγχρονες εργαστηριακές μεθόδους ανάλυσης.

Στην εξέλιξη της έρευνας αναφορικά με το προαναφερθέν ζήτημα θα συντελούσε σημαντικά η δημιουργία μιας κοινής και επικαιροποιημένης βάσης δεδομένων με τα αποτελέσματα των αναλύσεων τόσο των πρώτων χρόνων χρήσης εργαστηριακών τεχνικών για την μελέτη των χάλκινων αντικειμένων, όσο και των αναλύσεων των τελευταίων ετών, σε συνδυασμό με την σύγκριση και επανεξέταση, στις περιπτώσεις που θα κριθεί απαραίτητο, των παλαιότερων αναλυτικών δεδομένων με σύγχρονες μεθόδους.

Η διατύπωση νέων προβληματισμών και η αναζήτηση απαντήσεων σε πιο σύνθετα ερωτήματα από την επιστημονική κοινότητα επιτάσσει τόσο την εξέλιξη της ευαισθησίας και των δυνατοτήτων των υφιστάμενων εργαστηριακών μεθόδων ανάλυσης όσο και την ανάπτυξη νέων τεχνικών. Οι περιορισμοί της φύσης των

⁴⁷ Pollard A.M., Batt C.M., Stern B., Young S.M.M., *Analytical Chemistry in Archaeology*, Cambridge University Press, 2007, p. 76.

αρχαιολογικών ευρημάτων αναφορικά με την δυνατότητα λήψης δείγματος ή την δυσκολία μεταφοράς τους στους απαραίτητους εργαστηριακούς χώρους, καθιστά αναγκαία την ανάπτυξη φορητών συσκευών ανάλυσης και την ανάπτυξη μη δειγματοληπτικών τεχνικών.

3.3. Αρχαιολογικό Πλαίσιο

Πριν προβούμε στην ανάπτυξη των εργαστηριακών μεθόδων ανάλυσης των υλικών καταλοίπων της αρχαιότητας, είναι απαραίτητο να παρουσιάσουμε την αρχαιολογική μεθοδολογία που αφορά στην επιλογή και προετοιμασία των δειγμάτων προς εξέταση. Πρέπει στο σημείο αυτό να επισημανθεί πως η σωστή καταγραφή και μελέτη του χωρικού πλαισίου εντοπισμού του εκάστοτε αρχαιολογικού τεκμηρίου, είναι απαραίτητη για την εξέλιξη της έρευνας. Η χωρική ένταξή του σε συγκεκριμένο στρωματογραφικό ορίζοντα, με βάση το σημείο εύρεσής του κατά την ανασκαφική διαδικασία, και σε συνδυασμό με άλλους παράγοντες όπως για παράδειγμα τα συνευρήματα, είναι απαραίτητη για τη χρονολογική του ένταξη.

Η διαδικασία επιλογής των δειγμάτων προϋποθέτει τη διατύπωση ενός σαφούς αρχαιολογικού ερωτήματος. Αυτό αποτελεί απαραίτητη προϋπόθεση για την επιλογή των μεθόδων ανάλυσης. Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφέρουμε πως υπάρχουν σε κάποιες περιπτώσεις, κυρίως ανάλογα με το είδος του ευρήματος, κάποιιοι περιορισμοί. Ένας από αυτούς είναι η ανάγκη λήψης δείγματος για τη διενέργεια των αναλύσεων, όταν πρόκειται για τη χρήση καταστροφικών μεθόδων ανάλυσης. Αφού καθοριστούν οι αναλυτικές μέθοδοι ακολουθεί η επιλογή των δειγμάτων. Το δείγμα πρέπει να είναι αντιπροσωπευτικό του συνόλου των ευρημάτων, έτσι ώστε να επιτρέψει την εξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων. Με βάση το είδος και τη χρήση τους, τα χάλκινα ευρήματα κατατάσσονται στις ακόλουθες μεγάλες κατηγορίες:

- 1) Αντικείμενα καλλωπισμού (χάνδρες, περιάπτα κ.ά.),
- 2) Οικιακού εξοπλισμού (π.χ. αγγεία),
- 3) Εργαλεία (πέλεκεις, αξίνες, σμίλες κ.ά.) και
- 4) Όπλα (εγχειρίδια, μαχαιρίδια, αιχμές δοράτων, ξίφη κ.ά.).

Κάθε κατηγορία περιλαμβάνει πολλές ομάδες αντικειμένων οι οποίες με τη σειρά τους μπορούν να χωριστούν σε υποομάδες με βάση τα ιδιαίτερα τυπολογικά χαρακτηριστικά τους. Η ομαδοποίηση των ευρημάτων βοηθάει στην σύγκριση των

υποομάδων μίας κατηγορίας, καθώς και στη σύγκριση με αντίστοιχα σύνολα άλλων περιοχών. Είναι επίσης απαραίτητη για τη μελέτη των αποτελεσμάτων των αναλύσεων, ειδικότερα όταν πρόκειται να αναλυθεί μεγάλος αριθμός ευρημάτων. Η λεπτομερής καταγραφή των αντικειμένων και των σημείων από όπου θα ληφθεί το δείγμα προηγείται της λήψης του δείγματος. Πραγματοποιείται η φωτογράφησή τους, μετρώνται οι διαστάσεις τους, καταγράφονται οι λεπτομέρειες της μακροσκοπικής παρατήρησης (πιθανά ίχνη χρήσης κλπ.) και γενικότερα όλα τα χαρακτηριστικά που εξυπηρετούν τη μελέτη.

Η τυπολογική κατάταξη των ευρημάτων οδηγεί σε μια πρώτη εκτίμηση για το κοινωνικοοικονομικό υπόβαθρο των κοινωνιών από τις οποίες προέρχονται. Ταυτόχρονα, τα είδη και η τυπολογία των ευρημάτων, καθώς και τα κοινά χαρακτηριστικά με αντίστοιχα τέχνηρα άλλων πολιτισμών και μακρινών περιοχών, αποτελούν στοιχεία δηλωτικά των κοινωνικών επαφών και σχέσεων και της ανταλλαγής ιδεών στην προϊστορία. Η ομαδοποίηση των αντικειμένων σε κατηγορίες, είναι βοηθητική και για τη μελέτη τους με αναλυτικές τεχνικές οι οποίες καλούνται να ανιχνεύσουν ζητήματα σύνθεσης και προέλευσης των τέχνηρων και των πηγών των πρώτων υλών τους. Ο ρόλος της αρχαιομετρίας στη διερεύνηση των προαναφερθέντων ζητημάτων, καθώς και στην ανασύνθεση της εξέλιξης της παραγωγής των πρώτων υλών και των μεθόδων κατασκευής των αρχαίων τέχνηρων, είναι καθοριστικός. Η συμβολή των θετικών επιστημών, σε συνδυασμό με τις γνώσεις από άλλα πεδία όπως της γεωλογίας, της ορυκτολογίας, της μεταλλευτικής και της μεταλλουργίας - για την περίπτωση των καταλοίπων που πραγματεύεται η παρούσα εργασία - συμβάλλει καθοριστικά στην προσέγγιση των ερωτημάτων που θέτει η έρευνα. Μέσα από τα δεδομένα των αναλυτικών τεχνικών, με τη μελέτη της σύστασης των ευρημάτων και με τον συνδυασμό ποικίλων μεθόδων ανάλυσης, προσεγγίζονται τα ερωτήματα της αρχαιολογικής κοινότητας που ανασυνθέτουν τις δομές και σχέσεις καθώς και την εξέλιξή τους στην προϊστορία, μέσα από την ανάλυση των υλικών μαρτυριών των προϊστορικών κατοίκων.

3.4. Αναλυτικές Τεχνικές

Στη μελέτη των αρχαιομεταλλουργικών υλικών καταλοίπων συμβάλλει μεγάλος αριθμός εργαστηριακών τεχνικών με τη χρήση των οποίων διερευνώνται ζητήματα που αφορούν στη σύνθεση, στην τεχνολογία και στην προέλευση των υπό μελέτη ευρημάτων (πίνακας 3.1.). Οι πληροφορίες που παίρνουμε από τις διαφορετικές αναλύσεις, συνδυαστικά μεταξύ τους, αποσκοπούν στην αποσαφήνιση ζητημάτων που απασχολούν την αρχαιολογική κοινότητα. Ανάλογα με το είδος και τους σκοπούς της ανάλυσης, αυτές διακρίνονται σε χημικές αναλύσεις, ορυκτολογικές αναλύσεις και αναλύσεις εξέτασης της μικροδομής, καθώς και σε αναλύσεις προέλευσης.

Ανάλυση μεταλλικών αρχαιολογικών καταλοίπων	
Παρεχόμενες Πληροφορίες	Μέθοδοι Ανάλυσης
Αναγνώριση πρώτης ύλης	XRF
	NAA
	AAS
	SEM-EDS
Τεχνολογία κατασκευής	Μεταλλογραφική εξέταση
	SEM
Γεωγραφική πηγή προέλευσης πρώτης ύλης	Ισοτοπική ανάλυση
	Ανάλυση Ιχνοστοιχείων

Πίνακας 3.1. Η χρήση των αναλυτικών τεχνικών στη μελέτη των μεταλλικών αντικειμένων

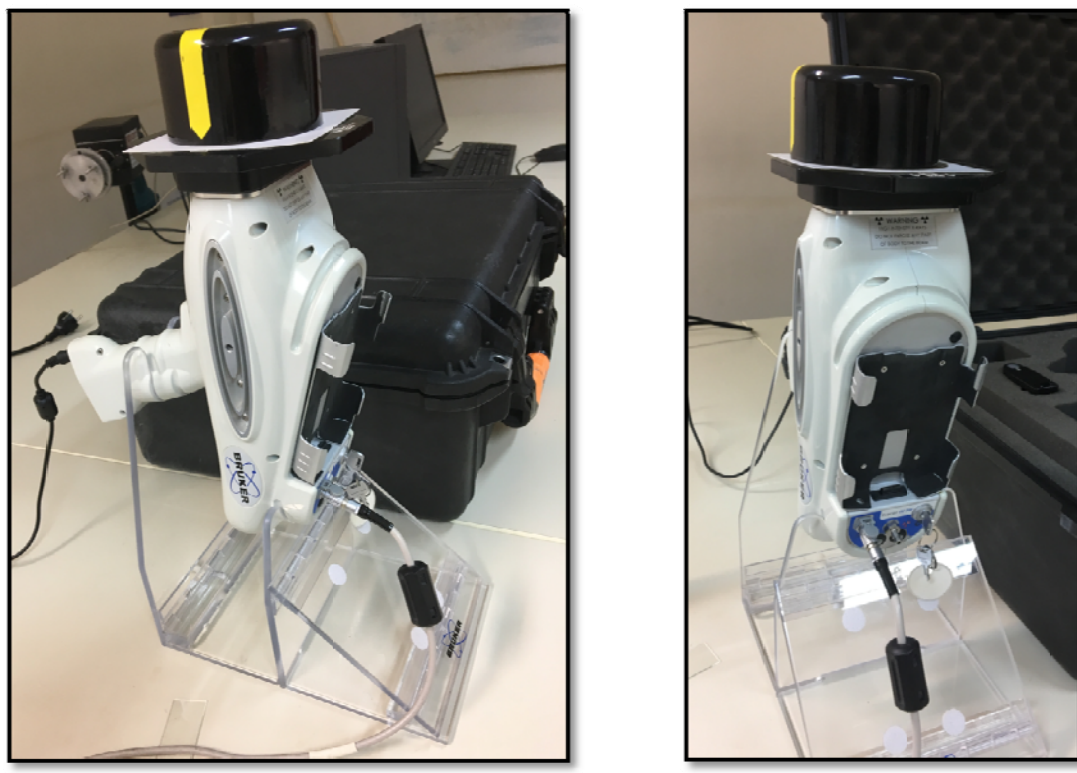
Χημικές αναλύσεις : Οι χημικές αναλύσεις αποσκοπούν στην ανίχνευση και τον ποσοτικό προσδιορισμό των επιμέρους στοιχείων σε κάθε υλικό. Η χρήση τους είναι απαραίτητη για το χαρακτηρισμό των υλικών, καθώς επιτρέπει την ομαδοποίηση των υπό μελέτη ευρημάτων με βάση τα κοινά χαρακτηριστικά της σύνθεσής τους. Τέτοιες αναλυτικές τεχνικές είναι η Φασματοσκοπία Φθορισμού ακτίνων X (XRF), η Ανάλυση με Νετρονική Ενεργοποίηση (NAA), η Φασματοσκοπία Εκπομπής Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (ICP-OES)⁴⁸ και η Φασματομετρία Ατομικής απορρόφησης (AAS)⁴⁹.

⁴⁸ Γεωργακοπούλου Μ.-Μπασιάκος Ι., ό.π., σ.433.

⁴⁹ Renfrew C.-Bahn P., ό.π., σ.375.

3.4.1 XRF (X-ray Fluorescence Spectrometry)

Η Φασματοσκοπία Φθορισμού ακτίνων X (XRF), είναι μια μη καταστροφική μέθοδος ανάλυσης που επιτρέπει την άμεση ποιοτική και ποσοτική στοιχειακή ανάλυση των ανόργανων υλικών. Στη μελέτη των μεταλλικών αντικειμένων χρησιμοποιείται για την ταυτοποίηση, το χαρακτηρισμό και τη χαρτογράφηση των μετάλλων⁵⁰. Τα πρώτα χρησιμοποιούμενα όργανα για την ανάλυση δειγμάτων εμφανίζονται τη δεκαετία του 1930 με εφαρμογή στη μεταλλουργία και την εξόρυξη μετάλλων. Σημαντικό πλεονέκτημα της μεθόδου πέραν της φορητότητας⁵¹ (εικόνα 3.2.), αποτελεί η δυνατότητα ανίχνευσης όλων σχεδόν των βαρύτερων από το φθόριο χημικών στοιχείων του περιοδικού πίνακα, καθώς και ο ταυτόχρονος προσδιορισμός τους. Η μέθοδος χρησιμοποιείται εργαστηριακά και ανάλογα με τον τομέα εφαρμογής της, χρησιμοποιούνται διαφορετικοί τύποι φασματοφωτομέτρων.



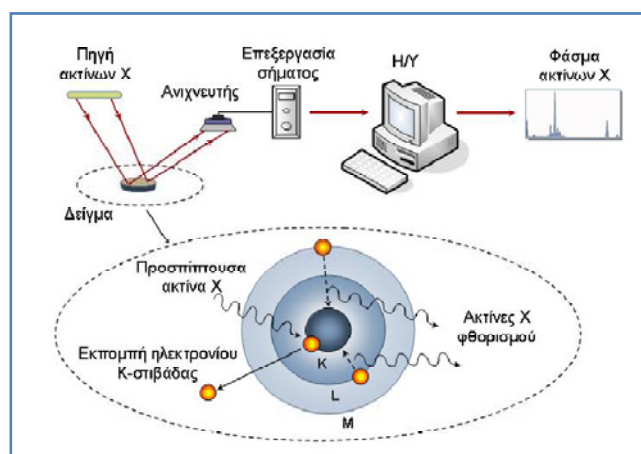
Εικόνα 3.2. Φορητή συσκευή XRF.
(Ανώτατη Εκκλησιαστική Ακαδημία Θεσσαλονίκης)

⁵⁰ Liritzis I., Zacharias N., "Portable XRF of Archaeological Artifacts: Current Research, Potentials and Limitations", στο, Shackley M.S. (ed.), *X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF) in Geoarchaeology*, Springer, 2011, pp., 109-142.

⁵¹ Κατά κύριο λόγο χρησιμοποιούνται οι φορητοί αναλυτές XRF.

Αρχή Λειτουργίας της Μεθόδου

Η βασική αρχή της μεθόδου είναι η εκπομπή ακτίνων X από το υπό ανάλυση δείγμα. Κατά την ανάλυση το δείγμα ακτινοβολείται με πρωτογενείς ακτίνες X, είτε με τη βοήθεια λυχνίας ακτίνων X ή σπανιότερα με τη χρήση ραδιενεργών πηγών⁵². Οι ακτίνες X απορροφώνται από τα ηλεκτρόνια των εσωτερικών στοιβάδων των ατόμων του δείγματος, και εκτοπίζονται από αυτά. Οι κενές θέσεις των ηλεκτρονίων συμπληρώνονται με ηλεκτρόνια από τις εξωτερικές στοιβάδες με αποτέλεσμα την απελευθέρωση ενέργειας με τη μορφή δευτερογενών ακτίνων X φθορισμού, οι οποίες ανιχνεύονται από τον ανιχνευτή. Η αναγνώριση των χημικών στοιχείων της περιοχής γίνεται με βάση το μήκος κύματος των δευτερογενών ακτίνων X, καθώς κάθε χημικό στοιχείο, ανάλογα με τον ατομικό του αριθμό, εκπέμπει ακτίνες X σε χαρακτηριστικό μήκος κύματος. Η συγκέντρωση των χημικών στοιχείων προσδιορίζεται από την ένταση των ακτίνων X σε συγκεκριμένο μήκος κύματος (εικόνα 3.3.).



Εικόνα 3.3. Αρχή λειτουργίας της μεθόδου και τυπική διάταξη της φασματοσκοπίας XRF

Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται ευρέως στην αρχαιολογία και στη συντήρηση αντικειμένων πολιτιστικής κληρονομιάς. Τα πλεονεκτήματά της παρουσιάζονται παρακάτω:

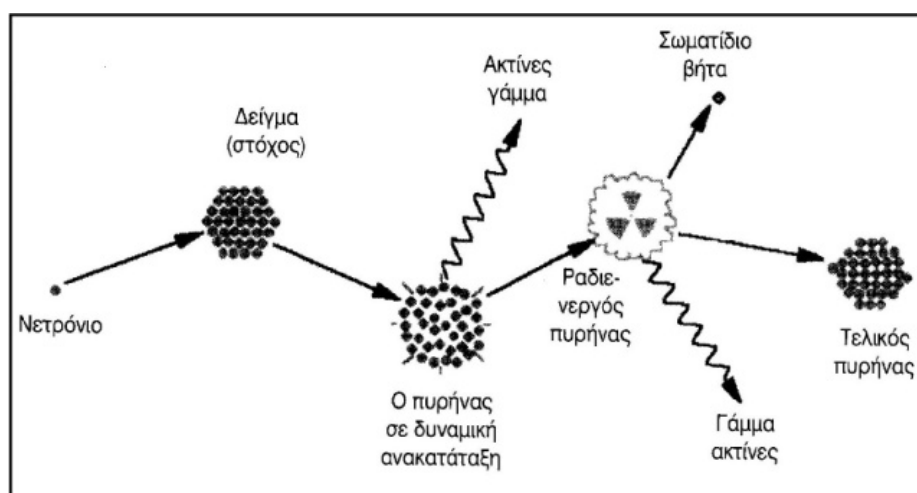
- Δεν είναι καταστρεπτική, δηλαδή δεν επηρεάζεται η φυσική ακεραιότητα των υπό εξέταση αντικειμένων.
- Είναι γρήγορη, καθώς υπάρχει η δυνατότητα πολλών μετρήσεων σε μικρό χρονικό διάστημα.

⁵² Γκανέτσος Θ., Σημειώσεις μαθήματος, Φορητή Οργανολογία, Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών "Εφαρμοσμένες Αρχαιολογικές Επιστήμες", Πανεπιστήμιο Αιγαίου, 2016.

- Είναι συνολική, καθώς δίνει τη δυνατότητα μετρήσεων αντικειμένων με διαφορετικές διαστάσεις, εικόνα και σύσταση.
- Εμφανίζει πολλαπλότητα, προσδιορίζοντας τη μέση σύσταση των δειγμάτων.
- Είναι ευαίσθητη, καθώς επιτρέπει την ανάλυση κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων.
- Είναι πολυστοιχειακή, καθώς παρέχει πληροφορίες για πολλά στοιχεία με τη λήψη μίας μόνο μέτρησης.

3.4.2. Ανάλυση με Νετρονική Ενεργοποίηση (NAA)

Πρόκειται για μια μη καταστροφική μέθοδο ανάλυσης με μεγάλο βαθμό ανιχνευσιμότητας, η χρήση της οποίας εντατικοποιήθηκε κατά τη δεκαετία του 1970. Σε αντίθεση με τις υπόλοιπες φασματοσκοπικές τεχνικές η Νετρονική Ενεργοποίηση δεν στηρίζεται σε μετακινήσεις ηλεκτρονίων, αλλά σε μετακινήσεις σωματιδίων του ατομικού πυρήνα. Η ανάλυση εξαρτάται από τη διέγερση των πυρήνων του ατόμου όταν αυτά βομβαρδίζονται με θερμικά νετρόνια⁵³. Η ακτινοβολία μεταβάλλει τον ατομικό πυρήνα του δείγματος σε σταθερά ισότοπα τα οποία ελευθερώνουν ακτίνες γ. Τα επίπεδα της ενέργειας των ακτίνων γ είναι χαρακτηριστικά του διεγερμένου στοιχείου. Η ενέργεια της ακτίνας γ που εκπέμπεται και η ένταση της φασματικής γραμμής οδηγούν στη στοιχειακή και ποσοτική ανάλυση των δειγμάτων (εικόνα 3.4).



Εικόνα 3.4. Αρχή λειτουργίας NAA (Λυριτζής Ι., 2005, σ.166).

⁵³ Renfrew C.- Bahn P.,ό.π., σ. 375 και σ. 377.

Πλεονεκτήματα NAA

Τα πλεονεκτήματα της NAA συνοψίζονται παρακάτω:

- Είναι δυνατή η πολυστοιχειακή ανάλυση (περισσότερων από 50 στοιχεία).
- Δεν απαιτείται η προετοιμασία των δειγμάτων.
- Παρέχει δυνατότητα ανάλυσης κάθε τύπου δειγμάτων (στερεά, υγρά, αέρια).
- Έχει χαμηλά όρια ανίχνευσης για τα περισσότερα στοιχεία.
- Παρέχει δυνατότητα προσδιορισμού μεγάλου εύρους συγκεντρώσεων.

Μειονεκτήματα NAA

Τα μειονεκτήματα της NAA συνοψίζονται παρακάτω:

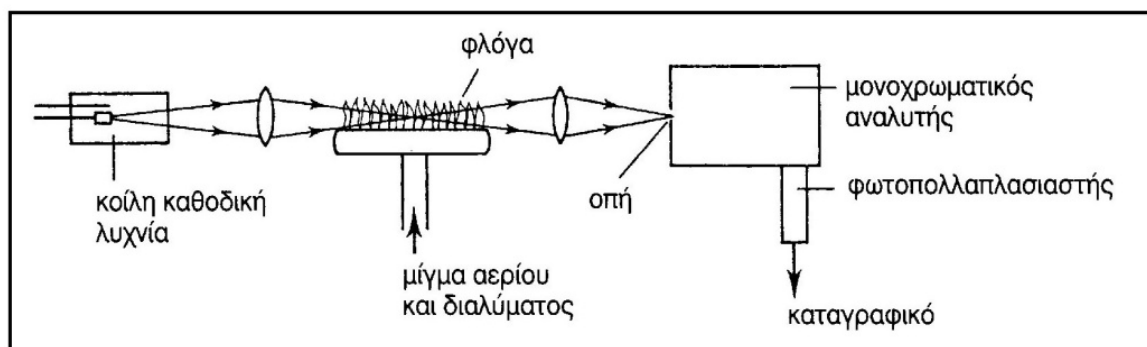
- Μεγάλος χρόνος ανάλυσης.
- Αδυναμία στην ανίχνευση κάποιων στοιχείων (Pb, S, Si).
- Παραγωγή ραδιενεργών αποβλήτων μετά το τέλος της ανάλυσης.
- Απαίτηση λειτουργίας πυρηνικού αντιδραστήρα.

3.4.3. Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης (AAS)

Η Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης χρησιμοποιείται για την ανάλυση μη σιδηρούχων μετάλλων⁵⁴. Ανήκει στις καταστροφικές μεθόδους ανάλυσης καθώς απαιτεί τη λήψη δείγματος το οποίο μετατρέπεται σε διάλυμα (εικόνα 3.5.). Στην περίπτωση του χαλκού εφαρμόζεται για τον προσδιορισμό της χημικής σύστασης των χάλκινων αντικειμένων. Τα πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου συνίστανται στη μεγάλη σχετική ακρίβεια των αποτελεσμάτων, την ανάλυση σε όλη την μάζα του δείγματος καθώς και στη δυνατότητα προσδιορισμού μεγάλου αριθμού χημικών στοιχείων. Ωστόσο, στα σημαντικά μειονεκτήματα της μεθόδου προσμετράται η αδυναμία ταυτόχρονης καταγραφής όλων των χημικών στοιχείων που εμπεριέχονται στο δείγμα. Αντίθετα, δύναται να προσδιορίσει μεμονωμένα κάθε στοιχείο που επιλέγεται για ανάλυση στο εκάστοτε δείγμα. Το γεγονός αυτό, σε συνδυασμό με το πρόβλημα που αντιμετωπίζουν όλες οι δειγματοληπτικές μέθοδοι χάλκινων

⁵⁴ Ο.π., σ.377.

αντικειμένων και αφορά στη διάβρωση των μετάλλων, είναι πιθανό να επηρεάσει την ακρίβεια της μεθόδου.⁵⁵



Εικόνα 3.5. Σχεδιάγραμμα συσκευής Φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης (Λυριτζής Ι., 2005, σ. 141)

3.4.4. Ορυκτολογικές αναλύσεις – Αναλύσεις μικροδομής

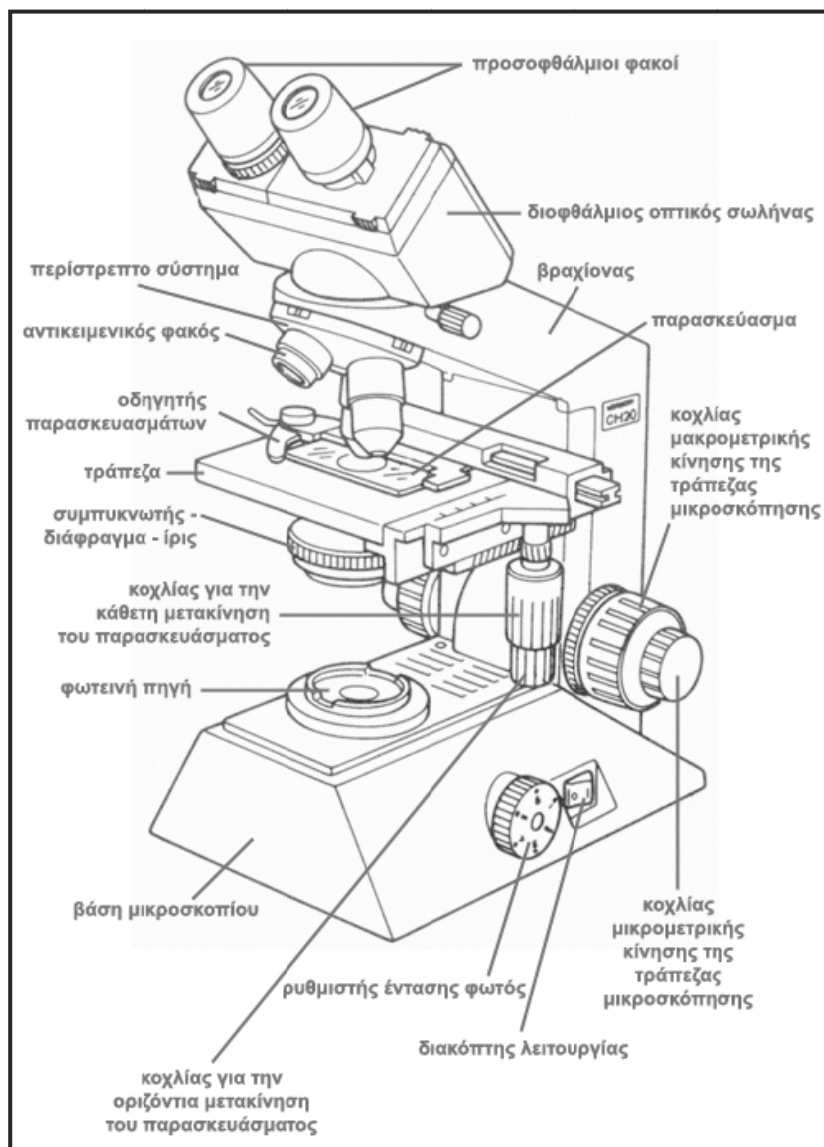
Η αναγνώριση των σταδίων κατασκευής των χάλκινων τέχνηρων επιτυγχάνεται μέσα από τη μελέτη και ποσοτικοποίηση της κρυσταλλικής δομής τους. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την τεχνολογική μελέτη των μεταλλουργικών εν γένει καταλοίπων είναι το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM) στο οποίο με την προσάρτηση Μικροαναλυτή ακτίνων X (SEM- EDS) μπορούν να αναλυθούν χημικά μικροφάσεις στο εσωτερικό των δειγμάτων, καθώς και η παρατήρηση λεπτών τομών στο Οπτικό Μικροσκόπιο (Μεταλλογραφική εξέταση).

3.4.5. Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM) με Μικροαναλυτή ακτίνων X (EDS).

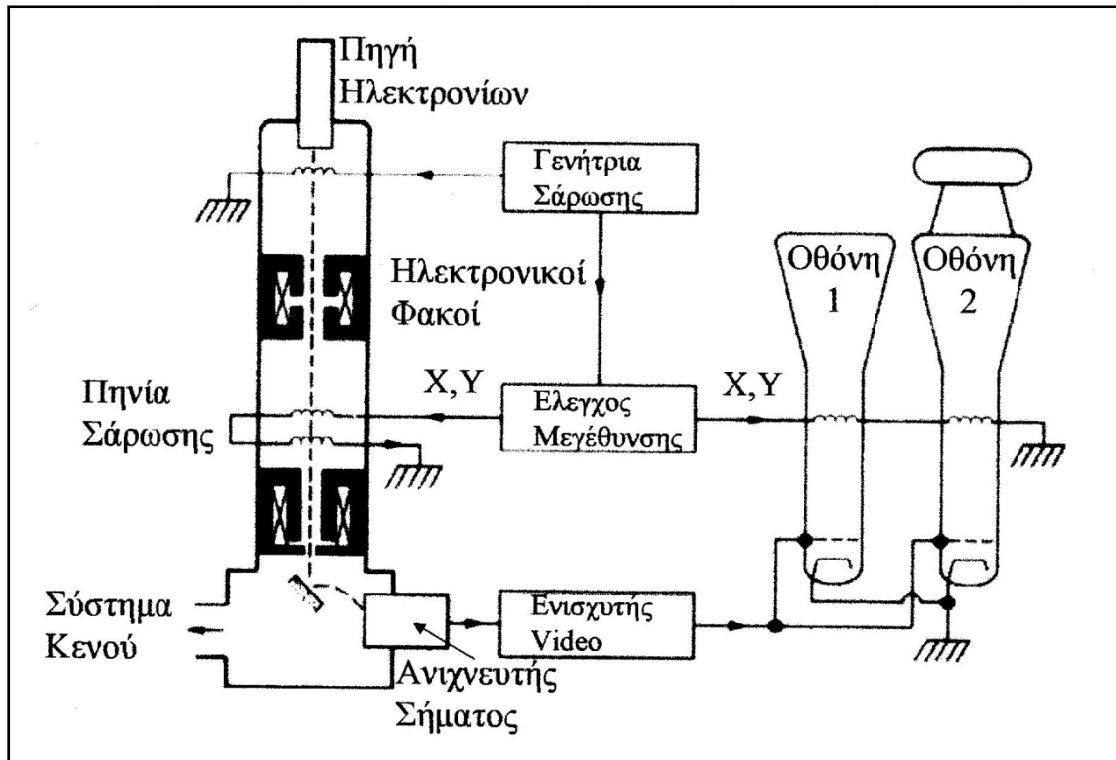
Το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης χρησιμοποιείται για την εξέταση της μικροδομής των υλικών μεταλλουργικών καταλοίπων, καθώς επιτρέπει την απεικόνιση του δείγματος σε πολύ μεγάλη μεγέθυνση. Σε αντίθεση με το Οπτικό Μικροσκόπιο (εικόνα 3.6.) που εμφανίζει ικανότητα μεγέθυνσης έως 1000x, με διακριτική ικανότητα έως 0.2 μm , η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης επιτρέπει την απεικόνιση του δείγματος με διακριτική ικανότητα έως και 1.5 nm (πίνακες 3.2.

⁵⁵ Ανδρεοπούλου – Μάγκου Ε., ό.π., σ. 63.

& 3.3.). Αυτό συμβαίνει λόγω της κυματικής φύσης των ηλεκτρονίων που επιτρέπει την εστίασή τους σε πολύ μικρές επιφάνειες. Εκτός από τη μελέτη της επιφάνειας και της εσωτερικής δομής των υλικών, στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο υπάρχει η δυνατότητα προσάρτησης μικροαναλυτή ακτίνων X για τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό των χημικών στοιχείων του υπό μελέτη αντικειμένου.



Εικόνα 3.6. Οπτικό μικροσκόπιο



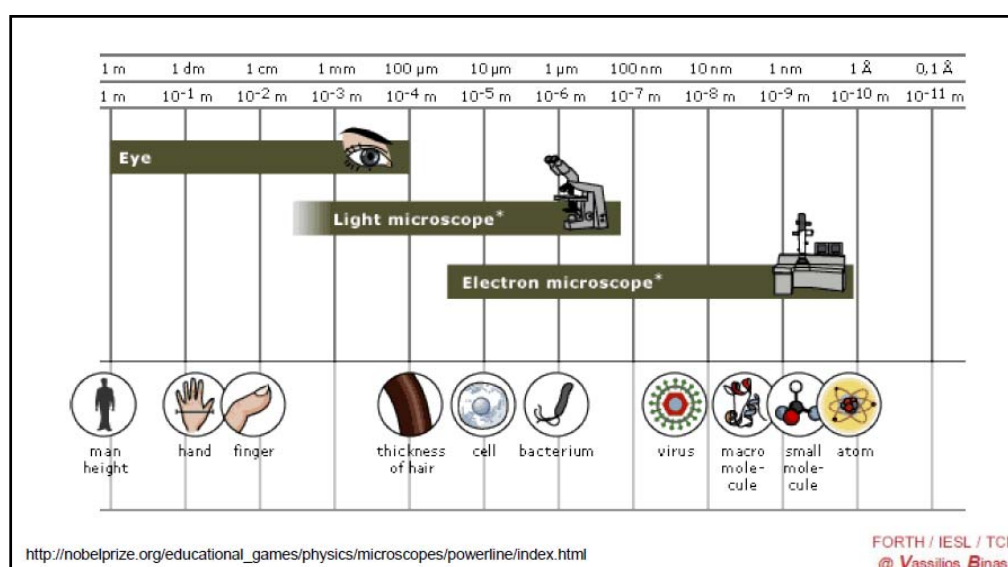
Εικόνα 3.7. Σχηματικό διάγραμμα Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης



Εικόνα 3.8. Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM/EDS)

Σύγκριση μεγέθυνσης και διακριτικής ικανότητας Ο.Μ. και SEM			
	Μεγέθυνση	Βάθος πεδίου	Διακριτική Ικανότητα
Οπτικό Μικροσκόπιο	4x - 1400x	0,5mm	0,2mm
Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης	10x - 500Kx	30mm	1,5nm

Πίνακας 3.2. Δυνατότητες μεγέθυνσης και διακριτικής ικανότητας οπτικού και ηλεκτρονικού μικροσκοπίου.



Πίνακας 3.3. Δυνατότητες οπτικής παρατήρησης, μεγέθυνσης και διακριτικής ικανότητας οπτικού και ηλεκτρονικού μικροσκοπίου.

Το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (εικόνες 3.7., 3.8.), λειτουργεί περίπου όπως και το οπτικό μικροσκόπιο με τη διαφορά ότι αντί για φως χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας. Η λειτουργία του στηρίζεται στις αλληλεπιδράσεις του δείγματος και της προσπίπτουσας σε αυτό δέσμης ηλεκτρονίων. Τα αντικείμενα, αφού γίνουν αγωγίμα, τοποθετούνται σε θάλαμο κενού⁵⁶ και βομβαρδίζονται από δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας, που αλληλεπιδρά με τα άτομα των στοιχείων του δείγματος, με αποτέλεσμα την εκπομπή κυρίως δευτερογενών και

⁵⁶ Ωστε να μπορεί να παραχθεί και να διατηρηθεί σταθερή η ακτίνα των ηλεκτρονίων, αλλιώς τα ηλεκτρόνια συγκρούονται με τα μόρια του αέρα και απορροφώνται.

οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων καθώς και ακτίνων X. Η ένταση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας του υπό εξέταση δείγματος δίνοντας εικόνα από την μικροτοπογραφία, την μορφολογία και τη σύσταση της επιφάνειάς του. Τα οπισθοσκεδαζόμενα⁵⁷ ηλεκτρόνια δίνουν πληροφορίες για τη χημική σύσταση του δείγματος, ενώ τα δευτερογενή⁵⁸ είναι χρήσιμα για την απεικόνιση της επιφάνειας του δείγματος. Στην περίπτωση των οπισθοσκεδαζόμενων μετρώνται οι χτύποι των ηλεκτρονίων στον ανιχνευτή οι οποίοι μετατρέπονται σε ένταση των ψηφίδων και δημιουργούν την εικόνα της υπό εξέταση περιοχής, ενώ στα δευτερογενή μετράται η ένταση των εκπεμπόμενων αρνητικών ηλεκτρονίων που επηρεάζεται από την μορφολογία του δείγματος. Η διακύμανση της έντασης των ηλεκτρονίων παράγει την εικόνα της επιφάνειας του υπό ανάλυση δείγματος.

3.4.6. Μεταλλογραφική εξέταση

Ανήκει στις καταστροφικές τεχνικές καθώς απαιτεί τη λήψη δείγματος από το υπό ανάλυση αντικείμενο. Με τη μεταλλογραφία πραγματοποιείται εξέταση της μικροδομής των γυαλισμένων τομών των μεταλλικών αντικειμένων με τη χρήση μικροσκοπίου (εικόνα 3.9) ανακλώμενου φωτός με σκοπό την αναγνώριση των σταδίων κατασκευής των αντικειμένων (Εικόνες 3.10., 3.11., 3.12.). Η μικροδομή του μετάλλου αποκαλύπτει τις αλλαγές στη σύνθεση του αντικειμένου και επιτρέπει την ανασύνθεση όλου του ιστορικού της επεξεργασίας του υλικού. Η μορφή ανάπτυξης των κρυστάλλων⁵⁹ μας δίνει πληροφορίες για την καθαρότητα του μετάλλου. Η αποκάλυψη της κρυσταλλικής δομής των δειγμάτων επιτυγχάνεται με τη χρήση χημικού αντιδραστηρίου στην επιφάνεια του δείγματος. Η χημική προσβολή διαβρώνει την επιφάνεια των κρυσταλλιτών αποκαλύπτοντας τη μορφολογία τους⁶⁰.

⁵⁷ Οπισθοσκεδαζόμενα είναι τα ηλεκτρόνια που αφού συγκρουστούν ελαστικά με τον πυρήνα του ατόμου σκεδάζονται προς τα πίσω με γωνία 180°. Έχουν μεγαλύτερη ενέργεια και εκπέμπονται από μεγαλύτερο βάθος από το δείγμα.

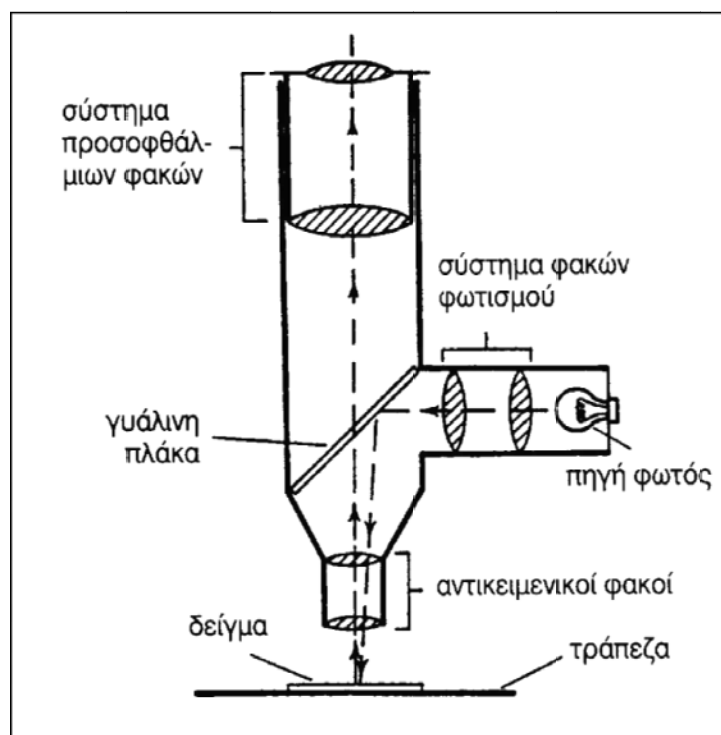
⁵⁸ Δευτερογενή ονομάζονται τα χαλαρά συγκρατούμενα ηλεκτρόνια που μπορεί να φύγουν από το άτομο όταν σε αυτά συγκρούονται τα ηλεκτρόνια της δέσμης. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια είναι χαμηλής ενέργειας και εκπέμπονται κοντά στην επιφάνεια του δείγματος.

⁵⁹ Scott D.A., "Metallography and Microstructure of Ancient and Historic Metals", The J. Paul Getty Museum, Singapore 1991.

⁶⁰ Τσέλιος X. , *ό.π.* σ. 82.

Η δομή, το μέγεθος, η μορφή και το χρώμα των κρυσταλλιτών αποκαλύπτουν τις μεθόδους και τα στάδια μορφοποίησης των υπό μελέτη ευρημάτων⁶¹.

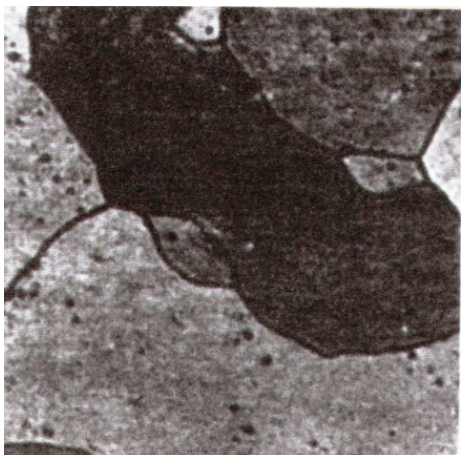
Όπως και στις άλλες δειγματοληπτικές τεχνικές, η βασικότερη δυσκολία στην περίπτωση της μεταλλογραφικής εξέτασης είναι η επιλογή του σημείου της δειγματοληψίας, καθώς το δείγμα θα πρέπει να είναι αντιπροσωπευτικό του αντικειμένου το οποίο μελετάται. Η αντιπροσωπευτικότητα του δείγματος ενός αντικειμένου θα μπορούσε με ασφάλεια να επιτευχθεί εάν ήταν δυνατή η λήψη δείγματος από δύο διαφορετικά σημεία του αντικειμένου, όπως για παράδειγμα από τον πυρήνα και την ακμή του⁶².



Εικόνα 3.9. Σχηματικό διάγραμμα με τα κύρια μέρη του μεταλλογραφικού μικροσκοπίου. (Λοριτζής Ι., 2005).

⁶¹ Scott D.A., ό.π., pp. 2-10.

⁶² Τσέλιος Θ., ό.π., σ. 52.



Εικόνα 3.10. Χαλκός χυτός και πλήρως ανοπτημένος. (Μεγέθυνση x100)



Εικόνα 3.11. Οι ευθείες γραμμές δείχνουν ότι έγινε ψυχρή σφυρηλάτηση του χαλκού. (x100).



Εικόνα 3.12. Χαλκός που επεξεργάστηκε, ανοπτήθηκε πλήρως και έπειτα σφυρηλατήθηκε κρύος.

(Εικόνες 3.8 - 3.10 , Renfrew C., Bahn P.).

3.4.7. Ανάλυση Ισοτόπων Μολύβδου

Η μέθοδος που έχει καταφέρει να προσεγγίσει με μεγαλύτερη ασφάλεια, από αυτή των χημικών αναλύσεων, τις μελέτες προέλευσης των πηγών των μετάλλων είναι οι αναλύσεις ισοτόπων μολύβδου. Το πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου, συγκριτικά με τις χημικές αναλύσεις ιχνοστοιχείων, είναι ότι μπορεί να διαχωρίσει το μόλυβδο που προέρχεται από διαφορετικές πηγές καθώς δεν επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από την πυροτεχνολογική διαδικασία⁶³. Πειράματα έχουν δείξει πως τα ίχνη μολύβδου που

⁶³ Ένα πρόβλημα που μπορεί να προκύψει στην χημική ανάλυση των χάλκινων αντικειμένων είναι το γεγονός πως διαφορετικές πηγές μπορούσαν να παράξουν χαλκό με ίδια ιχνοστοιχεία καθώς και ότι κατά την διάρκεια της

εμπεριέχονται στα μεταλλεύματα του χαλκού, μετά την τήξη περνούν στο χαλκό⁶⁴. Η ισοτοπική σύνθεση του μολύβδου δεν μεταβάλλεται κατά τη διαδικασία αναγωγής του ορυκτού σε μέταλλο με αποτέλεσμα να μπορεί να οδηγήσει στη συσχέτιση του μετάλλου με την πιθανή πηγή προέλευσης του μεταλλεύματος⁶⁵. Πρόκειται για μια κατά βάση νέα μέθοδο της οποίας οι πρώτες δοκιμαστικές μελέτες ξεκίνησαν τη δεκαετία του 1970. Ωστόσο, η σημαντική τομή στο ζήτημα της προέλευσης μέσω της ανάλυσης των ισοτόπων μολύβδου, επιτεύχθηκε με τη χρήση της στην ανάλυση του χαλκού και των κραμάτων του. Με το συνδυασμό της αναλογίας των ισοτόπων μολύβδου και την ακολουθία των ιχνοστοιχείων κατέστη για πρώτη φορά δυνατή η συσχέτιση μεταλλικών τέχνηρων με συγκεκριμένες πηγές⁶⁶. Αυτό είναι δυνατό, καθώς η ισοτοπική σύνθεση του μολύβδου εξαρτάται από τη γεωλογική ηλικία της δημιουργίας του μεταλλεύματος. Υπάρχουν τρία ισότοπα του μολύβδου (Pb-206, Pb-207 και Pb-208). Διαφορετικές πηγές μολύβδου έχουν διαφορετική αναλογία των τριών ισοτόπων εφόσον τα μεταλλεύματά τους διαμορφώθηκαν σε διαφορετικές γεωλογικές περιόδους⁶⁷. Μπορεί να υπάρχουν ωστόσο, κάποιοι περιορισμοί στην ερμηνεία των αποτελεσμάτων, όπως η πιθανότητα διαφορετικά κοιτάσματα με την ίδια περίπου γεωλογική ηλικία να οδηγήσουν σε αλληλοεπικάλυψη των ισοτοπικών πεδίων. Λάθη επίσης, είναι δυνατό να προκύψουν από την ανάμειξη υλικών κατά την παραγωγική διαδικασία ή από την ανακύκλωση του μετάλλου που μπορεί να προέρχεται από διάφορες πηγές μεταλλεύματος⁶⁸.

Η προσέγγιση του ζητήματος της προέλευσης των πηγών των μετάλλων και των προϊόντων τους με τη χρήση αυτής της μεθόδου, είχε ως αποτέλεσμα, ύστερα από εκτεταμένες μελέτες ανάλυσης ισοτόπων μεταλλουργικών υλικών καταλοίπων τόσο στο Αιγαίο όσο και στην ευρύτερη Ανατολική Μεσόγειο, τη δημιουργία μιας σημαντικής βάσης δεδομένων για τη διατύπωση εκτιμήσεων σχετικά με τα προαναφερθέντα ζητήματα. Η αξιοπιστία της μεθόδου τέθηκε υπό αμφισβήτηση από διάφορους ερευνητές, με εναρκτήριο άρθρο αυτό των Budd et al. το 1993⁶⁹.

τήξης προκύπτουν αλλαγές στη συγκέντρωση των ιχνοστοιχείων, δηλαδή επηρεάζεται η σύστασή τους κατά την πυροτεχνολογική διαδικασία. Βλ. Renfrew C., Bahn P., ό.π., σσ. 375-378.

⁶⁴ Ό.π., σ. 378.

⁶⁵ Stos - Gale Z., "The Origin of Metal Objects from the Early Bronze Age Site of Thermi on the Island of Lesbos, *Oxford Journal of Archaeology* 11, 2 (1992), pp. 155 - 177, p. 156.

⁶⁶ Rehren Th. – Pernicka E., ό.π., p. 238.

⁶⁷ Renfrew C. – Bahn P., ό.π., σ. 379.

⁶⁸ Γεωργακοπούλου Μ.- Μπασιάκος Ι., ό.π., σ. 435.

⁶⁹ Ό.π., σ. 435.

3.5. Προβλήματα και περιορισμοί των αναλύσεων

Παρά την ανάπτυξη και εξέλιξη των τεχνικών μεθόδων ανάλυσης, σε κάποιες περιπτώσεις η φύση των αρχαίων μετάλλων λειτουργεί περιοριστικά ως προς την εφαρμογή των αναλυτικών τεχνικών. Ένα πολύ σημαντικό πρόβλημα για όλες τις μεθόδους επιφανειακών αναλύσεων είναι η διάβρωση των μετάλλων⁷⁰. Με τον όρο αυτό εννοούνται όλες οι ηλεκτροχημικές διεργασίες της οξειδωσης που έχουν ως αποτέλεσμα την αλλοίωση της επιφάνειας ενός υλικού με την πάροδο του χρόνου. Στην περίπτωση των αρχαιολογικών καταλοίπων το περιβάλλον ταφής επηρεάζει τα προϊόντα διάβρωσης, το στρώμα δηλαδή των ορυκτών αποθέσεων που δημιουργείται στην επιφάνεια των αντικειμένων. Η ανάλυση της επιφάνειας των οξειδωμένων μετάλλων παρουσιάζει διαφοροποιήσεις ως προς τη σύσταση του πυρήνα του κράματος, λόγω της οξειδωσης. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη διαφοροποίηση της ποσοτικής ανάλυσης της οξειδωμένης επιφάνειας σε σχέση με τα δεδομένα του πυρήνα. Για την αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος είναι απαραίτητος ο καθαρισμός της επιφάνειας στο σημείο στο οποίο θα γίνει η ανάλυση. Στην περίπτωση ωστόσο των κραμάτων το πρόβλημα παραμένει, λόγω του φαινομένου του διαφορισμού⁷¹ που οδηγεί σε επισφαλείς ποσοτικές επιφανειακές μετρήσεις⁷².

Στην περίπτωση του ζητήματος της προέλευσης των μετάλλων που έχει απασχολήσει και απασχολεί σε μεγάλο βαθμό την έρευνα, οι αναλύσεις της χημικής σύστασης από μόνες τους δεν αρκούν για να δώσουν ασφαλή αποτελέσματα, καθώς η σύνθεση του μετάλλου δεν εξαρτάται μόνο από τη σύσταση των πρώτων υλών αλλά και από την πυροτεχνολογική διαδικασία⁷³.

Κατά την παραγωγική διαδικασία συντελούνται αλλαγές στη σύνθεση και σύσταση των μετάλλων. Η εκκαμίνευση επηρεάζει τη σύνθεση του μετάλλου. Τα στοιχεία με πτητικά οξείδια όπως το αρσενικό και ο ψευδάργυρος που υπάρχουν στο ορυκτό, χάνονται εντελώς κατά τη διάρκεια οξειδωτικών διαδικασιών ή μπορεί να διατηρηθούν μερικώς εάν το ορυκτό εκκαμινευθεί με την απλή αναγωγική διαδικασία. Άλλα στοιχεία, όπως το μαγγάνιο και ο σίδηρος που υπάρχουν στο

⁷⁰ Giunlia-Mair A., "Chemical Analyses and Archaeometallurgy: Problems and Possibilities", *Proceedings of the 10th International Conference on Particle Induced X-ray Emission and its Analytical Applications, Portoroz, Slovenia, June 4-8, 2004, Ljubljana - Portoroz 2004*, 301.1-301.4.

⁷¹ Διαφορισμός είναι το φαινόμενο της ανομοιογένειας της χημικής σύστασης σε ένα κράμα.

⁷² Meeks N.D., "Tin-Rich Surfaces on Bronze – Some Experimental and Archaeological Considerations", *Archaeometry* 28, 2 (1986), pp.133-162, p.133.

⁷³ Craddock P.T., Giunlia-Mair A., Problems and Possibilities for Provenancing Bronzes by Chemical Composition, στο, Curtis J (ed.), *Bronzeworking Centres of Western Asia c. 1000-539 B.C.*, Kegan Paul International. London and New York. In association with the British Museum, 1988, pp. 17-327, p. 317.

ορυκτό, ή στο προστιθέμενο συλλίπασμα, μπορεί να μετατεθούν στη σκωρία ή να παραμείνουν σε σημαντικό ποσοστό στο ίδιο το μέταλλο. Σύμφωνα με τον Tylecote, η μέθοδος της πρόσθεσης συλλιπάσματος στα ορυκτά, παρόλο που καθαρίζει το χαλκό από τις περισσότερες προσμίξεις, μπορεί κάποιες φορές να παράξει μικρή ποσότητα σιδήρου μέσα στο μέταλλο⁷⁴.

Ένα ακόμη ζήτημα που δημιουργεί προβλήματα στην ερμηνεία των αποτελεσμάτων, κυρίως στις μελέτες προέλευσης, είναι η ανάμιξη υλικών κατά την παραγωγή ή την ανακύκλωση του μετάλλου. Η ικανότητα επανάτηξης και ανακύκλωσης των μεταλλικών αντικειμένων από τους τεχνίτες της αρχαιότητας, με αποτέλεσμα την τροποποίηση της μορφής και της σύστασής τους, επιφέρει δυσκολίες στο ζήτημα του προσδιορισμού των πηγών. Η επίδραση της αναχύτευσης και της ανάμιξης στη χημική σύσταση των αρχαίων κραμάτων χαλκού, αποτελεί θέμα προς διερεύνηση. Η αντίληψη πως η ανακύκλωση προκαλεί κάποιες αλλαγές στη χημική σύσταση του μετάλλου είναι ευρέως αποδεκτή. Το ερώτημα που προκύπτει είναι ο τρόπος με τον οποίο θα είναι δυνατή η εκτίμηση της ποσότητας του μετάλλου που χάνεται κατά την επανάτηξη καθώς και της συχνότητας της ανακύκλωσης⁷⁵. Σύμφωνα με τον Pernicka, η ανακύκλωση του μετάλλου δεν ήταν η συνήθης τακτική στην Εποχή του Χαλκού, αν λάβουμε υπόψη μία απώλεια της τάξης του 5% κατά την επανάτηξη του μετάλλου. Αυτός ο υπολογισμός έχει παρουσιαστεί από τον Patterson⁷⁶ για τον άργυρο, ο οποίος χάνεται σε 23 χρόνια με ετήσιο ρυθμό απώλειας μόνο 3%. Επιπλέον, εάν μια μεγάλης κλίμακας μίξη μετάλλων αποτελούσε γενικότερη πρακτική κατά την Εποχή του Χαλκού, δεν θα παρατηρούνταν μεγάλες διαφοροποιήσεις στη σύνθεση των προϊστορικών χάλκινων αντικειμένων χωρικά και χρονικά, καθώς η συνεχής μίξη θα είχε ως αποτέλεσμα την ομογενοποίηση του μεταλλικού αποθέματος.

⁷⁴ Craddock P., 1976, ό.π., p. 94 και Tylecote R.F., ό.π.

⁷⁵ Radivojevic M. et al., "The Provenance, Use and Circulation of Metals in the European Bronze Age: The State of Debate", *Journal of Archaeological Research*, 2018.

⁷⁶ Patterson C.C., "Silver stocks and losses in ancient and medieval times", *The economic History Review* 25, 2 (1972), pp. 205-235.

3.6. Συμπεράσματα

Οι εργαστηριακές τεχνικές σε συνδυασμό με την αρχαιολογική γνώση που συνίσταται στο θεωρητικό, χωρικό και χρονικό πλαίσιο ένταξης των υπό ανάλυση δοκιμίων, έρχονται να αποσαφηνίσουν και να προσδιορίσουν τόσο στοιχειακά όσο και ποσοτικά τα υπό μελέτη αντικείμενα. Στοχεύουν στην απάντηση ερωτημάτων τα οποία έχει θέσει η αρχαιολογική κοινότητα και αποσκοπούν στη διερεύνηση, απόδειξη και σε πολλές περιπτώσεις επιβεβαίωση των αρχαιολογικών υποθέσεων, μέσα από τις φυσικοχημικές αναλύσεις σε συνδυασμό με δεδομένα και από άλλα επιστημονικά πεδία όπως για παράδειγμα αυτό της γεωλογικής επιστήμης. Μέσα από τη συσχέτιση όλων των δεδομένων επιχειρείται η ανασύνθεση του μεγαλύτερου δυνατού φάσματος των οικονομικών, κοινωνικών και παραγωγικών δραστηριοτήτων των κοινοτήτων του παρελθόντος.

Στην περίπτωση των μετάλλων και συγκεκριμένα του χαλκού, θεμελιώδες είναι το ζήτημα της προέλευσης. Πρόκειται για ένα σύνθετο και διττό θέμα καθώς η προέλευση αναφέρεται αρχικά στην πηγή εξόρυξης του μεταλλεύματος ενώ στη συνέχεια αναζητείται ο τόπος κατεργασίας του από τους αρχαίους μεταλλουργούς και μεταλλοτεχνίτες μέχρι το τελικό αντικείμενο να φθάσει στους τελικούς χρήστες της αρχαιότητας. Για την προσέγγιση του θέματος είναι απαραίτητος ο συνδυασμός διαφόρων τεχνικών και η σύγκριση των αποτελεσμάτων της χημικής ανάλυσης των ιχνοστοιχείων και της ανάλυσης των ισοτόπων μολύβδου των χάλκινων τέχνηργων και των πιθανών πηγών του μετάλλου ⁷⁷.

Η φυσικοχημική και μεταλλουργική εξέταση ⁷⁸ και τα πειραματικά δεδομένα έχουν δείξει πως τα ιχνοστοιχεία του χαλκού διατηρούν κάποιες πληροφορίες που αφορούν στη χημική σύσταση του μεταλλεύματος από το οποίο προέρχεται το αντικείμενο. Έτσι, η εκτίμηση της προέλευσης μέσα από την στοιχειακή ανάλυση γίνεται με όμοιο τρόπο με αυτή της ανάλυσης των ισοτόπων μολύβδου. Οδηγεί δηλαδή υπό προϋποθέσεις στην απόρριψη πιθανών πηγών εξόρυξης ⁷⁹.

Σε όλα αυτά, όπως ήδη έχουμε αναφέρει, πρέπει πάντα να αξιολογείται και να λαμβάνεται ουσιαστικά υπόψη η πληροφορία που παρέχει η ερμηνεία των

⁷⁷ Radivojevic M. et al.,ό.π.

⁷⁸ Pernicka E., "Trace element fingerprint of Ancient Copper: A guide to technology or Provenance?", στο, Young S.M.M, Pollard A.M., Budd P., Ixer R.A. (eds.), *Metals in Antiquity*, BAR International series 792, Archaeopress, Oxford 1999, pp.163-171.

⁷⁹ Ο.π.

αρχαιολογικών συγκείμενων και η τεχνολογική εξέλιξη του ευρήματος που μελετάται.

4. ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΗ ΕΞΕΛΙΞΗ ΤΗΣ ΧΡΗΣΗΣ ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ ΣΤΟ ΑΙΓΑΙΟ

4.1. Νεότερη Νεολιθική Περίοδος (5300 – 4500 π.Χ.)

Σύμφωνα με τον Κ. Ζάχο οι απαρχές της μεταλλουργίας στο Αιγαίο (εικόνα 4.1.) θα πρέπει να χρονολογηθούν στο τέλος της NN I (4900 π.Χ. περίπου) και τις αρχές της NN II περιόδου⁸⁰ ενώ κατά την 4^η χιλιετία π.Χ. ξεκίνησε και η εκμετάλλευση των οξειδωμένων μεταλλευμάτων του χαλκού στον Αιγαιακό χώρο⁸¹. Αρχικά, για την κατασκευή των χάλκινων αντικειμένων χρησιμοποιήθηκε καθαρός χαλκός. Ωστόσο, σύμφωνα με τους McGeehan - Liritzi & Gale⁸² δεν υπάρχουν ενδείξεις για την παρουσία αυτοφυούς χαλκού στον Ελλαδικό χώρο αν και στη Μεσόγειο εντοπίζεται στην Τουρκία, την Ιταλία και την Ισπανία. Αντίθετα, ο Tylecote⁸³ υποστηρίζει πως οπουδήποτε εντοπίζεται μετάλλευμα χαλκού, υπάρχει και μια μικρή ποσότητα αυτοφυούς μετάλλου. Η χρήση παρόλα αυτά του αυτοφυούς χαλκού στην Ελλάδα κατά την NN περίοδο μπορεί να τεκμηριωθεί μονάχα μέσα από την μελέτη της σύστασης και της μικροδομής των ίδιων των χάλκινων αντικειμένων⁸⁴. Ο αυτοφυής χαλκός χαρακτηρίζεται από πολύ μεγάλο ποσοστό καθαρότητας με ακαθαρσίες που είναι λιγότερες του 0,25%. Ομοίως και ο εκκαμινευμένος χαλκός που προέρχεται από καθαρά μεταλλεύματα μαλαχίτη ή χαλκοπυρίτη εμφανίζει πολύ μεγάλο βαθμό καθαρότητας. Για το λόγο αυτό, δεν είναι εύκολο να διαπιστωθεί με απόλυτη βεβαιότητα εάν ένα αντικείμενο είναι κατασκευασμένο από αυτοφυή χαλκό ακόμα και εάν οι χημικές αναλύσεις προσδιορίζουν ότι έχει κατασκευαστεί από πολύ καθαρό χαλκό⁸⁵. Μόνο μέσα από πολύ προσεχτική μεταλλογραφική εξέταση μπορούν ίσως να εξαχθούν κάποια ασφαλή συμπεράσματα αναφορικά με το παραπάνω θέμα.

⁸⁰ Ζάχος Κ.Α., 2010,ό.π., σσ. 81-82.

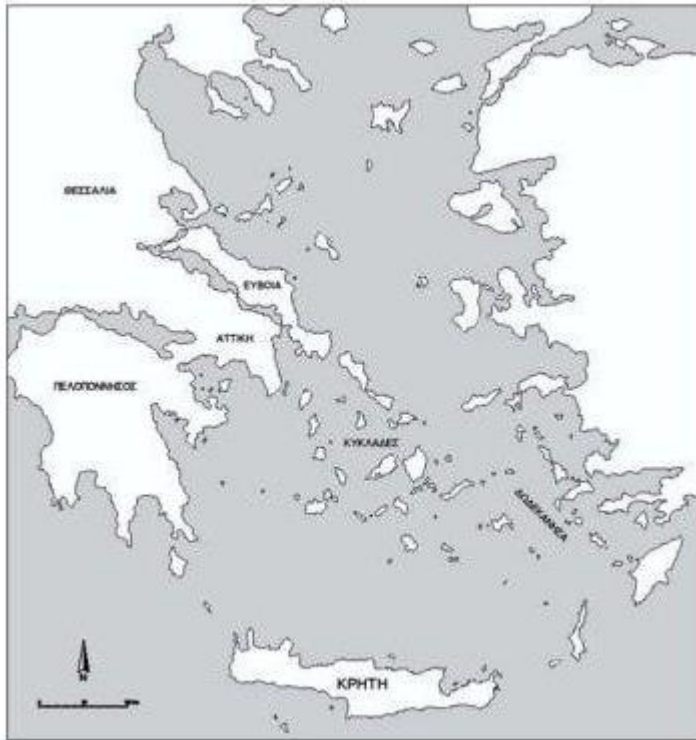
⁸¹ McGeehan-Liritzi V., Gale N.H., "Chemical and Lead Isotope Analysis of Greek Late Neolithic and Early Bronze Age Metals", *Archaeometry* 30, 2 (1988), pp. 199-225.

⁸² Ο.π.

⁸³ Tylecote R.F., ό.π., p.1

⁸⁴ McGeehan-Liritzi V., Gale N.H., ό.π.

⁸⁵ Ο.π., p.208.



Εικόνα 4.1. Χάρτης του Αιγαίου

Δραστηριότητες που τεκμηριώνουν την εξόρυξη μεταλλεύματος κατά την Νεολιθική περίοδο, όπως για παράδειγμα ορυχεία, δεν έχουν εντοπιστεί στον Ελλαδικό χώρο⁸⁶. Τα υλικά κατάλοιπα της μεταλλουργίας αυτής της περιόδου προέρχονται από διάφορες θέσεις του Ελλαδικού χώρου. Σκωρίες και τμήματα από χωνευτήρια και πήλινα τοιχώματα καμίνου βρέθηκαν στη Φτελιά της Μυκόνου και την Κεφάλα της Κέας, ενώ από το Γυαλί Νισύρου προέρχονται δύο χωνευτήρια με οπές στείλωσης στα οποία έλιωναν μεταλλικό ή αυτοφυή χαλκό για να το χυτεύσουν σε μήτρες⁸⁷. Στο Ντικιλί τας σε επιχώσεις της ΝΝ βρέθηκαν κομμάτια ακατέργαστου μεταλλεύματος και κάποιες κυκλικές κοιλότητες στο έδαφος με επάλληλες επαλείψεις πηλού και στάχτες στο εσωτερικό τους, που σύμφωνα με τον Σεφεριάδη σχετίζονται με μεταλλουργικές δραστηριότητες. Λίγο βορειότερα στη θέση Προμαχών – Τορολνίκα σε φάση της ΝΝ Ι εντοπίστηκε πήλινο χωνευτήριο πιθανόν για την τήξη του μετάλλου. Η απουσία εντοπισμού σκωριών αποδίδεται από τους ανασκαφείς στη χρήση μεταλλεύματος μαλαχίτη ο οποίος δεν αφήνει σκωρίες κατά την εκκαμίνευση⁸⁸. Από την φάση ΙΙΙ του προϊστορικού οικισμού Σιταγρών, η οποία

⁸⁶ Ζάχος Κ.Λ., 2010, ό.π., σ. 82.

⁸⁷ Ο.π., σ. 82.

⁸⁸ Ο.π., σ.82..

χρονολογείται στη NN II - TN (4800-4000π.Χ.) περίοδο, προέρχονται 36 όστρακα χωνευτηρίων με ίχνη χαλκού στα εσωτερικά και εξωτερικά τοιχώματα και στο χείλος. Ένα ακέραιο, σε αυτή την περίπτωση, πήλινο χωνευτήρι με ίχνη χαλκού στο εσωτερικό εντοπίστηκε στο Μάνδαλο Πέλλας.

Το ζήτημα της προέλευσης και των απαρχών της μεταλλουργίας στο Αιγαίο έχει απασχολήσει ευρέως τους μελετητές. Στην αρχαιολογική ερμηνεία των μεταλλουργικών καταλοίπων προστίθενται και διάφορες εργαστηριακές μελέτες που αποσκοπούν στην αναζήτηση απαντήσεων στα εν λόγω ερωτήματα, μέσα από τα δεδομένα των αναλύσεων. Στο πλαίσιο μιας τέτοιας μελέτης⁸⁹ πραγματοποιήθηκε ανάλυση, με εργαστηριακές μεθόδους, μεταλλικών τέχνηργων της Νεότερης Νεολιθικής περιόδου από διάφορες θέσεις της ηπειρωτικής Ελλάδας. Σκοπός της μελέτης ήταν η διερεύνηση της τοπικής ή εγγενούς παραγωγής χαλκού στην ηπειρωτική Ελλάδα κατά την περίοδο αυτή και επομένως η ύπαρξη αυτόνομης μεταλλουργίας ή η εισαγωγή των μεταλλικών αυτών προϊόντων από σύγχρονους γειτονικούς πολιτισμούς που είχαν ήδη την περίοδο αυτή αναπτυγμένη μεταλλοτεχνία. Μελετήθηκαν 67⁹⁰ αντικείμενα που χρονολογούνται από τη Νεότερη Νεολιθική περίοδο έως και το τέλος της Πρώιμης και των αρχών της Μέσης Εποχής Χαλκού και προέρχονταν από 6 θέσεις οι οποίες καλύπτουν χωρικά και χρονικά το φάσμα από τη Νεότερη Νεολιθική περίοδο έως και τις αρχές της μέσης Εποχής του Χαλκού στην Ελλάδα⁹¹.

Χρησιμοποιήθηκαν χημικές μέθοδοι ανάλυσης και αναλύσεις ισοτόπων μολύβδου για να ερευνηθούν και να προσδιοριστούν ζητήματα όπως οι πηγές των μετάλλων, η τεχνολογία κατασκευής των συγκεκριμένων αντικειμένων και η πιθανή προέλευση των μετάλλων από τα οποία είναι κατασκευασμένα. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων κατέδειξαν αρχικά πάνω από μία πηγές εξόρυξης κατά την ΠΕΧ στην Ελλάδα, την παρουσία κασσιτερούχου χαλκού (Σιταγροί, Άγιος Κοσμάς) σε κάποιες από τις θέσεις που μελετήθηκαν, και αρσενικούχου χαλκού σε κάποιες άλλες (Διμήνι). Δεν κατέστη δυνατό να αποδειχθεί η εκκαμίνευση σε κάποια από τις θέσεις της NN περιόδου, καθώς λείπουν και οι σχετικές αρχαιολογικές υλικές μαρτυρίες όπως υπολείμματα από κάποιο καμίνι ή σκωρίες εκκαμίνευσης, ωστόσο, η ανάλυση αντικειμένων της NN από τους Σιταγρούς υποδεικνύει πως εκκαμινευμένος χαλκός

⁸⁹ McGeehan-Liritzis V, Gale N.H., ό.π.

⁹⁰ Ο.π. σ.207, τα 7 ήταν από μόλυβδο και τα υπόλοιπα 60 από χαλκό ή κράματα χαλκού.

⁹¹ Ο.π. σσ.200-206, (Σιταγροί, Διμήνι, Πετρομαγούλα, Σέσκλο, Ραφήνα, Λέρνα).

έφτανε στην περιοχή, χωρίς ωστόσο να μπορεί να προσδιοριστεί ο τόπος εκκαμίνευσης. Η προμήθεια του χαλκού, καθώς (και του αρσενικού, του κασσίτερου και του μολύβδου) δεν περιοριζόταν σε τοπικό επίπεδο καθώς πάνω από μία πηγές χρησιμοποιούνταν σε κάθε περίοδο που εξετάστηκε⁹².

Ένα ζήτημα προς διερεύνηση είναι η παρουσία του αρσενικού στα αντικείμενα με βάση το χαλκό. Οι αρσενικούχοι – χαλκοί κυριαρχούν στην επόμενη περίοδο, ωστόσο χρήζει περαιτέρω διερεύνησης η χρονική οριοθέτηση της εμφάνισής τους στον Αιγαϊακό χώρο. Οι ενδείξεις παρουσίας αρσενικούχου – χαλκού στην Ανατολή, τα Βαλκάνια και τον ευρύτερο Αιγαϊακό χώρο⁹³ στο τέλος της Νεολιθικής περιόδου, αν και αποτελούν μεμονωμένες περιπτώσεις και χρήζουν περαιτέρω ανάλυσης είναι ωστόσο υπαρκτές.

Τα μεταλλικά τέχνηρα τεκμηριώνουν τη χρήση του εκάστοτε μετάλλου, του χαλκού εν προκειμένω, κατά την περίοδο στην οποία χρονολογούνται είτε λόγω των τυπολογικών χαρακτηριστικών τους, είτε λόγω του χρονολογικού προσδιορισμού του στρώματος στο οποίο βρέθηκαν. Η παρουσία, ωστόσο αντικειμένων της μεταλλοτεχνίας δεν αποτελεί ταυτόχρονα αδιαμφισβήτητο τεκμήριο της παραγωγής τους στην ίδια περιοχή. Η πρωτογενής παραγωγή, δηλαδή η εξόρυξη, ο εμπλουτισμός και η εκκαμίνευση, μπορεί να τεκμηριωθεί μέσα από την εύρεση προϊόντων της διαδικασίας της εκκαμίνευσης όπως οι σκωρίες, οι κάμινοι και τα πήλινα χωνευτήρια⁹⁴.

⁹² Για περισσότερες λεπτομέρειες σχετικά με τα συμπεράσματα βλ., ό.π., σσ. 222-223.

⁹³ Tzachili I., "Aegean Metallurgy in the Bronze Age: Recent Developments", στο, Tzachili I. (ed.), *Aegean Metallurgy in the Bronze Age, Proceedings of an International Symposium held at the University of Crete, Rethymon Greece, on November 19-21, 2004*, Ta Pragmata Publications, Athens 2008, pp.7-34. p.12. Από το ίδιο, στον Αιγαϊακό χώρο αυτή την περίοδο οι ενδείξεις αρσενικούχου χαλκού προέρχονται από τις θέσεις Πετρομαγούλα στη Θεσσαλία (TN), Θαρούνια στην Εύβοια (NN II).

⁹⁴ Rehren Th. – Pernicka E. ό.π., p. 234.

4.2. Πρώιμη Εποχή Χαλκού (3200/3000 – 2000 π.Χ.)

Τα χάλκινα αντικείμενα αυτής της περιόδου είναι κυρίως εργαλεία (πελέκεις, αξίνες, σμίλες) και όπλα (μαχαιρίδια και διάφορα εγχειρίδια) με κύριο χαρακτηριστικό γνώρισμα τη δημιουργία κραμάτων με την παρουσία αρσενικού στους μπρούτζους⁹⁵. Ένα ζήτημα ωστόσο που απασχολεί την έρευνα, είναι αν πρόκειται για συνειδητή κραμάτωση του χαλκού με αρσενικό για την παραγωγή των μεταλλικών αντικειμένων ή για τυχαία χρήση ορυκτών του χαλκού με φυσική περιεκτικότητα σε αρσενικό. Σύμφωνα με διάφορες μελέτες έχει υποστηριχθεί πως η παρουσία αρσενικού σε ποσοστό από 1% και άνω θα πρέπει να θεωρείται ως συνειδητή προσθήκη από τους αρχαίους μεταλλουργούς⁹⁶.

Η αντικατάσταση του μεταλλικού χαλκού από τον αρσενικούχο χαλκό αυτή την περίοδο, ωστόσο, εγείρει κάποια ερωτήματα αναφορικά με τους λόγους αντικατάστασης του μεταλλικού χαλκού, τον χρονικό προσδιορισμό και τους τρόπους με τους οποίους επιτεύχθηκε αυτή η αντικατάσταση⁹⁷. Η αύξηση του αριθμού των χάλκινων αντικειμένων, η οποία επιβεβαιώνεται από τα σχετικά ευρήματα, συνδέεται πιθανόν με την επίτευξη κραμάτωσης του χαλκού με το αρσενικό. Οι μηχανικές ιδιότητες του αρσενικούχου χαλκού, ο οποίος εμφανίζει μεγαλύτερη αντοχή και πλαστικότητα, οδήγησαν προφανώς στη δημιουργία μεγαλύτερης ποικιλομορφίας χάλκινων αντικειμένων. Ένας ακόμα παράγοντας που ενισχύει την παρουσία του αρσενικούχου χαλκού, είναι οι αυξημένες ενδείξεις εκκαμίνευσης μεταλλευμάτων προκειμένου να αιτιολογηθεί η μεγάλη ποσότητα του μετάλλου κατά την ΠΕΧ ΙΙ. Σε αυτή την περίοδο εντοπίζονται και οι πρώτες ενδείξεις χρήσης του κασσίτερου στα κράματα με βάση το χαλκό. Η πρωιμότερη εμφάνιση του κασσιτερούχου χαλκού εμφανίζεται στην Μεσοποταμία και σε περιοχές του ΝΔ (Σούσα) και του κεντρικού δυτικού Ιράν στο τέλος της 4^{ης} και στις αρχές της 3^{ης} χιλιετίας π.Χ. Η εκτεταμένη ωστόσο, χρήση του κασσίτερου και του κασσιτερούχου χαλκού χρονολογείται γύρω στα μέσα της 3^{ης} χιλιετίας π.Χ. σε μια ευρεία περιοχή η οποία εκτείνεται από τον Περσικό κόλπο έως τον Αιγαϊακό χώρο⁹⁸. Από τις αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν από τους McGeehan - Liritzi & Gale⁹⁹ σε χάλκινα αντικείμενα

⁹⁵ Με τον όρο μπρούτζος νοείται συνήθως το κράμα χαλκού – κασσίτερου. Ωστόσο, κατά μια άλλη άποψη όλα τα κράματα χαλκού (είτε αρσενικού είτε κασσιτέρου) καλούνται μπρούτζοι.

⁹⁶ Tzahili, I., ό.π.,p.12.

⁹⁷ Ο.π., p. 11.

⁹⁸ Nezafati N. – Pernicka E. and Momenzadeh M., Ancient Tin: Old Questions and a New Answer, *Antiquity* 80, 308, (June 2006).

⁹⁹ McGeehan-Liritzi V., Gale N.H., 1988,ό.π.. Για λεπτομέρειες αυτής της μελέτης στο παρόν, κεφ.4.1.

της πρώιμης μεταλλουργίας του Ελλαδικού χώρου, παρουσία κασσιτερούχου χαλκού διαπιστώνεται σε ευρήματα από τους Σιταγρούς που χρονολογούνται στο πρώτο μισό της 3^{ης} χιλιετίας π.Χ.

Η κυριαρχία των αρσενικούχων χαλκών κατά την ΠΕΧ στο Αιγαίο τεκμηριώνεται από τις αναλύσεις χάλκινων αντικειμένων που έχουν πραγματοποιηθεί από διάφορους ερευνητές και προγράμματα. Η σύγκριση των αποτελεσμάτων τις περισσότερες φορές συγκλίνει σε αυτό το συμπέρασμα.

Οι χημικές αναλύσεις με τη μέθοδο της ατομικής απορρόφησης που πραγματοποιήθηκαν από τους Μάγκου – Ιωάννου¹⁰⁰ σε χάλκινα τέχνηρα της ΠΕΧ από τα νησιά και τον ευρύτερο χώρο του Αιγαίου (Νάξο, Χίο, Λήμνο, Τροία), ενισχύουν την άποψη της μετάβασης από τη χρήση του μεταλλικού χαλκού στη χρήση αρσενικούχου χαλκού για την κατασκευή διαφόρων αντικειμένων. Το θέμα των πηγών της πρώτης ύλης την περίοδο αυτή δεν έχει προσδιοριστεί με ακρίβεια. Ωστόσο, υπάρχουν ενδείξεις που υποδεικνύουν ως πιθανές περιοχές προέλευσης των μεταλλευμάτων χαλκού για την περιοχή των Κυκλάδων κατά την ΠΕΧ, το νησί της Κύθου ή το Λαύριο¹⁰¹.

4.2.1 Πηγές μετάλλων κατά την Πρώιμη Εποχή Χαλκού

Πληροφορίες σχετικά με τις πηγές του χαλκού και των μεταλλευμάτων κατά την ΠΕΧ αντλούμε τόσο από τις μελέτες προέλευσης που έχουν πραγματοποιηθεί σε τέχνηρα αυτής της περιόδου όσο και από τις πιθανές θέσεις εξόρυξης και εκκαμίνευσης που έχουν εντοπιστεί σε διάφορες περιοχές του Αιγαίου χώρου. Αν και μεγάλα κοιτάσματα χαλκού δεν υπάρχουν στο Νότιο Αιγαίο σύμφωνα με τις υπάρχουσες ενδείξεις, η προμήθεια σε χαλκό κατά την ΠΕΧ προερχόταν από την εκμετάλλευση των οξειδωμένων ορυκτών¹⁰². Με βάση αυτά τα δεδομένα, ως κυριότερες πηγές εξόρυξης του χαλκού και των μεταλλευμάτων του κατά την ΠΕΧ στο Αιγαίο, αν και διάφορες πηγές χαλκού υπάρχουν στο νότιο και κεντρικό Αιγαίο, φαίνεται πως ήταν τα μεταλλεία Λαυρίου στην ΝΑ Αττική καθώς και τα νησιά των

¹⁰⁰ Mangou H., Ioannou P.V., "On the Chemical Composition of Prehistoric Greek Copper-Based Artefacts from the Aegean Region", *Annual of the British School at Athens* 92 (1997), pp. 59-72.

¹⁰¹ Ο.π., p. 64.

¹⁰² Catapotis M., "On the Spatial Organisation of Copper Smelting Activities in the Southern Aegean during the Early Bronze Age", στο, Day P.M., Doonan R.C.P. (eds.), *Metallurgy in the Early Bronze Aegean, Sheffield Studies in Aegean Archaeology* 7, Oxbow Books, Oxford 2007, pp.207-223, p. 211.

Δυτικών Κυκλάδων¹⁰³ (εικόνα 4.2.). Στην περίπτωση των Κυκλάδων η Κύθνος φέρεται να είναι η κυριότερη πηγή μεταλλευμάτων χαλκού, και κυρίως αρσενικούχου χαλκού, κατά την περίοδο αυτή στο Αιγαίο, ωστόσο νεότερες έρευνες καταδεικνύουν αντίστοιχη δραστηριότητα και στη Σέριφο. Πρόσφατες αρχαιομεταλλουργικές έρευνες πεδίου, εντόπισαν στοιχεία εξαμμίνευσης σε αυτά τα δύο νησιά των δυτικών Κυκλάδων. Στα ευρήματα συγκαταλέγονται μεγάλος αριθμός από σκωρίες καθώς και διόλου αμελητέες ποσότητες από θραύσματα κεραμικών κλιβάνων (εικόνα 4.3.), λίγα τμήματα υλικού απόρριψης του ορυκτού καθώς και λίθινα εργαλεία, που πιθανόν χρησίμευαν στην εξόρυξη, σε κάποιες περιπτώσεις. Οι θέσεις εντοπισμού (πέντε στην Κύθνο και τρεις στη Σέριφο) χρονολογούνται με βάση τη μελέτη της επιφανειακής κεραμικής, - καθώς δεν πρόκειται για ανασκαμμένες αρχαιολογικά θέσεις - και σε κάποιες περιπτώσεις με βάση τη χρονολόγηση με θερμοφωταύγεια¹⁰⁴ των τμημάτων των κεραμικών κλιβάνων στην ΠΕΧ¹⁰⁵.

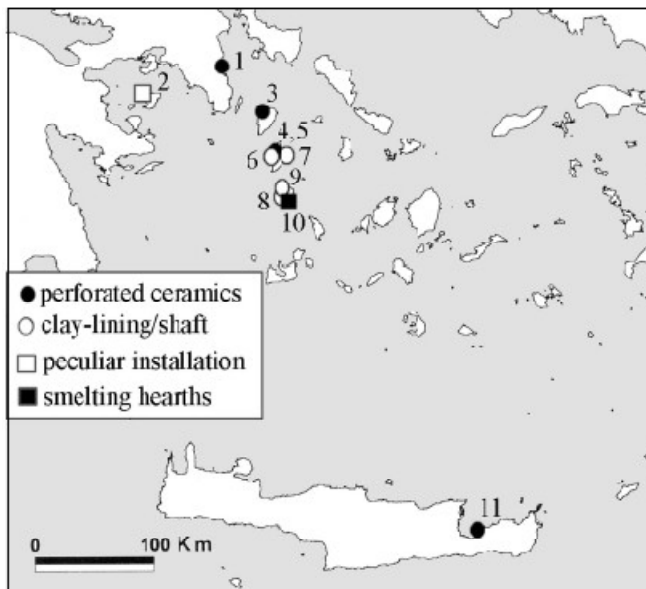
¹⁰³ Georgakopoulou M., "Mobility and Early Bronze Age Southern Aegean Metal Production", στο, Kiriati E., Knappett C. (eds.), *Human Mobility and Technological Transfer in the Prehistoric Mediterranean*, Cambridge University Press, United Kingdom 2016, pp.46-67, p. 3.

¹⁰⁴ Zacharias N., Michael C., Philaniotou – Hadjianastasiou O., Hein A., Bassiakos Y., "Fine-grain TL dating of archaeometallurgical furnace walls", *Journal of Cultural Heritage* 7 (1) 2006, pp. 23-29.

¹⁰⁵ Bassiakos Y. Georgakopoulou M., Philaniotou O., "Early Bronze Age Copper Production on the Western Cycladic Islands: The Evidence from Kythnos and Seriphos", 5ο Συμπόσιο της Ελληνικής Αρχαιομετρικής Εταιρείας (Poster), May 2008. Εξάιρεση αποτελεί η θέση Αβεσσαλός στην Σέριφο που χρονολογείται πιθανόν σε μεταγενέστερες περιόδους.



Εικόνα 4.2. Χάρτης με τις κυριότερες θέσεις αποθεμάτων χαλκού και μολύβδου στον ευρύτερο Αιγαϊκό χώρο. (Gale N.A., Stos-Gale Z.A., 1992).



Εικόνα 4.3. Χάρτης με την διασπορά θραυσμάτων πρώτων καμίνων χαλκού στο Ν. Αιγαίο.
 1. Ραφήνα, 2. Κολόνα, 3.Κεφάλια Κέας,
 4. Σίδερι, 5. Άσπρα Σπίτια, 6. Πούντα, 7. Σκουριές,
 8. Κεφάλια Σερίφου, 9. Αβεσσαλός, 10. Σέριφος.
 (Catapotis. M., Bassiakos Y., 2007, p. 75).

Συμπερασματικά, κατά την ΠΕΧ δεν μπορούμε να μιλάμε για μεγάλης κλίμακας μόνιμες θέσεις εξόρυξης μεταλλευμάτων χαλκού κάτι που ενισχύεται και από την απουσία μόνιμων θέσεων εγκατάστασης σε κοντινές αποστάσεις. Φαίνεται πως η εξόρυξη και προμήθεια των ορυκτών του χαλκού ήταν μια διαδικασία συνεχούς αναζήτησης που δεν εστιαζόταν σε συγκεκριμένα χωρικά πλαίσια¹⁰⁶.

Στο εργαστήριο της Οξφόρδης έχει δημιουργηθεί μία βάση δεδομένων ισοτόπων μολύβδου σε ορυκτά του χαλκού και του μολύβδου, η οποία παρέχει πολύτιμες πληροφορίες στις μελέτες προέλευσης των αρχαίων μεταλλικών αντικειμένων αν συγκριθεί με τα ισότοπα μολύβδου της σύνθεσής τους. Οι αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν σε 34 χάλκινα αντικείμενα¹⁰⁷ από τη θέση της ΠΕΧ, στη Θερμή της Λέσβου προκειμένου να προσδιοριστεί το είδος και η πηγή των μεταλλευμάτων, δείχνουν μια ποικιλία στα είδη των μεταλλευμάτων που υποδηλώνει διαφορετικές πηγές προέλευσης. Η ανάλυση της σύνθεσης, ύστερα από τον συνδυασμό των αποτελεσμάτων των χημικών αναλύσεων και των αναλύσεων ισοτόπων μολύβδου, υποδεικνύει την Τροία και το νησί της Σίφνου ως πηγές προέλευσης των ορυκτών για το μεγαλύτερο αριθμό των υπό ανάλυση αντικειμένων, ενώ έξι από τα αντικείμενα δεν εμφανίζουν ενδείξεις προέλευσης από τον Αιγαϊακό χώρο¹⁰⁸.

Από τη Θερμή προέρχεται πληθώρα μεταλλικών αντικειμένων που χρονολογούνται στην ΠΕΧ. Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με τη γεωγραφική θέση του νησιού στην ΒΑ πλευρά του Αιγαίου, καθιστά πιθανό το ενδεχόμενο σχέσεων τόσο με το Αιγαίο όσο και με την Ανατολή (εικόνα 4.4.). Μεταλλεύματα χαλκού στα βόρεια παράλια του Ελλαδικού χώρου εντοπίζονται στο Παγγαίο και στη Ροδόπη, στο νησί της Θάσου και στη Χαλκιδική¹⁰⁹.

¹⁰⁶ Catapotis M., ό.π., p. 212.

¹⁰⁷ Stos - Gale Z., ό.π., p. 157. Ο μεγαλύτερος αριθμός των δειγμάτων προέρχονταν από περόνες και οπείς, ενώ μεταξύ αυτών συγκαταλέγεται μία βελόνη και ένα μαχαίριδιο. Για την τυπολογική μελέτη των ευρημάτων βλ. Branigan K., *Aegean Metalwork of the Early and Middle Bronze Age*, Oxford University Press, Oxford 1974.

¹⁰⁸ Stos - Gale Z., ό.π., pp.155,171.

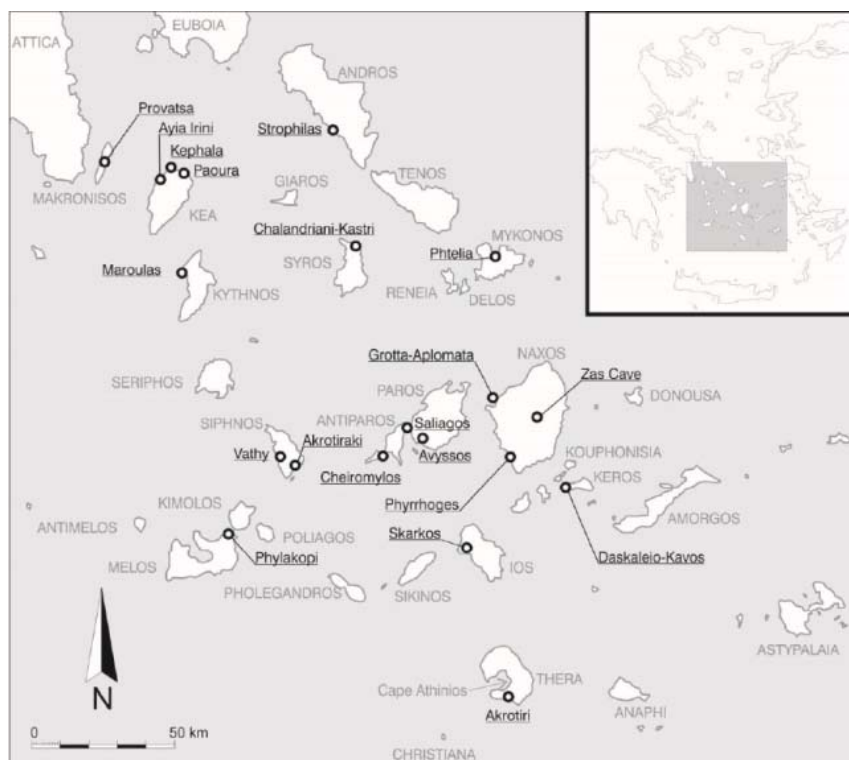
¹⁰⁹ Ό.π., p.156.



Εικόνα 4.4. Χάρτης με πιθανές περιοχές προέλευσης μεταλλεύματος στην Ανατολία.

4.2.2 Θέσεις εκκαμίνευσης στην Πρώιμη Εποχή Χαλκού

Στο νότιο Αιγαίο είναι γνωστές δεκατρείς τουλάχιστον θέσεις εκκαμίνευσης χαλκούχων μεταλλευμάτων που χρονολογούνται στην πρώιμη εποχή του Χαλκού οι περισσότερες από τις οποίες βρίσκονται στις δυτικές Κυκλάδες¹¹⁰ (εικόνα. 4.5.).



Εικόνα 4.5. Χάρτης των Κυκλάδων όπου σημειώνονται οι θέσεις εκκαμίνευσης. (Georgakopoulou M., 2016).

Σύμφωνα με τον Μ. Καταπότη οι θέσεις όπου υπάρχουν ενδείξεις εκκαμίνευσης χαλκού ανέρχονται σε δεκαεννέα και εκτείνονται από τα ηπειρωτικά μέχρι και την ανατολική Κρήτη. Ωστόσο, παρά την πιθανολογούμενη χρονολογική τους ένταξη στην ΠΕΧ, η απουσία χαρακτηριστικής κεραμικής από τα σημεία εντοπισμού σκωρίων χαλκού σε αρκετές περιπτώσεις, σε συνδυασμό με την έλλειψη συστηματικών ανασκαφών δημιουργούν ερωτηματικά ως προς τη χρονολόγησή τους¹¹¹ (πίνακας 4.1.).

¹¹⁰ Georgakopoulou M., ό.π., p.49.

¹¹¹ Catapotis M., ό.π., pp. 207-223.

Site	Region	Date	Dating Evidence
Raphina	Attica	EH II	inside settlement
Kolonna	Aigina	EH III	"
A. Symeon	Keos	?	-
Pounda	Kythnos	?	-
Sideri	"	EC	TL
Paliopyrgos	"	EC	TL
Skouries	"	EC II	pottery; ¹⁴ C
Lefkes	"	EC	pottery (surface)
A. Ioannis Eleimon	"	EC	"
A. Ioannis	"	EC	"
Theologos	"		
Avessalos	"	EC – 4th cent. BC	pottery (surface) technol. similarities with Sideri
Kephala	Seriphos	EC	technol. similarities with Skouries
Fournoi	"	EC II	"
Aerata	"	?	-
Petalloura	Siphnos	EC?	pottery (surface)
Daskaleio-Kavos	Keros	EC II	adjacent to settlement
Konakia	"	EC?	no post-EC evidence on Keros
Chrysokamino	East Crete	EM III	pottery (excavation); TL
Petras-Kephala	"	FN?-EM I	inside settlement

Πίνακας 4.1. Θέσεις εκκαμίνευσης χαλκού στο Ν. Αιγαίο με ενδείξεις χρονολόγησης στην ΠΕΧ(;) (Catapotis M., 2007, p.210).

Οι θέσεις εκκαμίνευσης βρίσκονταν κατά κανόνα σε απομονωμένες περιοχές κοντά στις μεταλλοφόρες ζώνες του νοτίου Αιγαίου¹¹², ωστόσο, υπάρχουν ενδείξεις μεταφοράς και εκκαμίνευσης των μεταλλευμάτων σε περιοχές που βρίσκονται κοντά ή μέσα στους οικισμούς¹¹³.

Η πλειονότητα των ενδείξεων και των ευρημάτων που δείχνουν δραστηριότητες εκκαμίνευσης προέρχονται από τα νησιά των δυτικών Κυκλάδων. Ωστόσο, τα τελευταία χρόνια το ενδιαφέρον της έρευνας στρέφεται σε πιο περίπλοκες αναζητήσεις που αφορούν στην κινητικότητα τόσο των πρώτων υλών και των τελικών μεταλλικών αντικειμένων, όσο και του ανθρώπινου δυναμικού που αποτελούσε αναπόσπαστο μέρος αυτής της διακίνησης¹¹⁴.

¹¹² Nakou G., "The Cutting Edge: A new Look at Early Aegean Metallurgy", *Journal of Mediterranean Archaeology* 8.2 (1995), pp. 1-32, p. 17.

¹¹³ Catapotis M., ό.π., pp. 211, 215.

¹¹⁴ Georgakopoulou M., ό.π., p. 8.

4.2.3. Τεχνολογικές επιλογές κατά την Πρώιμη Εποχή Χαλκού

Η επιλογή των θέσεων εκκαμίνευσης κατά την πρώιμη εποχή του χαλκού στο νότιο Αιγαίο εμφανίζει κάποια κοινά χαρακτηριστικά που αφορούν στην επιλογή θέσεων όπου έπνεαν βόρειοι άνεμοι προκειμένου να λειτουργήσουν θετικά στη δημιουργία ρευμάτων αέρα στο μείγμα εκκαμίνευσης¹¹⁵. Από τις καμίνους που χρησιμοποιούνταν για την εκκαμίνευση του μείγματος σώζονται μόνο τμήματα αυτών, καθώς ήδη από την αρχαιότητα, καταστρέφονταν μετά την πρώτη χρήση τους προκειμένου να ληφθεί το προϊόν εκκαμίνευσης από τους αρχαίους μεταλλουργούς. Χαρακτηριστικό γνώρισμά τους στην περιοχή του Αιγαίου – αν και δεν αποτελεί ενιαίο χαρακτηριστικό όλων των θραυσμάτων αυτών των θερμικών κατασκευών της ευρύτερης περιοχής – αποτελούν οι οπές που φέρουν στο σώμα τους. Τέτοια ευρήματα έχουν βρεθεί επιβεβαιωμένα στο Χρυσοκάμινο¹¹⁶ στην Κρήτη καθώς και σε δύο γειτονικούς μεταξύ τους οικισμούς στην Κύθνο¹¹⁷.

Σύμφωνα με την αποκατάσταση αυτής της μορφής της καμίνου το διάτρητο μέρος αποτελούσε τμήμα της καμινάδας που ήταν τοποθετημένη πάνω από ένα ρηχό πήλινο σκεύος. Οι οπές, επέτρεπαν στον αέρα να εισχωρεί στην κάμινο και να ενισχύει την ένταση της καύσης¹¹⁸ (εικόνα 4.6.). Στο τέλος της διαδικασίας το καμίνι έπρεπε να καταστραφεί για να συλλεχθεί το μέταλλο που είχε παραχθεί (εικόνα 4.7.). Υλικά κατάλοιπα που μαρτυρούν παρόμοιες μεταλλουργικές διαδικασίες έχουν βρεθεί και σε άλλες περιοχές του Αιγαίου (εικόνα 4.8.). Αντίστοιχες τεχνικές χρησιμοποιούνταν και σε άλλες περιοχές του Αιγαίου, όπως στις Σκουριές, στην Κύθνο και στον Αβεσσαλό στη Σέριφο, στη Ραφήνα και στα Λιμενάρια της Θάσου. Όπως αναφέρθηκε, το είδος αυτό δεν ήταν κοινό σε όλο τον Αιγαϊακό χώρο κατά την ΠΕΧ.

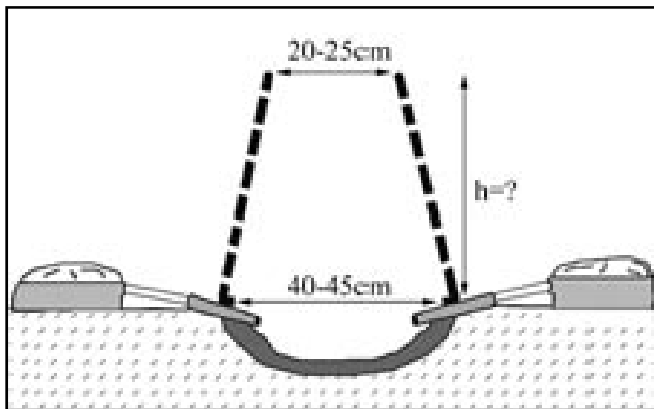
¹¹⁵ Ο.π., p. 9.

¹¹⁶ Με βάση τα ευρήματα από το Χρυσοκάμινο, πραγματοποιήθηκαν από τους Καταπότη Μ.- Μπασσιάκο Ι. και Pryce πειραματικές μελέτες για την ανασύνθεση και κατανόηση όλων των σταδίων παραγωγής του μετάλλου. Βλ. Catapotis M., Pryce O., Bassiakos Y., "Preliminary Results from an Experimental Study of Perforated Copper-Smelting Shaft Furnaces from Chrysokamino (Eastern Crete)", στο, Tzachili I. (ed.), *Aegean Metallurgy in the Bronze Age. Proceedings of an International Symposium held at the University of Crete, Rethymnon Greece, on November 19-21, 2004*. Τα Pragmata Publications, Rethymnon 2008, pp. 119 – 127

¹¹⁷ Ο.π., πρόκειται για τις θέσεις Σίδερι και Παλιόπυργος - Ασπρα Σπίτια στην Κύθνο όπου θραύσματα καμίνων φέρουν ενδείξεις πολλαπλών διατρήσεων.

¹¹⁸ Bassiakos Y., Phialliotou O., Early copper Production on Kythnos: Archaeological Evidence and Analytical Approaches to the Reconstruction of the Metallurgical Process, στο, Day P.M., Doonan R.C.P. (eds.), *Metallurgy in the Early Bronze Age Aegean, Sheffield Studies in Aegean Archaeology 7*, Oxbow Books, Oxford 2007, pp. 19-56.

Στην Κεφάλα Σερίφου έχουν αναγνωριστεί δύο θέσεις εκκαμίνευσης που είναι λαξευμένες στο υφιστάμενο σχιστολιθικό υπόβαθρο¹¹⁹ (εικόνα 4.9).

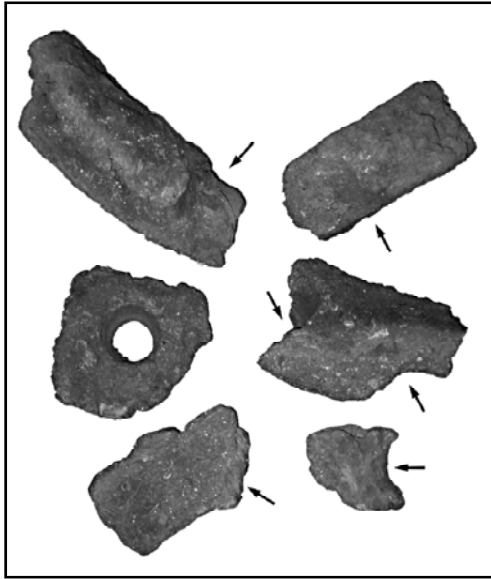


Εικόνα 4.6. Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας της εκκαμίνευσης από το Χρυσοκάμινο.
(Catapotis M., et al 2008.)



Εικόνα 4.7. Διαδικασία εκροής σκωρίας από τις πειραματικές μελέτες στο Χρυσοκάμινο.
(Catapotis M., et al 2008.)

¹¹⁹ Phillaniotou O., Bassiakos Y., Georgakopoulou M., "Early Bronze Age Copper Smelting on Sheriphos (Cyclades, Greece)", στο, Betancourt P.P., Ferrence S.C. (eds.), *Metallurgy: Understanding How, Learning Why. Studies in honour of James. D. Muhly*, INSTAP Academic Press Prehistory Monographs 29, Philadelphia 2011, pp. 157 - 164.



Εικόνα 4.8. Θραύσματα καμίνων από την Κεφάλα στη Σέριφο. (Pillaniotou et al, 2011)



Εικόνα 4.9. Κοιλότητες λαξευμένες στο σχιστολιθικό υπόβαθρο στη θέση Αβεσσαλός στη Σέριφο.

Υπάρχουν διάφοροι τρόποι μελέτης, επεξεργασίας και ερμηνείας των δεδομένων των φυσικοχημικών αναλύσεων των αντικειμένων της αρχαιότητας. Στην περίπτωση του χαλκού και των κραμάτων του, αποσκοπούν στην αποσαφήνιση πιθανών συσχετισμών μεταξύ της χημικής σύστασης και της προέλευσής τους¹²⁰. Μία μέθοδος

¹²⁰ Παπαδημητρίου Γ.Δ., "Η Εξέλιξη των Κραμάτων Χαλκού στον Ελλαδικό Χώρο μέχρι το τέλος της Γεωμετρικής Εποχής: Κραματικές Προσμίξεις και Τεχνολογική Εξέλιξη", στο Μπασιάκος Ι., Αλούπη Ε., Φακορέλλης Γ. (επιμ.), *Αρχαιομετρικές Μελέτες για την Ελληνική Προϊστορία και Αρχαιότητα*, Αθήνα 2001, σσ. 587-608, σ. 589.

με πολλές δυνατότητες είναι η στατιστική ανάλυση η οποία χρησιμοποιήθηκε για την μελέτη και την εξελικτική πορεία των κραμάτων χαλκού κατά την ΠΕΧ στον Ελλαδικό χώρο από τον Γ. Παπαδημητρίου¹²¹. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν βασίζονται στη μελέτη δεδομένων από δημοσιευμένες συλλογές αναλύσεων¹²². Τα αντικείμενα αυτών των συλλογών είναι εργαλεία καθημερινής χρήσης και όπλα. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων συγκλίνουν προς τη διαπίστωση της παρουσίας των κραμάτων χαλκού - αρσενικού με σημαντική περιεκτικότητα σε αρσενικό (περίπου 3% στις περισσότερες περιπτώσεις) (πίνακας 4.2.), καθώς και μίας κατηγορίας χάλκινων αντικειμένων με πολύ μικρά ποσοστά αρσενικού τα οποία υποστηρίζεται πως αποτελούν φυσική πρόσμιξη του μεταλλεύματος η οποία ενσωματώθηκε στον χαλκό κατά τη μεταλλουργική διαδικασία και όχι συνειδητή προσθήκη¹²³.

Στοιχείο	"Χαλκοί" (10 αντικείμενα)	Μπρούτζοι Αρσενικού (24 αντικείμενα)	Όλα τα αντικείμενα
Sn	0,05	0,10	0,09
As	0,05	4,33	3,07
Pb	0,60 (0,27)	0,37 (0,16)	0,44 (0,19)
Fe	0,10	0,15	0,13
Ni	0,08	0,16	0,14
Ag	0,07	0,05	0,06
Bi	0	0,14	0,10

Πίνακας 4.2. Μέση περιεκτικότητα των κυριότερων στοιχείων των χαλκών και των μπρούτζων αρσενικού της ΠΕΧ. Ως χαλκοί έχουν εκληφθεί τα κράματα με αρσενικό κάτω του 0,5%. (Παπαδημητρίου Γ.Δ., 2001, σ.602).

Αν και ο αριθμός των αντικειμένων που εξετάστηκαν σε αυτήν τη μελέτη είναι μικρός¹²⁴ για την εξαγωγή συμπερασμάτων αναφορικά με τη συσχέτιση του είδους των αντικειμένων με συγκεκριμένη επιλογή πρώτης ύλης, ωστόσο διαμορφώνεται μια ένδειξη. Από τα αντικείμενα της μελέτης, το μεγαλύτερο ποσοστό των εργαλείων (87%) είναι κατασκευασμένα από αρσενικούχο χαλκό, ενώ στα όπλα το αντίστοιχο ποσοστό είναι 58%, με τα υπόλοιπα να είναι κατασκευασμένα από χαλκό. Φαίνεται με βάση αυτά τα ποσοστά μια προτίμηση του αρσενικούχου χαλκού για την κατασκευή εργαλείων σε σύγκριση με τα όπλα¹²⁵.

¹²¹ Ο.π.

¹²² Παπαδημητρίου Γ.Δ., ό.π., σσ. 591-592. Χρησιμοποιήθηκαν συγκεκριμένα οι συλλογές των: Renfrew 1967, Craddock 1976, Gale and Stos-Gale 1986, Maddin and Muhly 1974, Maddin 1987, Filippakis et al. 1983, Mangou et al. 1986 και 1991.

¹²³ Ο.π., σσ. 592 - 593.

¹²⁴ Χρησιμοποιήθηκαν αναλύσεις από 34 συνολικά αντικείμενα. 24 κράματα αρσενικούχου χαλκού και 10 χαλκοί (τα αντικείμενα της μελέτης με ποσοστό αρσενικού περίπου 0,5%).

¹²⁵ Παπαδημητρίου Γ.Δ., ό.π., σ. 594.

4.3. Μέση Εποχή Χαλκού (2000 – 1600 π.Χ)

Η μεγάλης κλίμακας παραγωγή χαλκού στο Β. Αιγαίο κατά την ΠΕΧ φαίνεται πως διακόπτεται στην επόμενη περίοδο, άποψη που καταδεικνύεται τόσο από τις αναλύσεις ισοτόπων μολύβδου όσο και από την αρχαιομεταλλουργική εργασία. Η απουσία παραγωγής χαλκού, ίσως οφείλεται στη μικρή ποσότητα σχετικών μεταλλευμάτων τόσο στην περιοχή του Β. Αιγαίου όσο και στις Κυκλάδες, ή στην εξάντληση των διαθέσιμων αποθεμάτων στο τέλος της 3^{ης} χιλιετίας π.Χ., σε συνδυασμό με τη δυνατότητα εισαγωγής μετάλλων από άλλες περιοχές¹²⁶. Με εξαίρεση την Κρήτη, την περίοδο αυτή παρατηρείται μια γενικότερη μείωση του αριθμού των μεταλλικών αντικειμένων στον ευρύτερο Ελλαδικό χώρο.

Χαρακτηριστικό της περιόδου είναι η εμφάνιση του κασσίτερου στην περιοχή του Αιγαίου. Πρόκειται ίσως για ένα μεταβατικό στάδιο όπου χρησιμοποιούνται τόσο οι αρσενικούχοι χαλκοί, αν και ο αριθμός τους έχει μειωθεί αρκετά, ταυτόχρονα με την εμφάνιση των κασσιτερούχων χαλκών. Από τη στατιστική μελέτη του Γ. Παπαδημητρίου (αν και για αυτή την περίοδο το πολύ μικρό δείγμα που αποτελείται από 25 συνολικά αντικείμενα¹²⁷ δεν είναι αρκετό για στατιστική επεξεργασία και εξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων), προκύπτει πως το κράμα χαλκού κασσίτερου επικρατεί με ποσοστό 68% επί του συνόλου των δειγμάτων, ενώ οι αρσενικούχοι χαλκοί καταλαμβάνουν το 20% και το 12% οι χαλκοί¹²⁸ (πίνακας 4.3.). Οι περιεκτικότητες σε αρσενικό για τα κράματα χαλκού - αρσενικού παραμένουν στα ίδια επίπεδα με την προηγούμενη περίοδο, γύρω στο 3%. Οι κασσιτερούχοι χαλκοί ωστόσο παρουσιάζουν ανομοιομογένεια αναφορικά με το ποσοστό του περιεχόμενου κασσίτερου στο κράμα. Το ποσοστό αυτό κυμαίνεται από 1% ως 13% με τα περισσότερα δείγματα να βρίσκονται στην περιοχή του 3% ως 8%, ένα χαμηλό ποσοστό χρήσης του κασσίτερου. Συγκριτικά με την προηγούμενη περίοδο, τα κράματα αρσενικούχου και κασσιτερούχου χαλκού παρουσιάζουν μειωμένη καθαρότητα που οφείλεται πιθανόν στις συνθήκες αναγωγής στην κάμινο¹²⁹.

¹²⁶ Georgakopoulou M., ό.π., p. 1.

¹²⁷ Παπαδημητρίου Γ.Δ., ό.π., σ. 594. Τα περισσότερα από τα αντικείμενα είναι εργαλεία και όπλα εκτός από 6 από τα οποία τα 3 είναι αγαλματίδια και τα υπόλοιπα 3 εργαλεία με αναθηματικό χαρακτήρα.

¹²⁸ Σύμφωνα με τον μελετητή όπως έχουμε αναφέρει (ό.π., σημ.83) διατηρείται και στην περίπτωση αυτή η διάκριση της ΠΕΧ μεταξύ χαλκών και μπρούτζων, δηλ. με περιεκτικότητα 0,5% σε αρσενικό. Η διάκριση των κασσιτερούχων χαλκών από τους χαλκούς ορίστηκε στο 0,85%, Παπαδημητρίου Γ.Δ., ό.π., σ. 595.

¹²⁹ Παπαδημητρίου Γ.Δ., ό.π., σ. 595.

Στοιχείο	"Χαλκοί" (3 αντικείμενα)	Μπρούτζοι Αρσενικού (5 αντικείμενα)	Μπρούτζοι κασσιτέρου (17 αντικείμενα)	Όλα τα αντικείμενα (25)
Sn	0,17 ± 0,21	0,09 ± 0,20	5,55 ± 3,36	3,81 ± 3,77
As	0,17 ± 0,06	3,6 ± 1,31	0,48 ± 0,48	1,06 ± 1,45
Pb	8,26 ± 14,06	3,75 ± 4,67	0,61 ± 0,57	2,15 ± 5,21
Fe	0,49 ± 0,63	0,16 ± 0,27	0,13 ± 0,10	0,18 ± 0,26
Ni	0,13 ± 0,12	0,21 ± 0,17	0,12 ± 0,13	0,14 ± 0,14
Ag	0,012 ± 0,006	0,043 ± 0,013	0,036 ± 0,042	0,035 ± 0,035

Πίνακας 4.3. Μέση περιεκτικότητα και τυπική απόκλιση των κυριότερων στοιχείων των χαλκών και των μπρούτζων της ΜΕΧ. Ως χαλκοί έχουν εκληφθεί τα κράματα με αρσενικό κάτω του 0,5% και με κασσίτερο κάτω του 0,8%.

(Παπαδημητρίου Γ.Δ. 2001, σ.602).

Από τα αποτελέσματα της επεξεργασίας, προκύπτει πως τα 3 αγαλματίδια της μελέτης¹³⁰ είναι κατασκευασμένα από χαλκό, παρόλο που η παρουσία κασσιτέρου διευκολύνει την ευχυτότητα του κράματος. Ίσως αυτό να οφείλεται σε συνειδητή επιλογή λόγω τόσο της εξάντλησης των αποθεμάτων αρσενικού, όσο και του περιορισμένου και πιθανόν ακριβού αποθέματος κασσιτέρου το οποίο με τις βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες που προσδίδει στα αντικείμενα φαίνεται πως προτιμάται στην κατασκευή αντικειμένων που απαιτούν αντοχή και σκληρότητα όπως είναι τα εργαλεία και τα όπλα¹³¹.

4.4. Ύστερη Εποχή Χαλκού (1600 – 1100 π.Χ)

Την περίοδο αυτή η μεταλλουργία του χαλκού βρίσκεται στη μέγιστη ανάπτυξή της. Η χρήση του χαλκού και των κραμάτων του διευρύνεται με την παρουσία μεγάλου αριθμού χάλκινων αντικειμένων στην περίοδο της προϊστορίας. Συνεχίζεται η χρήση του για την κατασκευή χρηστικών εργαλείων και όπλων, αλλά επεκτείνεται και στη δημιουργία αντικειμένων όλων των εκφάνσεων της καθημερινής ζωής, από τα είδη οικιακής χρήσης, όπως για παράδειγμα τα αγγεία, μέχρι και τα αντικείμενα καλλωπισμού (όπως τα κοσμήματα), καθώς και σε αντικείμενα αφιερωματικού

¹³⁰ Ο.π. βλ. σημ. 127.

¹³¹ Παπαδημητρίου Γ.Δ., ό.π.

χαρακτήρα. Εντοπίζονται επίσης αποθέματα πρώτης ύλης, με τη μορφή ταλάντων χαλκού¹³² τα οποία εμφανίζουν μεγάλο βαθμό καθαρότητας¹³³ (πίνακας 4.4.).

Στοιχείο	Εργαλεία-Όπλα	Ξίφη	Αγαματίδια	Ox-hide ingots
Sn	6,55 ± 3,56	8,92 ± 2,23	2,95 ± 6,20	0,12 ± 0,13
As	0,47 ± 0,48	0,28 ± 0,38	0,46 ± 0,44	0,28 ± 0,23
Pb	0,69 ± 1,71	0,25 ± 0,25	3,21 ± 6,20	0,06 ± 0,13
Fe	0,23 ± 0,21	0,15 ± 0,10	0,36 ± 0,37	0,04 ± 0,03
Ni	0,14 ± 0,28	0,05 ± 0,04	0,11 ± 0,14	
Ag	0,027 ± 0,035	0,04 ± 0,06	0,027 ± 0,035	

Πίνακας 4.4. Μέση περιεκτικότητα των κυριότερων στοιχείων των χαλκών και των μπρούτζων της YEX. (Παπαδημητρίου Γ.Δ., 2001, σ.602).

Ο αριθμός των ευρημάτων και η ποικιλομορφία των ειδών οδηγούν στην ομαδοποίηση των αντικειμένων προς ανάλυση, ανάλογα με την τυπολογία τους¹³⁴. Τα αποτελέσματα της στατιστικής μελέτης του Γ. Παπαδημητρίου από τις συλλογές αναλύσεων των Craddock και Renfrew, δείχνουν πως η πρώτη ύλη περιέχει περισσότερες ακαθαρσίες από ότι στις δύο προηγούμενες περιόδους. Αυτό οφείλεται¹³⁵ πιθανόν στη μαζικότερη παραγωγή και στην αύξηση του μεγέθους των καμίνων, παράγοντες που οδηγούν σε υψηλότερες θερμοκρασίες και πιο ισχυρές αναγωγικές συνθήκες, που ευνοούν την αναγωγή και άλλων στοιχείων μαζί με τον χαλκό από το μέταλλευμα. Σύμφωνα με τις αναλύσεις, η επιλογή της πρώτης ύλης καθορίζεται από τις ανάγκες της χρήσης και το είδος των αντικειμένων. Επίσης, η πρώτη ύλη που χρησιμοποιείται κάθε φορά, φαίνεται πως εξυπηρετεί τις ιδιότητες που προσδίδουν στα αντικείμενα οι τεχνικές διαμόρφωσής τους. Για παράδειγμα τα ξίφη από την παραπάνω συλλογή εμφανίζουν μεγάλο βαθμό καθαρότητας, που επιτρέπει την καλή σφυριλασιμότητα για τη διαμόρφωση και σκλήρυνση του ξίφους. Επίσης, ο κασσίτερος σε υψηλά ποσοστά προσδίδει ελαστικότητα και αντοχή, στοιχεία απαραίτητα της λειτουργίας του. Στα υπόλοιπα όπλα (σπαθιά, αιχμές βελών και δόρατα) οι πρώτες ύλες εμφανίζουν μικρότερο βαθμό καθαρότητας.

Το κράμα χαλκού κασσιτέρου που κυριαρχεί αυτή την περίοδο διαχωρίζεται ανάλογα με την περιεκτικότητά του σε κασσίτερο. Από τις εν λόγω αναλύσεις

¹³² Παπαδημητρίου Γ.Δ., ό.π., σ.596

¹³³ Παπαδημητρίου Γ.Δ., ό.π., σ. 596.

¹³⁴ Craddock P.T., 1976, ό.π. και Renfrew C., 1967, ό.π.

¹³⁵ Κατά τον Παπαδημητρίου Γ.Δ., ό.π. 596.

προκύπτουν δύο κατηγορίες κραμάτων. Στην πρώτη, ο κασσίτερος κυμαίνεται σε ποσοστό από 8% ως 8,5% και στη δεύτερη κατηγορία στο 11% με 11,5% περίπου. Στην πρώτη περίπτωση δημιουργείται ένα ιδιαίτερα εύχυτο κράμα, εξαιρετικής αντοχής και σκληρότητας, το οποίο μπορεί επίσης να σφυρηλατηθεί εξαιρετικά εν ψυχρώ και ανεκτά εν θερμώ. Στη δεύτερη περίπτωση το κράμα εμφανίζει ακόμα μεγαλύτερη αντοχή και σκληρότητα, σφυρηλατείται αρκετά καλά εν θερμώ ενώ για την ψυχρή σφυρηλάτησή του απαιτούνται ιδιαίτερες ικανότητες από τον τεχνίτη. Πρόκειται επίσης για ένα ακριβότερο κράμα το οποίο εντοπίζεται συχνότερα σε τέχνηρα των νησιών του Ανατολικού Αιγαίου, ίσως λόγω της μεγαλύτερης εγγυτητάς τους στις πιθανές πηγές προέλευσης της πρώτης ύλης. Σε ότι αφορά στα αγαλματίδια δεν παρατηρείται ομοιογένεια στην ποιότητα και τη σύσταση του χαλκού από τα οποία είναι κατασκευασμένα, γεγονός που αποδεικνύει πως οι δημιουργοί τους χρησιμοποιούσαν τα φτηνότερα διαθέσιμα υλικά. Χαρακτηριστική είναι η παρουσία μολύβδου ως δευτερεύουσα κραματική πρόσμιξη για την αύξηση της ευχυτότητας του κράματος¹³⁶.

Η προέλευση των πηγών του κασσίτερου (εικόνα 4.10.) αποτελεί ένα πεδίο έρευνας που απασχόλησε έντονα στο παρελθόν και απασχολεί ακόμα τους μελετητές. Οι έως τώρα γνωστές πηγές εντοπίζονται κατά κύριο λόγο στη Δ. Ευρώπη. Εκτός από τις πηγές το ενδιαφέρον της έρευνας εστιάζει και στην ιχνηλάτηση της πορείας και των μεθόδων διανομής στο προϊστορικό Αιγαίο¹³⁷. Από τις ανασκαφές στον Μόγλο της Κρήτης προκύπτει πως οι μεταλλουργικές διαδικασίες, συμπεριλαμβανομένης της τήξης του κασσίτερου για τη δημιουργία μπρούτζου, διεξάγονταν μέσα στον οικισμό¹³⁸. Στην Κρήτη και σε όλο τον Αιγαϊακό χώρο, η παρουσία κασσίτερου αυξάνεται προς το τέλος της Μυκηναϊκής περιόδου (1100 π.Χ.). Η χρήση του κασσίτερου σε αντικείμενα συμβολικού χαρακτήρα υποδηλώνεται από τα κοσμήματα που βρέθηκαν στο προϊστορικό νεκροταφείο της Υστερομινωικής ΙΙΙ περιόδου (1200

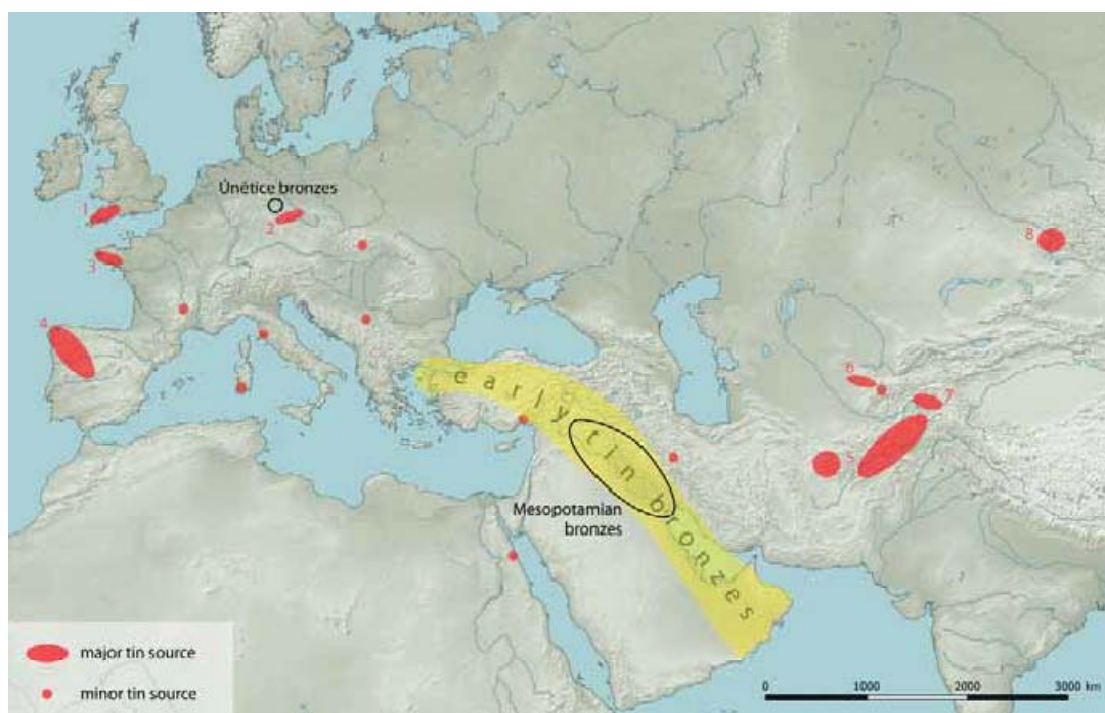
¹³⁶ Παπαδημητρίου Γ.Δ., ό.π. σ. 597.

¹³⁷ Η πρώτη εμφάνιση κασσιτερούχου χαλκού στον ευρύτερο γεωγραφικό χώρο από το Αιγαίο μέχρι την Ανατολή και την Μεσοποταμία χρονολογείται στο τέλος της 4^{ης} και στις αρχές της 3^{ης} χιλιετίας π.Χ. Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με την απουσία μεταλλεύματος κασσίτερου σε αυτόν τον γεωγραφικό χώρο προκαλεί το ενδιαφέρον της έρευνας. Brugmann et al., "Tin Isotope Fingerprints of Ore Deposits and Ancient Bronze", στο, Newman P. (ed.), *The Tin Working Landscape of Darroor in the European Context*, Papers presented at a Conference in Tavistock, Devon 2016, DTRG Publications 2017, pp. 103 – 114, p.103.

¹³⁸ Tzachili ,ό.π. p. 20

– 1100 π.Χ.) στους Άρμενους Κρήτης όσο και από τη χρήση του στη διακόσμηση αγγείων με επιμετάλλωση κασσίτερου¹³⁹.

Χαρακτηριστική είναι η απουσία πηγών κασσίτερου στον ευρύτερο Αιγαιακό χώρο που σε συνδυασμό με το μεγάλο αριθμό ευρημάτων κασσιτερούχου – χαλκού πιστοποιεί ένα ιδιαίτερα ανεπτυγμένο δίκτυο εμπορίου και ανταλλαγών. Τα δίκτυα αυτά στην Ανατολική Μεσόγειο επιβεβαιώνουν τα ευρήματα των ναυαγίων που έχουν εντοπιστεί. Με βάση τα έως σήμερα γνωστά δεδομένα οι πιο γνωστές πηγές κασσίτερου βρίσκονται στην Κ. Ευρώπη, την Ιβηρική χερσόνησο, την Κορνούαλη και την Ιταλία. Η ύπαρξη πηγών κασσίτερου στην Ανατολή δεν έχει αποδειχθεί με ασφάλεια. Ωστόσο, σύμφωνα με τον Dercksen η διανομή του έγινε από την Ανατολή. Μεγάλα αποθέματα κασσίτερου είναι γνωστά από το Αφγανιστάν και το Ουζμπεκιστάν των οποίων η εκμετάλλευση χρονολογείται στην 2^η χιλιετία π.Χ.¹⁴⁰. Η ευρεία παρουσία του στο Αιγαίο μπορεί να αιτιολογηθεί μόνο μέσα από την ύπαρξη αυτών των εμπορικών δικτύων και ανταλλαγών.



Εικόνα 4. 10. Χάρτης όπου σημειώνονται οι πηγές κασσίτερου. (Brugmann et al., 2016).

¹³⁹ Tzachili, ό.π., p. 20

¹⁴⁰ Brugmann et al., ό.π., p. 103.

4.5. Σύνοψη της Χρήσης των Κραμάτων Χαλκού μέσα από Συνθετικές Μελέτες

Είναι γενικά αποδεκτό πως η μεταλλουργία και η μεταλλοτεχνία αποτέλεσε σημαντικό παράγοντα διαμόρφωσης των προϊστορικών κοινωνιών του Αιγαίου και η μελέτη των αντίστοιχων καταλοίπων είναι καθοριστική για την κατανόηση των κοινωνικών και οικονομικών εξελίξεων των προϊστορικών κοινοτήτων στον Αιγαϊακό χώρο. Αν και ήδη από τα τέλη της δεκαετίας του 1960 έχουν πραγματοποιηθεί αρκετές μελέτες μέσα από αναλύσεις χάλκινων τέχνηργων¹⁴¹ ωστόσο λίγες είναι οι συνθετικές εργασίες των τελευταίων δεκαετιών. Οι πιο αντιπροσωπευτικές είναι οι συνθετικές εργασίες των Mangou και Ioannou 1997¹⁴² για τον Αιγαϊακό χώρο και του Παπαδημητρίου 2001¹⁴³ για τον ευρύτερο Ελλαδικό χώρο. Στο κεφάλαιο αυτό παρατίθενται τα αποτελέσματα των αναλύσεων από την προαναφερθείσα μελέτη των Mangou - Ioannou, που καλύπτει όλο το εύρος της Εποχής Χαλκού στο Αιγαίο στα ζητήματα της εξέλιξης και χρήσης του χαλκού και των κραμάτων του.

Στους πίνακες 4.5., 4.6. και 4.7. από τους Μάγκου – Ιωάννου παρατίθενται τα αποτελέσματα για τον προσδιορισμό της χημικής σύστασης των υπό ανάλυση αντικειμένων που πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της ατομικής απορρόφησης. Η χρονολογική ένταξη των αντικειμένων αυτών βασίζεται στα αρχαιολογικά δεδομένα, το στρωματογραφικό ορίζοντα εντοπισμού τους και τα τυπολογικά τους χαρακτηριστικά. Πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις σε 39 συνολικά αντικείμενα. Δύο από αυτά χρονολογούνται στην NN περίοδο, 24 στην ΠΕΧ και 13 στην ΥΕΧ και προέρχονται από διάφορες θέσεις του ευρύτερου Αιγαϊακού χώρου, οι οποίες φαίνονται στους αναλυτικούς πίνακες με τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων. Η μελέτη ευρημάτων της ΜΕΧ δεν κατέστη δυνατή λόγω του μικρού αριθμού χάλκινων αντικειμένων αυτής της περιόδου στο Αιγαίο.

Τα αποτελέσματα των 24 δειγμάτων της ΠΕΧ από διάφορες περιοχές του Αιγαϊακού χώρου καταδεικνύουν τη χρήση κραμάτων αρσενικούχου χαλκού στις περισσότερες περιπτώσεις. Οι τιμές του αρσενικού κυμαίνονται σε ποσοστά κάτω του

¹⁴¹ Κάποιες από αυτές τις μελέτες είναι των: Branigan K., *Aegean Metalwork of the Early and Middle Bronze Age*, Oxford University Press, Oxford 1974, Junghans et al, *Kupfer und Bronze in der fruhen Metallzen Europas: die Materialgruppenbeim Stand von 12000 Analysen*, vols. 1-4, Berlin 1968-1974, καθώς και των Gale και Stos - Gale, κ.ά.

¹⁴² Mangou H., Ioannou P.V., "On the Chemical Composition of Prehistoric Greek Copper-Based Artefacts from the Aegean Region", *Annual of the British School at Athens*, 92 (1997), 59-72.

¹⁴³ Παπαδημητρίου Γ.Δ., "Η Εξέλιξη των Κραμάτων Χαλκού στον Ελλαδικό Χώρο μέχρι το τέλος της Γεωμετρικής Εποχής: Κραματικές Προσμίξεις και Τεχνολογική Εξέλιξη", Μπασιάκος Ι., Αλούπη Ε., Φακορέλλης Γ. (επιμ.), *Αρχαιομετρικές Μελέτες για την Ελληνική Προϊστορία και Αρχαιότητα*, Αθήνα 2001, 587-608.

1% σε 4 περιπτώσεις, ενώ τα περισσότερα δείγματα (14 από τα 24) περιέχουν αρσενικό σε ποσοστό από 2% έως 4%. Τα μεγαλύτερα ποσοστά αρσενικού είναι 5.06% και 5.15% και ανιχνεύονται σε ευρήματα που προέρχονται από διαφορετικές περιοχές και ανήκουν σε διαφορετικά είδη αντικειμένων. Χαρακτηριστική είναι η παρουσία κασσίτερου σε τρεις περιπτώσεις. Η παρουσία μολύβδου σε τέσσερα από τα αντικείμενα ανιχνεύεται σε τιμές κοντά στο 3% - 4% και πιθανόν οφείλεται σε συνειδητή προσθήκη για λόγους ευχυτότητας του κράματος¹⁴⁴. Κατά την YEX το αρσενικό των κραμάτων της ΠΕΧ αντικαθίσταται από τον κασσίτερο, όπως φαίνεται και από τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων. Τα 13 αντικείμενα που αναλύθηκαν, προέρχονται όλα από την Σαντορίνη και αφορούν σε διάφορα είδη αντικειμένων. Στα οχτώ από αυτά το ποσοστό του κασσίτερου κυμαίνεται μεταξύ 8% - 11,5%, ενώ η παρουσία μολύβδου στους μπρούτζους είναι σχεδόν ανύπαρκτη.

Τα ποσοστά και η διασπορά των στοιχείων χαλκού – αρσενικού, χαλκού – κασσίτερου και χαλκού – μολύβδου στα υπό ανάλυση αντικείμενα της έρευνας σε κάθε περίοδο, φαίνονται στα γραφήματα που ακολουθούν (εικόνες 4.11., 4.12. & 4.13).

Πιν. Αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων των δειγμάτων της NN Περιόδου (4.000 - 3.000 π.Χ.)																
Found in	Museum	No.	Description	Cu	Pb	Sn	As	Sb	Fe	Ni	Co	Zn	Bi	Ag	Au	Total %
Emporio	Chios	17	ring	65.65	3.90	—	4.15	24.26	0.14	0.02	—	0.05	—	2.56	—	100.73
Kalithies	Rhodes		needle	30.68	—	—	0.69	0.18	0.54	0.63	—	0.01	—	0.03	—	32.70
— = not detected																
Πιν. Αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων των δειγμάτων της ΠΕΧ (3.000 - 2.000 π.Χ.)																
Found in	Museum	No.	Description	Cu	Pb	Sn	As	Sb	Fe	Ni	Co	Zn	Bi	Ag	Au	Total %
Cave Za	Naxos	7654	chisel	93.36	0.04	—	3.25	0.43	0.08	2.60	0.03	—	n.d.	0.13	n.d.	99.92
		7655	chisel	97.53	0.08	—	1.01	0.14	0.06	1.09	—	—	n.d.	0.02	n.d.	99.93
		7656	chisel	89.70	2.89	—	2.41	0.74	0.08	3.07	0.02	0.01	n.d.	0.05	n.d.	98.97
		7657	chisel	91.11	0.18	—	2.86	0.49	0.33	3.07	0.02	0.01	n.d.	0.02	n.d.	98.09
Emporio	Chios	1	pin	92.13	0.07	—	2.97	0.06	0.12	0.08	—	0.02	—	0.23	—	95.69
		2	pin	89.91	3.98	—	2.94	0.11	0.14	0.11	—	0.02	—	0.04	—	101.00
		3E	pin	92.86	1.21	—	3.66	0.15	0.10	0.10	—	0.02	—	0.07	—	98.17
		3D	pin	90.38	3.49	—	3.88	0.05	0.37	0.08	—	0.04	—	0.05	—	98.34
		9	chisel	92.53	—	—	1.39	0.01	0.09	—	—	0.03	—	0.03	—	95.08
		10	needle	89.95	0.39	—	5.15	0.08	0.20	0.04	—	0.18	—	0.06	—	96.04
		11	hook	92.73	0.66	—	1.60	0.08	0.13	0.09	—	0.04	—	0.16	—	95.48
		13	chisel	91.81	4.01	—	2.64	0.01	0.11	0.15	—	0.04	—	0.01	—	98.61
Poliochni	E.A.M.	7205	axe, one-edged	94.54	—	—	3.12	0.02	0.07	0.06	—	—	0.11	0.05	—	97.96
		7206	chisel	97.46	—	—	2.16	0.02	0.04	0.05	—	—	0.04	0.04	0.01	99.82
		7207	chisel	95.75	—	—	2.50	0.05	0.04	0.05	—	—	0.08	0.08	0.02	98.57
		7208	chisel	94.56	—	—	3.18	0.03	0.05	0.03	—	—	0.04	0.06	—	97.95
		7209	chisel	92.58	—	—	3.06	0.02	0.04	0.03	—	—	0.04	0.02	—	97.79
		7210	chisel	91.72	0.12	—	3.89	0.56	0.04	0.36	—	—	4.39	0.07	—	101.18
		7213	dagger	83.98	1.23	11.79	0.60	0.06	0.17	0.02	—	—	0.64	0.20	—	98.61
Troy	E.A.M.	4335	knife	95.55	0.10	—	1.78	0.02	0.04	0.12	—	—	0.04	0.06	—	97.70
		4337	knife	94.20	0.08	1.04	2.52	0.13	0.01	0.10	0.08	0.15	0.10	0.09	—	99.39
		4339	pin	95.55	1.00	—	0.65	0.01	0.07	0.08	—	—	0.16	0.06	—	97.57
		4438.1	chisel	97.84	0.54	—	0.61	—	0.07	0.10	—	0.02	0.08	0.06	—	99.31
		4438.2	chisel	98.38	0.55	0.39	0.17	—	0.07	0.10	—	—	0.03	0.05	—	99.74
— = not detected n.d. = not determined																
E.A.M. = National Archaeological Museum																

Πίνακες 4.5. και 4.6. Αποτελέσματα των αναλύσεων των δειγμάτων της NN περιόδου και της ΠΕΧ. (Mangou H., Ioannou P.V., 1997, p.65).

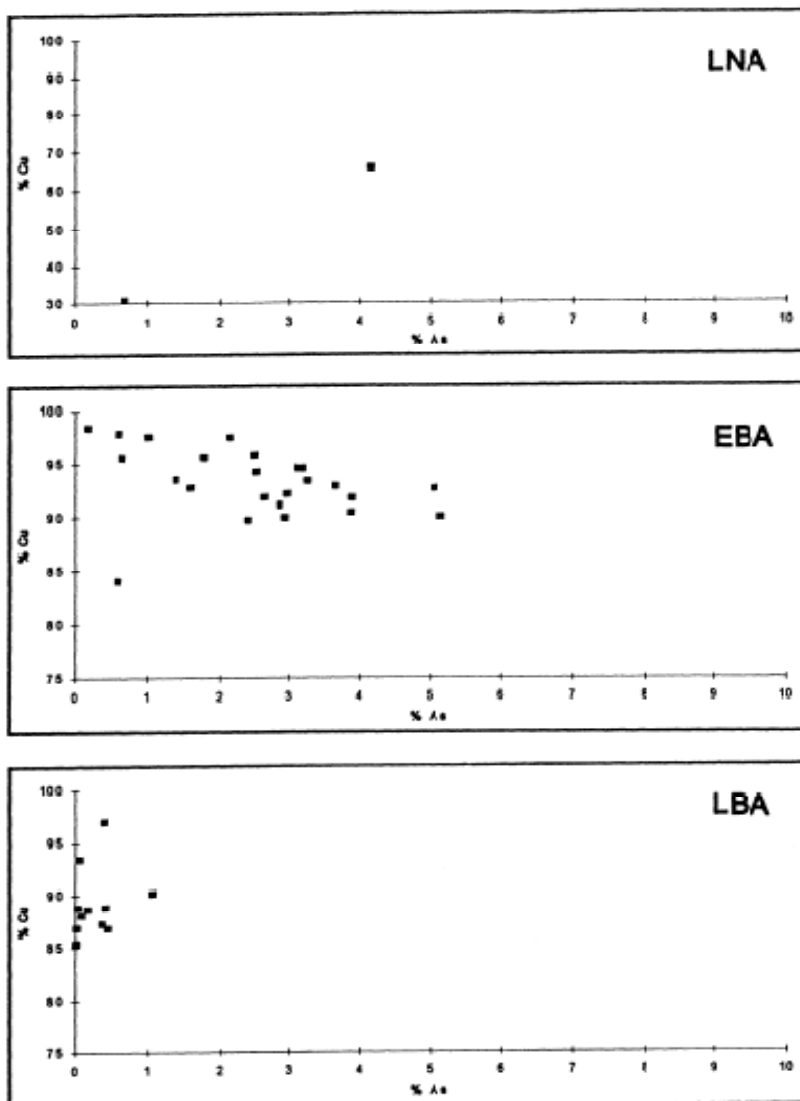
¹⁴⁴ Mangou I – Ioannou P.V.,ό.π., p.69.

Πιν. Αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων των δειγμάτων της YEX (1.500 - 1.050 π.Χ)

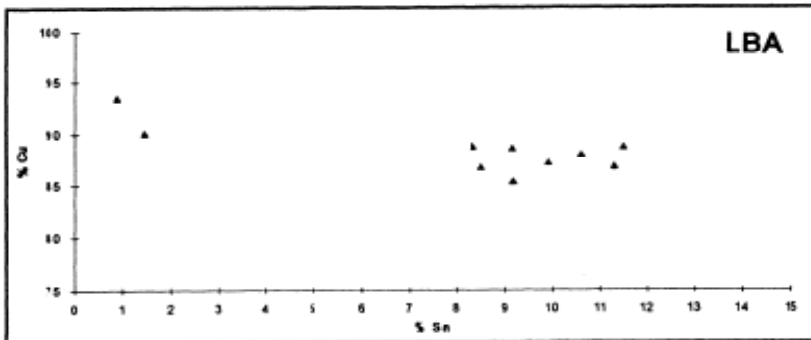
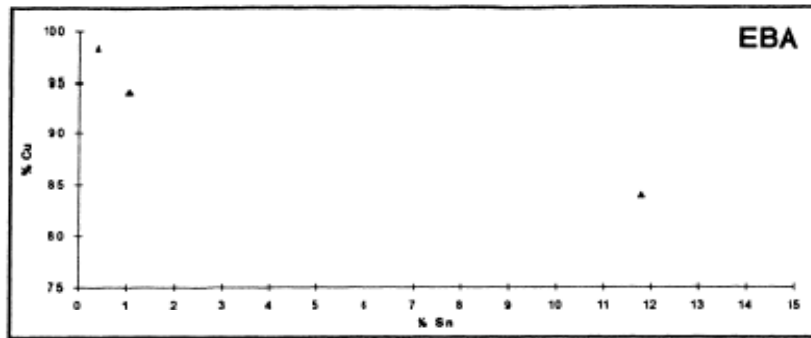
No	Description	Cu	Pb	Sn	As	Sb	Fe	Ni	Co	Zn	Bi	Ag	Au	Total %
320	tool	90.16	1.20	1.43	1.07	0.73	0.41	0.14	0.04	0.02	n.d.	0.12	n.d.	95.32
1492	chisel	86.73	0.31	8.50	0.45	0.02	0.53	0.06	0.02	0.01	0.09	0.03	—	96.23
BE.1974.6a	pan (handle)	88.61	0.04	9.13	0.17	0.01	0.17	0.02	—	—	0.05	0.03	—	98.22
BE.1974.1b	pan (body)	87.16	0.04	9.90	0.37	0.04	0.19	—	—	—	0.05	0.06	—	97.81
BE.1974.1a	pan (handle)	88.79	0.04	8.34	0.42	0.04	0.13	0.03	0.01	—	0.07	0.03	—	97.89
BE.1974-5	hydria (base)	96.92	0.01	—	0.40	0.01	0.40	0.04	0.02	0.39	0.06	0.01	—	98.26
3425a	pot (foot)	93.40	0.02	0.88	0.05	0.02	0.50	0.15	—	0.02	n.d.	0.07	n.d.	95.12
3425b	pot (body)	55.00	0.02	—	0.07	0.01	0.33	0.10	—	0.02	n.d.	0.08	n.d.	55.68
3606	chisel	86.81	—	11.27	0.02	0.01	0.45	0.03	0.07	0.01	n.d.	—	n.d.	98.69
3607	chisel	88.75	0.11	11.46	0.04	0.05	0.49	0.02	0.02	0.01	n.d.	—	n.d.	100.95
5492	nail	88.00	—	10.61	0.08	0.09	0.62	—	0.02	—	n.d.	0.12	n.d.	98.81
5606a	pan (handle)	85.37	—	9.15	0.01	0.01	0.05	0.13	0.05	—	n.d.	—	n.d.	94.78
5606b	pan (body)	65.24	—	3.02	—	—	—	—	—	—	n.d.	—	n.d.	68.20

— = not detected n.d. = not determined

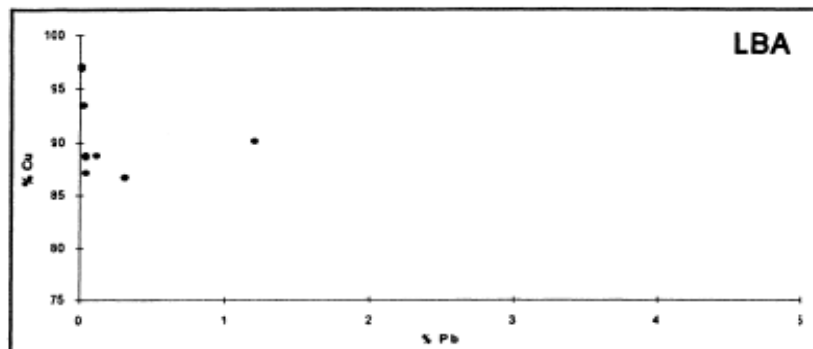
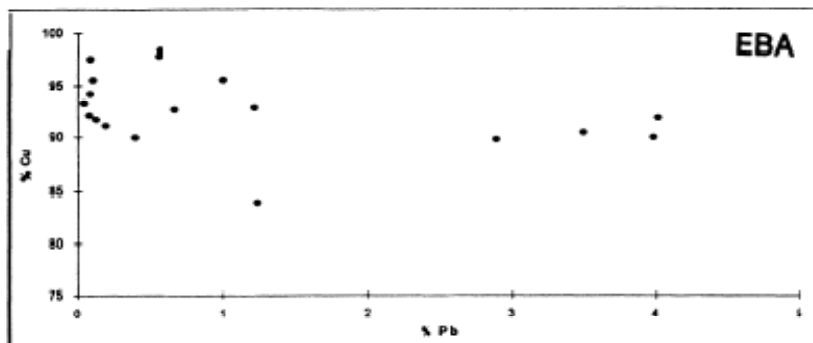
Πίνακας 4.7. Αποτελέσματα των αναλύσεων των δειγμάτων της YEX. (Mangou H., Ioannou P.V., 1997, p.66).



Εικόνα 4.11. Κατανομή χαλκού και αρσενικού στα ευρήματα της NN, ΠΕΧ και YEX σύμφωνα με τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων. (Mangou H., Ioannou P.V., 1997, p.67).



Εικόνα 1.12. Κατανομή χαλκού και κασσίτερου στα ευρήματα της ΠΕΧ και ΥΕΧ σύμφωνα με τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων (Mangou Η., Ιοαννου Ρ.Υ., 1997, ρ.68).



Εικόνα 4.13. Κατανομή χαλκού και μολύβδου στα ευρήματα της ΠΕΧ και ΥΕΧ σύμφωνα με τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων. (Mangou Η., Ιοαννου Ρ.Υ., 1997, ρ.69).

Αναφορικά με το ζήτημα της προέλευσης κάποιες πληροφορίες δίνουν τα περιεχόμενα ιχνοστοιχεία στη σύνθεση των μετάλλων¹⁴⁵. Στα ευρήματα της ΠΕΧ παρατηρείται μια σχετική ομοιογένεια στα ποσοστά των ιχνοστοιχείων (Sb, Fe, Ni, Co, Zn, Bi, Ag, Au) σε αντίθεση με τα τέσσερα ευρήματα από τη Νάξο που εμφανίζουν μεγαλύτερα ποσοστά σε νικέλιο και μόλυβδο. Το γεγονός αυτό ίσως οφείλεται σε διαφορετικές πηγές προέλευσης των πρώτων υλών που οφείλεται πιθανόν και στην διαφορετική θέση του νησιού στο κέντρο του Αιγαίου συγκριτικά με τις άλλες τρεις περιοχές του βορείου Αιγαίου από τις οποίες προέρχονται τα άλλα ευρήματα της μελέτης. Στις αναλύσεις των ευρημάτων της ΥΕΧ παρατηρείται μια αύξηση της παρουσίας του σιδήρου σε σχέση με την προηγούμενη περίοδο, η οποία πιθανόν οφείλεται στις διαφορετικές τεχνολογικές επιλογές εκκαμίνευσης¹⁴⁶.

¹⁴⁵ Pernicka E., 1999, ό.π., 163-171.

¹⁴⁶ Craddock P.T., Meeks N. D., "Iron in Ancient Copper", *Archaeometry*, 29,2 (1987), pp. 187-204, p. 193.

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

5.1. Συμπεράσματα

Τα χάλκινα¹⁴⁷ αντικείμενα κατατάσσονται με βάση την τυπολογία και λειτουργία τους σε εργαλεία (πελέκεις, σμίλες, αξίνες), όπλα (εγχειρίδια, μαχαιρίδια, σπαθιά), σκεύη και αντικείμενα καλλωπισμού (κοσμήματα, περιάπτα, χάντρες κλπ.). Τα πρωϊμότερα είδη χάλκινων τέχνηργων είναι αντικείμενα μικρού μεγέθους (π.χ. χάντρες), κατασκευασμένα συνήθως από αυτοφυή χαλκό. Η κατασκευή χάλκινων εργαλείων όπως για παράδειγμα οι πελέκεις και οι σμίλες που χρονολογούνται ήδη από τη Νεότερη Νεολιθική περίοδο είναι αποτέλεσμα της εξόρυξης, επεξεργασίας και παραγωγής μετάλλου από τα οξυγονούχα και ανθρακούχα ορυκτά του χαλκού με τη μέθοδο της εκκαμίνευσης. Ακολουθεί χρονικά η κατασκευή όπλων που επιβεβαιώνει τη γνώση και εκμετάλλευση των ιδιοτήτων του χαλκού και των κραμάτων του από τους αρχαίους μεταλλουργούς, καθώς και τη δεξιότητα και τις ικανότητες εξειδικευμένης κατεργασίας του μετάλλου από τους τεχνίτες της προϊστορίας. Από κατασκευαστική άποψη, τα χάλκινα τέχνηργα διακρίνονται σε δύο κατηγορίες, τα χυτά και τα σφυρήλατα. Αρχικά, η διαμόρφωση του χαλκού γινόταν με σφυρηλασία σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, ενώ αργότερα με την ανάπτυξη της πυροτεχνολογίας, επιτυγχάνεται η τήξη του χαλκού και η κατασκευή χυτών αντικειμένων με τη χρήση καλουπιών (μήτρες)¹⁴⁸.

Η πραγματική μεταλλουργία μπορούμε να πούμε πως ξεκινάει με την ανακάλυψη της μίξης των μετάλλων, τη δημιουργία των κραμάτων του χαλκού και τον έλεγχο του παραγόμενου κράματος από τους αρχαίους μεταλλουργούς. Χαρακτηριστικό στοιχείο της Πρώιμης Εποχής του Χαλκού στο Αιγαίο αποτελεί η κυριαρχία των αρσενικούχων - χαλκών. Η εμφάνιση και επικράτηση της χρήσης του αρσενικού κατά την ΠΕΧ μπορεί να οφείλεται σε αρκετούς παράγοντες. Ένας από αυτούς ίσως ήταν η αυξημένη ζήτηση για την παραγωγή χάλκινων τέχνηργων που μπορεί να οφείλεται στις βελτιωμένες ιδιότητες που δίνει στο κράμα η προσθήκη αρσενικού. Η πρόσθεση αρσενικού στον χαλκό αυξάνει την σκληρότητα και την ανθεκτικότητά του. Αντίθετα, η προσθήκη μεγάλης ποσότητας αρσενικού δημιουργεί εύθραυστα κράματα. Από τις αναλύσεις ωστόσο που έχουν γίνει παρατηρείται αρσενικό σε ποσοστό κατά κύριο

¹⁴⁷ Με τον όρο χαλκός και χάλκινα εννοούμε στην παρουσία εργασία την ευρύτερη κατηγορία αντικειμένων της αρχαιότητας κατασκευασμένα όχι μόνο από αυτοφυή χαλκό αλλά και από τα κράματά του όπως για τους αρσενικούχους χαλκούς καθώς και τους μπρούτζους ή κρατερώματα (το κράμα δηλαδή χαλκού κασσίτερου).

¹⁴⁸ Μιχαηλίδου Α., "Τεχνολογία του Μετάλλου και Εμπόριο στην Εποχή του Χαλκού", *Αρχαιολογία και Τέχνες* 94 (2005), σσ. 30-38, σσ. 30-31.

λόγο κοντά στο 2% που έχει ως αποτέλεσμα τη βελτίωση των ιδιοτήτων του κράματος. Αυτή η διαπίστωση πιθανόν οδήγησε στην παραγωγή νέων τύπων τέχνεργων, προηγμένων τεχνολογικά, και ίσως πιο αποτελεσματικών. Στα παραπάνω συντέλεσε καθοριστικά η κατασκευή καμίνων για την παραγωγή ποσοτήτων μετάλλου, που δικαιολογούν την αύξηση του αριθμού των χάλκινων αντικειμένων αυτής της περιόδου.

Η Μέση Εποχή Χαλκού θα μπορούσαμε να πούμε πως αποτελεί ένα μεταβατικό στάδιο στην εξελικτική πορεία της χρήσης του χαλκού και των κραμάτων του. Αυτή την περίοδο παρατηρείται μείωση του αριθμού των χάλκινων τέχνεργων που μπορεί να οφείλεται στη μείωση ή εξάντληση των μεταλλευμάτων του χαλκού στον ευρύτερο Αιγαιακό χώρο. Η παρουσία τόσο αρσενικούχων όσο και κασσιτερούχων – χαλκών¹⁴⁹ αποτελεί το χαρακτηριστικότερο γνώρισμα αυτής της περιόδου.

Η Ύστερη Εποχή του Χαλκού αποτελεί το απόγειο της Αιγαιακής μεταλλουργίας στην περίοδο της προϊστορίας. Ο μπρούτζος, ο κασσιτερούχος δηλαδή χαλκός παρέχει ακόμα πιο βελτιωμένες ιδιότητες στα κράματα σε σύγκριση με το αρσενικό. Δημιουργεί ανθεκτικότερα, και λόγω της μεγάλης αντοχής του στην εν ψυχρώ σφυρηλάτηση, μεγαλύτερης σκληρότητας κράματα. Επιπλέον συμβάλλει στην ευχυτότητα του χαλκού, ενώ μπορεί να προσδώσει στο κράμα, ανάλογα με την περιεκτικότητά του σε κασσίτερο, χρώμα που μοιάζει με το χρυσό.

Η παρουσία μεγάλου πλήθους αντικειμένων από κασσιτερούχο – χαλκό, στον Αιγαιακό χώρο κατά την YEX, αλλά και οι πολύ πρώιμες ενδείξεις χρήσης του, σε συνδυασμό με την αδυναμία ταύτισης των πηγών προέλευσης, όχι μόνο για την περιοχή του Αιγαίου, αλλά και στο ευρύτερο γεωγραφικό πλαίσιο χρήσης του, αποτελεί ζήτημα που προβληματίζει την έρευνα. Το γεγονός αυτό έχει στρέψει το ενδιαφέρον της έρευνας στην αναζήτηση των διαδρομών και της διανομής αυτής της πρώτης ύλης κατά την περίοδο της προϊστορίας.

Τέλος, καίριας σημασίας για την προσέγγιση και ερμηνεία των δεδομένων των αναλύσεων αποτελεί το ζήτημα της ανακύκλωσης των μετάλλων. Η ανακύκλωση συνδέεται με την αντίληψη που υπήρχε για την αξία των μετάλλων. Μπορεί να εξυπηρετούσε καθαρά υλικούς και χρηστικούς σκοπούς, ωστόσο θα μπορούσε να έχει και ιδεολογικό υπόβαθρο¹⁵⁰.

¹⁴⁹ Όπως έχουμε αναφέρει προηγουμένα, η εμφάνιση του κασσίτερου χρονολογείται στο πρώτο μισό της 3^{ης} χιλιετίας. Ο.π. σημ. 81.

¹⁵⁰ Radivojevic et al., ό.π.

5.2. Προοπτικές

Η μελέτη με διεπιστημονικό τρόπο των χάλκινων υλικών καταλοίπων της προϊστορίας έχει προσφέρει στην έρευνα πολύτιμες πληροφορίες για ένα ευρύ φάσμα διαφόρων πτυχών της ζωής των προϊστορικών κοινοτήτων. Είναι γεγονός, πως οι πολυάριθμες αρχαιομετρικές μελέτες έχουν συνεισφέρει καθοριστικά, όχι μόνο στην προσέγγιση των προβληματισμών της αρχαιολογικής κοινότητας, αλλά και στην εξέλιξη της έρευνας. Η συνεχής ανάπτυξη των δυνατοτήτων της έρευνας επιτρέπει την αναζήτηση απαντήσεων σε ολοένα και πιο σύνθετα ζητήματα.

Ένα ανοιχτό και πολλά υποσχόμενο πεδίο έρευνας, είναι η αναζήτηση της μεθοδολογίας η οποία θα μπορέσει να δώσει απαντήσεις σε ένα σημαντικό ζήτημα που προβληματίζει την επιστημονική κοινότητα, το θέμα της ανακύκλωσης των μετάλλων. Η προσπάθεια αναγνώρισής της στα υλικά κατάλοιπα, ο χρονικός προσδιορισμός της χρήσης της, ο βαθμός στον οποίο χρησιμοποιείται και η πρακτική ή ιδεολογική αξία που θα κατείχε, είναι θέματα που μπορούν να προσφέρουν πολύτιμες πληροφορίες στις γνώσεις μας για αυτόν τον τομέα της προϊστορίας. Παρόλο που τα στοιχεία που υπάρχουν μέχρι σήμερα δεν αρκούν για να διατυπωθούν με ασφάλεια οι εκάστοτε ερμηνείες, ωστόσο, η συνεχής ανταλλαγή γνώσεων και απόψεων μεταξύ των ειδικών από πολλά επιστημονικά πεδία εμπλουτίζει συνεχώς τα δεδομένα.

Ακόμα ένα πεδίο που αναπτύσσεται έντονα τα τελευταία χρόνια είναι η μελέτη της προέλευσης του κασσίτερου. Η αναζήτηση των πηγών και της διασποράς του μετάλλου σε περιοχές πολύ απομακρυσμένες από τις πιθανές πηγές, ήδη από την πρωιμότερη εμφάνισή του, δικαιολογημένα προκαλεί το ενδιαφέρον για περαιτέρω μελέτη. Η ανάπτυξη μεθοδολογίας¹⁵¹ για τον προσδιορισμό της προέλευσης των κασσιτερούχων υλικών καταλοίπων της προϊστορικής μεταλλουργίας και μεταλλοτεχνίας, είναι μια πρόκληση που επιζητά απαντήσεις.

¹⁵¹ Brugmann et al., ό.π.

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 2.1. Αυτοφυής χαλκός

Εικόνα 2.2. Αρχαίες στοές που αποκαλύφθηκαν σε σύγχρονο μεταλλείο στη Σίφνο.

Εικόνα 2.3. Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας εκκαμίνευσης από το Χρυσοκάμινο.

Εικόνα 2.4. Απλοποιημένο διάγραμμα των βασικών βημάτων παραγωγής μετάλλου

Εικόνα 3.1. Ο κύκλος της αρχαιομεταλλουργίας.

Εικόνα 3.2. Φορητή συσκευή XRF.

Εικόνα 3.3. Αρχή λειτουργίας της μεθόδου και τυπική διάταξη της φασματοσκοπίας XRF

Εικόνα 3.4. Αρχή λειτουργίας NAA

Εικόνα 3.5. Σχεδιάγραμμα συσκευής φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης.

Εικόνα 3.6. Οπτικό μικροσκόπιο

Εικόνα 3.7. Σχηματικό διάγραμμα Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης.

Εικόνα 3.8. Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM/EDS)

Εικόνα 3.9. Μέθοδος λειτουργίας SEM

Εικόνα 3.10. Χαλκός χυτός και πλήρως ανοπτημένος. (Μεγέθυνση x100)

Εικόνα 3.11. Οι ευθείες γραμμές δείχνουν ότι έγινε ψυχρή σφυρηλάτηση του χαλκού. (x100).

Εικόνα 3.12. Χαλκός που επεξεργάστηκε, ανοπτήθηκε πλήρως και έπειτα σφυρηλατήθηκε κρύος.

Εικόνα 4.1. Χάρτης του Αιγαίου

Εικόνα 4.2. Χάρτης με τις κυριότερες θέσεις αποθεμάτων χαλκού και μολύβδου στον ευρύτερο Αιγαιακό χώρο.

Εικόνα 4.3. Χάρτης με τη διασπορά θραυσμάτων πρώιμων καμίνων χαλκού στο Ν. Αιγαίο.

Εικόνα 4.4. Χάρτης με πιθανές περιοχές προέλευσης μεταλλεύματος στην Ανατολία

Εικόνα 4.5. Χάρτης των Κυκλάδων όπου σημειώνονται οι θέσεις εκκαμίνευσης .

Εικόνα 4.6. Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας της εκκαμίνευσης από το Χρυσοκάμινο.

Εικόνα 4.7. Διαδικασία εκροής σκωρίας από τις πειραματικές μελέτες στο Χρυσοκάμινο

Εικόνα 4.8. Θραύσματα καμίνων από την Κεφάλα στη Σέριφο.

Εικόνα 4.9. Κοιλότητες λαξευμένες στο σχιστολιθικό υπόβαθρο στη θέση Αβεσσαλός στην Σέριφο

Εικόνα 4.10. Χάρτης όπου σημειώνονται οι πηγές κασσίτερου.

Εικόνα 4.11. Κατανομή χαλκού και αρσενικού στα ευρήματα της NN, ΠΕΧ και ΥΕΧ σύμφωνα με τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων.

Εικόνα 4.12. Κατανομή χαλκού και κασσίτερου στα ευρήματα της ΠΕΧ και ΥΕΧ σύμφωνα με τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων

Εικόνα 4.13. Κατανομή χαλκού και μολύβδου στα ευρήματα της ΠΕΧ και ΥΕΧ σύμφωνα με τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων.

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 2.1. Ορυκτά του Χαλκού.

Πίνακας 2.2. Κάθετη διατομή μιας ιδανικής φλέβας χαλκούχου μεταλλεύματος.

Πίνακας 3.1. Η χρήση των αναλυτικών τεχνικών στη μελέτη των μεταλλικών αντικειμένων.

Πίνακας 3.2. Δυνατότητες μεγέθυνσης και διακριτικής ικανότητας οπτικού και ηλεκτρονικού μικροσκοπίου.

Πίνακας 3.3. Δυνατότητες οπτικής παρατήρησης, μεγέθυνσης και διακριτικής ικανότητας οπτικού και ηλεκτρονικού μικροσκοπίου.

Πίνακας 4.1. Θέσεις εκκαμίνευσης χαλκού στο Ν. Αιγαίο με ενδείξεις χρονολόγησης στην ΠΕΧ(;

Πίνακας 4.2. Μέση περιεκτικότητα των κυριότερων στοιχείων των χαλκών και των μπρούτζων αρσενικού της ΠΕΧ. Ως χαλκοί έχουν εκληφθεί τα κράματα με αρσενικό κάτω του 0,5%.

Πίνακας 4.3. Μέση περιεκτικότητα και τυπική απόκλιση των κυριότερων στοιχείων των χαλκών και των μπρούτζων της ΜΕΧ. Ως χαλκοί έχουν εκληφθεί τα κράματα με αρσενικό κάτω του 0,5% και με κασσίτερο κάτω του 0,8%.

Πίνακας 4.4. Μέση περιεκτικότητα των κυριότερων στοιχείων των χαλκών και των μπρούτζων της ΥΕΧ.

Πίνακας 4.5. Αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων των δειγμάτων της ΝΝ Περίοδου (4000 - 3000 π.Χ.).

Πίνακας 4.6. Αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων των δειγμάτων της ΠΕΧ (3000 - 2000 π.Χ.).

Πίνακας 4.7. Αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων των δειγμάτων της ΥΕΧ (1500 - 1050 π.Χ.).

Συντομογραφίες

AAS	Atomic Absorption Spectrometry
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry
ICP-AES	Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry
NAA	Neutron Activation Analysis
OES	Optical Emission Spectrometry
PIXE	Particle Induced X - Ray Emission
SEM-EDS	Scanning Electron Microscopy - Energy Dispersive Spectroscopy
XRF	X - Ray Fluorescence
NN	Νεότερη Νεολιθική
TN	Τελική Νεολιθική
ΠΕΧ	Πρώιμη Εποχή Χαλκού
ΜΕΧ	Μέση Εποχή Χαλκού
ΥΕΧ	Ύστερη Εποχή Χαλκού

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Ανδρεοπούλου - Μάγκου Ε., *Μελέτη αρχαίων Χάλκινων αντικειμένων από τον Ελλαδικό χώρο*, Διδακτορική Διατριβή, Πάτρα 1994.
 - Barber, R.L.N., *Οι Κυκλάδες στην Εποχή του Χαλκού*, Εμπορική Τράπεζα της Ελλάδος, Αθήνα 1994
 - Bassiakos Y., Philaniotou, O., "Early Copper Production on Kythnos: Archaeological Evidence and Analytical Approaches to the Reconstruction of the Metallurgical Process", στο, Day P.M., Doonan R.C.P. (eds.), *Metallurgy in the Early Bronze Age Aegean, Sheffield Studies in Aegean Archaeology 7*, Oxbow Books, Oxford 2007, pp. 19-56.
 - Bassiakos Y., Georgakopoulou M., Philaniotou O., "Early Bronze Age Copper Production on the Western Cycladic Islands: The Evidence from Kythnos and Seriphos", 5ο Συμπόσιο της Ελληνικής Αρχαιομετρικής Εταιρείας (Poster), May 2008.
 - Branigan K., *Aegean Metalwork of the Early and Middle Bronze Age*, Oxford University Press, Oxford 1974.
 - Brugmann G., Berger D., Frank C., Marahrens J., Nessel B., Pernicka E., "Tin Isotope Fingerprints of Ore Deposits and Ancient Bronze", στο, Newman P. (ed.), *The Tin Working Landscape of Dartmoor in a European Context*, Papers presented at a Conference in Tavistock, Devon 6-11 May 2016, DTRG Publications 2017, pp. 103 - 114.
- Catapotis M., Bassiakos Y., "Copper Smelting at the Early Minoan Site of Chrysokamino on Crete", στο, Day P.M, Doonan R.C.P. (eds.), *Metallurgy in the Early Bronze Aegean, Sheffield Studies in Aegean Archaeology 7*, Oxbow Books, Oxford 2007, pp. 68-83.
- Catapotis M., "On the Spatial Organisation of Copper Smelting Activities in the Southern Aegean during the Early Bronze Age", στο, Day P.M, Doonan R.C.P. (eds.), *Metallurgy in the Early Bronze Aegean, Sheffield Studies in Aegean Archaeology 7*, Oxbow Books, Oxford 2007, pp. 207-223.
 - Catapotis M., Pryce O., Bassiakos Y., "Preliminary Results from an Experimental Study of Perforated Copper-Smelting Shaft Furnaces from Chrysokamino (Eastern Crete)", στο, Tzachili I. (ed.), *Aegean Metallurgy in the Bronze Age. Proceedings of an International Symposium held at the University of Crete, Rethymnon Greece, on November 19-21, 2004*. Ta Pragmata Publications, Rethymnon 2008, pp. 119 – 127 .
 - Charles J.A., "Early Arsenical Bronzes - A metallurgical View", *American Journal of Archaeology* 71, 1 (1967), pp. 21-26.
 - Craddock P.T., "The Composition of the Copper Alloys used by the Greek, Etruscan and Roman Civilizations 1. The Greeks before the Archaic Period", *Journal of Archaeological Science* , 3 (1976), pp. 93-113.
 - Craddock P.T., Meeks N. D., "Iron in Ancient Copper", *Archaeometry*, 29, 2 (1987), pp. 187-204.

- Craddock P.T., Giunlia-Mair A.R., "Problems and Possibilities for Provenancing Bronzes by Chemical Composition", στο, Curtis J. (ed.), *Bronzeworking Centres of Western Asia c. 1000-539 B.C.*, Kegan Paul International. London and New York. In association with the British Museum, 1988, pp. 317-327.
 - Craddock P.T., "From hearth to furnace : evidences for the earliest metal smelting technologies in the Eastern Mediterranean", *Paleorient* 26, 2 (2000), pp. 151-165.
 - Doonan R.C.P., Day P.M., "Mixed Origins and the Origins of Mixing: Alloys and Provenance in the Early Bronze Age Aegean", στο, Day P.M., Doonan R.C.P. (eds.), *Metallurgy in the Early Bronze Age Aegean, Sheffield Studies in Aegean Archaeology* 7, Oxbow Books, Oxford 2007, pp. 1-18.
 - Doulas C. C., "Crete and Cyclades in the Early Bronze Age: A view from the North", *British School at Athens*, 18 (2010), CRETAN OFFERINGS: Studies in honour of Peter Warren, pp. 101-105.
- Gale N.A., Stos - Gale Z.A., "Lead Isotope Studies in the Aegean (The British Academy Project)", στο, Pollard A.M. (ed.), *New Developments in Archaeological Science, Proceedings of the British Academy* 77, 1992, pp. 63-108.
- Georgakopoulou M., "Mobility and Early Bronze Age Southern Aegean Metal Production", στο, Kiriati E., Knappett C. (eds.), *Human Mobility and Technological Transfer in the Prehistoric Mediterranean*, Cambridge University Press, United Kingdom 2016, pp.46-67.
 - Γεωργακοπούλου Μ., Μπασιάκος Γ., "Η Παραγωγή των Αρχαίων Μετάλλων και η Μελέτη των Αντίστοιχων Καταλοίπων", στο, Λυριτζής Ι. - Ζαχαριάς Ν. (επιμ.), *Αρχαιο-Υλικά, αρχαιολογικές, αρχαιομετρικές και πολιτισμικές προσεγγίσεις*, εκδόσεις Παπαζήση, Αθήνα 2010, σσ. 419-442.
 - Giunlia-Mair A., "Chemical Analyses and Archaeometallurgy: Problems and Possibilities", *Proceedings of the 10th International Conference on Particle Induced X-ray Emission and its Analytical Applications, Portoroz, Slovenia, June 4-8, 2004*, Ljubljana - Portoroz 2004, 301.1-301.4.
 - Glascock M.D., *Compositional Analysis in Archaeology*, Oxford Handbooks Online (oxfordhandbooks.com), Online Publication Date: April 2016, pp. 1-23.
 - Lechtman H., "Arsenic Bronze: Dirty Copper or Chosen Alloy? A View from the Americas", *Journal of Field Archaeology* 23, 4 (1996), pp. 477-514.
 - Liritzis I.-Zacharias N., "Portable XRF of Archaeological Artifacts: Current Research, Potentials and Limitations", στο, Shackley M.S. (ed.), *X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF) in Geoarchaeology*, Springer Science and Business Media, LLC 2011, pp. 109-142.
 - Λυριτζής Ι., *Φυσικές Επιστήμες στην Αρχαιολογία*, Τυπωθήτω, Αθήνα 2005.
 - Mangou H., Ioannou P.V., "On the Chemical Composition of Prehistoric Greek Copper-Based Artefacts from the Aegean Region", *Annual of the British School at Athens* 92 (1997), pp. 59-72.
 - McGeehan-Lyritzis V., Gale N.H., "Chemical and Lead Isotope Analysis of Greek Late Neolithic and Early Bronze Age Metals", *Archaeometry* 30, 2 (1988), pp.199-255.

- Meeks N.D., "Tin-Rich Surfaces on Bronze – Some Experimental and Archaeological Considerations", *Archaeometry* 28, 2 (1986), pp. 133-162.
- Μιχαηλίδου Α., "Τεχνολογία του Μετάλλου και Εμπόριο στην Εποχή του Χαλκού", *Αρχαιολογία και Τέχνες* 94, 2005, σσ. 30-38.
- Molloy B.P.C. and Doonan R.C.P., "A Moving Story? Some Observations On The Circulation Of Metal, Metalworking And Metal Users in the 13th to 11th Century BC, Balkan and Apennine Peninsulas", στο, Suchowska-Ducke P., Reiter S.S., Vandkilde H.(eds.), *Forging Identities. The Mobility of Culture in Bronze Age Europe. Report from a Marie Curie project 2009-2012 with concluding conference at Aarhus University, Moesgaard 2012*, 2 (2015), BAR International Series, pp.235-244.
- Nakou G., "The Cutting Edge: Anew Look at Early Aegean Metallurgy", *Journal of Mediterranean Archaeology* 8.2 (1995), pp. 1-32.
- Νεραντζής Ν., "Προϊστορική Μεταλλουργία στη Θάσο: Αρχαιομετρική Έρευνα και Πειραματικές Προσεγγίσεις, στο, Κ. Χιόνης (επιμ.), *ΘΑΣΙΑΚΑ, Ζ' Συμπόσιο Θασιακών Μελετών, Η Θάσος Δια Μέσου των Αιώνων: Ιστορία-Τέχνη-Πολιτισμός*, Τόμος Δέκατος Όγδοος, Καβάλα 2017, σσ. 354-371.
- Nezafati N., Pernicka E., Momenzadeh M., "Ancient Tin: Old Questions and a New Answer", *Antiquity* 80, 308 (June 2006).
- Ottaway B.S., Roberts B., "The Emergence of Metalworking", στο, Jones A. (ed.), *Prehistoric Europe. Theory and Practice*, Wiley - Blackwell, 2008, pp. 193-225.
- Παπαδημητρίου Γ.Δ., "Η Εξέλιξη των Κραμάτων Χαλκού στον Ελλαδικό Χώρο μέχρι το τέλος της Γεωμετρικής Εποχής: Κραματικές Προσμίξεις και Τεχνολογική Εξέλιξη", στο Μπασιάκος Ι., Αλούπη Ε., Φακορέλλης Γ. (επιμ.), *Αρχαιομετρικές Μελέτες για την Ελληνική Προϊστορία και Αρχαιότητα*, Αθήνα 2001, σσ. 587-608.
- Papadimitriou G., "The technological evolution of copper alloys in the Aegean during the prehistoric period", στο, Tzachili I. (ed.), *Aegean Metallurgy in the Bronze Age. Proceedings of an International Symposium held at the University of Crete, Rethymnon Greece, on November 19-21, 2004*. Ta Pragmata Publications, Athens 2008, pp. 271-288.
- Patterson C.C., "Silver stocks and losses in ancient and medieval times", *The economic History Review* 25, 2 (1972), pp.205-235.
- Pernicka E., "Trace Element Fingerprinting of Ancient Copper: A guide to technology or Provenance?", στο, Young S.M.M, Pollard A.M., Budd P., Ixer R.A. (eds.), *Metals in Antiquity*, BAR International series 792, Archaeopress, Oxford 1999, pp.163-171.
- Pernicka E., "Provenance Determination of Archaeological Metal Objects", στο, Roberts B.W., Thornton. C.P. (eds.), *Archaeometallurgy in Global Perspective. Methods and Synthesis*, Springer Science and Business Media New York 2014, pp.239-268.
- Phillaniotou O., Bassiakos Y., Georgakopoulou M., "Early Bronze Age Copper Smelting on Sheriphos (Cyclades, Greece)", στο, Betancourt P.P., Ferrence S.C. (eds.), *Metallurgy: Understanding How, Learning Why. Studies in honour of James. D. Muhly*, INSTAP Academic Press Prehistory Monographs 29, Philadelphia 2011, pp. 157 - 164.
- Pollard A.M., Batt C.M., Stern B., Young S.M.M., *Analytical Chemistry in Archaeology*, Cambridge University Press, 2007.

- Pollard A.M., Bray P., "Chemical and Isotopic Studies of Ancient Metals", στο, Roberts B.W., Thornton C.P., (eds.), *Archaeometallurgy in Global Perspective. Methods and Synthesis*, Springer Science and Business Media New York 2014, pp.217-238.
- Radivojevic M., Roberts B.W., Pernicka E., Stos-Gale Z., Martinon-Torres M., Rehren T., Bray P., Brandherm D., Ling J., Mei J., Vandkilde H., Kristiansen K., Shennan S.J., Broodbank C., "The Provenance, Use and Circulation of Metals in the European Bronze Age: The State of Debate", *Journal of Archaeological Research*, 2018.
<https://doi.org/10.1007/s10814-018-9123-9>
- Rehren Th., Pernicka E., "Coins, Artefacts and Isotopes - Archaeometallurgy and Archaeometry", *Archaeometry* 50,2 (2008), pp. 232-248.
- Renfrew C., "Cycladic Metallurgy and the Aegean Early Bronze Age", *American Journal of Archaeology* 71, 1 (1967), pp. 1-20.
- Renfrew C., Bahn P., *Αρχαιολογία, Θεωρίες, Μεθοδολογία και Πρακτικές Εφαρμογές*, Ινστιτούτο του βιβλίου - Α. Καρδαμίτσα, Αθήνα 2001.
- Scott D.A., *Metallography and Microstructure of Ancient and Historic Metals*, The J. Paul Getty Museum, Singapore 1991.
- Sherratt S., "The Archaeology of Metal Use in the Early Bronze Age Aegean: A Review", στο, Day P.M., Doonan R.C.P. (eds.), *Metallurgy in the Early Bronze Aegean, Sheffield Studies in Aegean Archaeology* 7, Oxbow Books, Oxford 2007, pp. 245-263.
- Stos-Gale Z., "The Origin of Metal Objects from the Early Bronze Age Site of Thermi on the Island of Lesbos", *Oxford Journal of Archaeology* 11, 2 (1992), pp. 155-177.
- Thompson F.C., "The early Metallurgy of copper and bronze", *Man* 58 (1958), pp. 1-7.
- Thompson F.C., "Microscopic studies of Ancient Metals", στο, Brothwell D.R., Higgs E.S. (eds.), *Science and Archaeology*, London 1969, pp. 555-563.
- Tite M.S., "Archaeological Science - Past Achievements and Future prospects", *Archaeometry* 33, 2 (1991), pp. 139-151.
- Τσέλιος Θ., *Η Μεταλλουργία του Χαλκού στην Προανακτορική Κρήτη, Τεχνολογικές Εξελίξεις και Κοινωνικές Όψεις*, Διδακτορική Διατριβή, Κρήτη 2007.
- Τσέλιος X., *Η Μεταλλουργία και η Μεταλλοτεχνία του Χαλκού κατά την Υστεροελλαδική Περίοδο στη Νοτιοδυτική Πελοπόννησο: Αρχαιομετρική Μελέτη των Χαλκόν Τεχνέργων της Υστεροελλαδικής Μεσσηνίας*, Διδακτορική Διατριβή, Αθήνα 2013.
- Tylecote R.F., Ghaznavi H.A., Boydell P.J., "Partitioning of Trace Elements Between the Ores, Fluxes, Slags and Metal During the Smelting of Copper", *Journal of Archaeological Science* 4 (1977), pp. 305-333.
- Tylecote R.F., *A History of Metallurgy*, 2nd ed., Maney for the Institute of Materials, 1992.
- Tzachili I., "Aegean Metallurgy in the Bronze Age: Recent Developments", στο, Tzachili I. (ed.), *Aegean Metallurgy in the Bronze Age. Proceedings of an International Symposium held at the University of Crete, Rethymnon Greece, on November 19-21, 2004*, Ta Pragmata Publications, Athens 2008, pp.7-34.

- Weeks L., "Metallurgy", στο, Potts D.T. (ed.), *A Companion to the Archaeology of the Ancient Near East Volume I*, Blackwell Publishing Ltd., 2012, pp. 295-316.
- Zacharias N., Michael C., Philaniotou – Hadjianastasiou O., Hein A., Bassiakos Y., "Fine-Grain TL dating of archaeometallurgical furnace walls", *Journal of Cultural Heritage* 7 (2006), pp. 23-29.
- Ζάχος Κ.Λ., "Μεταλλουργία", στο, Παπαθανασόπουλος Γ.Α. (επιμ.), *Νεολιθικός Πολιτισμός στην Ελλάδα*, Ίδρυμα Νικολάου Π. Γουλανδρή Μουσείο Κυκλαδικής Τέχνης, Αθήνα 1996, σσ. 140-143.
- Ζάχος Κ.Λ., "Η Μεταλλουργία στην Ελλάδα και στη ΝΑ Ευρώπη κατά την 5^η και 4^η χιλιετία π.Χ.", στο, *Η Ελλάδα στο Ευρύτερο Πολιτισμικό Πλαίσιο των Βαλκανίων κατά την 5^η και 4^η χιλιετία π.Χ.*, Μουσείο Κυκλαδικής Τέχνης Ίδρυμα Ν.Π. Γουλανδρή, Αθήνα 2010, σσ. 77-91.