



HELLENIC REPUBLIC

**National and Kapodistrian  
University of Athens**

— EST. 1837 —

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΓΕΩΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

---

## **Διπλωματική εργασία**

του Αντωνίου Κοντορόζη

---

**Χαρακτηρισμός και προέλευση αρχαίων  
μεταλλουργικών σκωριών από τον αρχαίο οικισμό  
της Αρχάμπολης, νήσου Ευβοίας**

**Επιβλέπων Καθηγητής:**

Μιχαήλ Σταματάκης

**Αθήνα, 2021**



Copyright © Αντώνιος Κοντορόζης, 2021

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα.

Οι απόψεις και θέσεις που περιέχονται σε αυτήν την εργασία εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών.

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Σε αυτό το σημείο θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους εκείνους που με βοήθησαν στην εκπόνηση της εργασίας αυτής, διότι χωρίς την βοήθεια τους δεν θα μπορούσα να ολοκληρώσω αυτήν την διπλωματική εργασία.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή του Τμήματος Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος, κ. Μιχαήλ Σταματάκη για την ανάθεση του θέματος, την προσφορά του υλικού και την πολύτιμη βοήθεια, υποστήριξη και καθοδήγησή του κατά την διάρκεια αυτής της εργασίας. Ευχαριστώ την αρχαιολόγο κα Μαρία Παναγοπούλου που μου προσέφερε πληροφορίες και φωτογραφίες για τις ανασκαφικές έρευνες στην περιοχή της Αρχάμπολης που πραγματοποιήθηκαν υπό την επίβλεψή της το 1989, ύστερα από έγκριση της ΙΑ΄ Εφορείας Αρχαιοτήτων Εύβοιας και του ΥΠ.ΠΟ. Επίσης τον αρχαιολόγο κ. D. Keller για την βοήθεια του και το υλικό που μου προσέφερε.

Ευχαριστώ τον Αναπληρωτή Καθηγητή Κοιτασματολογίας-Γεωχημείας του Τμήματος Γεωλογίας του Α.Π.Θ., κ. Βασίλειο Μέλφο, για την βοήθειά του στη συλλογή βιβλιογραφικού υλικού.

Ευχαριστώ την γεωλόγο κα Ε. Δήμου, η οποία μου έδωσε πληροφορίες από την έρευνά της σχετικά με τις σκωρίες της Αρχάμπολης.

Οφείλω ευχαριστίες στον κ. Σκουνάκη Βασίλη, υπεύθυνο και χειριστή του SEM, του οποίου η βοήθεια ήταν καθοριστική για τη μελέτη των δειγμάτων στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.

Ευχαριστώ την εταιρεία TITAN A.E. που μου παρείχε τη δυνατότητα να χρησιμοποιήσω τα εργαστήρια για τις αναλύσεις XRD και XRF και ιδιαίτερα την συνάδελφο κα Στέλλα-Αθηνά Τέτσικα που πραγματοποίησε τις αναλύσεις.

Ευχαριστώ την κα Κατερίνα Νικολάου για τα δείγματα και τις φωτογραφίες από τον αρχαιολογικό χώρο καθώς και την συμφοιτήτριά μου Αντωνία Φράγκου για την φωτογράφιση των δειγμάτων.

Ευχαριστώ επίσης τους Δρ. Μαριάνθη Αναστασάτου και Δρ. Κωνσταντίνο Μαυρογόνατο, οι οποίοι προσφέρθηκαν και με βοήθησαν στην απόκτηση υλικού από την Βιβλιοθήκη του ΙΓΜΕ, η οποία ήταν κλειστή για το κοινό, λόγω των ιδιαίτερων συνθηκών της εποχής.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου για την ηθική και οικονομική τους υποστήριξη καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου και το διάστημα εκπόνησης της παρούσας πτυχιακής εργασίας.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ .....	1
ABSTRACT .....	2
1: ΓΕΩΛΟΓΙΑ ΝΟΤΙΑΣ ΕΥΒΟΙΑΣ .....	3
1.1: Γενικά στοιχεία .....	3
1.2: Δομή Αττικοκυκλαδικής Μάζας.....	5
1.3: Γεωλογία Καρυστίας .....	7
2: ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑ ΝΟΤΙΑΣ ΕΥΒΟΙΑΣ .....	9
2.1: Γενικά στοιχεία .....	9
2.2: Μεικτά θειούχα .....	10
2.3: Εμφανίσεις μαγγανίου .....	12
3: ΑΡΧΑΙΟΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑ ΣΙΔΗΡΟΥ.....	14
3.1: Η έναρξη της Εποχής του Σιδήρου.....	14
3.2: Η Εποχή του Σιδήρου στην Ελλάδα.....	15
3.3: Μεταλλουργία σιδήρου κατά την αρχαιότητα.....	17
3.4: Σκωρίες .....	20
4: ΑΡΧΑΜΠΟΛΗ.....	21
4.1: Αρχαιολογικός χώρος .....	21
4.2: Σκωρίες .....	23
5: ΥΛΙΚΑ & ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΑΝΑΛΥΣΗΣ.....	25
5.1: Δειγματοληψία.....	25
5.2: Μέθοδοι ανάλυσης.....	28
5.2.1: Περιθλασιμετρία Ακτίνων X (XRD).....	29
5.2.2: Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων X (XRF) .....	30
5.2.3: Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης με Φασματοφωτόμετρο Ενεργειακής Διασποράς Ακτινών X (SEM-EDS) .....	32
6: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	34
6.1: Ανάλυση Περιθλασιμετρίας Ακτίνων X (XRD) .....	34
6.2: Ανάλυση Φασματοσκοπίας Φθορισμού Ακτινών X (XRF).....	37
6.3: Ανάλυση με Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM).....	40

7: ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	59
8: ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ.....	68
9: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....	69
10. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	76

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στα πλαίσια της παρούσης διπλωματικής εργασίας μελετήθηκαν μεταλλουργικές σκωρίες, οι οποίες συλλέχθηκαν πλησίον του αρχαιολογικού χώρου της Αρχάμπολης στο νότιο τμήμα της νήσου Εύβοιας και προέρχονται από τήξη σιδηρομεταλλεύματος. Σκοπός της εργασίας είναι ο ορυκτολογικός-ορυκτοχημικός και γεωχημικός προσδιορισμός τους, καθώς και η υπόδειξη πιθανών πηγών προέλευσης του αρχικού υλικού. Ο ποιοτικός ορυκτολογικός χαρακτηρισμός έγινε με τη χρήση περιθλασιμετρίας ακτινών X (XRD) και με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM-EDS). Ο προσδιορισμός των κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με φθορισμομετρία ακτινών X (XRF).

Ορυκτολογικά και ορυκτοχημικά, προέκυψε ότι τα δείγματα αποτελούνται από σιδηρούχες και υελώδεις σκωρίες, ενώ ένα δείγμα ερμηνεύθηκε ως μερικώς τηγμένο πέτρωμα-ξενιστής της μεταλλοφορίας. Ακόμη, εντοπίστηκε δείγμα αποτελούμενο από καθαρό Pb, το οποίο θεωρήθηκε ότι πρόκειται για κάποιο εργαλείο.

Γεωχημικά προέκυψε εμπλουτισμός ορισμένων δειγμάτων σε Cu, As, Pb και Tl, κάτι που υποδηλώνει πιθανή προέλευση του πρωταρχικού σιδηρούχου μεταλλεύματος από οξείδωση του κοιτάσματος μεικτών θειούχων που εντοπίζεται στην περιοχή.

## **ABSTRACT**

In the context of this Bachelor' s dissertation, metallurgical slags were studied, which were collected near the archaeological site of Archampolis, in South Evia (Greece) and derive from smelting iron. The goal of this paper is the mineralogical-mineralochemical and geochemical characterization of slags, as well as to suggest possible sources of the initial material. Qualitative mineralogy was performed using X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM-EDS). The determination of the main elements and trace elements of the samples was performed by X-ray fluorescence (XRF).

Mineralogically and mineralochemically, it was found that the samples consist of ferrous and glassy slags, while one sample was interpreted as a semi-melted host-rock containing the mineralization. Also, a sample was found which consists of metallic Pb and it is theorized to originate from some kind of tool.

Geochemically, it turned out that certain samples are enriched in Cu, As, Pb and Tl, which indicates a possible origin of the initial ferric ore from the oxidization of the mixed sulfide ore which is located in the area.



# 1: ΓΕΩΛΟΓΙΑ ΝΟΤΙΑΣ ΕΥΒΟΙΑΣ

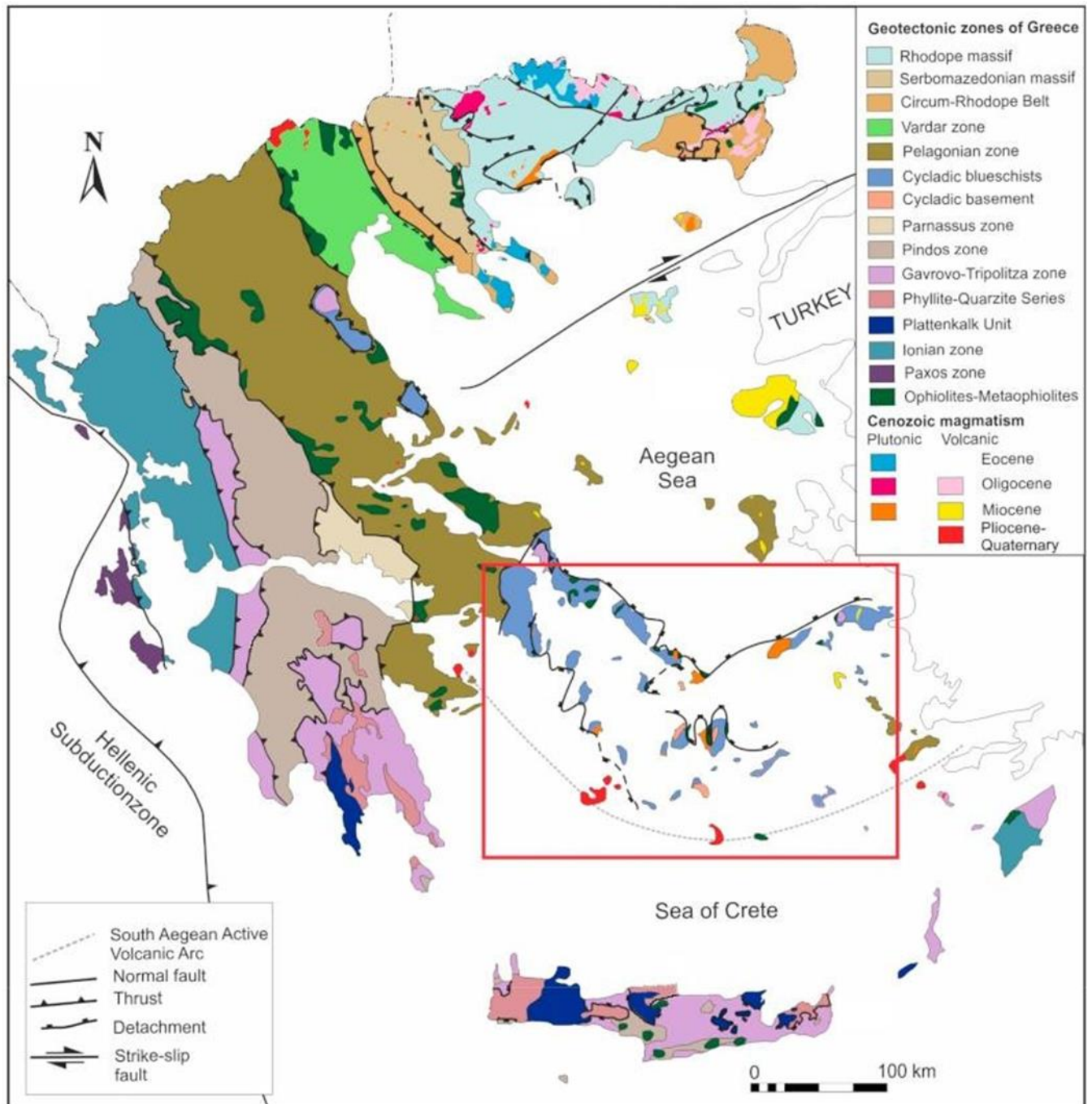
## 1.1: Γενικά στοιχεία

Η πολύπλοκη γεωλογική δομή του ελληνικού χώρου και ειδικά της περιοχής του Αιγαίου έχει εξεταστεί στο παρελθόν από πολλούς ερευνητές κι έχει τύχει αντικείμενο αντικρουόμενων μεταξύ τους ερμηνειών. Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας, θα επιχειρηθεί να δοθεί το γενικό γεωλογικό πλαίσιο των βορειοδυτικών Κυκλάδων, με έμφαση φυσικά στο νότιο τμήμα της νήσου Εύβοιας.

Κατά κοινή παραδοχή, ο Ελλαδικός χώρος διαιρείται γεωλογικά σε ισοπικές ζώνες που σχηματίστηκαν κατά την Αλπική ορογένεση (Aubouin et al., 1963). Κάθε ζώνη παρουσιάζει διακριτά χαρακτηριστικά ως προς τον τύπο πετρωμάτων, τη στρωματογραφία, την τη μεταμόρφωση καθώς και την προ-ορογενετική παλαιογεωγραφική της θέση (Dürr et al 1978, Robertson et al. 1991). Οι ζώνες αυτές ομαδοποιούνται σε Εσωτερικές και Εξωτερικές Ελληνίδες, ενώ σαν όριο μεταξύ αυτών θεωρείται η οφιολιθική ζώνη ραφής του ωκεανού της Πίνδου. Η βασική διαφορά μεταξύ τους είναι ότι οι Εσωτερικές Ελληνίδες, σε αντίθεση με τις Εξωτερικές, συμμετείχαν στον παλαιο-αλπικό ορογενετικό κύκλο που ξεκίνησε στο Αν. Ιουρασικό-Κ. Κρητιδικό και σταμάτησε στο Αν. Κρητιδικό με επίκλυση όλου του προηγούμενου τεκτονισμένου χώρου (Κενομάνια επίκλυση). Κατόπιν, οι Εσωτερικές Ελληνίδες συμμετείχαν και στον κυρίως αλπικό κύκλο, με την κορύφωση των ορογενετικών φαινομένων κατά το Ανώτερο Ηώκαινο-Ολιγόκαινο. Συνεπώς, οι Εσωτερικές Ελληνίδες έχουν συμμετάσχει σε δύο ορογενετικούς κύκλους και έχουν πολυπλοκότερη δομή και γεωλογική ιστορία, εν συγκρίσει με τις Εξωτερικές Ελληνίδες που συμμετείχαν μόνο στην αλπική ορογένεση.

Ο χώρος της νοτιοανατολικής Εύβοιας αποτελεί τμήμα της Ενδιάμεσης Τεκτονομεταμορφικής Ζώνης των Ελληνίδων (Παπανικολάου, 1984). Πρόκειται για έναν πολύπλοκο χώρο που χαρακτηρίζεται από πολλές αποσφηνούμενες τεκτονικές ενότητες κυανοσχιστολίθων και τεκτονικά παράθυρα ενοτήτων των εξωτερικών Ελληνίδων (Μουστάκα, 2011). Ιδιαίτερα η περιοχή των Κυκλάδων αποτελείται από μεταμορφωμένους σχηματισμούς υψηλών πιέσεων και συναντάται στην βιβλιογραφία με τον όνομα Αττικοκυκλαδική Μάζα (ΑΚΜ). Η Αττικοκυκλαδική μάζα δημιουργήθηκε στα πλαίσια της Αλπικής ορογένεσης και καταγράφει έναν κύκλο φλοιικής πάχυνσης που ακολουθήθηκε από ορογενετική κατάρρευση και διαστολή της οπισθοχώρας. Αποτέλεσμα του εν λόγω ορογενετικού κύκλου είναι η εκτεταμένη έκθεση μεταμορφωμένων πετρωμάτων υψηλών πιέσεων/χαμηλών θερμοκρασιών στο χώρο των Κυκλάδων.

Προς το βορρά, η Πελαγονική ζώνη επωθείται πάνω από την Αττικοκυκλαδική μάζα. Η Πελαγονική ζώνη ανήκει επίσης στις Εσωτερικές Ελληνίδες και συνίσταται από λεπιωμένα προ – αλπικά κρυσταλλικά πετρώματα και μάρμαρα Μεσοζωικής ηλικίας (Παπαδοπούλου, 2011).



Εικ 1: Απλοποιημένος γεωλογικός χάρτης της Ελλάδας με την ΑΚΜ σημειωμένη στο κόκκινο πλαίσιο (τροποποιημένος από Voudouris et al., 2019)

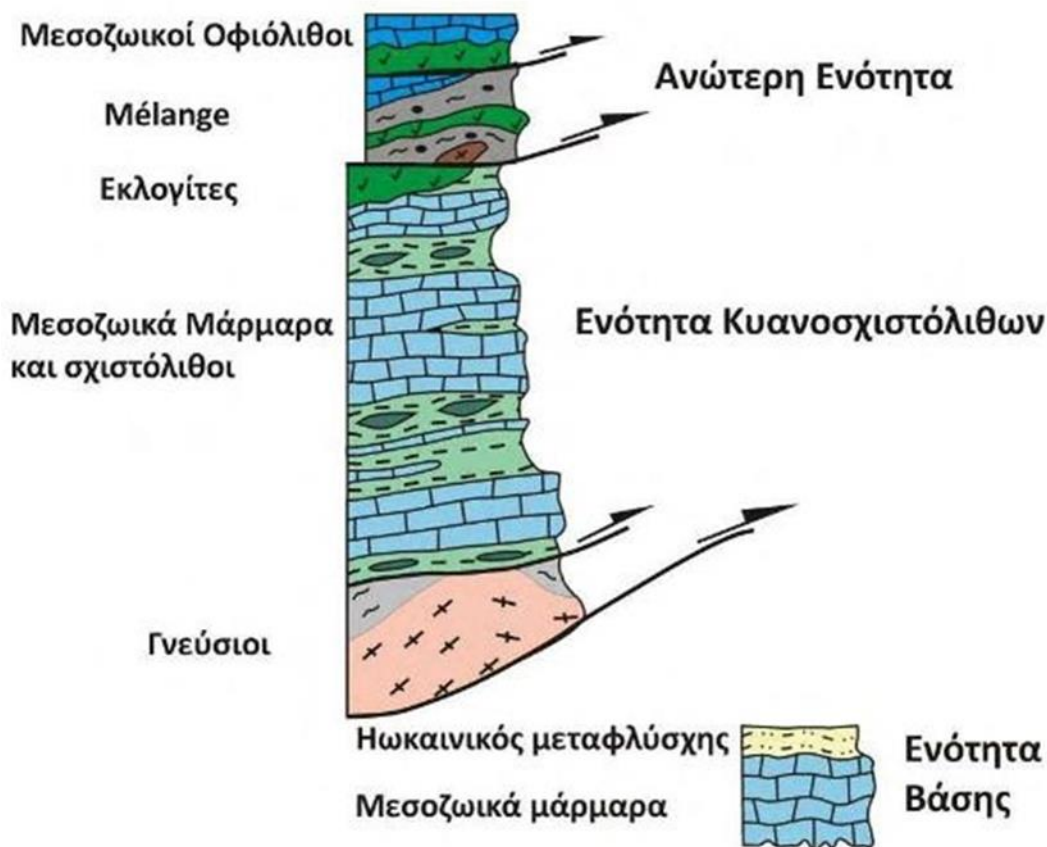
## 1.2: Δομή Αττικοκυκλαδικής Μάζας

Η Αττικοκυκλαδική μάζα αποτελείται από τρεις τεκτονικές ενότητες:

- 1) Η ενότητα Βάσης είναι η βαθύτερη τεκτονική ενότητα. Αντιπροσωπεύει μία ανθρακική πλατφόρμα (πάχους ~2000 m) που περιλαμβάνει Τριαδικής έως Άνω Κρητιδικής ηλικίας νηριτικά μάρμαρα. Σε στρωματογραφική συμφωνία πάνω στην ανθρακική ακολουθία παρουσιάζεται Ηωκαινικός μεταφλύσχη (Παπαδοπούλου, 2011). Οι ορυκτολογικές παραγενέσεις στο μεταφλύσχη έδειξαν ότι η ενότητα Βάσης υπέστη μεταμόρφωση υψηλών πιέσεων (~3500C και 8-10 kbar) και ένα μεταγενέστερο επεισόδιο μεταμόρφωσης πρασινοσχιστολιθικής φάσης (Shaked et al, 2000). Οι χαρακτηριστικές εμφανίσεις της ενότητας, με τη μορφή τεκτονικών παραθύρων εντοπίζονται στην περιοχή του Ολύμπου, του Αλμυροποτάμου στη Ν. Εύβοια και της Κερκετέας στη Σάμο. Η ενότητα Βάσης θεωρείται ως το μεταμορφωμένο ισοδύναμο της ενότητας Τρίπολης Hellenides (Godfriaux 1968, Dürr et al. 1978, Dubois and Bignot 1979, Papanikolaou 1979, Ring et al. 2001), που ανήκει στις Εξωτερικές Ελληνίδες, με πιθανή ηλικία HP μεταμόρφωσης στο Άνω Μειόκαινο (Ring et al. 2001, Ring and Layer 2003).
- 2) Το προαλπικό υπόβαθρο των Κυκλάδων (ενότητα Χώρας) αποτελείται από γνεύσιους και μιγματίτες Βαρίσκιας ηλικίας και εμφανίζεται κυρίως στα νησιά Ίος, Πάρος, Νάξος και Μύκονος.
- 3) Η ενότητα των Κυανοσχιστολίθων των Κυκλάδων (CBU), η βορειοδυτική απόληξη της οποίας απαντάται στην νότια Εύβοια. Η εν λόγω ενότητα αποτελείται από εναλλαγές μαρμάρων και σχιστολίθων που έχουν μεταμορφωθεί σε κυανοσχιστολιθικές έως εκλογιτικές συνθήκες (HP/LT), ενώ υπέστησαν ανάδρομη πρασινοσχιστολιθική μεταμόρφωση κατά την εκταφή τους. Η CBU, με βάση τη λιθολογία, μπορεί να διακριθεί σε δύο επιμέρους ενότητες: την Ενότητα Βορείων Κυκλάδων και την Ενότητα Νοτίων Κυκλάδων. Η ενότητα Βορείων Κυκλάδων περιλαμβάνει κυρίως πελαγικά μάρμαρα στη βάση της και χαρακτηριστικούς ορίζοντες σιπολινομαρμάρων μεγάλου πάχους προς την κορυφή, καθώς επίσης μετά-τόφφους και μετά-λάβες βασικής σύστασης με πολλά κλαστικά (κυρίως αργιλικά) μετά-ιζήματα (Papanikolaou, 1978). Ο πελαγικός χαρακτήρας της ενότητας σε συνδυασμό με τα μετα-ηφαιστειακά πετρώματα και τις εμφανίσεις Mn-ούχων και Fe-ούχων κοιτασμάτων υποδηλώνουν ότι το περιβάλλον γένεσής της ήταν βαθιές λεκάνες με ατμιδο-υδροθερμική δράση (Παπανικολάου, 2015). Η ενότητα Νοτίων Κυκλάδων διακρίθηκε από την ενότητα Βορείων Κυκλάδων από τον Παπανικολάου το 1980 και περιλαμβάνει τα νησιά Νάξο, Πάρο, Αντίπαρο,

Σίφνο, Σίκινο, Ίο, Φολέγανδρο, Ηράκλεια συν κάποιες ομόλογες ενότητες, όπως η σχετικά αυτόχθονη ενότητα Ικαρίας και η ενότητα Βουρλιωτών στη Σάμο. Στη χαρακτηριστική λιθοστρωματογραφική στήλη της ενότητας στην Πάρο επικρατούν τα νηριτικά μάρμαρα μεγάλου πάχους με σμύριδα, ενώ στη βάση της κολόνας, κάπου στο Πέρμιο-Τριαδικό υπάρχουν μαρμαρυγικοί και αμφιβολιτικοί σχιστόλιθοι με μικρές ενδιαστρώσεις από πελαγικά μάρμαρα με silex (Παπανικολάου, 2015).

- 4) Η Ανώτερη ενότητα είναι το ανώτερο κάλυμμα της Αττικοκυκλαδικής ζώνης. Εκτίθεται σπάνια και περιλαμβάνει ιζηματογενή πετρώματα του Περμίου - Μεσοζωικού, οφιολιθικά πετρώματα και πετρώματα που έχουν υποστεί μεταμόρφωση συνθηκών πρασινοσχιστολιθικής έως αμφιβολιτικής φάσης και τα οποία δεν δείχνουν στοιχεία μεταμορφικών συνθηκών υψηλών πιέσεων. Η τεκτονική τοποθέτηση της ανώτερης ενότητας πάνω από την υποκείμενη ενότητα Κυανοσχιστόλιθων πιθανώς πραγματοποιήθηκε στο Κάτω Μειόκαινο (Κουφόγιαννης, 2015). Διάσπαρτα τμήματα του καλύμματος αυτού εντοπίζονται πάνω στην υποκείμενη ενότητα των γλαυκοφανιτικών σχιστόλιθων (Άνδρος, Τήνος, Πάρος, Φολέγανδρος, Ίος, Σάμος) ή πάνω σε Μειοκαινικής ηλικίας γρανιτικά πετρώματα (Τήνος, Μύκονος, Νάξος).



Εικ 2: Τεκτονο-στρωματογραφική στήλη Αττικοκυκλαδικής Μάζας (Καραβούλια, 2015)

### 1.3: Γεωλογία Καρυστίας

Η περιοχή της Καρυστίας ανήκει εξολοκλήρου στην Αττικοκυκλαδική ζώνη, η οποία εκπροσωπείται από δύο τεκτονικά καλύμματα την ενότητα Στύρων και την ενότητα Όχης-Μακροτάνταλου.

#### Ενότητα Στύρων

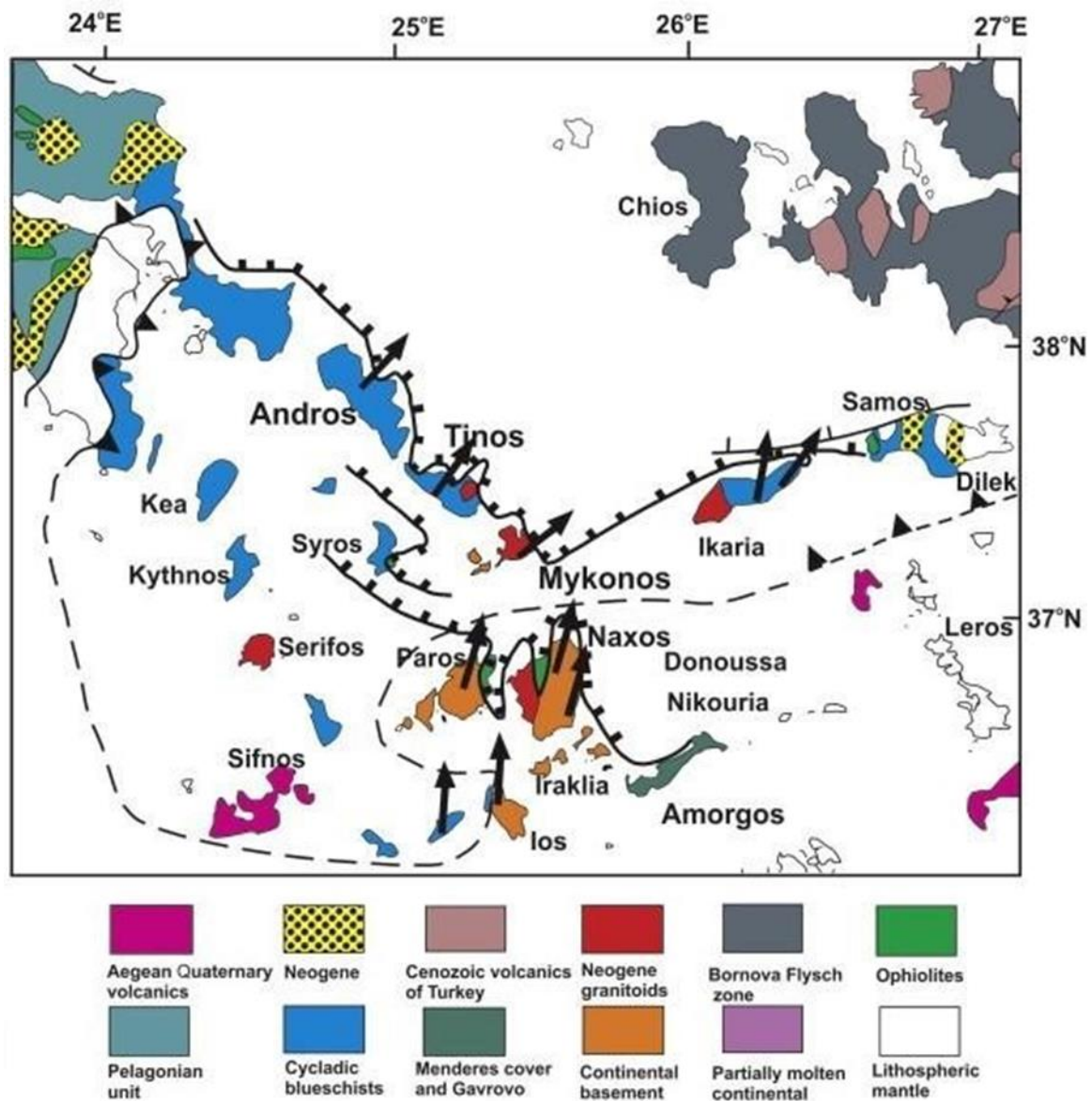
Η ενότητα των Στύρων αντιπροσωπεύει την ενότητα Βορείων Κυκλάδων στην νότια Εύβοια. Αποτελείται από μια παχιά ακολουθία (περίπου 2000m) μαρμάρων και σιπολινών, με ενδιαστρώσεις σχιστολίθων και χαλαζιτών, μεταπηλίτες, καθώς και μεταβασιτικούς και σερπεντινιτικούς φακούς κοντά στη βάση του. Οι σχιστολιθικές παρεμβολές στον ορίζοντα μαρμάρων–σιπολινών είναι συχνές, με πάχος που κυμαίνεται από λίγα μέχρι μερικές εκατοντάδες μέτρα (Μουστάκα, 2011). Οι σχιστόλιθοι είναι κυρίως μοσχοβιτικοί, χλωριτικοί, χαλαζιακοί και ασβεστιτικοί και λιγότερο αμφιβολιτικοί και επιδοτιτικοί. Τα μάρμαρα είναι νηριτικά στη βάση και πελαγικά προς την οροφή, λεπτοκρυσταλλικά έως μεσοκρυσταλλικά και πολλές φορές με μεγάλη συμμετοχή μοσχοβίτη με αποτέλεσμα να μεταπίπτουν σε σιπολινομάρμαρα ή και σιπολίνες (Πιπερίδης, 2012). Οι σχιστόλιθοι στην οροφή της κολώνας αποτελούν ένα είδος μεταμορφωμένου άγριου φλύσχη με μεγάλα τεμάχια μεταοφιολίθων και άλλων πετρωμάτων (Papanikolaou 1978).

#### Ενότητα Όχης-Μακροταντάλου

Η τεκτονικά ανώτερη ενότητα της Όχης εντοπίζεται κυρίως στο νοτιότερο τμήμα της Εύβοιας κι έχει ελάχιστο πάχος 2500m. Η ενότητα δομείται κυρίως από μεταφαισίτες, μεταρυόλιθους, μετακερατόλιθους, ασβεστιτικούς σχιστόλιθους, ενδιαστρώσεις χαλαζιτών όσο και από χαλαζοαστριακούς σχιστόλιθους και γνεύσιους. Απομονωμένα φακοειδή σώματα βασικών και υπερβασικών μεταπυριγενών πετρωμάτων εμφανίζονται στο κάλυμμα της Όχης, αλλά συντάσσονται κυρίως κατά μήκος της τεκτονικής επαφής με το υποκείμενο κάλυμμα των Στύρων (Πιπερίδης, 2012). Η επαφή των δύο καλυμμάτων (επώθηση Όχης) ερμηνεύεται σαν μια ABA διεύθυνσης ζώνη διάτμησης παρά σαν μια διακριτή ρηξιγενής επιφάνεια (Ring et al. 2007, Xypolias et al., 2010). Η ενότητα έχει συσχετιστεί από τον Παπανικολάου με την ενότητα Μακροταντάλου στην βόρεια Άνδρο, όπου έχουν εντοπιστεί ορίζοντες μαρμάρων με απολιθώματα του Περμίου (Παπανικολάου 1976, 1978). Η μεταμόρφωση της ενότητας έχει χαρακτηριστικά κυανοσχιστολιθικής φάσης, η οποία προσδιορίστηκε σε συνθήκες πίεσης 18 Kbars και 550°C. Κατόπιν, ακολούθησε ανάδρομη πρασινοσχιστολιθική μεταμόρφωση με πίεση 4-9 Kbars και θερμοκρασία 450-550°C. Η ηλικία της αρχικής μεταμόρφωσης είναι ανωκρητιδική (105-75 Ma), που τη διαδέχεται η ανω-ηωκαινική κυανοσχιστολιθική μεταξύ 45-35 Ma και τέλος η ανάδρομη πρασινοσχιστολιθική γύρω στα 25-20 Ma (Παπανικολάου, 2015). Παρόλα αυτά η τοποθέτηση της ενότητας σε τεκτονικά



πλαίσια παραμένει μέχρι και σήμερα αντικείμενο επιστημονικών διαφωνιών. Ορισμένοι ερευνητές θεωρούν ότι η ενότητα αντιπροσωπεύει το οφιολιθικό mélange της CBU (Papanikolaou 1978, 1987, Shaked et al. 2000, Μουστάκα 2011, Ring et al. 2007), ενώ άλλοι την θεωρούν ως τμήμα της Πελαγονικής ζώνης (Blake et al. 1981, Bonneau 1982, Dürr 1986, Huet et al. 2015) ή της Ανώτερης Ενότητας του μεταμορφικού πυρήνα (Katzir et al. 2000).

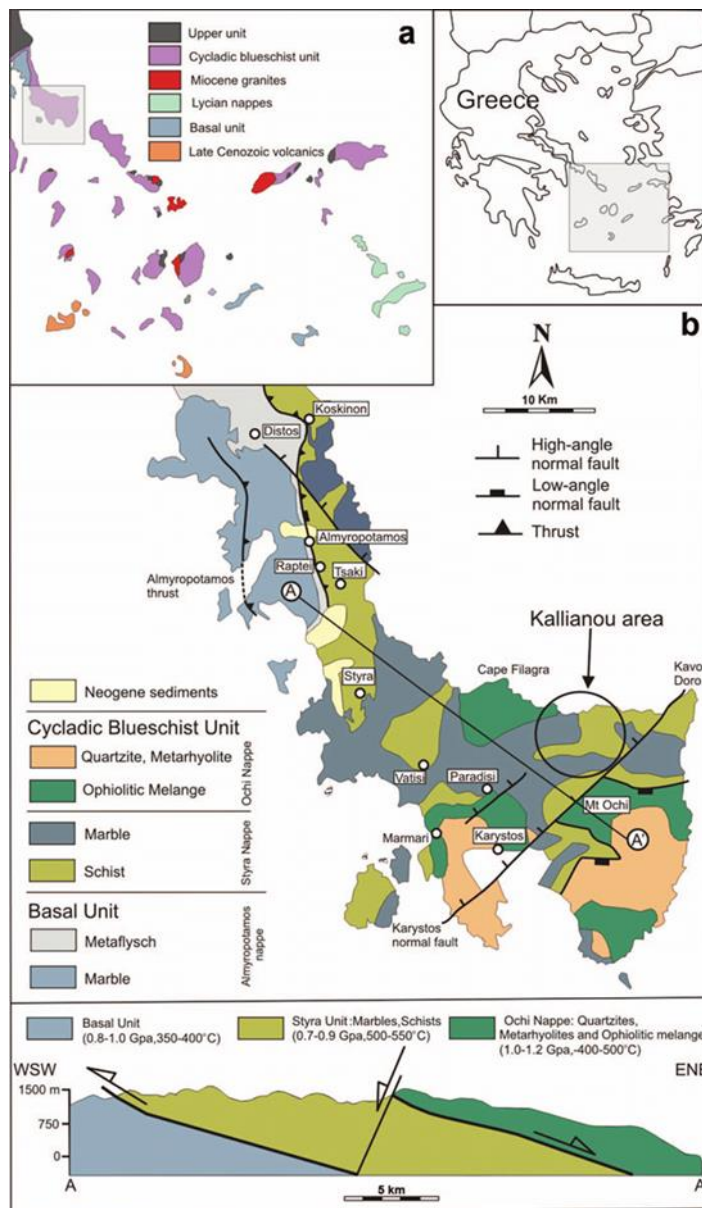


Εικ. 3: Γεωλογικός χάρτης της Αττικοκυκλαδικής μάζας. Η ενότητα Μακροταντάλου-Όχης σημειώνεται ως μέρος της CBU (τροποποιημένος από Shuyun et al., 2013)

## 2: ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑ ΝΟΤΙΑΣ ΕΥΒΟΙΑΣ

### 2.1: Γενικά στοιχεία

Η νότια Εύβοια ανήκει στην Αττικοκυκλαδική-Πελαγονική ζώνη μεταλλοφορίας που περιλαμβάνει κοιτάσματα βασικών και πολύτιμων μετάλλων τύπου skarn, επιθερμικά ή σχετιζόμενα με μαγματικές διεισδύσεις. Χαρακτηριστικά παραδείγματα για κάθε τύπο αποτελούν η περιοχή του Λαυρίου, η Μήλος και η Μύκονος αντίστοιχα. Αυτά τα κοιτάσματα συνδέονται χωρικά με μαγματικά πετρώματα, τα οποία ελέγχονται εν μέρει από τις κινηματικές συνθήκες εκταφής του μεταμορφικού πυρήνα της ενδιάμεσης τεκτονομεταμορφικής ζώνης των Ελληνίδων (Neubauer, 2005).



Εικ. 4: Η γεωλογία της νότιας Εύβοιας και η περιοχή Καλλιανού (Bindi et al., 2013)

Πιο συγκεκριμένα, η περιοχή της Καρυστίας αποτελείται, όπως προαναφέρθηκε, από τους μεταμορφωμένους σχηματισμούς της ενότητας Βόρειων Κυκλάδων (η οποία τοπικά ονομάζεται ενότητα Στύρων) και της ενότητας Μακροταντάλου-Οχης που είναι τεκτονικά επωθημένη άνωθεν αυτής. Οι δύο βασικοί τύποι μεταλλοφορίας στη νότια Εύβοια είναι τα συμπαγή μεικτά θειούχα και οι εμφανίσεις μαγγανίου.

## 2.2: Μεικτά θειούχα

Η μεταλλοφορία μεικτών θειούχων βρίσκεται στην περιοχή Καλλιανού και έχει υποστεί εκμετάλλευση κυρίως για ανάκτηση χρυσού και αργύρου από τα αρχαία χρόνια (Voudouris et al., 2011). Τα ενδεικτικά αποθέματα του κοιτάσματος εκτιμώνται στους 500.000 τόνους με μέση σύσταση 2–2,4% Pb, 0,7% Zn, 0,5–0,8% Cu, 35–60 g/t Ag και 5 g/t Au (Αλεξούλη-Λειβαδίτη 1978, Κατσιακός 1978). Σύμφωνα με τους Αλεξούλη-Λειβαδίτη (1978), Θεοφιλόπουλος και Βακόνδιος (1982), Περλικός (1989) και Βαβελίδης και Μιχαϊλίδης (1990), η μεταλλοφορία στην περιοχή της Καλλιανού αποτελείται κυρίως από Fe-Pb-Cu-Zn σουλφίδια και καταλαμβάνει μια περιοχή περίπου 50km<sup>2</sup> στην βόρεια Καρυστία. Το πέτρωμα-ξενιστής των σουλφιδίων είναι οι μεταπηλίτες (μαρμαρυγιακοί σχιστόλιθοι) και τα μάρμαρα της ενότητας Στύρων. Η μεταλλοφορία προκύπτει είτε μέσα σε μονομικτικά τεκτονικά λατυποπαγή εντός των μαρμάρων στην επαφή τους με τους σχιστόλιθους είτε ως χαλαζιακές φλέβες (με μέγιστο πάχος μερικά μέτρα) που τέμνουν εγκάρσια την φύλλωση των σχιστολίθων (Voudouris et al., 2011). Οι χαλαζιακές φλέβες, που φέρουν σουλφίδια, περιέχουν έως και 52 g/t Au και 242 g/t Ag (Αλεξούλη-Λειβαδίτη, 1978). Οι φλέβες αυτές έχουν βορειοδυτική γενική διεύθυνση, με κλίση 30-70° προς τα ΒΑ (Θεοφιλόπουλος και Βακόνδιος, 1982). Τα λατυποπαγή στην ενότητα των μαρμάρων αποτελούνται από τμήματα του μητρικού πετρώματος συγκολλημένα με χαλαζία, χλωρίτη, αλβίτη και ασβεστίτη. Στην περιοχή εντοπίζονται πλήθος γαλαριών, αεραγωγών και σωρών σκωριών που υποδηλώνουν εκμετάλλευση από τα αρχαία χρόνια.

Κατά μήκος των ρηγμάτων εντοπίζονται συμπαγείς έως θρυμματισμένοι πορφυροβλάστες γαληνίτη, κυρίως στις λατυποπαγοποιημένες ζώνες με ασβεστίτη-χλωρίτη-χαλαζία. Σε ορισμένα σημεία το οξειδωμένο συμπαγές μέταλλευμα σχηματίζει ζώνες πάχους έως και 60cm, που ακολουθούν την διεύθυνση των ρηγμάτων. Σύμφωνα με τους Θεοφιλόπουλο και Βακόνδιο (1982), η υπεργενετική ζώνη που σχετίζεται με το υπογενετικό κοίτασμα περιέχει μέχρι και 30 g/t Au.

Στα μεταλλικά ορυκτά του κοιτάσματος συγκαταλέγονται ο σιδηροπυρίτης, ο αρσενοπυρίτης, ο λολινκίτης (FeAs<sub>2</sub>), ο αργεντίτης, το ήλεκτρο, αυτοφυής άργυρος,



διάφορα τελλουρίδια Ag-Cu κλπ. (Αλεξούλη-Λειβαδίτη 1978, Βαβελίδης και Μιχαϊλίδης 1990, Voudouris and Spry 2008). Ο σιδηροπυρίτης, ο γαληνίτης και ο χαλκοπυρίτης είναι τα πιο κοινά ορυκτά. Ο χαλκοπυρίτης έπεται χρονικά του σιδηροπυρίτη και τον αντικαθιστά μαζί με γαληνίτη. Ο σφαλερίτης συμμετέχει σε μικρό βαθμό και συνδέεται στενά με τον χαλκοπυρίτη (Αλεξούλη-Λειβαδίτη, 1978). Ο τελευταίος εμφανίζεται συχνά με τη μορφή εγκλεισμάτων μέσα στον πρώτο (Βαβελίδης και Μιχαϊλίδης, 1990). Ενδιαφέρον είναι ότι ο γαληνίτης δεν περιέχει Ag σε αντικατάσταση στο πλέγμα του, αλλά σε εγκλείσματα θειοαλάτων. Τα σύνδρομα ορυκτά των μεταλλοφόρων φλεβών είναι ο χαλαζίας και ο ασβεστίτης, ενώ η εξαλλοίωση των τοιχωμάτων περιλαμβάνει ασβεστίτη, χλωρίτη, μοσχοβίτη και αλβίτη (Voudouris et al., 2011).

Οι φλέβες είναι μεταγενέστερες της πλαστικής παραμόρφωσης που συνδέεται με τη μεταμόρφωση HP/LT του Μειοκαίνου. Οι Nüchter and Stöckhert (2007), που πραγματοποίησαν δομικές έρευνες σε παρόμοιες «στείρες» ασύμφωνες φλέβες χαλαζία εντός μεταμορφωμένων σχηματισμών των ενοτήτων Στύρων και Όχης, πρότειναν ότι οι φλέβες σχηματίστηκαν κοντά στο όριο μετάβασης από θραυστιγενή σε πλαστική παραμόρφωση (Voudouris et al., 2011). Όσον αφορά τον μηχανισμό γένεσης της μεταλλοφορίας, έχουν διατυπωθεί δύο απόψεις. Η πρώτη θεωρεί ότι τα υδροθερμικά διαλύματα προέκυψαν από την ψύξη γρανιτικής διείδυσης (Βαβελίδης και Μιχαϊλίδης 1990, Αλεξούλη-Λειβαδίτη 1978), ενώ η δεύτερη ότι υπήρξε επανακινητοποίηση των μετάλλων κατά την ανάδρομη πρασινοσχιστολιθική μεταμόρφωση (Θεοφιλόπουλος και Βακόνδιος, 1982). Αν και η πρώτη άποψη φαίνεται πιο πιθανή, ελλείψει μετρήσεων σταθερών ισοτόπων και ρευστών εγκλεισμάτων, καμία θεωρία δεν μπορεί να αποκλειστεί.

Παρά την απουσία μικροθερμομετρικών δεδομένων, μπορούν να γίνουν κάποιες υποθέσεις για την θερμοκρασία σχηματισμού της μεταλλοφορίας. Σύμφωνα με τους Sakharova et al. (1981), τα υδροθερμικά κοιτάσματα χρυσού σχηματίζονται σε θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ 50° και 250°C (Βαβελίδης και Μιχαϊλίδης, 1990). Σύμφωνα με την εργασία των Βουδούρη et al. (2011) η μέγιστη θερμοκρασία σχηματισμού των χαλαζιακών φλεβών της περιοχής Καλλιανού ήταν περίπου 300°C. Η θερμοκρασία αυτή βασίζεται στην έρευνα των Nüchter και Stöckhert (2007) που πρότειναν ότι οι μικροδομές στις χαλαζιακές φλέβες των μεταμορφωμένων πετρωμάτων της ευρύτερης περιοχής δείχνουν θερμοκρασίες γύρω στους 300°C, σε βάθος λίγο πιο κάτω από το όριο θραυστιγενούς-πλαστικής παραμόρφωσης. Παρόμοιες θερμοκρασίες (290–310°C) εκτιμήθηκαν επίσης με γεωθερμομετρία στον χλωρίτη για τον σχηματισμό χαλαζιακών φλεβών εντός ανάδρομα μεταμορφωμένων πετρωμάτων της CBU από την κεντρική Εύβοια (Voudouris et al., 2005). Τέλος, η σύσταση των παραγενέσεων fahlore και polybasite υποδηλώνει θερμοκρασίες κάτω από 200°C.

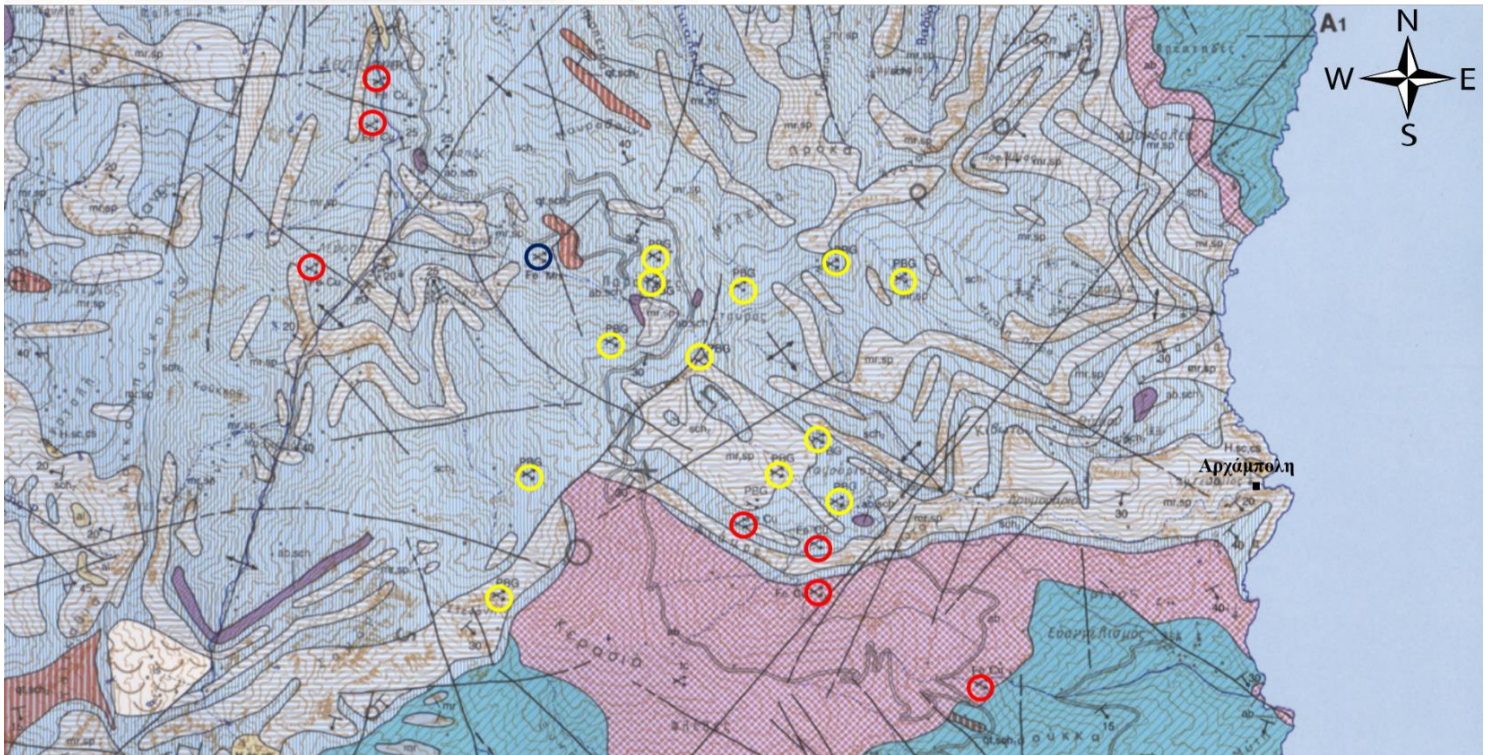
### 2.3: Εμφανίσεις μαγγανίου

Οι εμφανίσεις μαγγανίου απαντώνται στην περιοχή της Καρύστου, κοντά στο χωριό Στουπαίοι και ανατολικά στην παραλία του Αγ Δημήτρη. Οι εμφανίσεις αυτές βρίσκονται στρωματογραφικώς ανώτερα από τη μεταλλοφορία μεικτών θειούχων βασικών και πολύτιμων μετάλλων. Επίσης, ενώ τα βασικά και πολύτιμα μέταλλα περιορίζονται σε περιοχή κοντά στην υποθετική μαγματική διείσδυση, οι μαγγανιούχες μεταλλοφορίες εντοπίζονται και βορειότερα σε αποστάσεις αρκετών χιλιομέτρων (Περλικός, 1989).

Οι εμφανίσεις μαγγανίου διακρίνονται σε δύο ομάδες ανάλογα με το πέτρωμα ξενιστή:

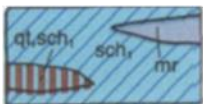
- Η πρώτη ομάδα βρίσκεται μέσα σε χαλαζίτες (Ανδρονόπουλος, 1962). Το μετάλλευμα εμφανίζεται σε τρεις διαφορετικούς χαλαζιτικούς ορίζοντες, οι οποίοι τοποθετούνται στο μεσαίο και ανώτερο τμήμα του χαλαζιακού-μαρμαρυγιακού σχιστόλιθου. Οι ορίζοντες αυτοί εκτείνονται από βόρεια του χωριού Αετός έως και το χωριό Φρύγανα και Πάνω Κάμπος. Εμφανίζουν ασυνέχειες και ουσιαστικά πρόκειται για διάσπαρτη μεταλλοφορία μαγγανιούχων φακών, οι οποίοι έχουν υποστεί μικρή εκμετάλλευση στο παρελθόν (Dimou et al., 1997).
- Η δεύτερη ομάδα βρίσκεται μέσα σε χαλαζιακούς-μαρμαρυγιακούς σχιστόλιθους και απαντώνται σε διάφορες θέσεις βόρεια του χωριού Αετός, όσο και στη χαράδρα Αγ. Δημήτρη έως το χωριό Στουπαίοι. Οι εμφανίσεις είναι στρωματόμορφες και αποτελούνται από ταινίες μεταλλεύματος εναλλασσόμενες με στείρες.

Οι εμφανίσεις των δύο ομάδων είναι πιθανώς στρωματογραφικά ισοδύναμες, όπως φαίνεται από γειτνιάζουσες εμφανίσεις βόρεια του χωριού Αετός, στις θέσεις Παναγιά και Τσιφτιλίκι (Περλικός, 1989). Οι κύριες ορυκτές φάσεις του μεταλλεύματος είναι ο βραουνίτης και ο χαουσμανίτης, ενώ εντοπίστηκαν και δευτερεύοντα ορυκτά όπως πυρολουσίτης, ολανδίτης και πιεμοντίτης (Ανδρονόπουλος 1962 και Περλικός 1989).



### ΥΠΟΜΝΗΜΑ

#### Ενότητα Όχης

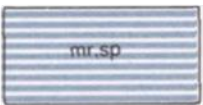


Σχιστόλιθοι (sch<sub>1</sub>) με ενστρώσεις μαρμάρων (mr) και χαλαζιτών-χαλαζιακών σχιστολίθων (qt.sch<sub>1</sub>)

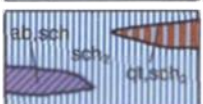


Αμφιβολίτες και αμφιβολιτικοί σχιστόλιθοι

#### Ενότητα Στύρων



Μάρμαρα και σιπολίτες



Σχιστόλιθοι (sch<sub>2</sub>) στους οποίους περιέχονται φακοί και φλέβες χαλαζιτών και χαλαζιακών σχιστολίθων (qt.sch<sub>2</sub>) και φακοειδείς ενστρώσεις αμφιβολιτών και αμφιβολιτικών σχιστολίθων (ab.sch)

**Εικ. 5: Λεπτομέρεια από το Φύλλο Κάρυστος-Πλατανιστός (ΙΓΜΕ, 1997). Κόκκινο: μεταλλοφορίες Fe-Cu, Μπλε: μεταλλοφορίες Fe-Mn, Κίτρινο: παραγενέσεις PBG**

### 3: ΑΡΧΑΙΟΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑ ΣΙΔΗΡΟΥ

#### 3.1: Η έναρξη της Εποχής του Σιδήρου

Αναμφίβολα, η ανακάλυψη του σιδήρου υπήρξε ένα από τα σημαντικότερα επιτεύγματα της ανθρωπότητας. Η ανάπτυξη της κατεργασίας του νέου αυτού μετάλλου υπήρξε καταλυτικός παράγοντας που οδήγησε ώθησε την ανάπτυξη της τεχνολογίας και του πολιτισμού. Ιδιαίτερα στο ανατολικό τμήμα της Μεσογείου, μετά την περίοδο παρακμής που σηματοδότησε το τέλος της Εποχής του Χαλκού, η χρήση του σιδήρου έδωσε νέα πολιτισμική ώθηση στις πόλεις-κράτη της αρχαίας Ελλάδας, αλλά και σε αυτοκρατορίες όπως η Β' Ασσυριακή και η Α' Περσική Αυτοκρατορία.

Οι απαρχές της σιδηρομεταλλουργίας εντοπίζονται, λοιπόν, στην ανατολική Μεσόγειο και την Εγγύς Ανατολή. Σε αυτές τις περιοχές έχουν ανακαλυφθεί δεκατέσσερα σιδερένια αντικείμενα που χρονολογούνται πριν το 3000 π.Χ. Αυτά έχουν σμιλευθεί από μετεωρικό σίδηρο και βρίσκονται στο Ιράκ, το Ιράν και την Αίγυπτο (Waldbaum 1980, 69). Την ίδια περίοδο εμφανίζονται αρκετές αναφορές σε μετέωρα και μετεωρίτες μαζί με κομήτες, διάττοντες αστέρες και άλλα παρόμοια φαινόμενα στη σφηνοειδή λογοτεχνία. Όλες αυτές οι περιγραφές μαζί με αντικείμενα που χρονολογούνται στη δεύτερη χιλιετία π.Χ. ή παλαιότερα με σημαντικές συγκεντρώσεις νικελίου έχουν συγκεντρωθεί από τον Bjorkman (Bjorkman, 1973).

Η πρώτη ένδειξη σιδήρου στη Μικρά Ασία, καθώς και στην Αίγυπτο και Μεσοποταμία εντοπίζεται στην Πρώιμη Εποχή του Χαλκού (3000-2000 π.Χ.) με την εμφάνιση έξι αντικειμένων μετεωρικής προέλευσης (ένα φυλαχτό, μια καρφίτσα, μια πλακέτα, μια κεφαλή σκήπτρου και εργαλεία) και έξι αντικείμενα από επεξεργασία σιδηρομεταλλεύματος (ένα στιλέτο, μια λαβή ξιφιδίου, ένα εργαλείο και ένα άγνωστης ταυτότητας θραύσμα), μαζί με δέκα μη αναλυμένα αντικείμενα. Όπως τονίζει ο Waldbaum όλα αυτά τα παραδείγματα πρώιμου σιδήρου είναι τόσο διασκορπισμένα χρονικά και χωρικά για να προκύψουν αποτελέσματα για τη διάχυση της τεχνολογίας (Waldbaum 1980, 73).

Δεν είναι γνωστό με βεβαιότητα ποιος ξεκίνησε να παράγει σκόπιμα και σε ποσότητα σίδηρο. Κατά τη διάρκεια της Μέσης Εποχής του Χαλκού, στα Χετιτικά κέντρα (Boghazköy, Alaca) κάποια σιδερένια εργαλεία και όπλα ανακαλύπτονται για πρώτη φορά, ενώ κεφαλές βελών εμφανίζονται στην Αίγυπτο. Έτσι, αυτή την περίοδο υπάρχει σημαντική διαφορά με την Ελλάδα, όπου το μόνο εύρημα είναι ένας κύβος που προσδιορίστηκε ως μετάλλευμα σιδήρου (τάφος XVII, Μαυροσπηλιό Κνωσού), ενώ στην Μικρά Ασία οι Χετταίοι έχουν ήδη περάσει στην διαμόρφωση λειτουργικών σιδερένιων αντικειμένων (Photos, 1987). Την ίδια περίοδο, ο σίδηρος εμφανίζεται για πρώτη φορά στα κείμενα των Χετταίων, όπως επίσης και των Σουμέριων ως είδος

πολυτελείας στο εμπόριο, με την τιμή του να υπερβαίνει αυτήν του χρυσού (Waldbaum 1980, 76).

Με βάση αυτά τα δεδομένα διαμορφώθηκε αρχικά η άποψη ότι οι Χετταίοι ήταν οι πρώτοι που εφηύραν τις τεχνικές επεξεργασίας του σιδήρου και αρχικά τις διατήρησαν ως «κρατικό μυστικό». Η διάχυση της γνώσης κατεργασίας σιδήρου μη μετεωρικής προέλευσης άρχισε με την κατάρρευση του Χετιτικού βασιλείου περί το 1180 π.Χ. (Muhly, 2003). Η θεωρία αυτή κυριάρχησε στον χώρο της Αρχαιολογίας για το μεγαλύτερο μέρος του 20ου αιώνα, έκτοτε όμως έχει αμφισβητηθεί έντονα. Ο Waldbaum αναφέρει σχετικά με το γράμμα του Χετταίου βασιλιά Χαττουσίλις ΙΙΙ προς τον Ασσύριο ομόλογό του, Σαλμανέσερ Ι (περ. 1250 π.Χ.) ότι, παρόλο που οι Χετταίοι έχουν γραπτές πηγές που υποδηλώνουν γνώση κατεργασίας σιδηρομεταλλευμάτων, το αρχαιολογικό αρχείο υποδεικνύει την ύπαρξη μη-μετεωρικού σιδήρου (κι επομένως τεχνογνωσία επεξεργασίας κοιτασμάτων σιδήρου) και σε άλλες περιοχές της Ανατολικής Μεσογείου την ίδια περίοδο. Επιπρόσθετα, δεν υπάρχει ιδιαίτερη αφθονία σιδερένιων αντικειμένων στο Χετιτικό βασίλειο. Άρα, αν οι Χετταίοι κατείχαν το "μυστικό" της σιδηρομεταλλουργίας, δεν θεώρησαν σημαντικό είτε να το κρατήσουν κρυφό είτε να το χρησιμοποιήσουν για να επιτύχουν υπεροχή έναντι των γειτόνων τους. Ο Muhly (1985, 82) παραδέχεται επίσης ότι «δεν μπορούμε να αποκαλούμε (τους Χετταίους) καινοτόμους, μονοπωλητές ή μεταδότες». Από τη στιγμή που σιδερένια αντικείμενα εμφανίζονται ταυτόχρονα, έστω και σε μικρούς αριθμούς, σε πολλές περιοχές της Ανατολικής Μεσογείου και της Μικράς Ασίας, είναι μάλλον απίθανο να υπήρξε διασπορά της τεχνογνωσίας από ένα κέντρο της περιοχής προς τον υπόλοιπο κόσμο (Photos, 1987).

Σε κάθε περίπτωση, όπου κι αν αναπτύχθηκε η επεξεργασία του σιδήρου, η τεχνογνωσία έγινε ευρέως γνωστή σε όλο την ανατολική Μεσόγειο κατά τον 10ο αι. π.Χ. Λίγο μετά το 1000 π.Χ. είχε διεισδύσει στην περιοχή της Παλαιστίνης: οι Φιλισταίοι είχαν σιδερένια αντικείμενα τον 11ο αι. π.Χ. και βλέπουμε την εξάπλωση του σιδήρου στην Γεράρ, ενώ η Γαλιλαία και η Αίγυπτος ήταν ακόμη στην Εποχή του Χαλκού. Δεν υπάρχουν αμφιβολίες ότι οι Φοίνικες γνώριζαν επίσης την σιδηρομεταλλουργία και την εξάπλωσαν στη Δ. Μεσόγειο και την Καρχηδόνα (Tylecote, 1992).

### **3.2: Η Εποχή του Σιδήρου στην Ελλάδα**

Η έναρξη της Εποχής του Σιδήρου στην Ελλάδα θεωρείται πως συνέβη προς το τέλος του 11ου αι. π.Χ. Η χρήση σιδήρου θεωρείται ότι εμφανίστηκε νωρίτερα στην νότια Ελλάδα από ότι στην Μακεδονία, αν και η χρονολόγηση της αποτελεί ακόμη αντικείμενο αντιπαράθεσης (Photos, 1987). Ήδη από την Ύστερη Εποχή του Χαλκού (1600-1200 π.Χ.) υπάρχει αφθονία σιδερένιων αντικειμένων στον ελλαδικό χώρο,



όπως δαχτυλίδια, μικρές πλακέτες, μενταγιόν από την ενδοχώρα (Waldbaum 1980, 77), καρφιά, δαχτυλίδια, θραύσματα μετεωριτών από την Κρήτη (Waldbaum 1980, 78) και ένας σύνδεσμος μαχαιριού (tanged knife) και θραύσματα σιδήρου από τις Κυκλάδες (Waldbaum 1980, 78). Το σχήμα και το μικρό μέγεθος των ευρημάτων υποδηλώνουν ότι ο σίδηρος χρησιμοποιούταν για διακοσμητικούς σκοπούς.

Οι τοποθεσίες με τα περισσότερα χρηστικά (και όχι διακοσμητικά) ευρήματα στην ηπειρωτική Ελλάδα είναι η Αθήνα (Kubler, 1939) και το Λευκαντί (Ξερόπολις) στην Εύβοια (Porham et al, 1980). Ακολουθούν η Πελοπόννησος, η Κρήτη και οι Κυκλάδες (Snodgrass, 1980). Το αρχαιότερο, μέχρι τώρα, χρηστικό σιδερένιο αντικείμενο βρέθηκε στην Αθήνα: ένα σιδερένιο στιλέτο με λαβή και τελείωμα από ελεφαντόδοντο (περ. 1050 π.Χ.) από τον τάφο Α και ένα παρόμοιο από τον τάφο Β στον Κεραμεικό. Σε αυτά, πρέπει να προστεθούν ένα σιδερένιο στιλέτο από ύστερο υπομυκηναϊκό τάφο στην Τίρυνθα (περ. 1050 π.Χ.) και ένα σιδερένιο στιλέτο από έναν ταφικό θάλαμο στη Νάξο (Snodgrass 1980, 346-7). Δυστυχώς, κανένα από αυτά τα αντικείμενα δεν έχει εξετασθεί μεταλλογραφικά. Παράλληλα αναφέρεται η ύπαρξη σιδηρούχων σκωριών στον οικισμό Μάλθη στη Μεσσηνία, μαζί με σιδερένια στιλέτα και μαχαίρια που υποδηλώνουν εγχώρια κατεργασία σιδήρου (Snodgrass 1980, 354). Πρέπει να γίνει σαφές πάντως ότι μολονότι κατά την περίοδο μεταξύ 1050-900 π.Χ. υπάρχει αφθονία σιδήρου, η αντικατάσταση του μπρούτζου με σίδηρο είναι αργή. Ο μπρούτζος εξακολουθεί να κυριαρχεί στην συγκεκριμένη αλλά και την επόμενη περίοδο, ενώ μάλιστα χρησιμοποιείται και για κεφαλές βελών και δοράτων τους επόμενους αιώνες (Photos, 1987).

Παρόμοια δραστηριότητα εντοπίζεται και στη βόρεια Ελλάδα. Οι αρχαιότερες σιδηρούχες σκωρίες στην Μακεδονία χρονολογούνται στον 10ο αι. π.Χ. και προέρχονται από το Αξιοχώρι (Βαρδαρόφτσα) στο Κιλκίς και το Καστρί στη Θάσο. Τα σιδερένια αντικείμενα είναι άφθονα κυρίως στο νεκροταφείο της Βεργίνας από την εν λόγω περίοδο (10ος αι. π.Χ.) και μετέπειτα. Σημαντική είναι η ύπαρξη χαλκούχων και σιδηρούχων σκωριών που βρίσκονται στον ίδιο χώρο στο Καστρί και μπορούν μαζί με την μεταλλογραφική ανάλυση ορισμένων αντικειμένων από την Βεργίνα να ρίξουν φως στην εμφάνιση της σιδηρομεταλλουργίας στην περιοχή. Ενδιαφέρον πάντως είναι το γεγονός ότι σημαντική χρήση σιδήρου αναφέρεται στην υπόλοιπη Βαλκανική από τον 8ο αι. π.Χ. και μετά (Pleiner 1980, 379). Τα Βαλκάνια, παρόλο που είχαν τεχνολογικό προβάδισμα στην μεταλλουργία χαλκού, η οποία έφτασε σε εντυπωσιακό επίπεδο στην Χαλκολιθική περίοδο σε σχέση με τις περιοχές του Αιγαίου και της Μακεδονίας, φαίνεται πως άργησαν να αντικαταστήσουν τον χαλκό/μπρούντζο με σίδηρο (Photos, 1987). Μια πιθανή εξήγηση που έχει προταθεί είναι ότι η χρήση του σιδήρου στην Βαλκανική χερσόνησο διαδόθηκε από τους Έλληνες αποίκους (Alexander 1962, 130).

Σχετικά με την πρόιμη Εποχή του Σιδήρου στον ελλαδικό χώρο, ο Snodgrass διατύπωσε την άποψη ότι υπάρχει μια «κοινή γλώσσα» στην κατεργασία σιδήρου στο ανατολικό τμήμα της ηπειρωτικής Ελλάδας. Αυτό υποδηλώνεται από το περίεργο σχέδιο μιας σιδερένιας καρφίτσας με ένα μπρούτζινο σφαιρίδιο στη μέση της, που εμφανίζεται σε περιοχές αρκετά απομακρυσμένες μεταξύ τους όπως οι Μυκήνες και η Θεσσαλία. Τέτοια αντικείμενα μεταφέρονται μέσω του εμπορίου από το δυτικό Αιγαίο έως την Κω, στα Δωδεκάνησα (Snodgrass 1980, 349). Παράλληλα, η Κρήτη εμφανίζει επίσης εκτεταμένη σιδηρομεταλλουργική δραστηριότητα στον 11ο αι. π.Χ., αλλά η εξέλιξη αυτή θεωρείται ανεξάρτητη από αυτή στην ενδοχώρα. Με βάση τα δεδομένα αυτά, ο Snodgrass θεωρεί ότι η Αθήνα και η Βεργίνα ήταν πιθανότατα τα πρώτα σιδηρομεταλλουργικά κέντρα, με την Εύβοια και την Κρήτη να εισάγουν τις τεχνικές από αυτές τις πόλεις.

### **3.3: Μεταλλουργία σιδήρου κατά την αρχαιότητα**

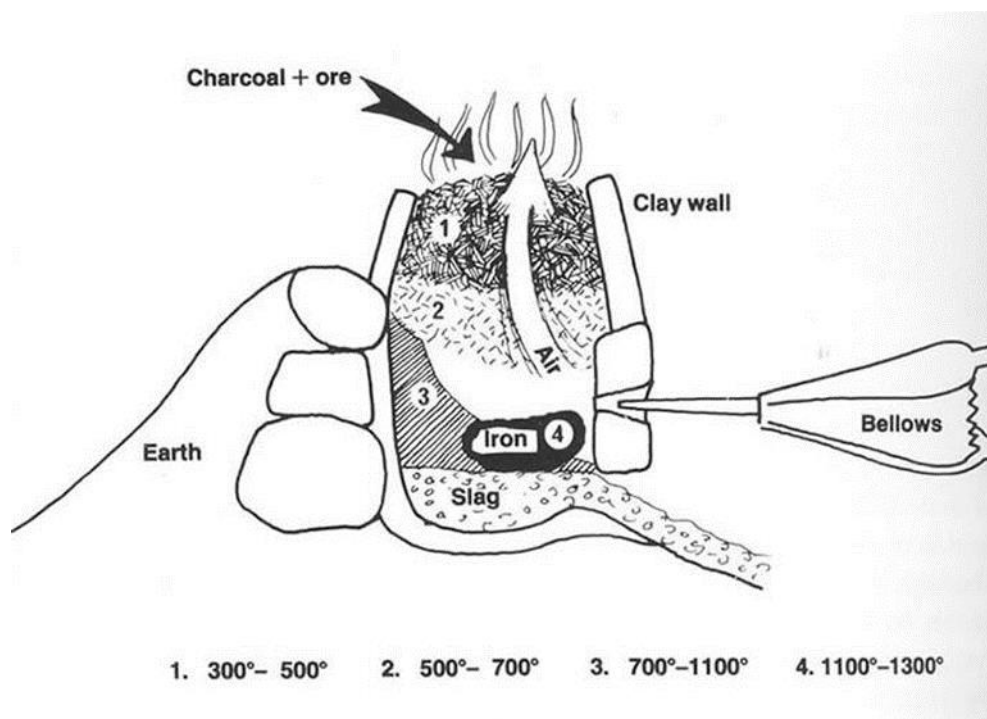
Όπως αναφέρθηκε νωρίτερα, η παραγωγή σιδήρου ξεκίνησε στη δεύτερη χιλιετία π.Χ. Αρχικά ήταν μικρή και σπασμωδική, αλλά σταδιακά αυξήθηκε έως ότου να χρησιμοποιείται σε μεγάλη κλίμακα για την παραγωγή όπλων γύρω στα 1200-1000 π.Χ. Η αργή εξέλιξη της χρήσης σιδήρου αποδεικνύεται από το γεγονός ότι για ένα μεγάλο διάστημα ο μπρούτζος συνέχισε να καλύπτει τις περισσότερες ανάγκες για μέταλλα. Εξαιτίας της σπανιότητάς του, ο σίδηρος αρχικά χρησιμοποιούνταν σε μικρού μεγέθους κοσμήματα, καθώς και στην κατασκευή λεπίδων για στιλέτα, όπως επιβεβαιώνουν και τα δεδομένα από τον ελλαδικό χώρο. Η μαζική όμως χρήση του σιδήρου ξεκίνησε όταν ανακαλύφθηκαν τα οφέλη του νέου υλικού στην κατασκευή όπλων. Ο κασσιτερούχος και ο μολυβδούχος μπρούτζος, που χρησιμοποιούνταν έως τότε, δεν είναι αρκετά ελατοί ώστε να επιβιώσουν ένα ισχυρό χτύπημα χωρίς να σπάσουν και αυτό πρέπει να υπήρξε σοβαρό μειονέκτημα. Όταν εμφανίστηκαν οι σιδερένιες λεπίδες, τα πλεονεκτήματά τους θα έγιναν αμέσως εμφανή. Ένα ξίφος που λυγίζει μπορεί να ισιώσει πάλι, αλλά ένα που σπάει είναι εντελώς άχρηστο (Tylecote, 1992). Κατά συνέπεια, από τις ανάγκες των οπλουργών γεννήθηκε η τέχνη της σιδηρομεταλλουργίας.

Η τεχνολογία της σιδηρομεταλλουργίας χωρίζεται σε δύο κατηγορίες: την τήξη του μεταλλεύματος και την σφυρηλάτηση του θερμού σιδήρου. Η δεύτερη θα μπορούσε να έχει αναπτυχθεί νωρίτερα, μέσω της εφαρμογής της σε μετεωρικό σίδηρο, όμως δεν έχουμε κάποιο στοιχείο γι' αυτό, καθώς η σφυρηλάτηση θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί και χωρίς θέρμανση του υλικού. Το σημείο τήξης του καθαρού σιδήρου είναι στους 1538°C και αυτή η θερμοκρασία δεν μπορούσε να επιτευχθεί μέχρι τον 19ο αι. μ.Χ. Οπότε, μέχρι τότε όλος ο σφυρηλατημένος σίδηρος παραγόταν σε στερεή μορφή από τη χημική αναγωγή του σιδηρομεταλλεύματος σε σχεδόν

καθαρό σίδηρο στους περίπου 1200°C, με τη βοήθεια του κάρβουνου (Tylecote, 1992).

Σύμφωνα με τον Tylecote (1987) στην αρχαιότητα χρησιμοποιήθηκαν κυρίως δύο βασικοί τύποι καμίνων σιδήρου, η φωλεόσχημος και η φρεατοειδής. Στην φωλεόσχημη κάμινο το μέταλλευμα μαζί με ξυλοκάρβουνο τοποθετούνταν μέσα σε ένα λάκκο επενδυμένο με αργιλικό υλικό. Μέσω ενός αεραγωγού διοχετευόταν αέρας στη φωλεόσχημη κάμινο, ο οποίος αντιδρούσε με το ξυλοκάρβουνο και παρήγαγε CO. Το μέταλλευμα κατά αυτόν τον τρόπο δεχόταν ένα συνεχές ρεύμα από CO το οποίο το ανήγαγε προοδευτικά σε μεταλλικό σίδηρο (Βαξεβανόπουλος, 2017).

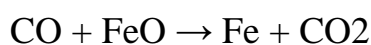
Η φρεατώδης κάμινος αναπτύχθηκε με την εξέλιξη της μεταλλουργίας και κυριάρχησε μέχρι την ανακάλυψη της υψικαμίνου. Αποτελούνταν από ένα λίθινο συνήθως κατακόρυφο κτίσμα πάνω από ένα λάκκο. Κατά κύριο λόγο το κτίσμα ήταν κατασκευασμένο από λίθους με εσωτερική επένδυση και ήταν κυλινδρικό. Η τροφοδοσία σε μέταλλευμα και ξυλοκάρβουνο γινόταν από την οροφή του κτιστού μέρους της καμίνου (Παπαδόπουλος και Νεράτζης, 2012). Στα ανώτερα στρώματα της φρεατοειδούς καμίνου οι ενώσεις του σιδήρου (π.χ. FeCO<sub>3</sub>) αποδομούνται (500°C). Στα κατώτερα στρώματα οι αναγωγικές συνθήκες που φθάνουν τους 750°C αρχικά ανάγουν τα οξείδια με υψηλό αριθμό οξείδωσης με τη συμμετοχή CO (Βαξεβανόπουλος, 2017).



Εικ 6: Αναπαράσταση μιας φρεατώδους καμίνου σιδηρομεταλλεύματος. Οι σκωρίες συγκεντρώνονται κάτω από το μέταλλευμα<sup>[83]</sup>



Συχνά, στην κάμινο προστίθετο συλλίπασμα (flux) όπως ασβεστόλιθος ή φθορίτης για την κατάλυση της αντίδρασης και απομάκρυνση τυχόν προσμείξεων. Η σχέση αναγωγής του σιδήρου προκύπτει ως εξής:



Ο αναγόμενος σίδηρος εξαγόταν ως σβώλοι που ονομάζονται «σύντηγμα» (bloom), το οποίο ήταν ένα μείγμα στερεού σιδήρου, σκωρίας και τμημάτων άκαυτου κάρβουνου. Για την επίτευξη του διαχωρισμού του σιδήρου από την σκωρία ήταν απαραίτητη η σφυρηλασία εν θερμώ του συντήγματος σε θερμοκρασία περίπου 1200°C. Με αυτή τη διαδικασία παράγεται ο μαλακός σίδηρος (Ζιάννη, 2012). Κατόπιν, τα μικρότερα τεμάχια συγκολλούνταν σε ένα ενιαίο κομμάτι. Σε κάποιες περιπτώσεις, το σύντηγμα αποτελούταν από συμπαγή σίδηρο, οπότε το στάδιο διαχωρισμού παραλειπόταν. Άλλοτε, το σύντηγμα ήταν πολύ μεγάλο και έπρεπε να κοπεί σε μικρότερα κομμάτια τα οποία σφυρηλατούνταν ξεχωριστά.



Εικ. 7: Φρεατώδης κάμινος και σιδηρουργός που σφυρηλατεί σίδηρο. Απεικόνιση σε ελληνικό αγγείο του 6ου αι. π.Χ. (Blümner, 1886-7)

### 3.4: Σκωρίες

Τα ανεπιθύμητα συστατικά του μεταλλεύματος μαζί με τα συλλιπάσματα, υπολείμματα από την καύσιμη ύλη, κεραμοποιημένο υλικό από την κάμινο ή/και τα ακροφύσια των φουσερών και κάποιο υπολειμματικό σιδηρομετάλλευμα συνενώνονταν και σχημάτιζαν τη σκωρία. Καθώς τα περισσότερα υλικά των σκωριών είχαν μικρότερο σημείο τήξης από τον σίδηρο, οι σκωρίες βρίσκονταν σε ρευστή ή ημίρρευστη κατάσταση μέσα στην κάμινο, συγκεντρώνονταν στον πυθμένα και εξέρχονταν από μια οπή στο περιβάλλοντα χώρο (βλ. σχήμα 6). Κατά την αρχαιότητα αφού συνέλεγαν την μεταλλική φάση εγκατέλειπαν τη σκωρία στη θέση της καμίνου. Αυτό συνέβαινε διότι η μεταφορά τους ήταν άσκοπη και δαπανηρή. Επομένως, η ύπαρξη σκωριών αποδεικνύει ότι στη θέση που βρίσκονται, έλαβε χώρα κάποια μεταλλουργική δραστηριότητα. Ανάλογα με το εάν η ποσότητα του μεταλλεύματος που εισήχθη στην κάμινο ήταν μεγάλη ή μικρή, οι σκωρίες σχημάτιζαν σωρούς ή μικρές ποσότητες που έμεναν διάσπαρτες στη στενή ή και την ευρύτερη περιοχή της καμίνου. Η ύπαρξη τους συνεπώς είναι πολύ σημαντική διότι είναι το μοναδικό τεχνολογικό στοιχείο που υπάρχει σήμερα σαν μαρτυρία για τις μεταλλουργικές εργασίες που έλαβαν χώρα στην Ελλάδα, κατά την αρχαιότητα (Σαΐτη, 2017).



Εικόνες 8&9: Σύγχρονη ανακατασκευή φρεατώδους καμίνου (αριστερά) και ροή σκωρίας (δεξιά)<sup>[84]</sup>

## 4: ΑΡΧΑΜΠΟΛΗ

### 4.1: Αρχαιολογικός χώρος

Η χαράδρα της Αρχάμπολης βρίσκεται στην νότια Εύβοια, ΒΑ της Καρύστου, στην περιοχή Καφηρέα, ανάμεσα στα χωριά Θύμι και Ευαγγελισμός. Ο αρχαίος οικισμός ήταν κτισμένος σε μια φυσική οχυρή θέση περίπου 1,5 χιλιόμετρο από την αμμώδη ακτή της Αρχάμπολης. Το απόκρημνο φαράγγι με τα αρχαία κτίρια στις παρυφές του είχε από νωρίς προσελκύσει το ενδιαφέρον ερευνητών ήδη από το 19<sup>ο</sup> αιώνα, που επισκέφθηκαν την περιοχή, όπως οι Ραγκαβής, Bursian, Baumeister, Lolling και Powell.

Ο Αλέξανδρος Ραγκαβής (Rangabé A.R, 1852) αναφέρει ότι δεν έχει ξαναδεί τόπο τόσο άγριο, αλλά και συγχρόνως τόσο μαγευτικό και τον ταυτίζει με την πόλη της Όχης (Όχα).

Αντίστοιχα εκφράζεται και ο C. Bursian (Bursian, 1855), ενώ ο A. Baumeister θεωρεί πιθανή ταύτιση της Αρχάμπολης με τον Ευβοϊκό Ορχομενό (Baumeister, 1864). Η πρώτη σύγχρονη αρχαιολογική επίσκεψη στην περιοχή πραγματοποιήθηκε το 1972 από τον Άγγελο Χωρέμη, ο οποίος διεξήγαγε μερική έρευνα στην Γεραιστό, σημερινό Καστρί (Παναγοπούλου, 1995).

Η πρώτη επίσκεψη μετά τη Μεταπολίτευση πραγματοποιείται από τον Αμερικανό αρχαιολόγο D. Keller, ο οποίος το 1984 παρουσίασε στο 85<sup>ο</sup> Γενικό Συνέδριο του Αμερικανικού Αρχαιολογικού Ινστιτούτου, τα ευρήματα του.

Σύμφωνα με τον Keller, πρόκειται για μια ακρόπολη με περιτείχωμα και ερείπια οικισμού που ανάγονται στον 8<sup>ο</sup> με 7<sup>ο</sup> αιώνα π.Χ., ενώ εμφανίζουν ομοιότητες με τον οικισμό της Ζαγοράς στην νήσο Άνδρο. Παράλληλα, κάνει αναφορά στην ύπαρξη πλαγιάς καλυμμένης με σκωρίες, συνδέοντας την ύπαρξη του οικισμού με τη μεταλλουργία σιδήρου και ταυτίζει την Αρχάμπολη με την πόλη Αιγές που αναφέρει ο Όμηρος. Υποστήριξε τέλος ότι το θαλάσσιο πέρασμα της περιοχής αντιστοιχεί στα Κοίλα Ευβοίας. Η βασική ανασκαφική έρευνα στην περιοχή ξεκίνησε το 1989 υπό την αιγίδα της ΙΑ' Εφορείας Προϊστορικών και Κλασικών Αρχαιοτήτων με επικεφαλής την Μαρία Παναγοπούλου. Όπως συμπεραίνεται από τα παραπάνω, η ιστορία και η ονομασία αυτού του οικισμού παραμένουν ακόμα άγνωστα και γίνονται αντικείμενο πολλών διαφορετικών ερμηνειών από τους ερευνητές.

Παρά το πέπλο μυστηρίου που σκεπάζει το παρελθόν της Αρχάμπολης, οι ανασκαφές που πραγματοποιήθηκαν στον οικισμό, μολονότι ατελείς ελλείψει σχετικών κονδυλίων, επιτρέπουν την σκιαγράφηση της πόλης και τη σύνδεση με τη μεταλλουργία και τη γεωλογία της περιοχής.

Το οχυρό πόλισμα της Αρχάμπολης (Χιδίρογλου, 2012) απλώνεται σε δύο απόκρημνους λόφους μεταξύ των οποίων σχηματίζεται βαθιά χαράδρα με ρέμα που καταλήγει στον αμμώδη όρμο. Η βόρεια και η δυτική πλευρά της θέσης προστατεύονται με φυσικό τρόπο από το απόκρημνο ανάγλυφο, ενώ η νότια και ανατολική πλευρά από οχύρωση. Η πόλη αναπτύσσεται σε άνδηρα, δηλαδή επίπεδες επιφάνειες που σχηματίστηκαν τεχνητά, με προσχώσεις σε επικλινές έδαφος. Στο βραχώδες κωνικό έξαρμα της «Ακρόπολης» αποκαλύφθηκαν κτίρια του οικισμού, δρόμοι και εργαστήρια μεταλλουργίας. Η πρόσβαση στην Ακρόπολη είναι εφικτή μέσω κτιστής ανωφερικής ράμπας, στο τέλος της οποίας υπάρχει η είσοδος μεγαλιθικού κτιρίου, κατασκευασμένο από ημικατεργασμένους ογκόλιθους κατά το ψευδοϊσόδομο σύστημα. Σε ορισμένα σημεία διακρίνεται περιμετρικό τείχος που συμπλέκεται με τη φυσική οχύρωση. Διάσπαρτες στο χώρο βρίσκονται μικρές μάζες πηλού και πλήθος σκωριών, ενώ στο ψηλότερο σημείο της Ακρόπολης εντοπίζονται σπηλαιώδη ορύγματα με κοκκινόχωμα και στάχτη, που υποδηλώνουν μεταλλευτική δραστηριότητα.

Δυτικά, σε απόσταση 100 μέτρων από την Ακρόπολη διακρίνεται άνδηρο διαστάσεων 15X20 m που παισιώνεται στις τρεις πλευρές του από την κοίτη του ποταμού. Ενδιαφέρον έχει το γεγονός ότι η δυτική πλαγιά του ανδῆρου είναι ιδιαίτερα εύφορη και καλύπτεται από ελιές και αμπέλια. Διακρίνονται τα κατάλοιπα μεγαλοπρεπούς κτιρίου στη ΒΑ πλευρά του ανδῆρου, το οποίο θεωρήθηκε από πολλούς ερευνητές «δρακόσπιτο» και συσχετίστηκε με άλλα παρόμοια κτίσματα της νότιας Εύβοιας που θεωρούνται δρυοπικής προελεύσεως (Παναγοπούλου, 1995). Η έρευνα έδειξε δύο φάσεις χρήσης του χώρου. Στην κλασσική εποχή, το άνδηρο χρησιμοποιούνταν για λατρευτικούς σκοπούς, όπως υποδηλώνουν ο αποθέτης, ο βόθρος θυσιών και η μεγαλιθική κατασκευή του κτιρίου, το οποίο αρχικά διέθετε σχισμή στο βράχο του δαπέδου του. Αποδεικτικό στοιχείο αποτελεί η ανεύρεση οστράκου από κύλικα της κλασσικής περιόδου. Η δεύτερη φάση του κτιρίου ξεκινά από τον 3<sup>ο</sup> αι. π.Χ. και συνεχίζεται στην ελληνοιστική περίοδο. Στη δεύτερη φάση η χρήση αλλάζει και ο χώρος μετατρέπεται σε ένα οργανωμένο κτιριακό συγκρότημα με χώρους αγροικίας, όπου επικεντρώνεται η μεταλλευτική δραστηριότητα.

Σύμφωνα, με την κα. Παναγοπούλου, διατυπώνονται δυο απόψεις για το κτιριακό αυτό συγκρότημα. Κατά την πρώτη, θα μπορούσε να θεωρηθεί ως εργαστήριο παραγωγής καλουπιών για χύσιμο μετάλλων. Αντίστοιχο κτίριο ρωμαϊκής περιόδου βρέθηκε στη Γαλλία, στην περιοχή της Αλεσίας. Εκεί χρησιμοποιούνταν άμμος για την κατασκευή καλουπιών. Με την πάροδο του χρόνου, βεβαίως, τα καλούπια αποσυντίθενται αφήνοντας πίσω μάζες πηλού, όπως αυτές που ανευρέθηκαν άφθονες εντός του κτιρίου, αλλά και σε όλο το άνδηρο.

Η δεύτερη άποψη είναι ότι το κτίριο χρησίμευσε ως πύργος-καταφύγιο για την αντιμετώπιση εχθρικών επιδρομών, όπως λειτούργησε παρόμοιο κτίριο κοντά σε ορυχείο σιδήρου στον Άγιο Πέτρο Άνδρου (Nowicka, 1975) ή για αντιμετώπιση πιθανής εξέγερσης σκλάβων.

Κλείνοντας τον κατάλογο των αρχαιολογικών ευρημάτων, στην παραλία βρέθηκαν ένα καμίνι εκκαμίνευσης σιδήρου και απέναντι από αυτό κτιριακοί χώροι που λειτουργούσαν ως μεταλλευτικά εργαστήρια σε δύο φάσεις.

Συνοψίζοντας, το φαράγγι της Αρχάμπολης υπήρξε κατά την αρχαιότητα οικιστικός χώρος που συνδέθηκε με εκτεταμένη μεταλλευτική δραστηριότητα σιδήρου. Η χρονολόγηση των ευρημάτων έδειξε ότι ο χώρος κατοικήθηκε μεταξύ του 5ου και του 1<sup>ου</sup> αι. π.Χ., αλλά υπάρχουν και ενδείξεις για αρχαϊκή φάση που δεν έχει ακόμη αποκαλυφθεί ή είχε καταστραφεί από τους αρχαίους ήδη χρόνους. Ο οικισμός πάντως πέρασε στην επιρροή της Καρύστου κατά την κλασική περίοδο, όπως αποδεικνύεται από τα δύο χάλκινα νομίσματα της Καρύστου και τα τρία της Ευβοϊκής Συμπολιτείας, στην οποία η Κάρυστος ήταν ενεργό μέλος.

Δεν είναι γνωστά τα αίτια που οδήγησαν στην εγκατάλειψη του χώρου. Εντούτοις, η ανακάλυψη ενός διαμελισμένου σκελετού εντός των παραθαλάσσιων εργαστηρίων μεταλλουργίας και η εύρεση ενός «in situ» σκελετού πλησίον αυτών υποδηλώνουν βίαιη εγκατάλειψη λόγω σεισμού ή εισβολής κατά τη ρωμαϊκή περίοδο. Ανοιχτό παραμένει επίσης το ερώτημα αν η Αρχάμπολη υπήρξε οργανωμένη πόλη ή οικισμός μεταλλωρύχων. Η συνέχιση των ερευνών είναι ο μόνος τρόπος να απαντηθούν αυτά τα καίρια ερωτήματα.

#### 4.2: Σκωρίες

Οι σκωρίες της Αρχάμπολης μελετήθηκαν από την Ε. Δήμου και τους συνεργάτες της, στα πλαίσια των ανασκαφών στην περιοχή. Τα αποτελέσματα της έρευνας παρουσιάστηκαν το 1997 στο 2<sup>ο</sup> Συνέδριο Αρχαιομετρίας της Νότιας Ευρώπης (2nd Southern European Conference on Archaeometry) και περιλαμβάνονται στα πρακτικά του. Σύμφωνα με τους Δήμου et al., οι σκωρίες διακρίνονται σε δύο κατηγορίες:

- α. Κρυσταλλικές σκουρόχρωμες σκωρίες αποτελούμενες κυρίως από βουστίτη και φαϋαλίτη. Ο φαϋαλίτης αποτελεί την κύρια μάζα και απαντάται κυρίως η μαγγανιούχα εκδοχή του, που ονομάζεται κνεμπελίτης  $(\text{Fe, Mn})_2\text{SiO}_4$ . Εντός της φαϋαλιτικής κύριας μάζας περικλείονται σκελετικοί κρύσταλλοι βουστίτη  $(\text{FeO})$ , που αποτελούν υπόλειμμα της τήξης του μεταλλεύματος.
- β. Γαλαζόχρωμες μαγγανιούχες σκωρίες αποτελούμενες κυρίως από ύελο. Σε ορισμένα δείγματα η ύελος έχει αρχίσει να ανακρυσταλλώνεται σχηματίζοντας βουσταμίτη  $(\text{Mn, Ca})\text{SiO}_3$  και το ποσοστό του  $\text{MnO}$  αγγίζει το 25%.

Παράλληλα εντοπίστηκαν δείγματα πετρωμάτων που είχαν υποστεί μερική τήξη, με χαρακτηριστική εναλλαγή λευκοκρατικών ζωνών και μαύρων ζωνών υέλου στο οπτικό μικροσκόπιο. Οι ερευνητές απέτυχαν να βρουν μεταλλικό χαλκό (μέγιστη μετρήσιμη τιμή 100 ppm Cu) και κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι οι σκωρίες προέκυψαν από εκμετάλλευση των σιδηρομαγνητιούχων κοιτασμάτων της περιοχής.



## 5: ΥΛΙΚΑ & ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

### 5.1: Δειγματοληψία

Τα δείγματα που εξετάστηκαν, συλλέχθηκαν από την ευρύτερη περιοχή της Αρχάμπολης στο νότιο τμήμα της νήσου Εύβοιας. Οι σκωρίες εντοπίζονται στη βόρεια πλευρά του κόλπου της Αρχάμπολης προς την έξοδο του ομώνυμου φαραγγιού και καταλαμβάνουν μια έκταση περίπου 200m<sup>2</sup>. Η πλαγιά στην οποία εντοπίζονται έχει κλίση 35-45° και επηρεάζεται από ισχυρούς ανέμους που ήταν βασική παράμετρος για την τήξη του μεταλλεύματος. Οι σκωρίες έχουν γαλαζωπό, σκούρο καφέ ή μαύρο χρώμα και βρίσκονται σε απόσταση περίπου 800m από τον αρχαιολογικό χώρο (Dimou et al, 1997).

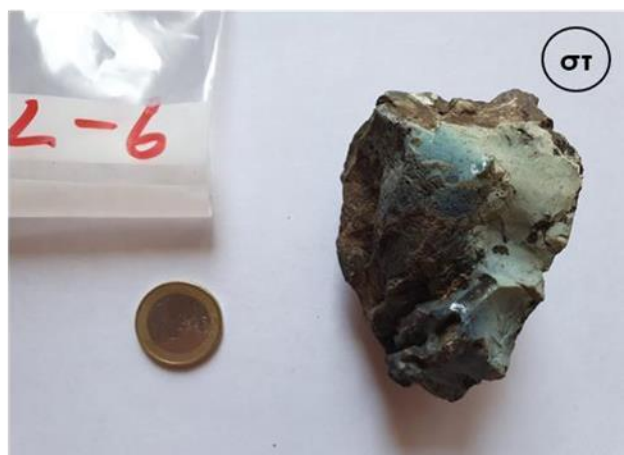
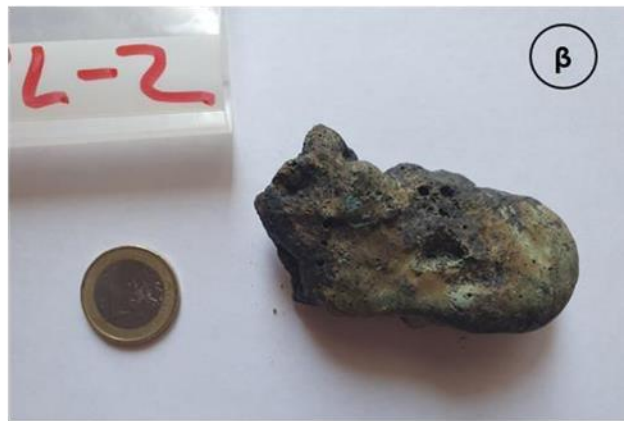
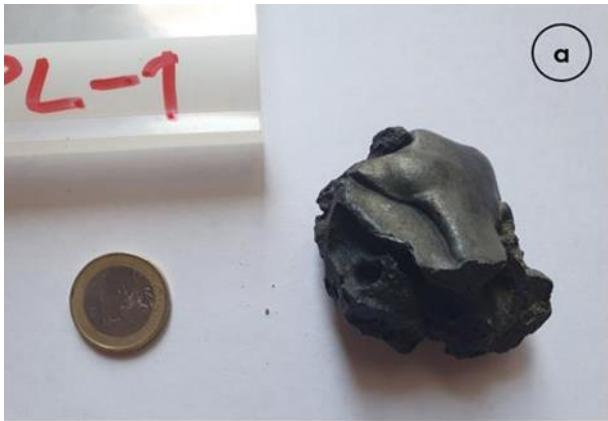


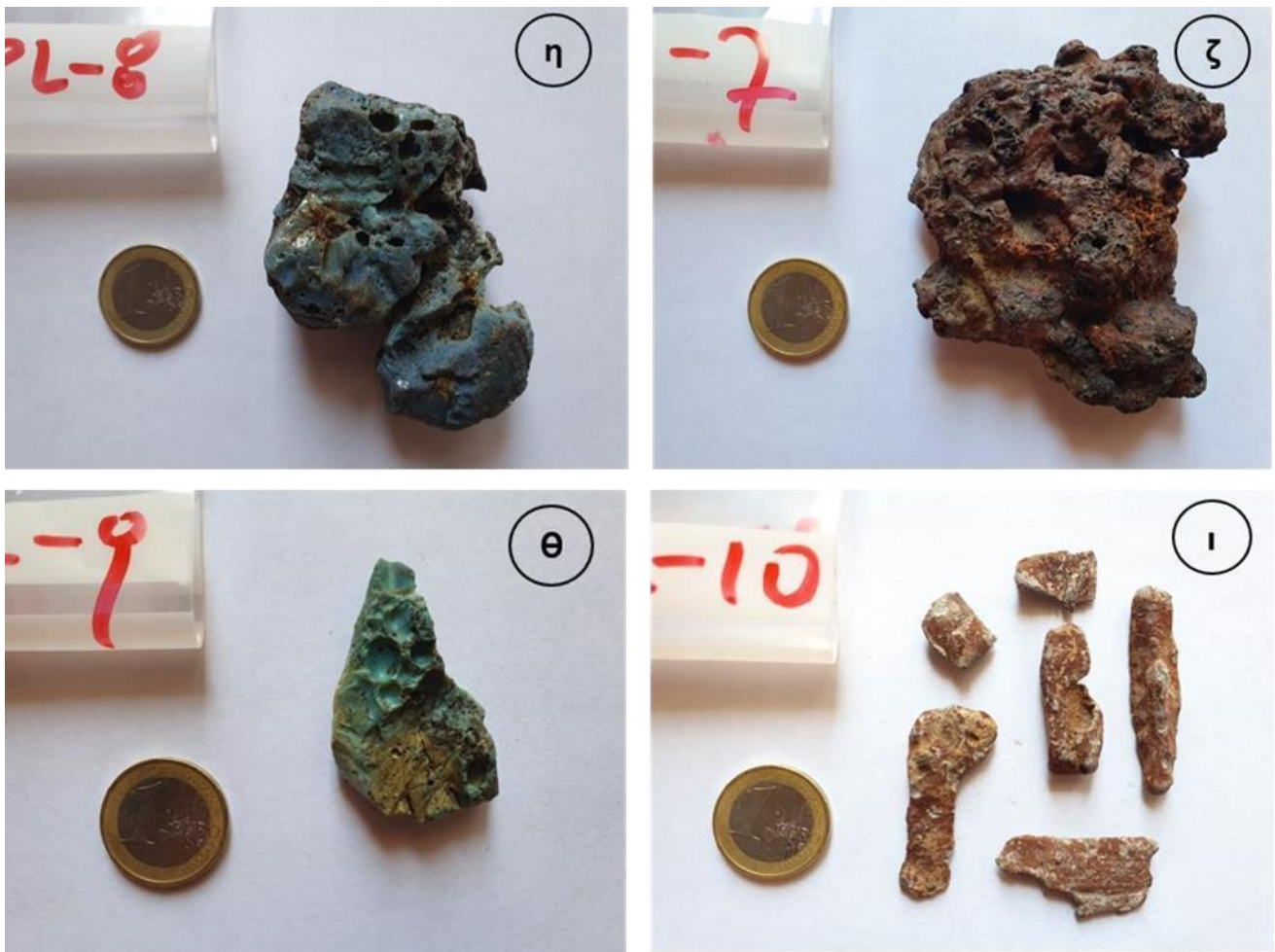


**Εικ. 10: Η περιοχή δειματοληψίας: 1), 3) Απόψεις του σωρού σκωριών, 2) Γαλαζόχρωμη υελώδης σκωρία, 4) Σωρός σκωριών στη ρίζα δένδρου (Φωτ. Κατερίνα Νικολάου)**

Οι σκωρίες δεν παρουσιάζουν κάποια στρωματογραφική διάταξη, οπότε η λήψη δειγμάτων έγινε με τυχαίο τρόπο. Για τις ανάγκες της εργασίας συλλέχθηκαν 10 δείγματα από την περιοχή (ARPL1-ARPL10). Από αυτά, τα δείγματα ARPL1 έως ARPL9 είναι σκωρίες, ενώ το ARPL10 είναι ένα μεταλλικό θραύσμα και πιθανόν πρόκειται για κατάλοιπο των μεταλλευτικών δραστηριοτήτων. Οι φωτογραφίες των δειγμάτων παρουσιάζονται παρακάτω.







Εικ. 11: Τα δείγματα σκωριών που συλλέχθηκαν: α) ARPL1, β) ARPL2, γ) ARPL3, δ) ARPL4, ε) ARPL5, στ) ARPL6, ζ) ARPL7, η) ARPL8, θ) ARPL9, ι) ARPL10

## 5.2: Μέθοδοι ανάλυσης

Η ορυκτολογική ταυτοποίηση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων X σε σκόνη (PXRD), ενώ η χημική σύσταση προσδιορίστηκε μέσω της φασματομετρίας ακτίνων X. Τέλος, η μορφολογία των κόκκων και η μικροδομή των δειγμάτων μαζί με ορυκτοχημικές και ορυκτολογικές αναλύσεις μελετήθηκαν με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM-EDS). Το δείγμα ARPL10 λόγω της μεταλλικής φύσης του, δεν μπορούσε να αναλυθεί με τις μεθόδους XRD και XRF, οπότε μελετήθηκε μόνο με τη χρήση SEM. Παρακάτω παρουσιάζονται αναλυτικά οι μέθοδοι που εφαρμόστηκαν.

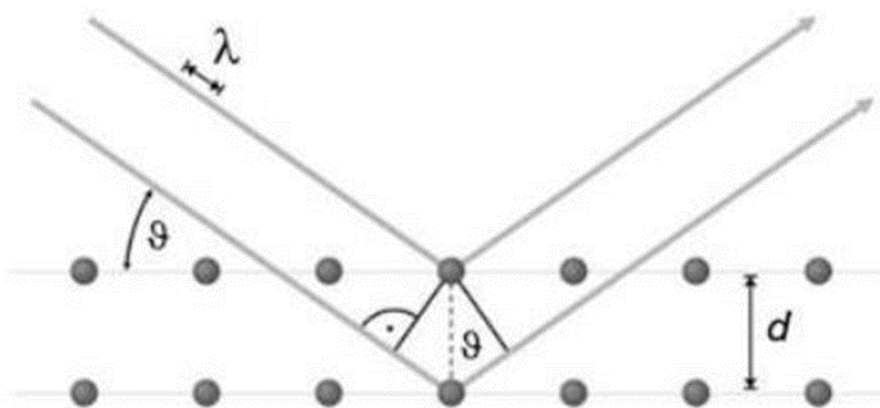
### 5.2.1: Περιθλασιμετρία Ακτίνων X (XRD)

Οι ακτίνες X αποτελούν τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος, που βρίσκεται ανάμεσα στην υπεριώδη ακτινοβολία και τις ακτίνες γ, με μήκη κύματος από 10 έως 0,01 nm ή από 100 έως 0,1 Å. Η ανακάλυψή τους έγινε από τον Γερμανό φυσικό Wilhelm K. Röntgen το 1898. Οι ακτίνες X χωρίζονται στην περιοχή «μαλακών» ακτινών με μήκη κύματος από 10 έως 0,1 nm (100 έως 1 Å) και την περιοχή «σκληρών» ακτινών με μήκη κύματος από 0,1 έως 0,01 nm ή 1 έως 0,1 Å (Μαντέλος, 2016).

Μετά την ανακάλυψη των ακτίνων X, οι επιστήμονες άρχισαν να ερευνούν τον νέο τύπο ακτινοβολίας. Ο Laue και οι συνεργάτες του βρήκαν ότι οι ακτίνες X σκεδάζονται στους κρυστάλλους (1912). Αυτό ερμηνεύτηκε ως μια παρεμβολή των σκεδαζόμενων ακτίνων X στη δομή ενός κρυστάλλου. Περαιτέρω μελέτες από τον πατέρα και γιο Bragg οδήγησαν στον νόμο της σκέδασης:

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

όπου  $\lambda$  το μήκος κύματος της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας,  $d$  η απόσταση μεταξύ των ατομικών επιπέδων και  $\theta$  η γωνία σκέδασης



Εικ. 12: Ο νόμος του Bragg (Κουή, 2015)

Η περίθλαση ακτίνων X είναι μια από τις πιο συνηθισμένες μεθόδους για την ορυκτολογική ταυτοποίηση ή τον προσδιορισμό της ορυκτολογικής σύστασης διαφόρων υλικών. Χρησιμοποιείται για την αναγνώριση του κρυσταλλικού υλικού και την εξακρίβωση άμορφου και κρυσταλλωμένου υλικού, καθώς επίσης και για την ποσοτικοποίηση της περιεκτικότητας της κρυστάλλωσης ενός δείγματος.

Σε ένα κρυσταλλικό πλέγμα, η πλεγματική απόσταση  $d$  (σε Angstrom  $\text{\AA}$ ) ορίζεται ως η απόσταση μεταξύ δύο παράλληλων διαδοχικών πλεγματικών επιπέδων που έχουν τους ίδιους δείκτες Miller. Μια οικογένεια παράλληλων επιπέδων, συγκεκριμένης απόστασης  $d$ , παράγει κορυφή περίθλασης (ανάκλαση στο ακτινοδιάγραμμα) μόνον σε καθορισμένη γωνία  $2\theta$ , η οποία αντιστοιχεί στην ίδια την απόσταση  $d$ . Κατά την ανάλυση XRD το δείγμα σαρώνεται (δηλαδή ακτινοβολείται) συνεχώς και καταγράφεται η περιθλώμενη ακτινοβολία υπό γωνία  $2\theta$ .

Η περίθλαση της δέσμης των ακτίνων X σε ένα μέσο είναι συνάρτηση των γεωμετρικών χαρακτηριστικών της δομής του μέσου, σε σχέση με το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Με δεδομένο ότι κάθε ορυκτό έχει το δικό του κρυσταλλικό πλέγμα, το οποίο αντιστοιχεί σε αυτό και μόνον αυτό το ορυκτό, είναι προφανές ότι οι περιθλάσεις που θα καταγράφονται κατά την σάρωση του ίδιου ορυκτού από δέσμη ακτίνων X συγκεκριμένου μήκους κύματος, θα βρίσκονται πάντα στις ίδιες θέσεις, δηλαδή στις ίδιες γωνίες  $2\theta$ . Το γεγονός αυτό συνεπάγεται ότι κάθε χημική ένωση ή ορυκτό έχει το δικό του ακτινοδιάγραμμα – την ταυτότητα του.

Συνεπώς, ακτινοδιαγράμματα δειγμάτων άγνωστης ορυκτολογικής σύστασης μπορούν να συγκριθούν με ακτινοδιαγράμματα γνωστής ορυκτολογικής σύστασης δειγμάτων από μία βάση δεδομένων, με αποτέλεσμα την ταυτοποίηση των ορυκτολογικών συστατικών των άγνωστων δειγμάτων (Μήτσης, 2019).

Οι αναλύσεις XRD πραγματοποιήθηκαν στα εργαστήρια της TITAN AE στην Ελευσίνα με τη χρήση του D8 ADVANCE Diffractometer της Bruker. Η αποτίμηση των αποτελεσμάτων έγινε με το λογισμικό EVA v5.2 που ανήκει στο πακέτο DiffacPlus της Bruker, σε περιβάλλον Windows.

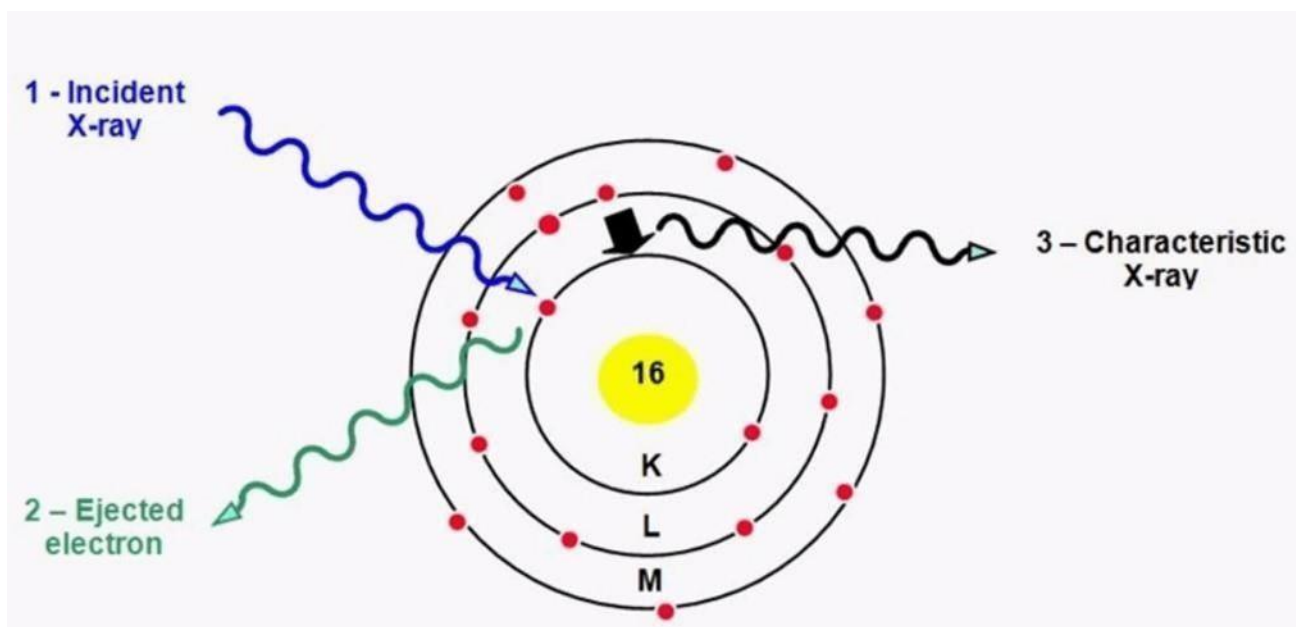
### 5.2.2: Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων X (XRF)

Η φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων X βασίζεται στο φαινόμενο του φθορισμού για την ποιοτική και ποσοτική στοιχειακή ανάλυση δειγμάτων. Φθορισμός ονομάζεται το φαινόμενο κατά το οποίο όταν σε ένα υλικό προσπίπτει μία ακτινοβολία X υψηλής ενέργειας (πρωτογενής), διεγείρει τα ηλεκτρόνια των εσωτερικών στοιβάδων των στοιχείων από τα οποία αποτελείται το υλικό και όταν αυτά επιστρέψουν στην αρχική τους θέση ή τη θέση τους καταλάβουν ηλεκτρόνια από τις εξωτερικές στοιβάδες, εκπέμπεται δευτερογενής ακτινοβολία X.

Το φάσμα των δευτερογενών ακτίνων X αποτελείται μόνο από γραμμικές περιοχές χωρίς κάποιο υπόστρωμα συνεχούς φάσματος, καθώς παράγεται από τις πρωτογενείς μονοχρωματικές ακτίνες X. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να εμφανίζονται καλύτερα οι χαρακτηριστικές γραμμές κάθε στοιχείου. Όταν ένα φωτόνιο πρωτογενούς

ακτινοβολίας X προσκρούει σε ένα ηλεκτρόνιο κάποιας εσωτερικής στοιβάδας του ατόμου ενός στοιχείου, το διεγείρει σε υψηλότερες ενεργειακές στάθμες. Την κενή θέση καταλαμβάνει ένα ηλεκτρόνιο από ανώτερη στοιβάδα. Η διαφορά ενέργειας που έχει το ηλεκτρόνιο μεταξύ των δύο στοιβάδων μετατρέπεται σε ένα φωτόνιο ακτινοβολίας που ανήκει στο φάσμα των ακτίνων X. Οι γραμμές που αποτυπώνονται στο φάσμα ανταποκρίνονται στις ενέργειες των φωτονίων που εκπέμπονται από τα άτομα και είναι χαρακτηριστικές για κάθε στοιχείο. Κατά συνέπεια από την ανάλυση του γραμμικού φάσματος των δευτερογενών ακτίνων X, μπορεί να προσδιορισθεί η χημική σύσταση ενός υλικού (Μαντέλος, 2016).

Οι αναλύσεις XRF πραγματοποιήθηκαν στα εργαστήρια της TITAN ΑΕ στην Ελευσίνα με τη χρήση του φασματόμετρου S8 TIGER της Bruker.



Εικ. 13: Ο μηχανισμός παραγωγής δευτερογενών ακτίνων X<sup>[86]</sup>

### 5.2.3: Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης με Φασματοφωτόμετρο Ενεργειακής Διασποράς Ακτινών X (SEM-EDS)

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy) συγκαταλέγεται στις πιο ευέλικτες και αξιόπιστες φασματοσκοπικές μεθόδους μελέτης και ανάλυσης της αρχιτεκτονικής της μικροδομής διαφόρων υλικών. Η μέθοδος λειτουργεί στην περιοχή των ακτινών X από τα 0.1 έως τα 25Å. Το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (Scanning Electron Microscope, SEM) παρέχει εικόνες τρισδιάστατης αναπαράστασης με υψηλό βαθμό διείσδυσης και δυνατότητα μεγέθυνσης της τάξης των 100.000X και διαθέτει ένα ειδικά σχεδιασμένο σύστημα κενού που επιτρέπει την ανάλυση ενός δείγματος σε υψηλό κενό, σε χαμηλό κενό και σε συνθήκες περιβάλλοντος. Το SEM μπορεί να συνδυαστεί με Φασματοφωτόμετρο Ενεργειακής Διασποράς Ακτινών X (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy, EDS) ώστε να παρέχει παράλληλα στοιχειακή και κρυσταλλογραφική ανάλυση της δομής ενός δείγματος. Με αυτόν τον τρόπο έχει την δυνατότητα ποιοτικής και ημιποσοτικής ανάλυσης των στοιχείων που υπάρχουν σε ένα δείγμα, ανάλυσης δειγμάτων με κατώτερο όριο μεγέθους τα 10nm και εφόσον ένα δείγμα είναι κρυσταλλικό, τη δυνατότητα προσδιορισμού του συστήματος κρυστάλλωσής του ακόμη και για δείγματα της τάξης μεγέθους του 1nm.

Το SEM βασίζεται στις αλληλεπιδράσεις που έχει μία δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας με το προς ανάλυση δείγμα. Η δέσμη ηλεκτρονίων παράγεται από μία πηγή (εκνεφωτής ηλεκτρονίων) και κατευθύνεται προς το δείγμα επιταχυνόμενη από εφαρμογή διαφοράς δυναμικού. Όταν η δέσμη προσπέσει στο δείγμα, ορισμένα από τα ηλεκτρόνια (πρωτογενή) διεισδύουν στο άτομο και, λόγω της υψηλής ενέργειας που περιέχουν, απομακρύνουν ηλεκτρόνια των εσωτερικών στοιβάδων. Τα ηλεκτρόνια που απομακρύνονται ονομάζονται δευτερογενή (secondary) ηλεκτρόνια. Τη θέση των δευτερογενών ηλεκτρονίων καταλαμβάνουν ηλεκτρόνια από τις εξωτερικές στοιβάδες. Η μετάπτωση που υφίσταται ένα ηλεκτρόνιο που καταλαμβάνει ένα κενό συνοδεύεται από ταυτόχρονη εκπομπή μονοχρωματικής ακτίνας X η οποία έχει ενέργεια ίση με την ενεργειακή διαφορά που έχει το ηλεκτρόνιο μεταξύ της προηγούμενης και της καινούριας του θέσης. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια ανιχνεύονται από τον ανιχνευτή δευτερογενών ηλεκτρονίων που βρίσκεται στο πλάι του δειγματοφορέα και παρέχουν πληροφορίες για την επιφάνεια του δείγματος. Οι ενέργειες των μονοχρωματικών ακτινών X είναι χαρακτηριστικές για το στοιχείο από όπου εκπέμπονται, επομένως με αυτόν τον τρόπο είναι δυνατή η χημική ταυτοποίηση του δείγματος μέσω του EDS. Παράλληλα, τα πρωτογενή ηλεκτρόνια που δεν μπορούν να διεισδύσουν στο υλικό, σκεδάζονται προς τα πίσω, ανιχνεύονται από τον ανιχνευτή οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων και δίνουν πληροφορίες για την μορφολογία του δείγματος (Μαντέλος, 2016).



Οι αναλύσεις SEM πραγματοποιήθηκαν σε αντιπροσωπευτικά τμήματα από κάθε δείγμα που συλλέχθηκε, συμπεριλαμβανομένου του ARPL10. Τα τμήματα αυτά τοποθετήθηκαν σε κατάλληλο δειγματοφορέα και επιγραφιώθηκαν.

Χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο τύπου JEOL JSM-5600, εξοπλισμένο με σύστημα μικροανάλυσης με τη μέθοδο διασποράς ενέργειας ακτίνων X (EDS), τύπου Oxford Link ISIS 300 (διάμετρος ακτίνας 3 $\mu$ m, ένταση 0,5nA και τάση 20kV). Το όργανο αυτό αποτελεί τμήμα του εξοπλισμού του Εργαστηρίου Οικονομικής Γεωλογίας και Γεωχημείας στο Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος, ΕΚΠΑ.



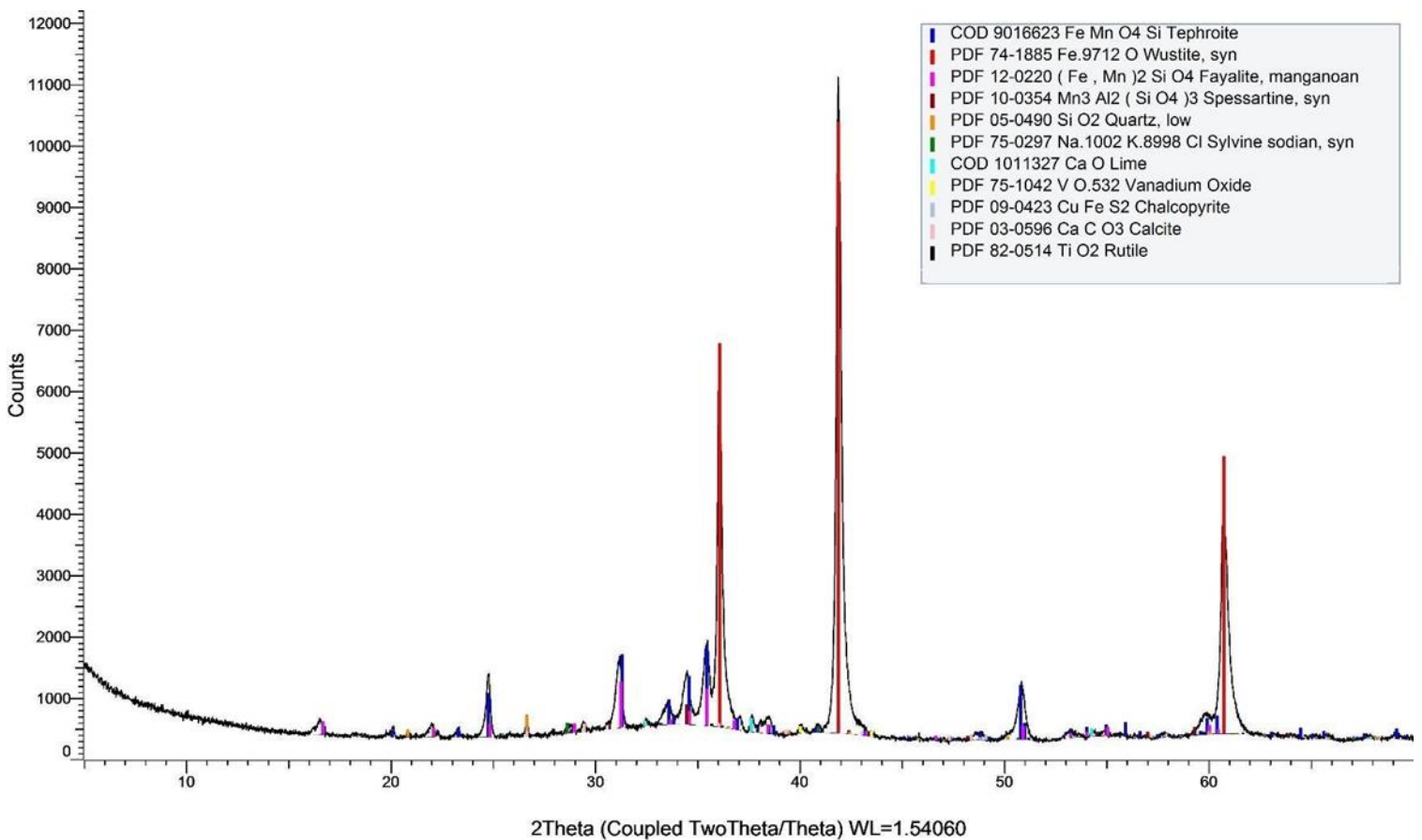
**Εικ. 14: Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM) JEOL JSM-5600 του Τμήματος Γεωλογίας & Γεωπεριβάλλοντος**

## 6: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

### 6.1: Ανάλυση Περιθλασιμετρίας Ακτίνων Χ (XRD)

Με βάση τα δεδομένα των αναλύσεων με περιθλασιμετρία ακτίνων Χ, προέκυψαν φασματοδιάγραμμα για κάθε δείγμα πλην του ARPL10. Ενδεικτικά, παρουσιάζεται τα αποτελέσματα για το δείγμα ARPL1.

#### ARPL1



Από το φασματοδιάγραμμα συμπεραίνεται ότι στο δείγμα ARPL1 βρέθηκαν (κατά φθίνουσα περιεκτικότητα) τα εξής ορυκτά:

Βουσίτης (FeO), Σιδηρούχος Τεφροΐτης (FeMnSiO<sub>4</sub>), Μαγγανιούχος Φαυαλίτης [(Fe, Mn)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>], Σπεσσαρτίνης (Mn<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>), Α-Χαλαζίας (SiO<sub>2</sub>), Νατριούχος Σουλβίνης [(Na, K)Cl], Οξείδιο του ασβεστίου (CaO), Οξείδιο του Βαναδίου (VO), Χαλκοπυρίτης (CuFeS<sub>2</sub>), Ασβεστίτης (CaCO<sub>3</sub>) και Ρουτίλιο (TiO<sub>2</sub>).



Τα φασματοδιαγράμματα για κάθε δείγμα περιλαμβάνονται στο παράρτημα. Ακολουθεί ο Πίνακας 1 που συνοψίζει τα αποτελέσματα όλων των αναλύσεων XRD, για τις βασικές ορυκτές φάσεις τους. Με MJ σημειώνονται τα κύρια ορυκτά, με MI τα δευτερεύοντα και TR τα επουσιώδη.

**Πίνακας 1: Αποτελέσματα αναλύσεων XRD**

SAMPLES / MINERALS	WUSTITE	FAYALITE	BUSTAMITE	QUARTZ	ALBITE	ANORTHITE	CALCITE	TEPHROITE	MAGHEMITE	GOETHITE	DOLOMITE	HEMATITE	MAGNETITE	GARNET	PYROXENE	MELILITE	LIME	MICA/ILLITE	CHALCOPYRITE	HORNBLende	CORUNDUM
ARPL1	MJ	MI		TR			TR	MJ						TR			TR		TR		
ARPL2	TR		MJ	MI			TR														
ARPL3	MJ	MI		MI	TR		TR										TR				
ARPL4				MI	MJ	MJ	MI						TR					TR		TR	
ARPL5	MJ	MI		MI	TR		MI						TR				TR				
ARPL6			MJ	MJ	TR		MI									TR					
ARPL7	MJ			MI					MJ	MI			MI		TR	TR					TR
ARPL8			MJ	MI	TR		MJ				MJ	TR									
ARPL9			MJ	MJ	MI		MI					TR		TR	MI	TR					

## 6.2: Ανάλυση Φασματοσκοπίας Φθορισμού Ακτινών X (XRF)

Με τη μέθοδο XRF έγινε ο χημικός προσδιορισμός των δειγμάτων ARPL1 έως ARPL9. Τα χημικά στοιχεία που ανιχνεύθηκαν, διακρίνονται σε κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία. Τα κύρια στοιχεία παρουσιάζονται με τη μορφή οξειδίων ως ποσοστό επί τοις εκατό του δείγματος, ενώ τα ιχνοστοιχεία ως μέρη ανά εκατομμύριο (ppm) στους παρακάτω πίνακες. Ο Πίνακας 2 περιλαμβάνει τα κύρια στοιχεία και ο Πίνακας 3 τα ιχνοστοιχεία. Αξίζει να σημειωθεί ότι ο ολικός σίδηρος αναφέρεται ως  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , χωρίς όμως αυτό να σημαίνει ότι τα δείγματα περιείχαν αποκλειστικά  $\text{Fe}^{+3}$ . Στην πραγματικότητα, όπως αποδεικνύεται από τα φασματοδιαγράμματα XRD, όλα τα δείγματα περιείχαν κυρίως  $\text{Fe}^{+2}$  και ελάχιστο  $\text{Fe}^{+3}$ .

**Πίνακας 2: Κύρια στοιχεία (Major elements)**

%	ARPL-1	ARPL-2	ARPL-3	ARPL-4	ARPL-5	ARPL-6	ARPL-7	ARPL-8	ARPL-9
SiO <sub>2</sub>	9,80	46,28	12,47	50,92	5,73	47,28	50,77	50,84	46,20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,26	6,94	2,77	14,96	1,37	7,76	8,04	8,01	7,51
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	82,53	6,06	80,55	12,12	93,82	2,98	2,93	2,89	2,64
CaO	4,42	11,19	4,06	6,46	1,66	11,75	15,65	15,61	11,01
MgO	0,62	2,58	0,49	4,75	0,17	3,97	2,40	2,45	2,96
SO <sub>3</sub>	0,19	0,31	0,21	0,16	0,22	0,34	0,32	0,32	0,41
Na <sub>2</sub> O	0,19	0,48	0,27	5,11	–	0,58	0,46	0,47	0,66
K <sub>2</sub> O	0,32	2,72	0,28	0,55	0,11	2,96	3,10	3,09	2,68
TiO <sub>2</sub>	0,14	0,31	0,20	2,11	0,08	0,34	0,35	0,35	0,33
MnO	5,97	22,51	4,68	0,56	2,57	22,21	16,07	16,08	26,01
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,58	0,05	0,54	0,37	0,31	0,02	0,04	0,04	0,03
LOI				1,28				0,74	
SUM				99,348				102,909	

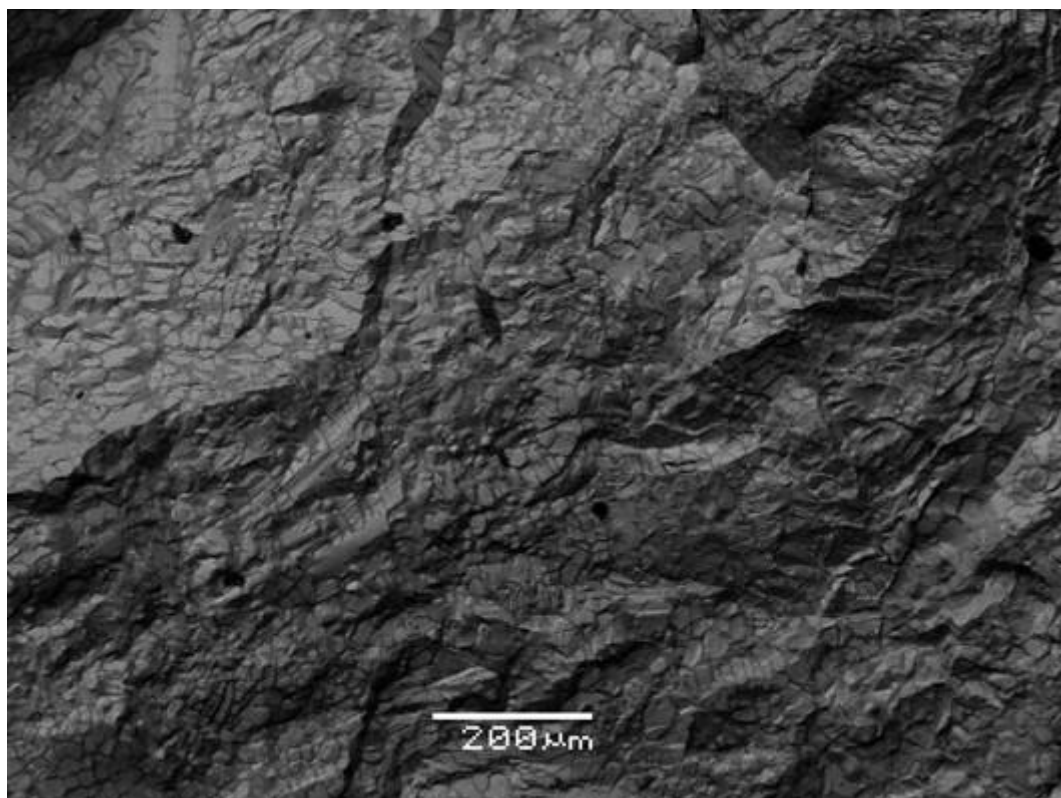
**Πίνακας 3: Ιχνοστοιχεία (trace elements)**

Elements (ppm)	ARPL-1	ARPL-2	ARPL-3	ARPL-4	ARPL-5	ARPL-6	ARPL-7	ARPL-8	ARPL-9
V	71	56,9	207	266	28,9	21,1	10,2	19,8	21
Cr	208	347	54,2	51,5	114	280	61,9	245	318
Co	0	0	16,2	30,3	0	0	0	0	0
Ni	21,3	10,3	117	8,5	37,2	9	123	13,7	18
Cu	259	21,5	25,6	105	360	43	2117	27,8	12,1
Zn	32,1	7,9	9,1	163	9,8	16	33,8	4,3	5,9
Ga	14,7	14,1	0,7	22,9	9,5	11,1	6,6	9,4	14,6
Ge	0,7	0,7	9,9	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
As	8,2	1,2	11,9	3,1	7,5	10,5	1036	3	0,7
Br	0	0,1	0	0,2	0	0,1	13,1	0,1	0,1
Se	11,6	8	0	2,9	10,9	8,5	5,2	9	7,4
Rb	0	37,5	80,6	8,1	2,5	40,1	30,3	52,0	39,1
Sr	86,2	595	9,7	141	19,5	560	35,9	506	569
Y	10,5	60,4	22,1	28,2	3,5	82,6	0	54,1	73,7
Zr	21,1	59,6	2,5	123	15,9	65,4	19,8	65,0	65,3
Nb	3,1	3,4	2,0	14,3	2,5	3,3	0,6	2,1	2,3
Mo	4,3	1,6	1,4	1,8	3,8	0,9	12,8	0,5	0,3
Ag	0,6	2	0,1	0,8	1	6,4	1,2	2,4	8,3
Cd	0,3	0,5	2	0,3	0,5	0	1,1	0	0,1
Sn	1,8	0	7,2	1,5	1,4	0	10,1	0,3	0
Sb	8,8	0,3	2,7	0,3	10,4	0,7	52,6	1,2	1,5
I	2,8	0	3,6	0,6	2,5	0	2,5	0,8	0
Te	0,4	0	1,3	0,6	0,1	0	2,2	0,8	0,9
Cs	3,4	3,7	645	3,8	5,1	3,4	3,2	3,1	2,8
Ba	867	1578	16,2	99	335	5552	179	1717	7250
La	11,5	46,2	7,9	26	8,4	53,9	7,5	44,7	39,1
Sm	8,0	12,1	22,9	7,6	5,9	13,2	7,7	11,0	9,6
Ce	20,3	72,2	24,0	55,6	14,6	81,4	16,7	68,4	68,4
Nd	31,2	70,6	120	32,2	10,8	129	12,7	67,5	136
Yb	4,9	0	3,7	0	39,1	0,6	0	0	26,8
Hf	5,5	11,0	56,4	0	0	9,9	0	11,9	12,9
W	65,7	30,8	0,7	22,7	76,6	34,3	61,2	33,1	39,2
Tl	2028	437	47,6	20,8	925	192	193	89	198
Pb	47,1	0	0	224	42,1	0,8	158	2,1	1,2
Bi	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Th	0	3,8	9,9	0	0	5,3	0	1,2	1

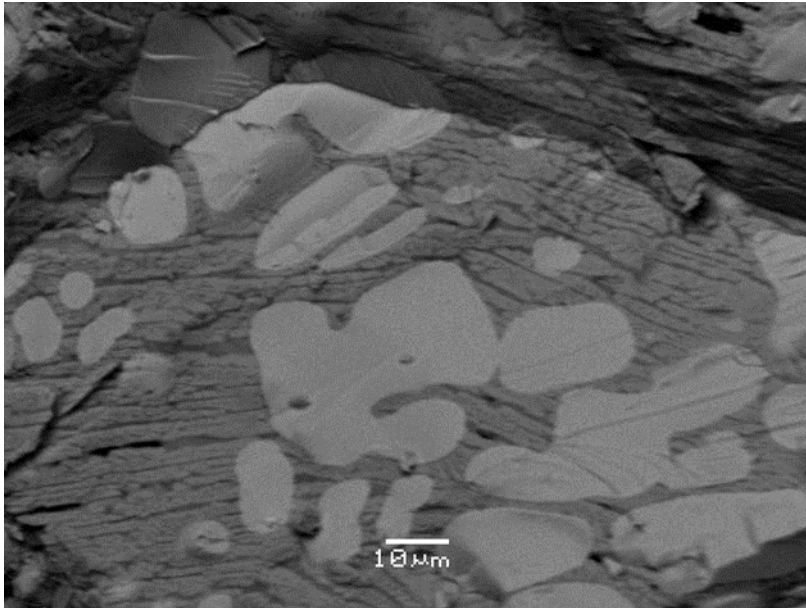
### 6.3: Ανάλυση με Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM)

Όλα τα δείγματα, συμπεριλαμβανομένου του ARPL10, αναλύθηκαν με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο. Με τη χρήση του μικροσκοπίου λήφθηκε πλήθος φωτογραφιών και πραγματοποιήθηκαν σημειακές χημικές αναλύσεις. Κάτωθι παρουσιάζονται οι πιο αντιπροσωπευτικές, που οδήγησαν στην εξαγωγή συμπερασμάτων. Από την παρατήρηση των δειγμάτων με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο SEM, αλλά και τις αναλύσεις XRD και XRF, προέκυψε ότι οι σκωρίες μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο κατηγορίες: σιδηρούχες και πυριτικές.

#### Δείγμα ARPL-1



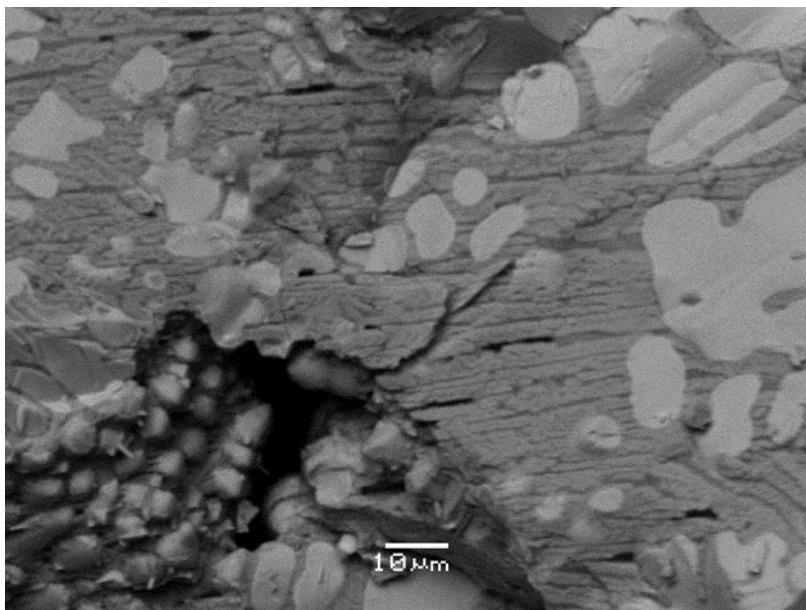
Εικ. 15: Μικροφωτογραφία SEM όπου διακρίνεται η δομή του δείγματος.



**Εικ. 16: Μικροφωτογραφία SEM, όπου διακρίνονται κόκκοι βουστίτη 10- 40μm**

Σημειακή ανάλυση στο κέντρο της φωτογραφίας

<u>Element (%)</u>	
Mg	0,59
Al	0,47
Mn	3,91
Fe	65,38
O	30,08

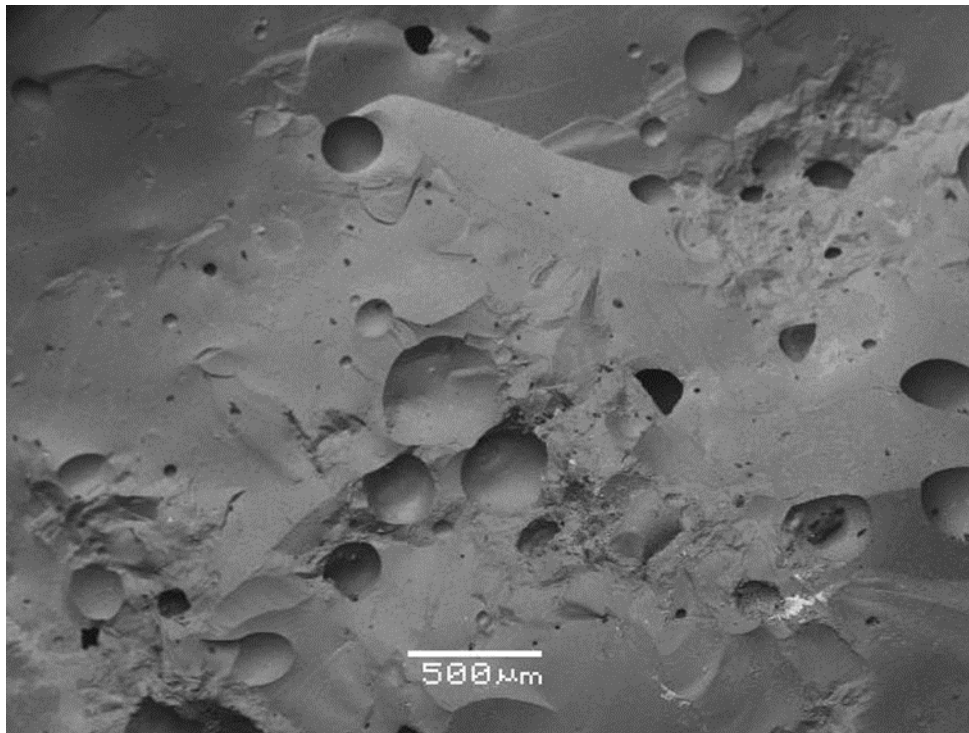


**Εικ. 17: Μικροφωτογραφία SEM που απεικονίζεται η κύρια μάζα**

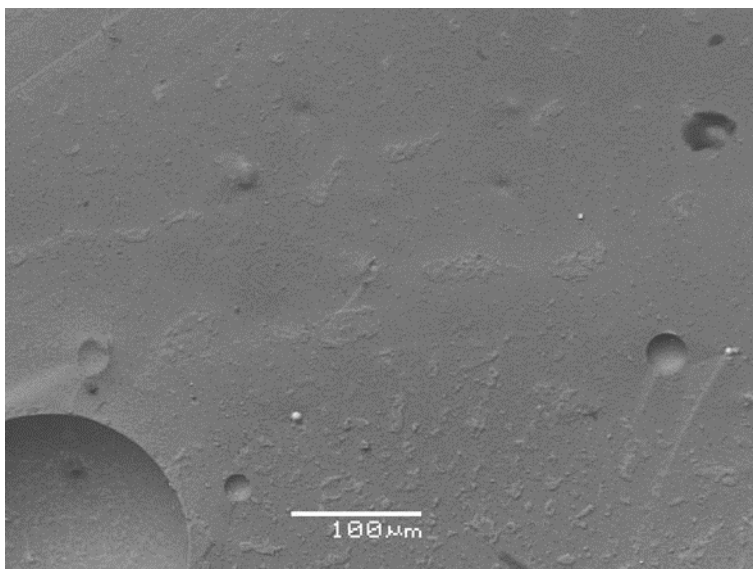
Σημειακή ανάλυση στο κέντρο της φωτογραφίας

<u>Element (%)</u>	
Na	1,36
Mg	0,91
Al	3,2
Si	11,48
P	0,76
Ca	5,79
Mn	5,8
Fe	33,04
O	36,17

Δείγμα ARPL-2



Εικ. 18: Μικροφωτογραφία SEM όπου διακρίνεται η δομή του δείγματος

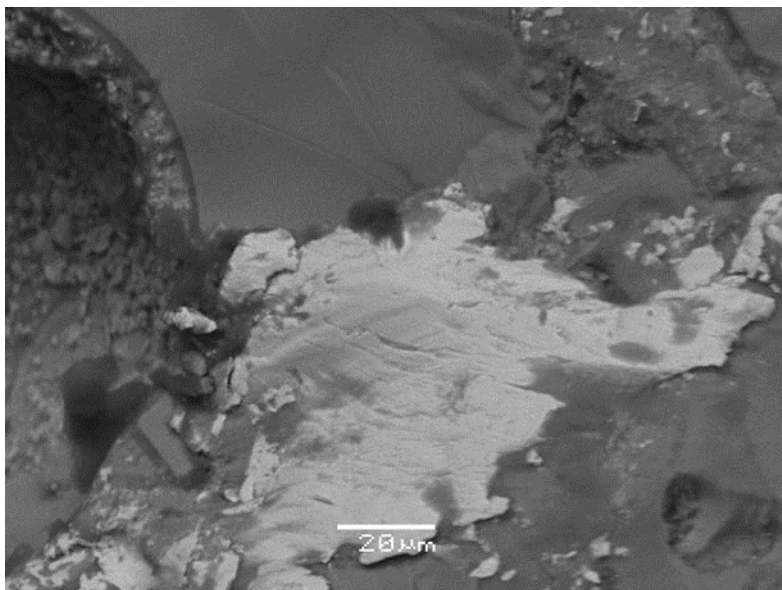


Εικ. 19: Μικροφωτογραφία SEM, όπου διακρίνεται η πυριτική κύρια μάζα

Σημειακή ανάλυση στο κέντρο της φωτογραφίας

<u>Element (%)</u>	
Na	0,75
Mg	1,03
Al	3,17
Si	18,21
K	2,32
Ca	6,98
Ti	0,22
Mn	20
Fe	2,7
O	34,9



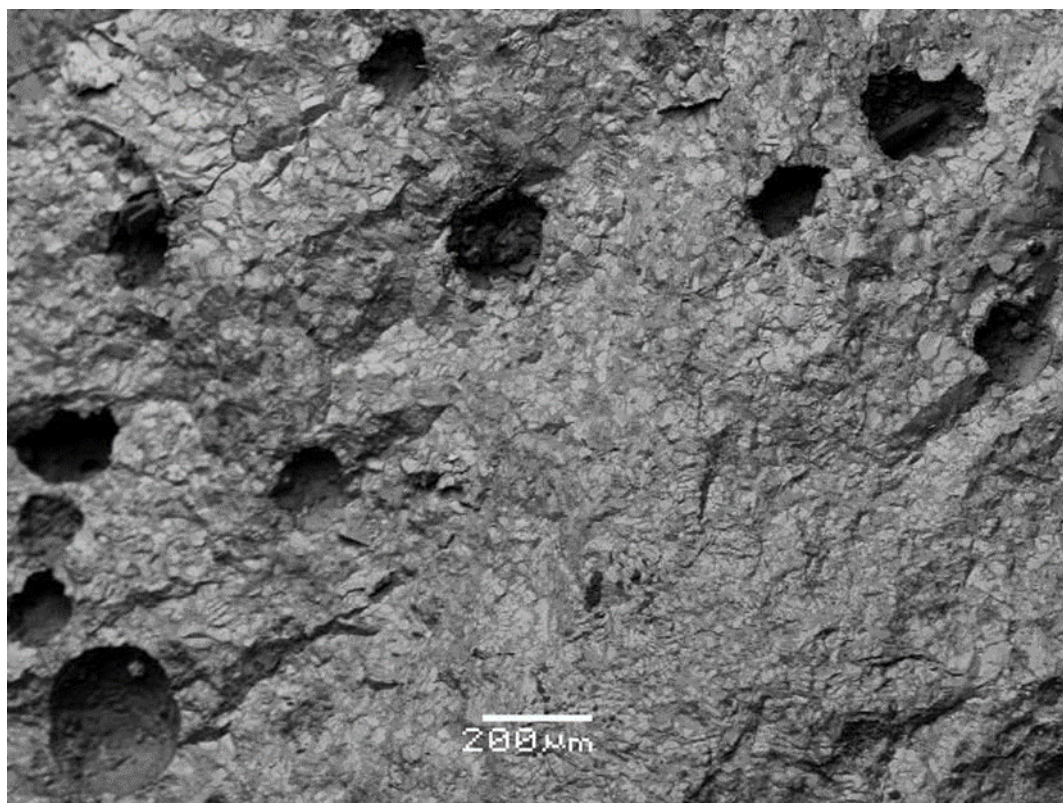


**Εικ. 20: Μικροφωτογραφία SEM όπου απεικονίζεται επιφλοίωση βουσίτη**

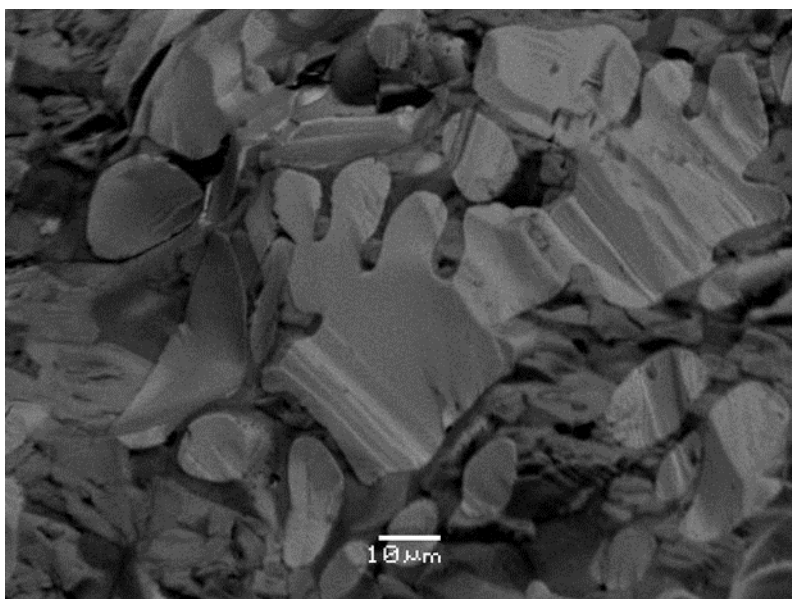
Σημειακή ανάλυση στο κέντρο της φωτογραφίας

<u>Element (%)</u>	
Si	0,15
Mn	0,73
Fe	67,06
O	29,2

Δείγμα ARPL-3



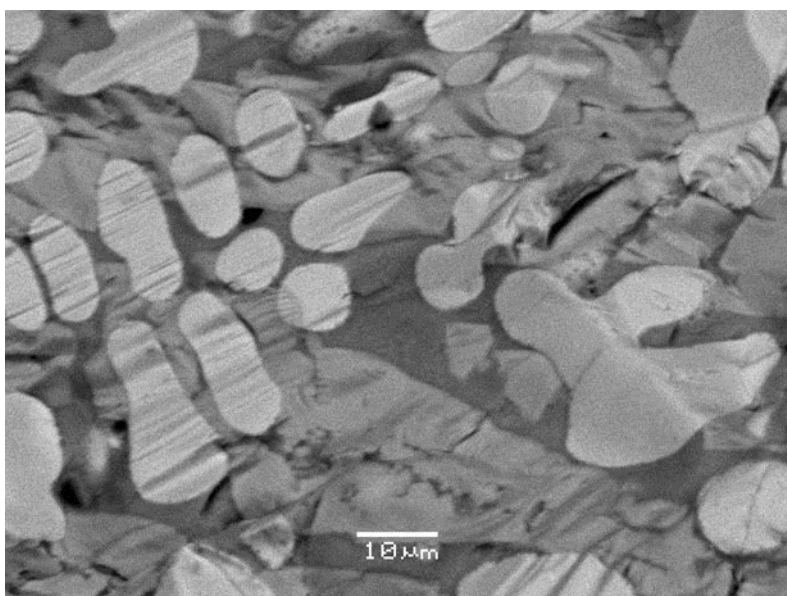
**Εικ. 21: Μικροφωτογραφία SEM όπου διακρίνεται η δομή του δείγματος**



**Εικ. 22: Μικροφωτογραφία SEM όπου απεικονίζονται κόκκοι βουσίτιη σε φαύαλιτική κύρια μάζα**

Σημειακή ανάλυση στο κέντρο της φωτογραφίας

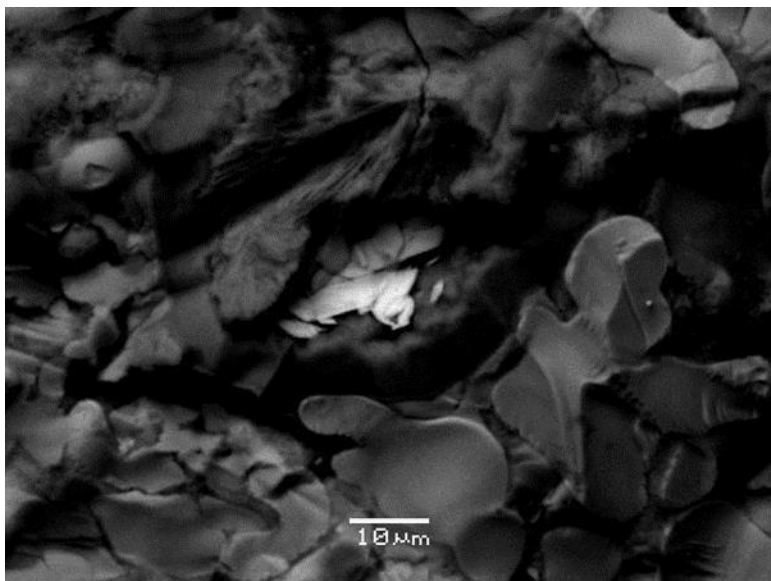
<u>Element (%)</u>	
Mg	0,14
Ca	0,13
Mn	2,79
Fe	65,7
O	29,19



**Εικ 23: Μικροφωτογραφία SEM όπου απεικονίζεται η φαύαλιτική κύρια μάζα**

Σημειακή ανάλυση στο κέντρο της φωτογραφίας

<u>Element (%)</u>	
Na	1,66
Al	8,97
Si	13,26
P	2,78
K	3,88
Ca	11,05
Ti	0,2
Mn	2,15
Fe	13,53
O	39,03

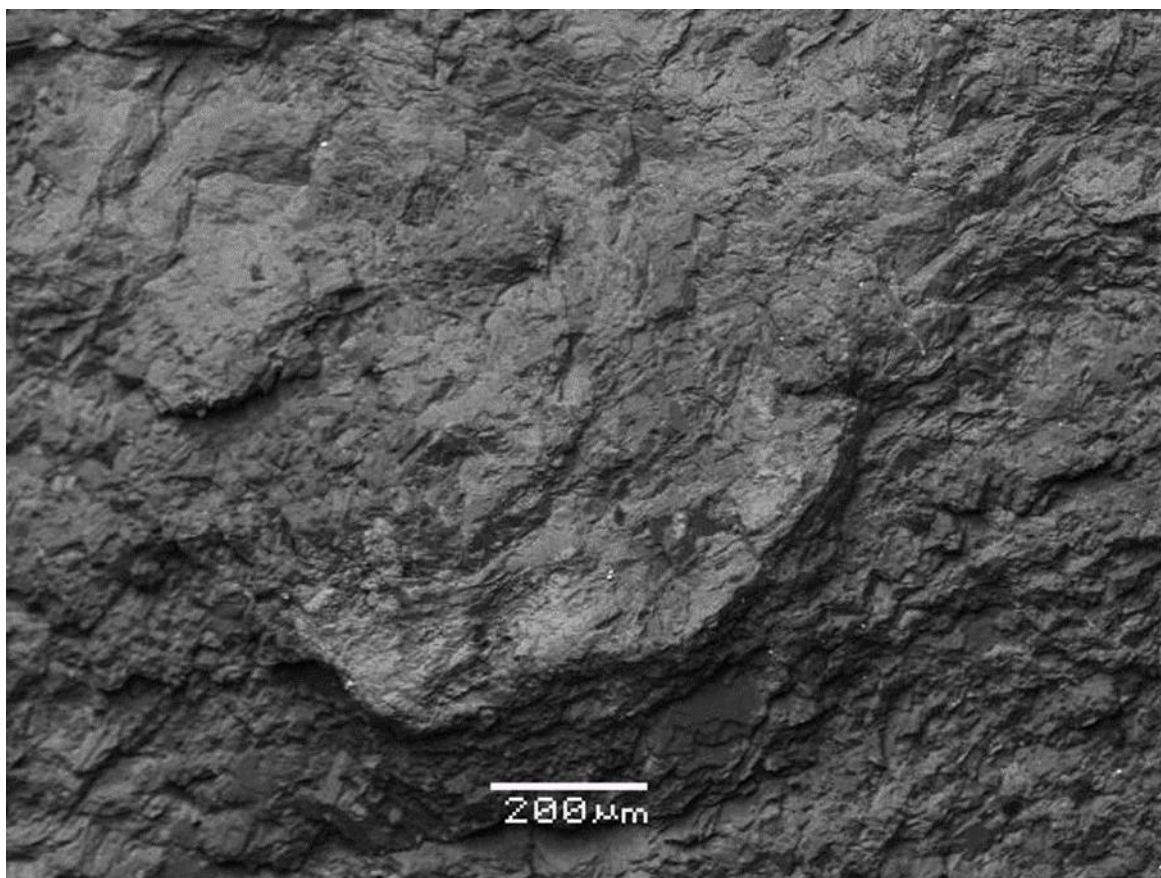


**Εικ 24: Μικροφωτογραφία SEM όπου απεικονίζεται κρύσταλλος βαρύτη**

Σημειακή ανάλυση στο κέντρο της φωτογραφίας

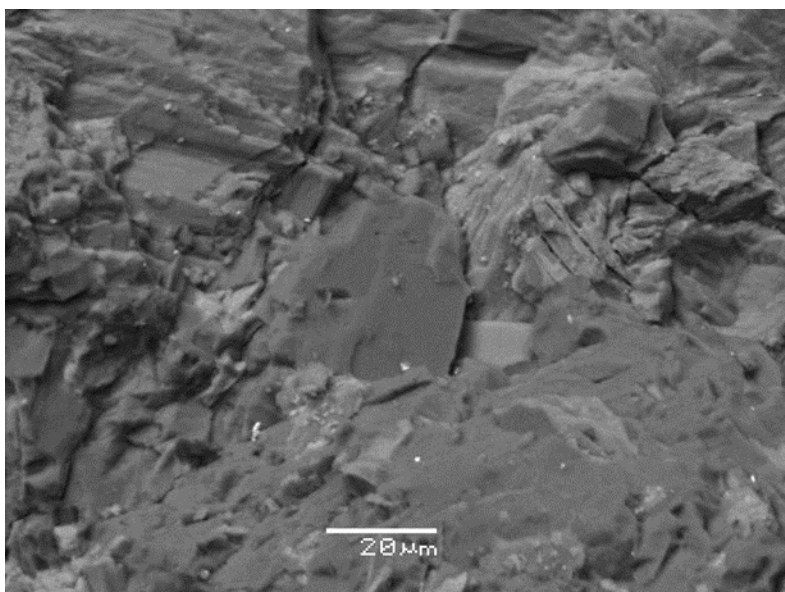
<u>Element (%)</u>	
S	6,38
Mn	4,12
Fe	5,1
Sr	0,58
Ba	60,08
O	23,24

#### ARPL4



**Εικ. 25: Μικροφωτογραφία SEM όπου διακρίνεται η δομή του δείγματος.**

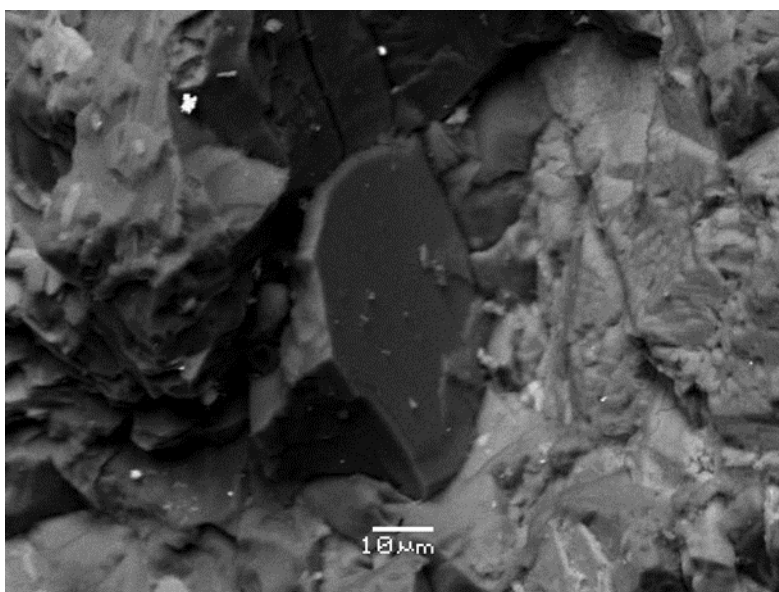




**Εικ 26: Μικροφωτογραφία SEM όπου απεικονίζονται κρύσταλλοι αλβίτη και ανορθίτη**

Σημειακή ανάλυση στο κέντρο της φωτογραφίας

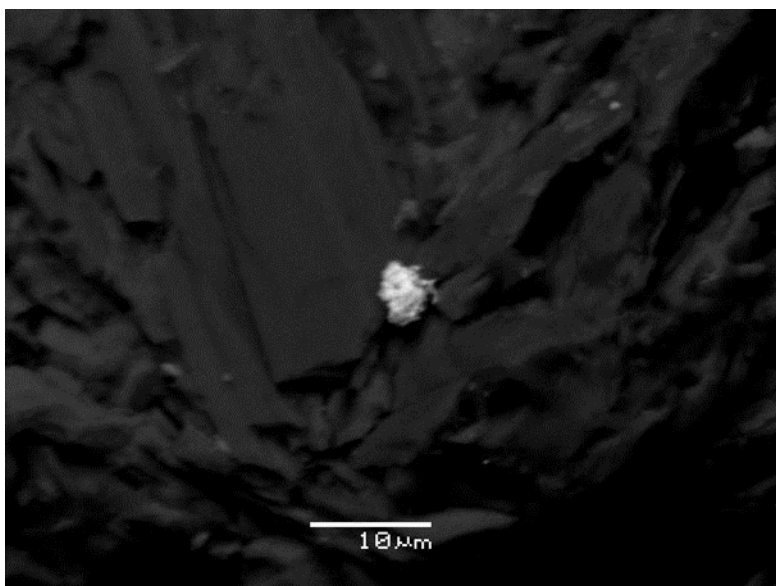
<u>Element (%)</u>	
Na	7,62
Mg	1,9
Al	10,76
Si	29,43
Ca	0,97
Fe	2,02
O	48,25



**Εικ 27: Μικροφωτογραφία SEM όπου απεικονίζεται κρύσταλλος αλβίτη**

Σημειακή ανάλυση στο κέντρο της φωτογραφίας

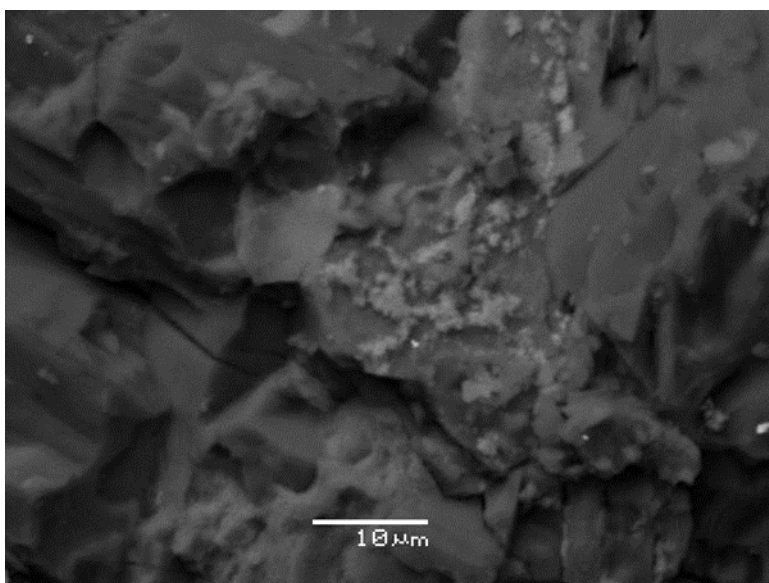
<u>Element (%)</u>	
Na	11,02
Al	11,48
Si	29,41
O	47,55



**Εικ 28: Μικροφωτογραφία SEM όπου απεικονίζεται κόκκος γαληνίτη**

Σημειακή ανάλυση στο κέντρο της φωτογραφίας

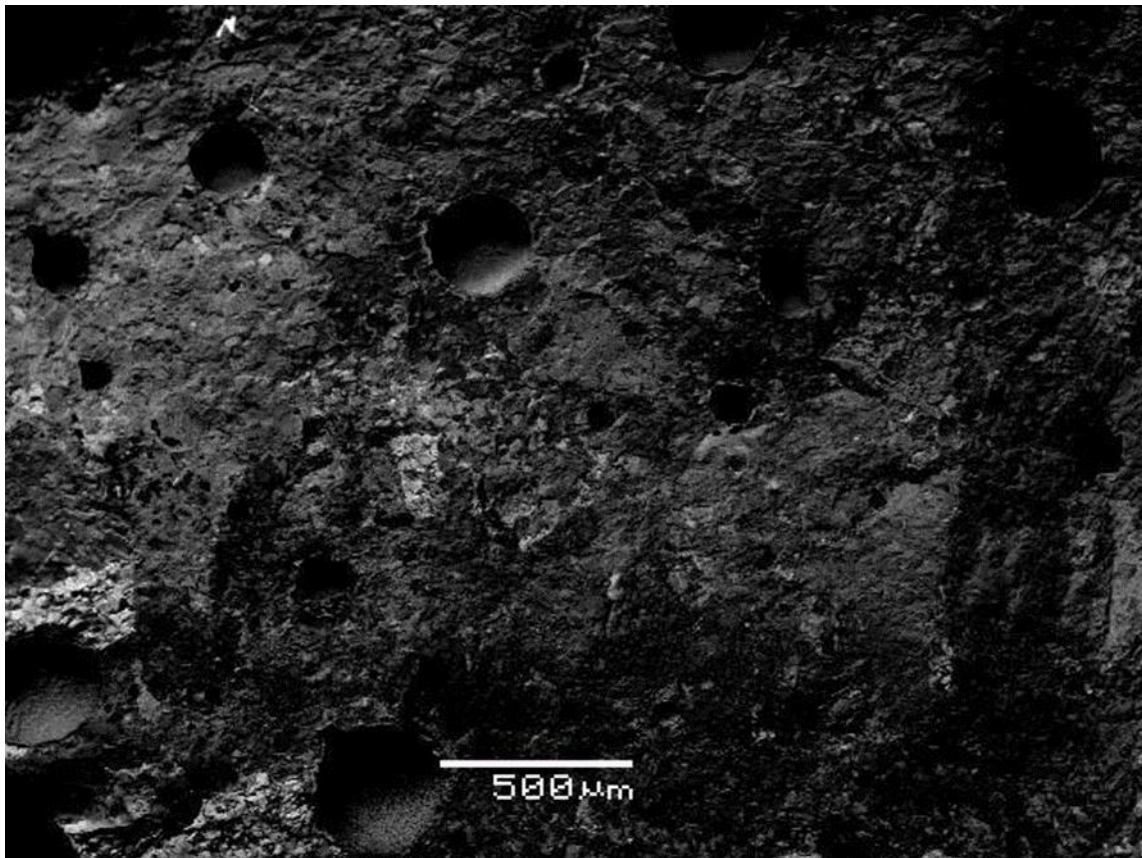
<u>Element (%)</u>	
S	6,17
Ca	0,76
Fe	2,26
Pb	72,79
O	18,88



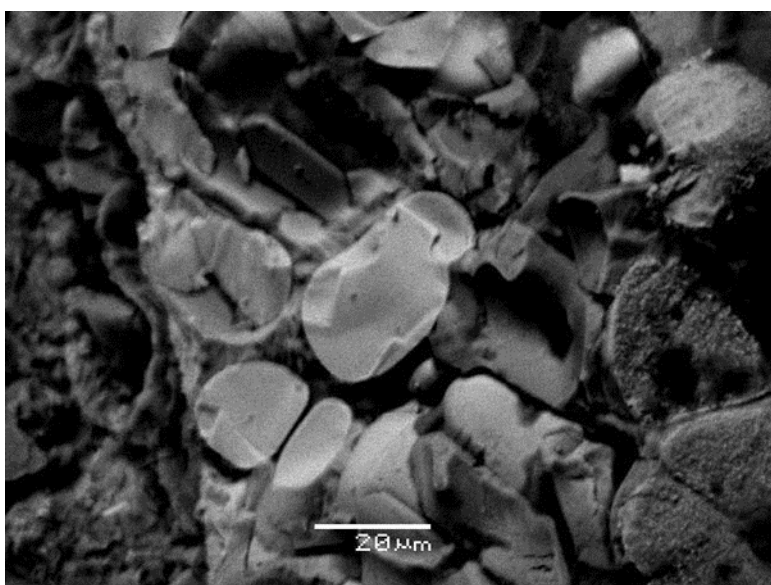
**Εικ 29: Μικροφωτογραφία SEM όπου απεικονίζεται κόκκοι μαγνητίτη**

Σημειακή ανάλυση στο κέντρο της φωτογραφίας

<u>Element (%)</u>	
Na	1,29
Mg	12,8
Al	14,73
S	0,38
Ca	0,44
Mn	0,47
Fe	33,04
O	32,51



Εικ. 30: Μικροφωτογραφία SEM όπου διακρίνεται η δομή του δείγματος.

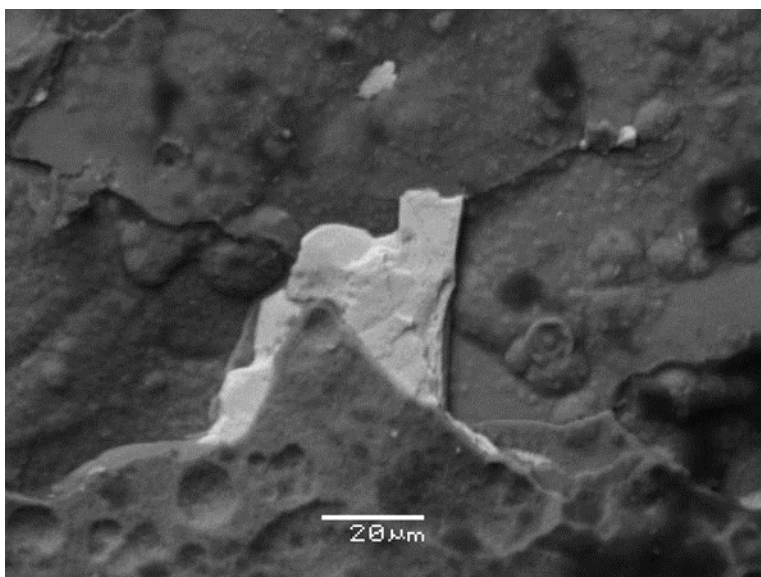


Εικ 31: Μικροφωτογραφία SEM όπου απεικονίζεται κόκκοι βουστίτη

Σημειακή ανάλυση στο κέντρο της φωτογραφίας

<u>Element (%)</u>	
Al	0,2
Si	0,44
Mn	1,26
Fe	67,74
O	30,15





**Εικ 32: Μικροφωτογραφία SEM όπου απεικονίζεται κρύσταλλος βαρύτη**

Σημειακή ανάλυση στο κέντρο της φωτογραφίας

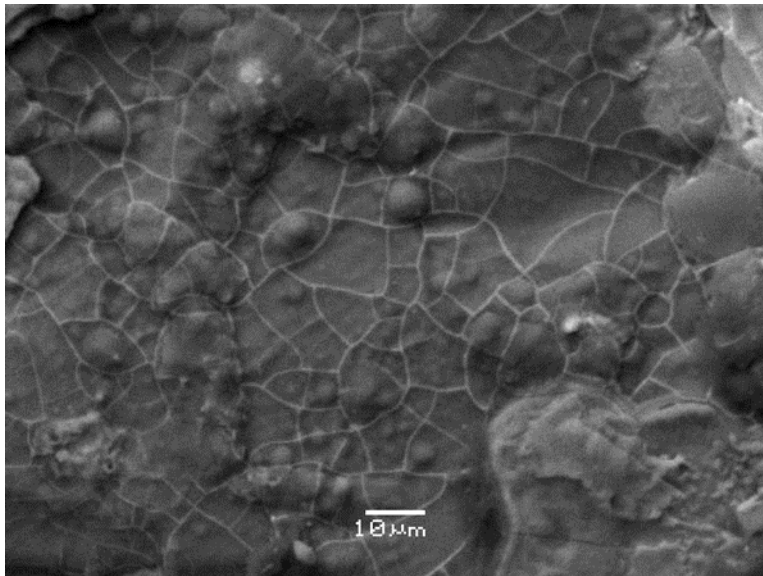
<u>Element (%)</u>	
S	11,23
Fe	2,09
Sr	0,89
Ba	53,39
O	29,7



**Εικ 33: Μικροφωτογραφία SEM όπου απεικονίζεται κόκκος κασσιτερίτη**

Σημειακή ανάλυση στο κέντρο της φωτογραφίας

<u>Element (%)</u>	
Fe	2,49
Sn	75,96
O	21,55

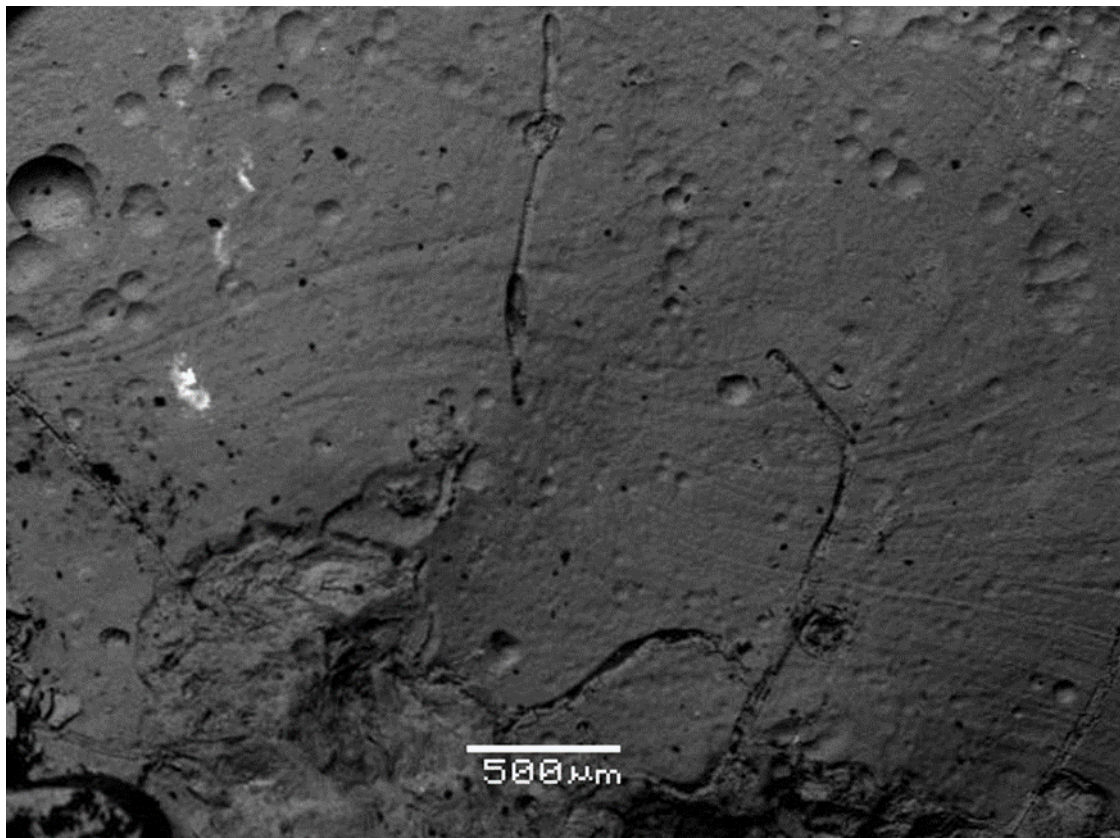


**Εικ 34: Μικροφωτογραφία SEM όπου απεικονίζεται φαύλιτική κύρια μάζα**

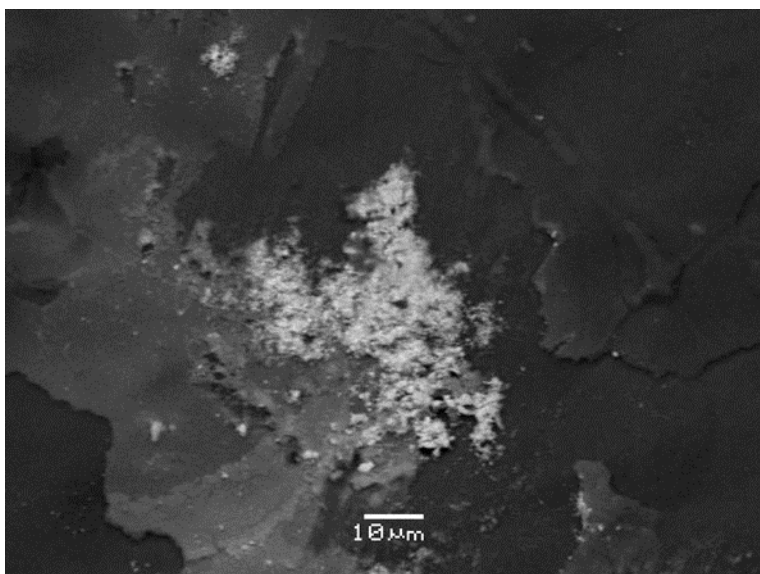
Σημειακή ανάλυση στο κέντρο της φωτογραφίας

<u>Element (%)</u>	
Al	2,48
Si	7,58
Cl	7,4
Mn	0,34
Fe	27,95
O	22,94

ARPL-6



**Εικ. 35: Μικροφωτογραφία SEM όπου διακρίνεται η δομή του δείγματος.**

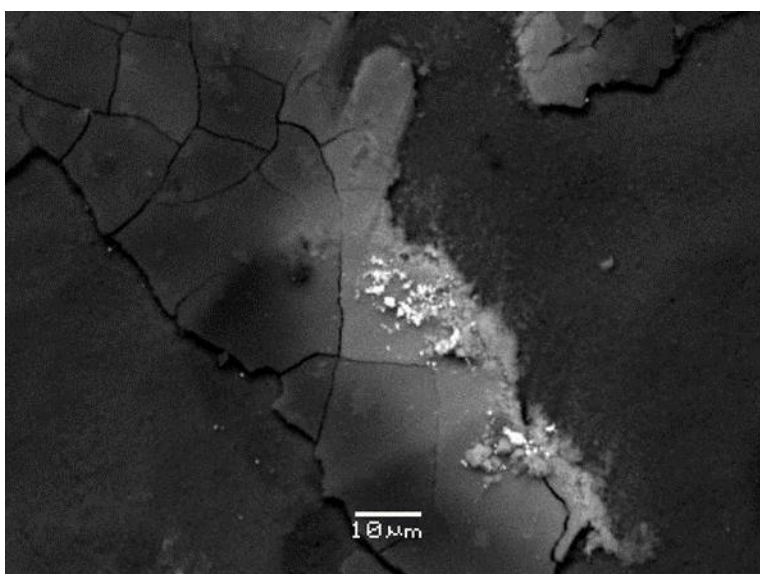


**Εικ 36: Μικροφωτογραφία SEM όπου απεικονίζονται κόκκοι γαληνίτη**

Σημειακή ανάλυση στο κέντρο της φωτογραφίας

Element (%)

Si	1,24
S	6,88
K	0,19
Mn	1,42
Pb	67,58
O	20,82



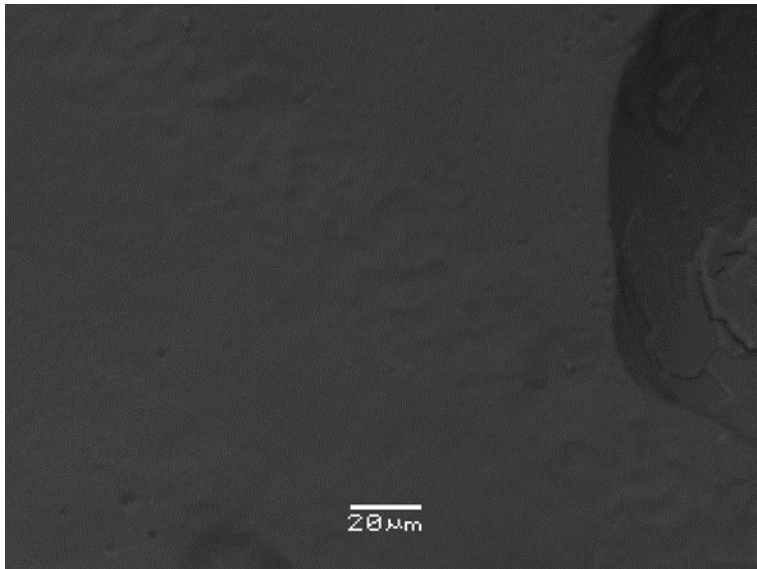
**Εικ 37: Μικροφωτογραφία SEM όπου απεικονίζονται κόκκοι γαληνίτη**

Σημειακή ανάλυση στο κέντρο της φωτογραφίας

Element (%)

Mg	0,42
Al	0,81
Si	1,7
Cl	21,45
K	0,48
Ca	1,64
Mn	11,3
Fe	0,72
Pb	50,89
O	11,22



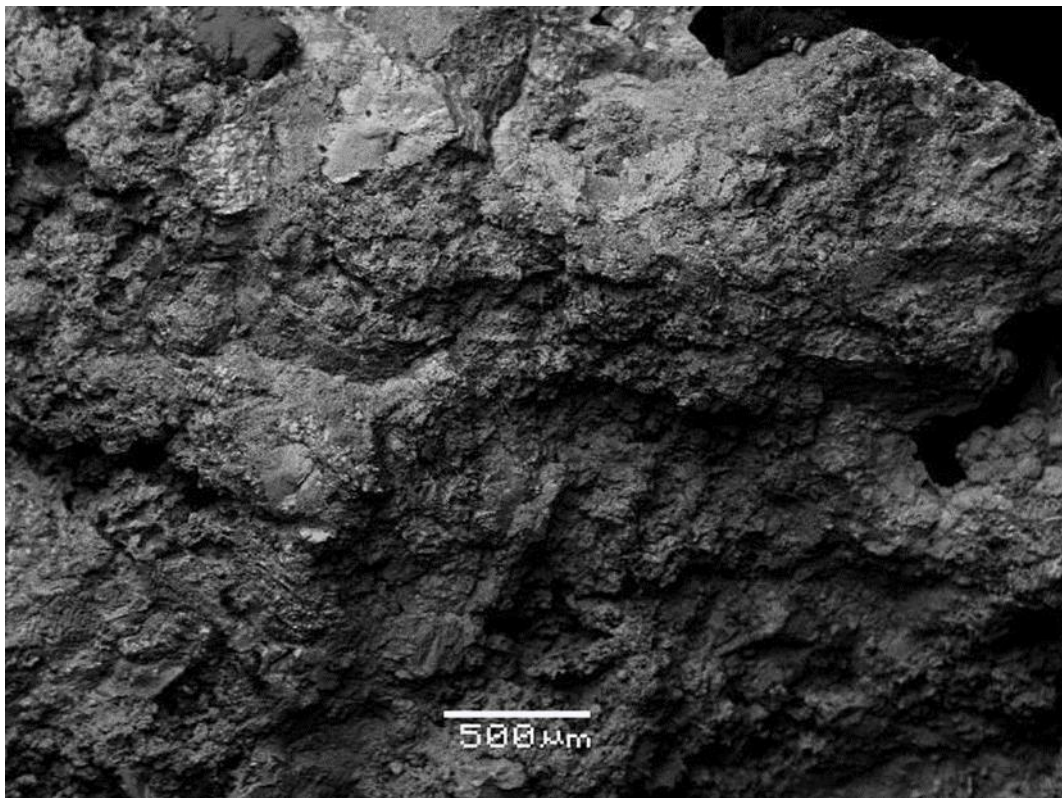


**Εικ 38: Μικροφωτογραφία SEM όπου απεικονίζεται η υελώδης κύρια μάζα**

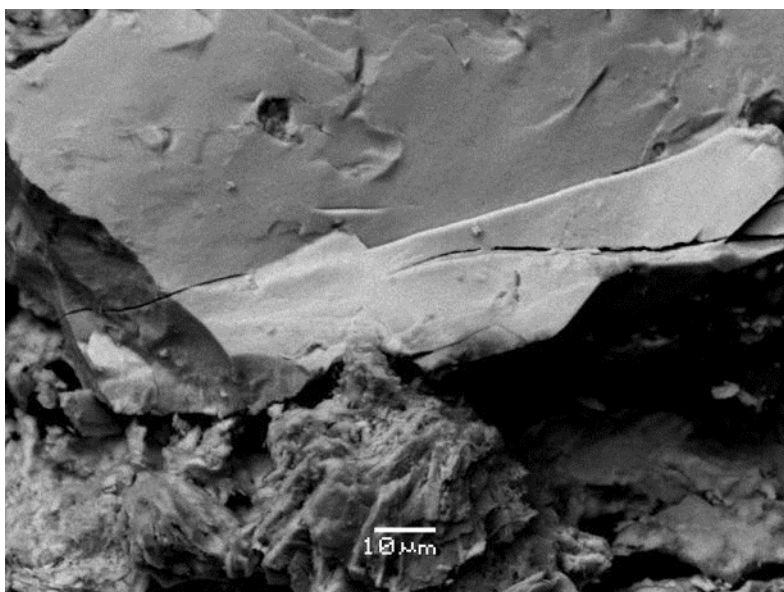
Σημειακή ανάλυση στο κέντρο της φωτογραφίας

<u>Element (%)</u>	
Mg	2,68
Al	4,96
Si	22,56
K	2,08
Ca	6,86
Ti	0,2
Mn	11,04
O	38,38

ARPL-7



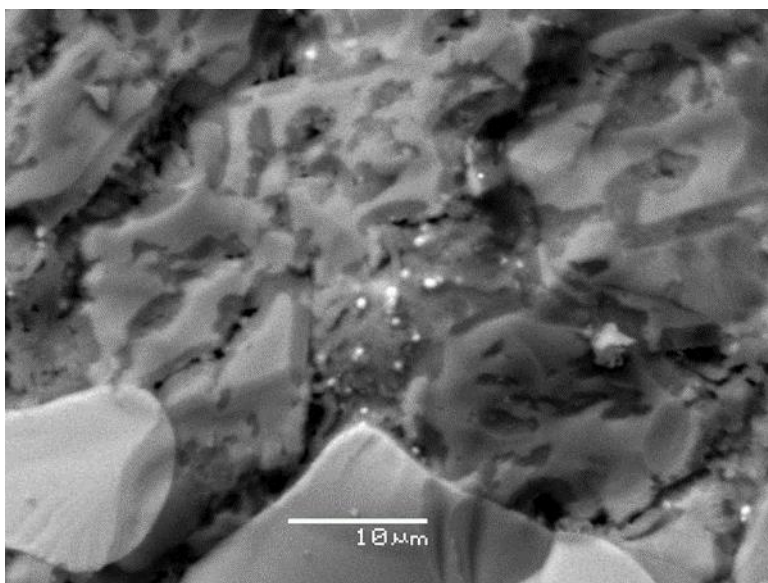
**Εικ. 39: Μικροφωτογραφία SEM όπου διακρίνεται η δομή του δείγματος.**



**Εικ 40: Μικροφωτογραφία SEM όπου απεικονίζεται υπόλειμμα της πρωτογενούς μεταλλοφορίας**

Σημειακή ανάλυση στο κέντρο της φωτογραφίας

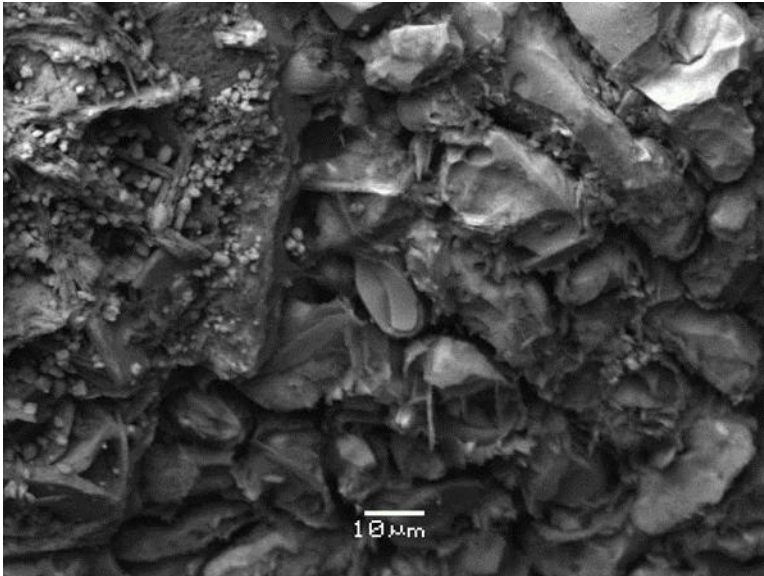
<u>Element (%)</u>	
Mg	0,32
Si	1,34
Cl	3,07
Ca	0,28
Fe	52,94
Cu	0,91
As	2,49
O	25,63



**Εικ 41: Μικροφωτογραφία SEM όπου απεικονίζεται υπόλειμμα της πρωτογενούς μεταλλοφορίας**

Σημειακή ανάλυση στο κέντρο της φωτογραφίας

<u>Element (%)</u>	
Al	1,91
S	1,06
Ca	0,67
Fe	58,68
As	1,48
O	29,77

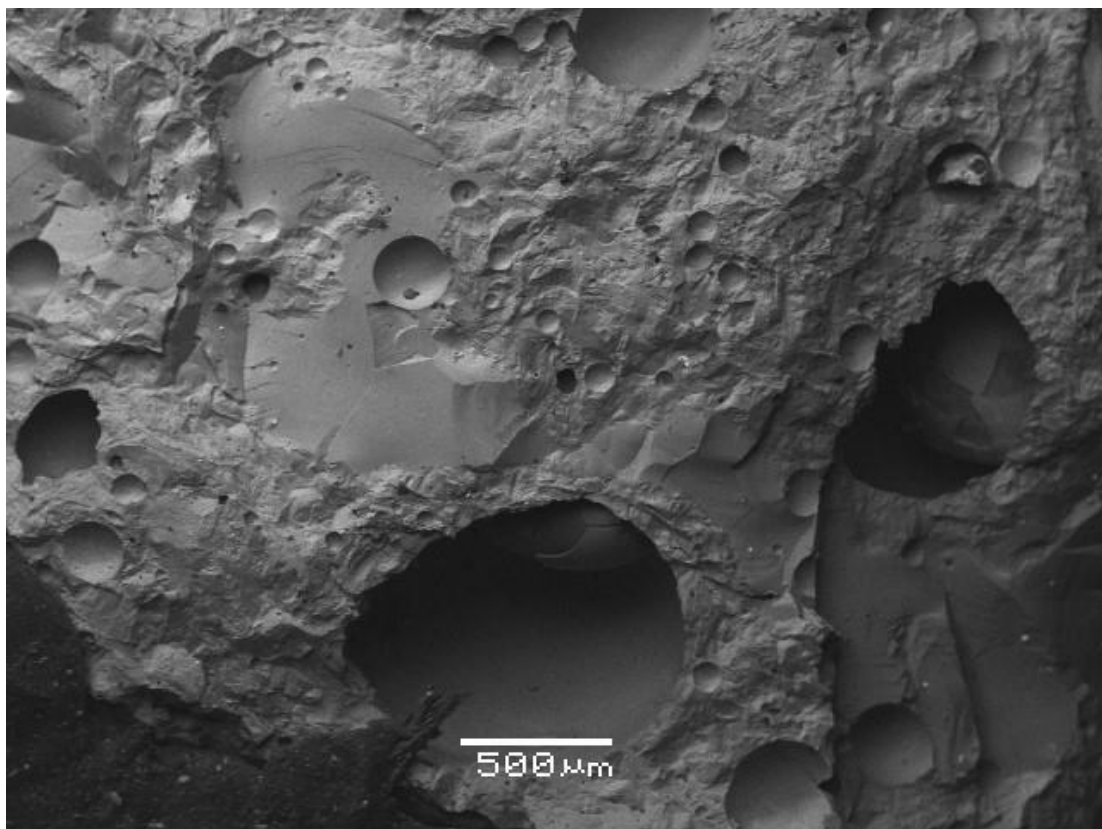


**Εικ 42: Μικροφωτογραφία SEM όπου απεικονίζονται κόκκοι βουσίτη σε πυριτική μάζα**

Σημειακή ανάλυση στο κέντρο της φωτογραφίας

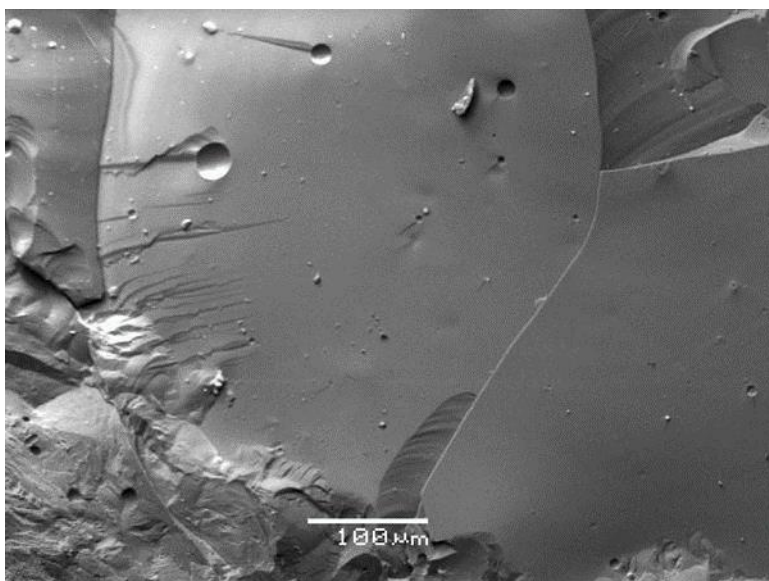
<u>Element (%)</u>	
Mg	0,68
Al	0,97
Si	7,2
Cl	3,03
Ca	6,71
Mn	0,45
Fe	39,66
O	29,37

### ARPL-8



**Εικ. 43: Μικροφωτογραφία SEM όπου διακρίνεται η δομή του δείγματος.**

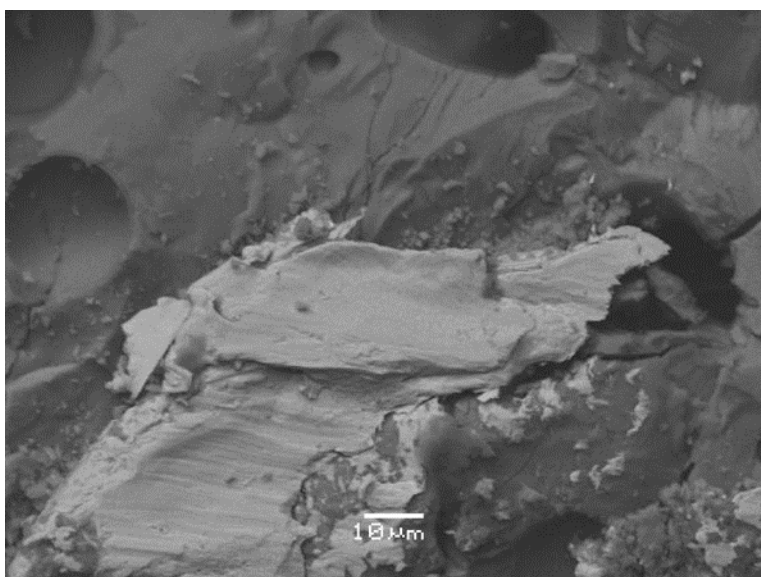




**Εικ 44: Μικροφωτογραφία SEM όπου απεικονίζεται η υελώδης κύρια μάζα**

Σημειακή ανάλυση στο κέντρο της φωτογραφίας

<u>Element (%)</u>	
Na	1,29
Mg	2,16
Al	5,21
Si	24,48
K	1,75
Ca	6,92
Mn	3,34
Fe	0,26
O	38,59



**Εικ 45: Μικροφωτογραφία SEM όπου απεικονίζεται κόκκος βουστίτη**

Σημειακή ανάλυση στο κέντρο της φωτογραφίας

<u>Element (%)</u>	
Na	0,5
Si	0,27
Mn	0,57
Fe	65,3
O	28,71

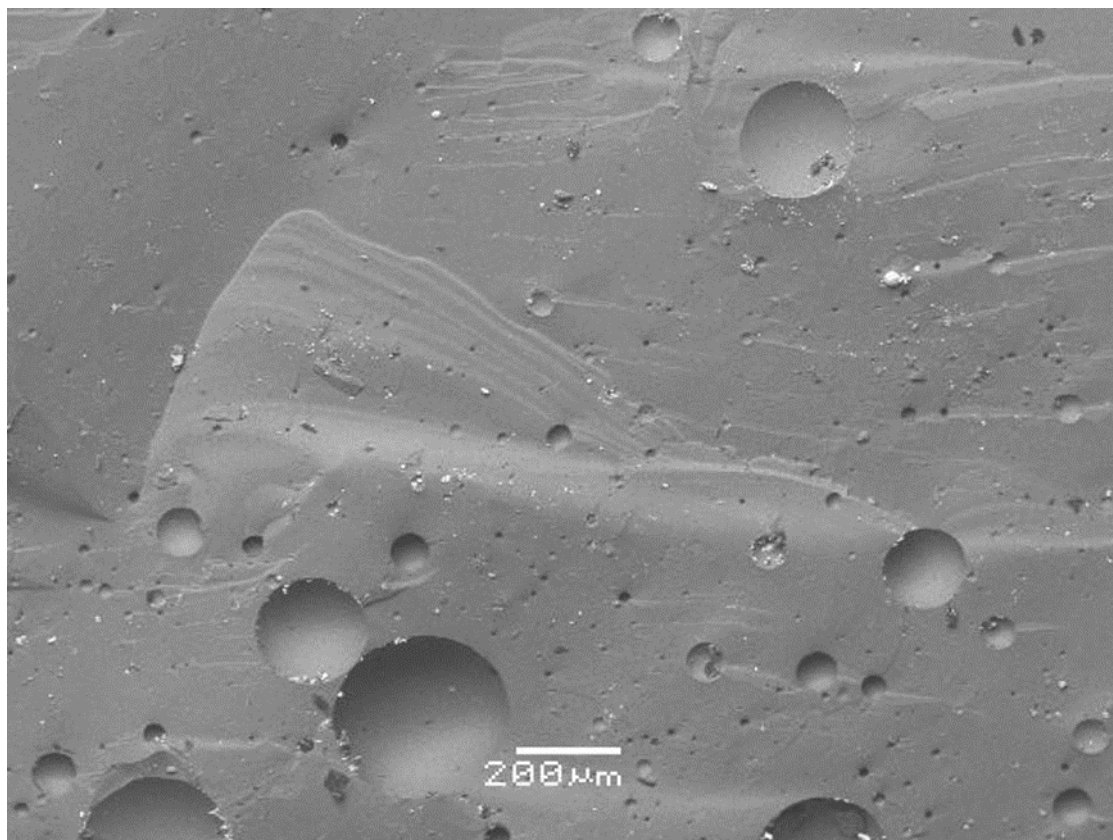


**Εικ 46: Μικροφωτογραφία SEM όπου απεικονίζεται κόκκος Cu-Sn**

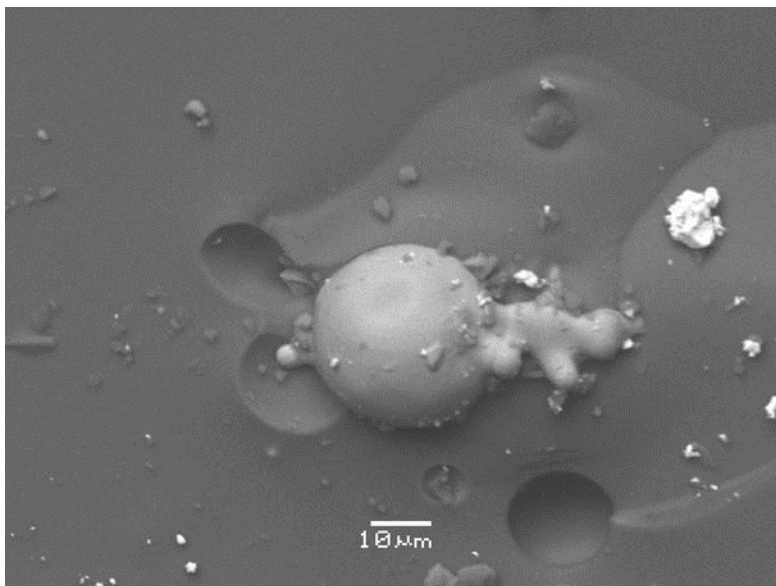
Σημειακή ανάλυση στο κέντρο της φωτογραφίας

<u>Element (%)</u>	
Si	6,32
S	0,69
K	0,89
Ca	1,7
Mn	2,43
Fe	1,36
Cu	31,81
Sn	28,52
O	26,43

## ARPL9



**Εικ. 47: Μικροφωτογραφία SEM όπου διακρίνεται η δομή του δείγματος.**

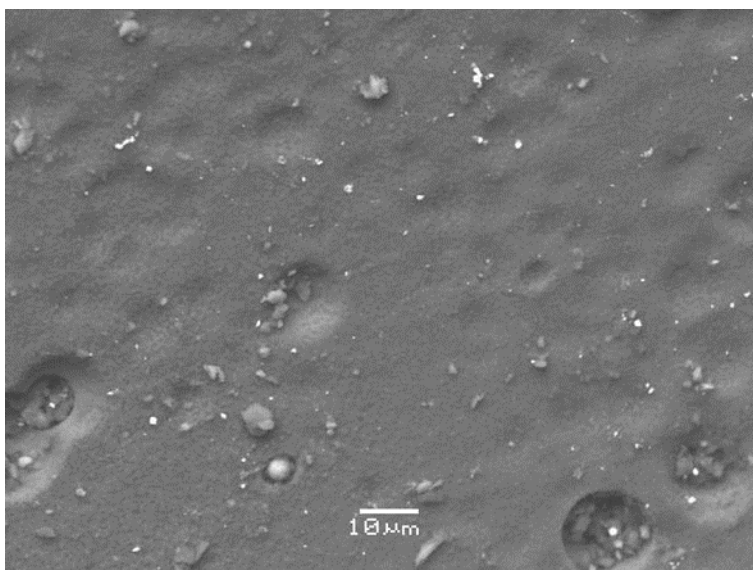


**Εικ 48: Μικροφωτογραφία SEM όπου απεικονίζεται κόκκος αιματίτη σε υελώδη μάζα**

Σημειακή ανάλυση στο κέντρο της φωτογραφίας

Element (%)

Al	0,44
Si	1,57
K	0,21
Ca	0,42
Mn	0,78
Fe	72,26
O	23,32

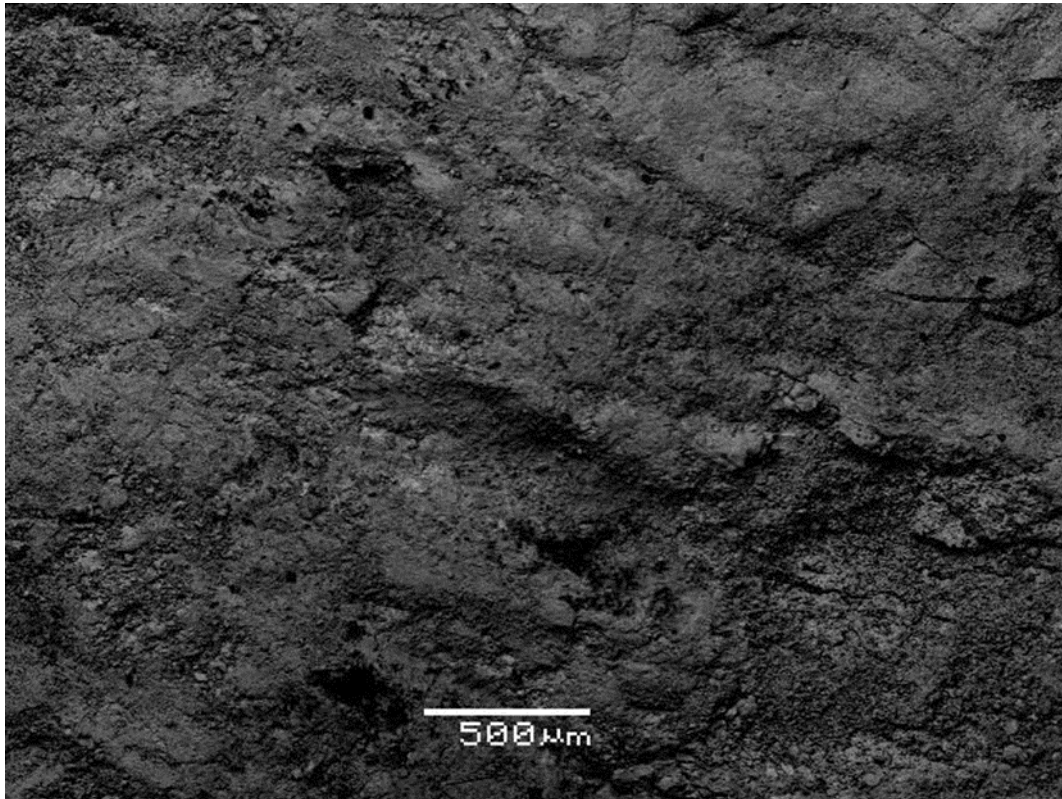


**Εικ 49: Μικροφωτογραφία SEM όπου απεικονίζεται η υελώδης μάζα**

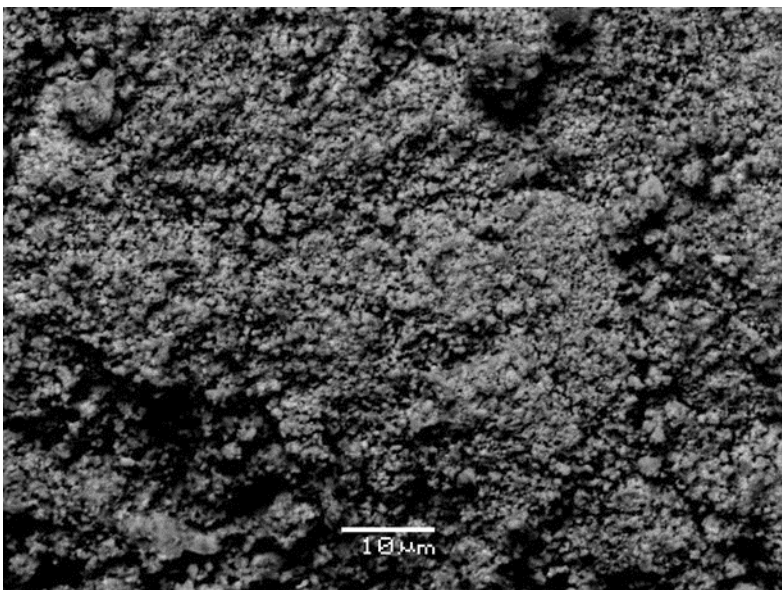
Σημειακή ανάλυση στο κέντρο της φωτογραφίας

Element (%)

Na	0,7
Al	5,76
Si	23,42
K	3,4
Ca	7,01
Ti	0,27
Mn	12,43
Fe	1,91
O	39,9



Εικ. 50: Μικροφωτογραφία SEM όπου διακρίνεται η δομή του δείγματος.



Εικ 51: Μικροφωτογραφία SEM όπου απεικονίζεται η μικροκοκκώδης δομή του μεταλλικού δείγματος

Σημειακή ανάλυση στο κέντρο της φωτογραφίας

<u>Element (%)</u>	
Pb	92,05
O	7,11

## 7: ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Ο χώρος των Κυκλάδων, στον οποίο συμπεριλαμβάνεται και η νότια Εύβοια ανήκει στην Αττικοκυκλαδική ζώνη και συμμετείχε σε δύο ορογενετικά επεισόδια: ένα στο Αν. Ιουρασικό-Κ. Κρητιδικό και ένα στο Αν. Ηώκαινο-Ολιγόκαινο. Στο Μέσο-Ανώτερο Μειόκαινο, η μικροπλάκα της Ανατολίας κινούμενη προς τα δυτικά άρχισε να ωθεί τον χώρο του Αιγαίου προ το νότο. Αποτέλεσμα της διαδικασίας αυτής ήταν η αύξηση της ταχύτητας σύγκλισης και η δημιουργία συνθήκων εφελκυσμού στην Αττικοκυκλαδική ζώνη, η οποία οδήγησε στην εκταφή των μεταμορφικών πυρήνων και συνοδεύτηκε από μαγματικές διεισδύσεις. Μια τέτοια διείσδυση θεωρείται ότι υπήρξε η αιτία γένεσης της μεταλλοφορίας Fe-Pb-Cu-Zn σουλφιδίων στην νότια Εύβοια και την Άνδρο, με κύριο σημείο απόθεσης την περιοχή Καλλιανού. Η ανακάλυψη σωρών σκωριών κοντά στον αρχαίο οικισμό της Αρχάμπολης, αλλά και στην Άνδρο (Υψηλή, Παλαιόπολη κλπ.), αποδεικνύουν ότι η αφθονία σιδηρούχων αποθέσεων οδήγησε στην ταχύτατη ανάπτυξη της σιδηρομεταλλουργίας στα δύο νησιά.

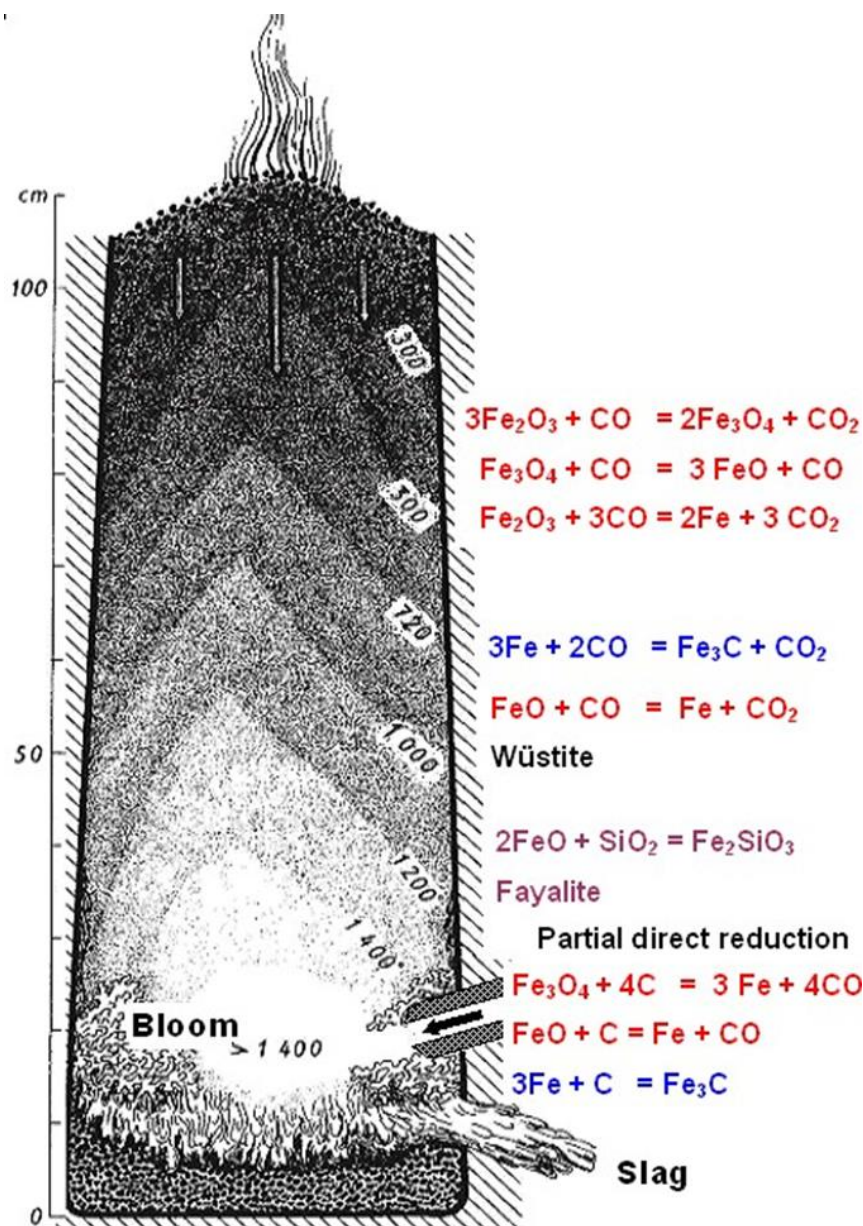
Ειδικότερα, ο αρχαιολόγος D. Keller, τοποθετεί την ίδρυση του οικισμού της Αρχάμπολης στον 8<sup>ο</sup>-7<sup>ο</sup> αιώνα π.Χ., με βάση τα τέχνηρα που ανακαλύφθηκαν, αλλά και την ομοιότητά του με το γνωστό οικισμό της Ζαγοράς στην Άνδρο, ο οποίος χρονολογείται στην Γεωμετρική περίοδο (Keller 1984, 1985). Η άποψη αυτή ενισχύεται από την αρχαιολογική έρευνα με επικεφαλής την Μαρία Παναγοπούλου, η οποία έφερε στο φως τμήμα πίθου που χρονολογήθηκε στον 6<sup>ο</sup> αι. π.Χ., αλλά και ενδείξεις για παλαιότερη φάση κατοίκησης που πιθανώς είχε καταστραφεί ήδη από την αρχαιότητα. Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας μελετήθηκαν οι σκωρίες που εντοπίστηκαν πλησίον του αρχαιολογικού χώρου με στόχο να διεξαχθούν χρήσιμα συμπεράσματα για τη δομή, την ορυκτολογική τους σύσταση και πιθανή πηγή προέλευσης.

### Θερμοκρασία της μεταλλουργικής δραστηριότητας

Πριν εξετασθεί η προέλευση του υλικού που χρησιμοποιούταν για την παραγωγή, σιδήρου, θα πρέπει να προσδιοριστούν οι συνθήκες τήξης του στον κλίβανο. Εντούτοις, τα διαφορετικά σημεία τήξης των συνθετικών ορυκτών, αλλά και της υελώδους φάσης καθιστούν τον προσδιορισμό αυτό εξαιρετικά δύσκολο. Η διαδικασία αυτή δυσχεραίνεται, αν συνυπολογιστεί ότι πιθανότατα χρησιμοποιήθηκαν ευτηκτικοί παράγοντες, για παράδειγμα οξειδία μαγγανίου. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, για την αναγωγή του σιδηρομεταλλεύματος χρησιμοποιούταν ξυλοκάρβουνο, το οποίο καιόμενο δημιουργούσε μονοξείδιο του άνθρακα (CO). Η αναγωγή του σιδήρου,



όμως, συνήθως δεν πραγματοποιούνται σε ένα μόνο στάδιο, αλλά ως ενδιάμεσα προϊόντα σχηματίζονται μαγνητίτης κάτω από τους 300°C και βουσίτης μεταξύ 300-1000°C (βλ. εικόνα 52).

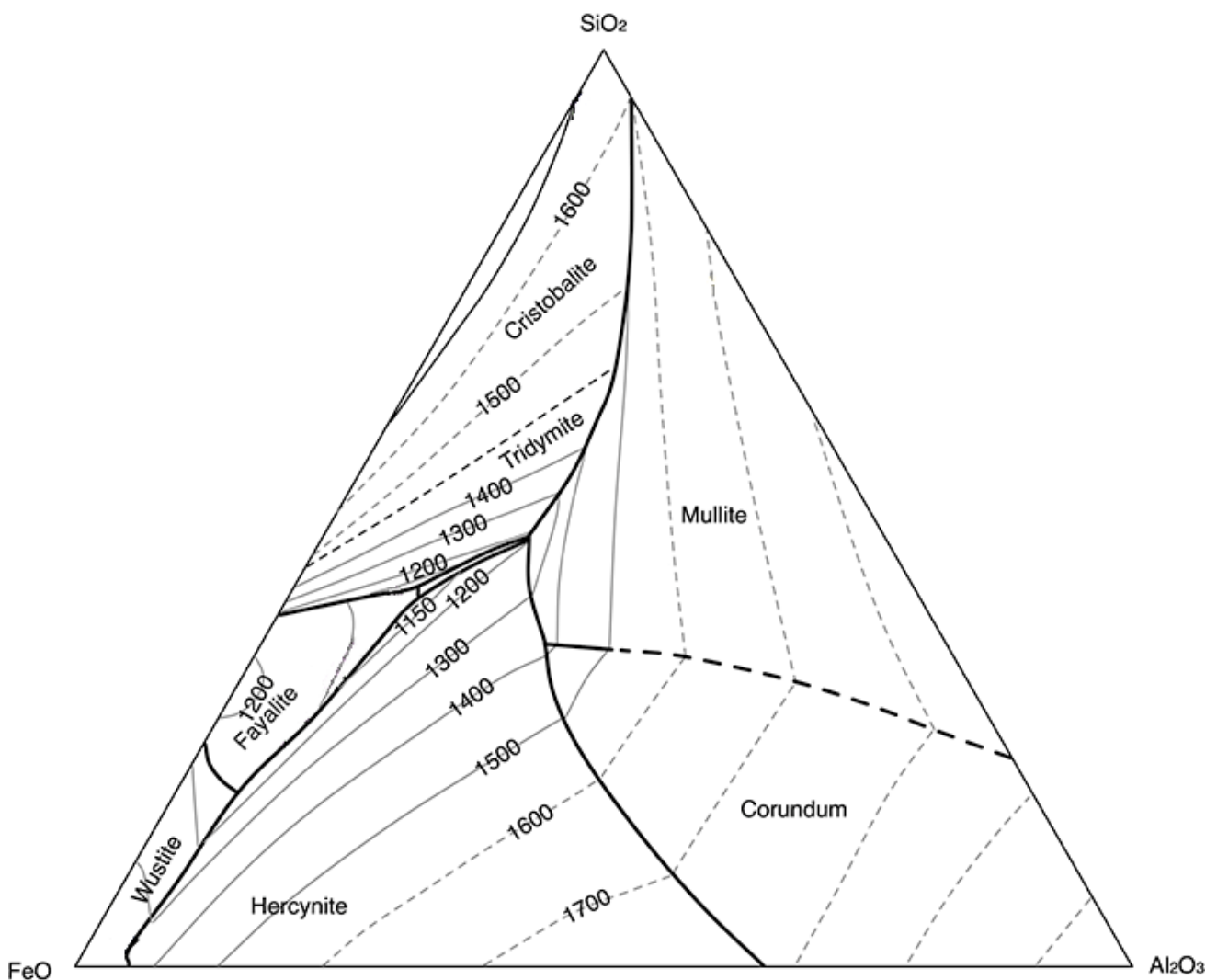


Εικ. 52: Η θερμοκρασιακή διαστρωμάτωση σιδηρομεταλλουργικής καμίνου (τροποποιημένο από Pleiner, 2000)<sup>[87]</sup>

Ακόμη, σε θερμοκρασίες μεταξύ 1000°C και 1200°C, ο βουσίτης αντιδρά με το διοξείδιο του πυριτίου ( $\text{SiO}_2$ ) και σχηματίζει φαυαλίτη. Οι Seikh et al (2010), μελέτησαν σιδηρούχες σκωρίες από τον 4<sup>ο</sup> αι. μ.Χ. στην Ινδία και κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η κάμιнос, από την οποία παράχθηκαν, λειτουργούσε στους 1250-1300°C, δεδομένου ότι ο φαυαλίτης έχει σημείο τήξης στους 1205°C και το ευτηκτικό σημείο βουσίτη-φαυαλίτη βρίσκεται στους 1177°C.



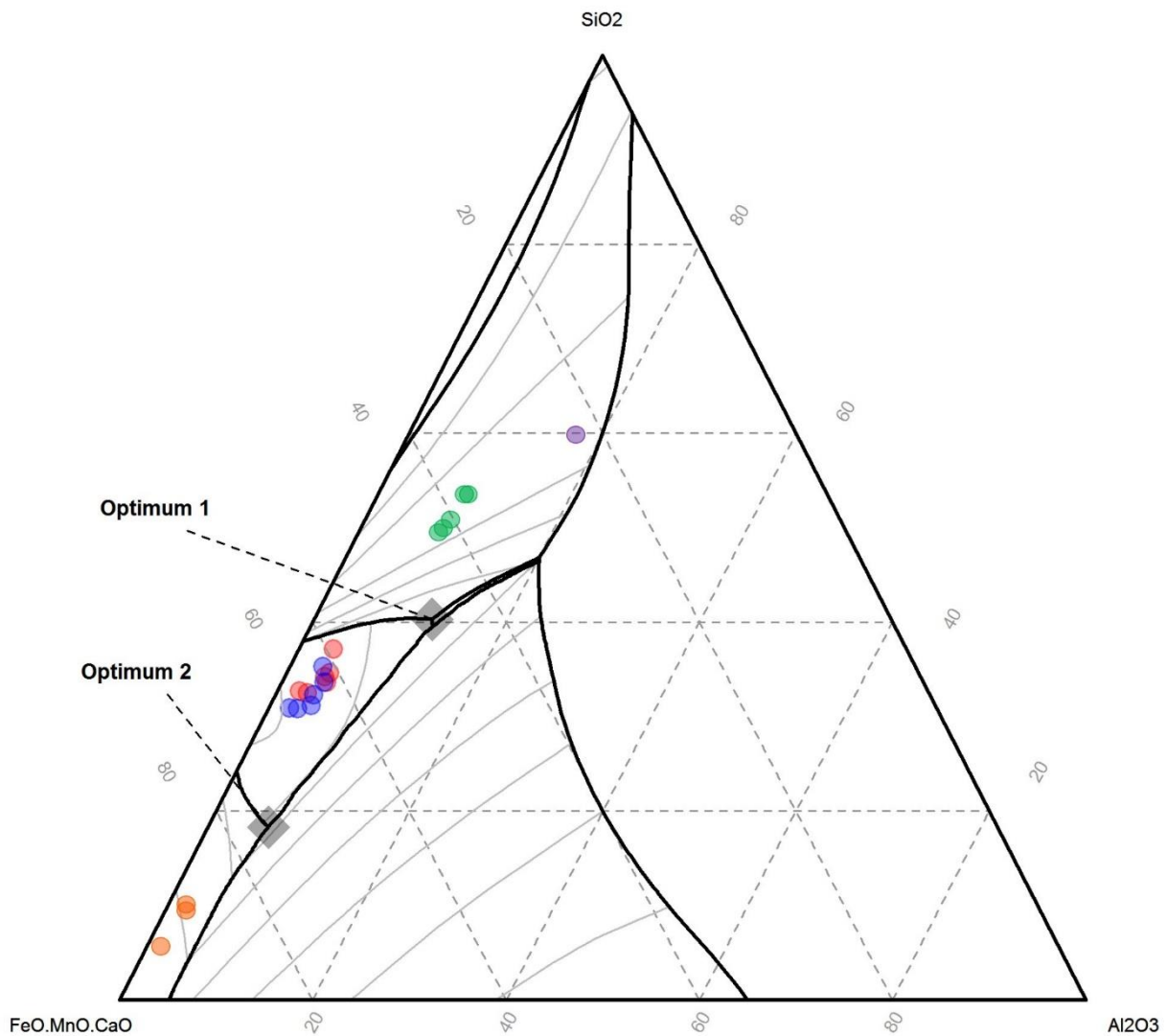
Παράλληλα, ενδιαφέροντα στοιχεία δίνει και η σειρά ασβεστούχων ολιβινών monticellite-kirschsteinite, όπου ο μοντισελλίτης ( $\text{CaMgSiO}_4$ ) είναι το μαγνησιούχο μέλος και ο κίρσταϊνίτης ( $\text{CaFeSiO}_4$ ) το σιδηρούχο. Οι Mukhopadhyay and Lindsley (1983) μελετώντας τη σύνθεση φαυαλίτη-κίρσταϊνίτη, ανακάλυψαν ότι οι Ca-ούχοι ολιβίνες δημιουργούνται στους 1165-1170°C, ενώ ο φαυαλίτης σχηματίστηκε στους 1100°C περίπου, σε ατμόσφαιρα CO-CO<sub>2</sub>. Αντίστοιχα οι Sharp and Mittwed (2011) ερευνώντας σκωρίες πλούσιες σε φαυαλίτη-κίρσταϊνίτη, βρήκαν ότι η ενδιάμεση ύελος σχηματίστηκε σε θερμοκρασίες 1100–1200°C. Συνεπώς, η ύπαρξη φαυαλίτη στις σκωρίες αποδεικνύει ότι η θερμοκρασία στην κάμινο έφτανε τους 1200°C, όπως φαίνεται και στο τριγωνικό διάγραμμα φάσεων FeO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Εικ 53: Διάγραμμα φάσεων FeO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (τροποποιημένο από Muir, 1957)

Αντίστοιχη εικόνα παρουσιάζουν και οι σιδηρούχες σκωρίες από την Άνδρο. Προβαλλόμενες στο τριγωνικό διάγραμμα SiO<sub>2</sub>-FeO[+MnO+CaO]-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, οι σκωρίες

καταλαμβάνουν μια περιοχή μεταξύ του καθαρού  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  και του σημείου Optimum 1, το οποίο ορίζει την μέγιστη περιεκτικότητα  $\text{SiO}_2$  στο τήγμα που επιτρέπει τον σχηματισμό φαυαλίτη (Stamatakis and Palaiokrassa, αδημοσίευτο).



**Εικ 54:** Προβολή σκωριών από την Αρχάμπολη και την Άνδρο (Stamatakis and Palaiokrassa, αδημοσίευτο). Τα δείγματα της Άνδρου σημειώνονται με μπλε (σκωρίες) και κόκκινο (μετάλλευμα). Με πορτοκαλί σημειώνονται οι σιδηρούχες σκωρίες της Αρχάμπολης, με πράσινο οι υελώδεις και με μωβ το δείγμα ARPL4 (ημι-τηγμένο πέτρωμα)

Τόσο στα δείγματα από την Αρχάμπολη, όσο και σε αυτά της Άνδρου, το  $\text{MnO}$  δεν μπορεί να αναχθεί στην κάμινο, οπότε αντιδρά με το  $\text{SiO}_2$  και σχηματίζει  $\text{Mn-Fe-Ca}$  πυριτικές ενώσεις, οι οποίες αποτελούν την υελώδη κύρια μάζα. Συνεπώς, όπως αναφέρουν οι συγγραφείς, στις σκωρίες της Άνδρου η κρυστάλλωση ξεκινά πρώτα

από τον μεταλλικό σίδηρο. Ακολουθεί ο βουστίτης, ορυκτές φάσεις που προκύπτουν από την αντίδραση του FeO με το SiO<sub>2</sub> (φαυαλίτης, βουσταμίτης, τεφροΐτης, κρισταϊνίτης) και τέλος ύελος μελιλιθικής σύστασης (Stamatakis and Palaiokrassa, αδημοσίευτο).

Αντίθετα, στα δείγματα της Αρχάμπολης, η ύελος αποτελείται σχεδόν αποκλειστικά από βουσταμίτη, φαυαλίτη και τεφροΐτη, ανάλογα με την περιεκτικότητα του δείγματος σε μαγγάνιο. Δεν βρέθηκε κρισταϊνίτης, μόνο σε ένα δείγμα εντοπίστηκε το μαγνησιούχο μέλος της ομόλογης σειράς, ο μοντισελλίτης (CaMgSiO<sub>4</sub>). Το γεγονός ότι ο Fe δεν σχηματίζει μόνος του πυριτικές ενώσεις με το ασβέστιο, αλλά προτιμά να εισέρχεται στη δομή του βουσταμίτη, οφείλεται μάλλον στην μεγάλη περιεκτικότητα των δειγμάτων σε MnO, το οποίο πιθανόν χρησιμοποιήθηκε ως ευτηκτικό μέσο. Ενδιαφέρον παρουσιάζει και η απουσία ορυκτών της ομάδας του μελίλιθου, με εξαίρεση τα δείγματα ARPL6 και ARPL9. Στο δείγμα ARPL6 εντοπίστηκε ακερμανίτης (Ca<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), ενώ στο δείγμα ARPL9 η σύσταση του μελίλιθου σύμφωνα με το ακτινοδιάγραμμα XRD είναι Ca<sub>5,95</sub> Na<sub>2,05</sub>[Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]<sub>2</sub>. Αυτή η διαφοροποίηση μάλλον οφείλεται στην χαμηλή συγκέντρωση των δειγμάτων σε Na<sub>2</sub>O και Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, τα οποία βρίσκονται συνήθως εγκλωβισμένα στο πλέγμα του αλβίτη και συνεπώς μη διαθέσιμα στο τήγμα.

Με βάση την ανάλυση XRF, τα δείγματα θα μπορούσαν να χωριστούν σε δύο κατηγορίες, ανάλογα τη σύστασή τους σε οξειδία:

- 1) Σιδηρούχα δείγματα, με Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > 80%.
- 2) Πυριτικά δείγματα, με SiO<sub>2</sub> να κυμαίνεται μεταξύ 46-50%.

### Σιδηρούχα δείγματα

Τα σιδηρούχα δείγματα αποτελούν υπολειμματικό σιδηρομετάλλευμα, το οποίο δεν κατάφερε να αναχθεί σε μεταλλικό Fe. Σε αυτήν την κατηγορία εντάσσονται τα δείγματα ARPL1, ARPL3, ARPL5. Αποτελούνται κυρίως από βουστίτη (FeO), ο οποίος βρίσκεται με τη μορφή σφαιροειδών έως βοτρυοειδών κόκκων σε φαυαλιτική κύρια μάζα (Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>). Ο φαυαλίτης είναι μαγγανιούχος, κυρίως στα δείγματα ARPL1 και ARPL3. Μάλιστα, στο δείγμα ARPL1, όπου έχουμε τη μεγαλύτερη συγκέντρωση MnO (5,97%), στην κύρια μάζα κυριαρχεί ο τεφροΐτης (Mn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>), το μαγγανιούχο μέλος δηλαδή της ομάδας του ολιβίνη. Η μικρότερη συγκέντρωση MnO (2,57%) εντοπίζεται στο ARPL5, ενώ το δείγμα ARPL3 περιέχει 4,68% MnO, με αποτέλεσμα να σχηματίζεται το ενδιάμεσο μέλος της σειράς φαυαλίτη-τεφροΐτη, ο κνεμπελίτης (Fe, Mn)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. Τα αποτελέσματα αυτά συμφωνούν με τα ευρήματα των Dimou et al. (1997), οι οποίοι είχαν εντοπίσει 4-8% περιεχόμενο σε MnO στον φαυαλίτη.

Η μεγαλύτερη συγκέντρωση μαγγανίου στον βουστίτη εντοπίστηκε στο δείγμα ARPL1 (3,9% MnO). Εκτός αυτών, σύμφωνα με τις αναλύσεις από το XRD, αλλά και τις μικροφωτογραφίες SEM, τα σιδηρούχα δείγματα περιέχουν τα εξής επουσιώδη ορυκτά:

- ARPL1: Σπεςσαρτίνης, α-χαλαζίας, συλβίνης, οξείδιο του ασβεστίου (CaO), οξείδιο του βαναδίου (VO), χαλκοπυρίτης, ασβεστίτης, ρουτίλιο
- ARPL3: α-χαλαζίας, ασβεστίτης, οξείδιο του ασβεστίου (CaO), αλβίτης
- ARPL5: α-χαλαζίας, ασβεστίτης, ανυδρίτης, ιλμενίτης, οξείδιο του ασβεστίου (CaO), αλβίτης, μαγνητίτης, σιδερίτης, μπραουνμυλλερίτης  $Ca_2(Al, Fe)_2O_5$

Με βάση τα όσα αναφέρθηκαν για το εσωτερικό της σιδηρομεταλλουργικής καμίνου, η ύπαρξη ορυκτών του σιδήρου όπως ο μαγνητίτης και ο σιδερίτης μπορεί να αποδοθεί σε ατελή αναγωγή του μεταλλεύματος. Αντίθετα, οξείδια όπως τα VO, TiO<sub>2</sub> (ρουτίλιο) και FeTiO<sub>3</sub> (ιλμενίτης) προέκυψαν λόγω των αναγωγικών συνθηκών στο εσωτερικό της καμίνου. Η παρουσία ασβεστίτη και CaO πιθανότατα προέρχεται από κομμάτια πυρίμαχου υλικού της καμίνου τα οποία είχαν παγιδευτεί στο εσωτερικό της σκωρίας. Η ύπαρξη χαλκοπυρίτη στο δείγμα ARPL1 αποτελεί ένδειξη ότι το μέταλλευμα προέρχεται από την μεταλλοφορία μικτών θειούχων που εντοπίζεται στην περιοχή, κατά πάσα πιθανότητα από κάποιο οξειδωμένο τμήμα της. Παράλληλα, στα δείγματα ARPL3 και ARPL5 εντοπίστηκαν, δύο κρύσταλλοι βαρύτη, ορυκτό που σχηματίζεται σε υδροθερμικά κοιτάσματα και συνοδεύει τη μεταλλοφορία. Η ύπαρξή του συνηγορεί υπέρ της παραπάνω άποψης για την προέλευση του σιδηρομεταλλεύματος. Αυτό θα εξηγούσε επίσης και την παρουσία ανυδρίτη. Παράλληλα, η παρουσία ορυκτών όπως ο σπεςσαρτίνης και ο μπραουνμυλλερίτης οφείλεται στη κρυστάλλωση της υέλου. Ο χαλαζίας θα μπορούσε να έχει προκύψει είτε από κρυστάλλωση της υέλου είτε να προϋπήρχε μαζί με το μέταλλευμα, καθώς είναι γνωστό ότι τα μεικτά θειούχα στην νότια Εύβοια εμφανίζονται σε χαλαζιτικές φλέβες. Τέλος, ο συλβίνης είναι αδύνατον να είχε σχηματιστεί κατά την τήξη του μεταλλεύματος. Αντίθετα, θεωρείται πιθανή η δευτερογενής ανάπτυξή του, στους πόρους των σκωριών, δεδομένου ότι η πλαγιά από την οποία συλλέχθηκαν τα δείγματα είναι παραθαλάσσια και επηρεάζεται από ανέμους.

### Πυριτικά δείγματα

Σε αυτήν την κατηγορία εντάσσονται τα δείγματα ARPL2, ARPL4, ARPL6, ARPL7, ARPL8 και ARPL9. Εξ αυτών, το ARPL4 και το ARPL7 ξεχωρίζουν, διότι η ορυκτολογικές συστάσεις τους διαφέρουν ριζικά σε σχέση με τα υπόλοιπα. Το ARPL4 αποτελείται κυρίως από ορυκτά της ομάδας των πλαγιοκλάστων (αλβίτης, ανορθίτης)

και δευτερογενώς από α-χαλαζία, ασβεστίτη, μαγνητίτη, ιλλίτη, κεροστίλβη και μοσχοβίτη. Πρόκειται μάλλον για ημι-τηγμένο πέτρωμα (σχιστόλιθο), που περιείχε τη μεταλλοφορία, όπως αναφέρεται και στην εργασία των Dimou et al., δεδομένου ότι ο μοσχοβίτης και η κεροστίλβη είναι χαρακτηριστικά ορυκτά των μεταμορφωμένων πετρωμάτων.

Το ακτινοδιάγραμμα XRD του ARPL7 εμφανίζει κυρίως σιδηρούχες φάσεις, αλλά παρόλα αυτά η ανάλυση XRF έδωσε μόλις 2,9% περιεκτικότητα σε  $Fe_2O_3$ , 16,07%  $MnO$  και 50,8%  $SiO_2$ . Το δείγμα αποτελείται από βουσίτη, μαγκεμίτη ( $\gamma-Fe_2O_3$ ), γκαιίτη, α-χαλαζία, γροσσουλάριο, αλλουϊσίτη, μοντισελίτη, ακερμανίτη, σπινέλιο, κορούνδιο, μαγνησίτη, ιαδεΐτη, λεπιδοκροκίτη, καθώς και σημαντικό ποσοστό υέλου (με βάση τη μορφή του ακτινοδιαγράμματος). Πιθανόν να αντιπροσωπεύει μια μεταβατική ζώνη μεταξύ της βουσιτικής-φαύαλιτικής φάσης που σχηματίζεται στον πυθμένα της καμίνου και της μαγγανιούχου υελώδους φάσης που σύμφωνα με τον Bachmann (1980) δημιουργείται στα ανώτερα τμήματα της καμίνου, όταν το μέταλλευμα περιέχει υψηλό ποσοστό μαγγανίου.

Τα υπόλοιπα δείγματα είναι μικροπορώδεις υελώδεις σκωρίες, οι οποίες έχουν μακροσκοπικά μια γαλαζόχρωμη απόχρωση. Όπως παρατηρήθηκε και από τους Dimou et al. (1997), η ύελος έχει υποστεί μερική ανακρυστάλλωση, ωστόσο η ένταση του φαινομένου δεν είναι ίδια για τα όλα τα δείγματα. Η μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε άμορφο υλικό εμφανίζεται στα ARPL6 και ARPL9, ενώ ακολουθούν τα ARPL8 και ARPL2. Η περιεκτικότητα σε  $MnO$  κυμαίνεται μεταξύ του 26% (ARPL9) και 16% (ARPL8). Σύμφωνα με τους Dimou et al. (1997), οι μικρόλιθοι που σχηματίζονται από την ανακρυστάλλωση είναι βουσταμιτικής σύστασης ( $CaMnSi_2O_6$ ), κάτι που επιβεβαιώνεται και από την παρούσα εργασία. Εκτός του βουσταμίτη, με βάση τα δεδομένα των αναλύσεων από το XRD, αλλά και τις μικροφωτογραφίες SEM, οι υελώδεις σκωρίες περιέχουν τα εξής επουσιώδη ορυκτά:

- ARPL2: α-χαλαζίας, βουσίτης, ασβεστίτης
- ARPL6: α-χαλαζίας, ασβεστίτης, ακερμανίτης, λανγκμπεϊνίτης  $K_2Mg_2(SO_4)_3$ , αλβίτης
- ARPL8: δολομίτης, ασβεστίτης, α-χαλαζίας, χριστοβαλίτης, αιματίτης, αλβίτης, σιδηρίτης
- ARPL9: α-χαλαζίας, ασβεστίτης, αλβίτης, μελίλιθος, διοψίδιος, αιματίτης, γροσσουλάριος

Ορυκτά όπως ο χαλαζίας, ο χριστοβαλίτης, ο λανγκμπεϊνίτης, ο γροσσουλάριος και ο σιδηρίτης δημιουργήθηκαν από την ανακρυστάλλωση της υέλου, ενώ περιέχονται και μικρές ποσότητες σιδηρομεταλλεύματος που δεν κατάφεραν να αναχθούν (βουσίτης, αιματίτης). Όπως και στις σιδηρούχες σκωρίες, η ύπαρξη ασβεστίτη θεωρείται ότι οφείλεται σε υλικό που αποσπάστηκε από την κάμινο και ο αλβίτης μάλλον προέρχεται από το πέτρωμα που φιλοξενούσε την μεταλλοφορία. Τέλος, σημαντική είναι η ύπαρξη των ορυκτών της ομάδας του μελίλιθου (μελίλιθος, ακερμανίτης) και των πυροξένων (διοψίδιος). Σύμφωνα με τον Bachmann (1982), ο μελίλιθος σχηματίζεται όταν η αναλογία  $\text{MeO}$  (οξειδίο μετάλλου) προς  $\text{SiO}_2$  είναι 1,5:1, ενώ οι πυρόξενοι όταν η αναλογία αυτή φτάσει στο 1:1. Συνεπώς, προκύπτει ότι το δείγμα ARPL9 είναι το πιο απεμπλουτισμένο σε οξείδια μετάλλων, κάτι που σύμφωνα με το XRF ισχύει για όλα τα μέταλλα πλην του μαγγανίου.

Κλείνοντας την περιγραφή των δειγμάτων πρέπει να αναφερθεί ότι το δείγμα ARPL10 είναι ιδιαίτερα ασυνήθιστο, καθώς αποτελείται από καθαρό μόλυβδο. Είναι ελατό και σε καμία περίπτωση δεν πρόκειται για σκωρία. Πρόκειται λογικά για θραύσματα από κάποιο μεταλλικό αντικείμενο, το οποίο ίσως χρησιμοποιούταν για την κατεργασία του μεταλλεύματος.

Από τις χημικές αναλύσεις με τη χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου SEM, εντοπίστηκαν κόκκοι γαληνίτη στα δείγματα ARPL4 και ARPL6 (εικ. 28, 36, 37) και κόκκοι με Cu και As στο ARPL7 (εικ. 40, 41). Επιπλέον, ανιχνεύθηκαν ιδιαίτερα αυξημένες τιμές θαλλίου στα δείγματα ARPL1 (2028 ppm) και ARPL5 (925 ppm). Το θάλλιο είναι γνωστό ότι εμφανίζεται σε υψηλές συγκεντρώσεις σε υδροθεμικά περιβάλλοντα κάτω των 200°C, συσχετιζόμενο με σουλφίδια (Sobott, 1995) και ειδικά τον σιδηροπυρίτη, καθώς υποκαθιστά τον Fe στο πλέγμα του ορυκτού (Lopez-Arce et al., 2017). Το δεδομένο αυτό είναι σε συμφωνία με την υπόθεση που διατυπώθηκε από τους Vouduouris et al. (2011), οι οποίοι θεωρούν ότι η απόθεση των σουλφιδίων στην περιοχή της Καλλιανού πραγματοποιήθηκε στους 300-200°C. Τα ευρήματα αυτά συντείνουν στην άποψη ότι η πρωτογενής μεταλλοφορία του σιδηρομεταλλεύματος αποτελούταν από μεικτά θειούχα, τα οποία αποτελούσαν απομακρυσμένες εμφανίσεις του συστήματος με κέντρο την περιοχή Καλλιανού. Κατόπιν, το μέταλλευμα υπέστη οξείδωση με αποτέλεσμα την έκλυση των περισσότερο ευκίνητων στοιχείων και τον εμπλουτισμό σε σίδηρο, με τη μορφή υδροξυ-οξειδίων Fe.

Στον χάρτη της εικ. 5 σημειώνονται πιθανές πηγές του μεταλλεύματος. Αντίστοιχα κοιτάσματα σιδήρου από εξαλλοίωση μεικτών θειούχων έχουμε και στην Άνδρο, όπως στην περιοχή του Άγιου Πέτρου, όπου έχουν εντοπιστεί στο μέταλλευμα υπολειμματικός σιδηροπυρίτης και χαλκοπυρίτης, καθώς κι ένας κόκκος χρυσού διαμέτρου 50μm (Περλικός 1988, Βασιλάτος, 1990). Άλλωστε, αντίθετα με την εργασία των Dimou et al., εντοπίστηκαν υψηλές τιμές Cu σε τρία δείγματα (259 ppm

στο ARPL1, 360 ppm στο ARPL5 και 2117 ppm στο ARPL7), καθώς και 1036 ppm στο ARPL7. Επιπλέον, δεν ανιχνεύθηκαν υψηλές συγκεντρώσεις Cr και Co σε κανένα δείγμα (μέγιστες τιμές 347 και 30 ppm αντίστοιχα), όπως αυτές που αναφέρονται από τους Dimou et al. για τις κρυσταλλικές σκωρίες.

Ολοκληρώνοντας την ανάλυση της εργασίας αξίζει να αναφερθεί ότι οι αναλύσεις του SEM εντόπισαν ένα κόκκο κασσιτέρου στο δείγμα ARPL5 και ένα κόκκο Cu-Sn στο δείγμα ARPL8. Αν ληφθεί υπόψη το γεγονός ότι οι συγκεντρώσεις Sn δεν ξεπερνούν πουθενά τα 10 ppm, είναι μάλλον απίθανο ο κασσίτερος αυτός να προέρχεται από πρωτογενή μεταλλοφορία. Ίσως οι κόκκοι αυτοί να προέρχονται από θραύσματα εργαλείων που χρησιμοποιούνταν για να γεμίσουν την κάμινο με μέταλλευμα. Σε αυτήν την περίπτωση, θα ήταν μια ένδειξη ότι οι σκωρίες αυτές προέρχονται από την πρώιμη Εποχή του Σιδήρου, όπου ο σίδηρος ήταν ακόμη είδος πολυτελείας που χρησιμοποιούνταν για κοσμήματα και όπλα. Αυτή η έμμεση χρονολόγηση είναι κοντά στην παλαιότερη χρονολογία που τοποθετεί ο Keller την δημιουργία του οικισμού, τον 7ο αι. π.Χ.



## 8: ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Ως προς το αρχαιολογικό κομμάτι της έρευνας, προτείνεται η συνέχιση των ανασκαφών με στόχο να διασαφηνιστεί η έναρξη κατοίκησης της Αρχάμπολης, αλλά και το ερώτημα αν υπήρξε οργανωμένη πόλη ή απλός οικισμός μεταλλωρύχων.

Παράλληλα, προτείνεται να ερευνηθούν οι περιοχές πλησίον της Αρχάμπολης που εμφανίζουν μεταλλοφορίες Fe-Cu, PBG, Fe-Mn για να εξακριβωθεί η πηγή του μεταλλεύματος που χρησιμοποιούταν στην αρχαιότητα. Ένας πιθανός δείκτης που θα μπορούσε να αξιοποιηθεί είναι η ύπαρξη υψηλών τιμών Tl σε μεταλλοφορίες οξειδίων/υδροξειδίων Fe.

## 9: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

### Ξενόγλωσση

1. Alexander J. (1962), *Greeks, Italians and the ancient Balkan Iron Age*, *Antiquity* 36, pp.123-130
2. Aubouin J., Brunn J. H., Celet P., Dercourt J., Godfriaux I. & Mercier J. (1963), *Esquisse de la Géologie de la Grèce: Livre Mémoire Professeur Fallot*, *Mémoires Société géologique de France*, p. 383-610
3. Bachmann H.G. (1980), *Scientific studies in Early Mining and Extractive Metallurgy*, London, British Museum
4. Bachmann H.G. (1982), *The Identification of Slags from Archaeological Sites*, Institute of Archaeology, University of London, Occasional Papers 6
5. Baumeister A. (1864), *Topographische Skizze des Insel Euboia*, Lübeck
6. Bindi L. & Voudouris P. & Spry P.G. (2013), *Structural role of tellurium in the minerals of the pearceite-polybasite group*, *Mineralogical Magazine*, 77, p. 419-428
7. Bjorkman J.K. (1973), *Meteors and meteorites in the ancient Near East*, *Center for Meteorite Studies*, Arizona State University, Publication 12
8. Blake M. C. J., Bonneau M., Geysant J., Kienast J. R., Lepvrier C., Maluski H. & Papanikolaou D. (1981), *A geological reconnaissance of the Cycladic blueschist belt, Greece*, *Geological Society of America Bulletin*, 92, 247–254
9. Blümner H. (1886-7), *Technologie und terminologie der gewerbe und künste bei Griechen und Romern*, 152, vol.4, Leipzig
10. Bonneau M. (1982), *Evolution géodynamique de l'arc égéen depuis le Jurassique Supérieur jusqu' au Miocène*, *Bulletin de la Société Géologique de France*, 7, 229– 242
11. Bursian C. (1855), *Die dryopische Bauweise in Bautrümmern Euboia's*, *Archäologische Zeitung* 13, p. 129-142
12. Dimou E., Economou G., Markoylis M., Pantelias E., and Perdikatsis V., (1997), *Contribution to the study of the ancient slags of Archambolis, Karystos area, Euboea Island, Greece*, 2nd Southern European Conference on Archaeometry, Delphi, PACT, 45 (II), 6
13. Dubois R. and G. Bignot (1979), *Présence d'un "hardground" nummulitique au sommet de la série crétacée d'Almyropotamos (Eubée méridionale, Grèce)*, *CR Acad. Sci. Paris*, 289, 993–995
14. Dürr S, Altherr R., Keller J., Okrusch M., Seidel E. (1978), *The median Aegean crystalline belt: stratigraphy, structure, metamorphism, magmatism*, In: Closs H, Roeder D, Schmidt K (eds) *Alps, Apennines, Hellenides*. *Int Union Comm Geodyn Sci Rep*, 38, 455–476

15. Dürr S. (1986), *Das Attisch-kykladische Kristallin*, In: Jacobshagen, V. (ed.) *Geologie von Griechenland* Gebrüder Borntraeger, Berlin, 116–148
16. Godfriaux I. (1968), *Etude géologique de la région de l'Olympe (Grèce)*, Université de Lille, Faculté des Sciences
17. Huet B., Labrousse L., Monié P., Malvoisin B., & Jolivet L. (2015), *Coupled phengite  $^{40}\text{Ar}$ – $^{39}\text{Ar}$  geochronology and thermobarometry: P-T-t evolution of Andros Island (Cyclades, Greece)*, *Geological Magazine*, 152(4), 711–727 doi:10.1017/S0016756814000661
18. Katzir Y., Avigad D., Matthews A., Garfunkel, Z. & Evans B. (2000) *Origin, HP/LT metamorphism and cooling of ophiolitic mélanges in southern Evia (NW Cyclades)*, Greece, *Journal of Metamorphic Geology*, 18, 699–718
19. Keller D. (1984), *Archampolis: An Early Iron Age settlement and sanctuary in Southern Euboea*, *AJA* 88, p. 249
20. Keller D. (1985), *Archaeological survey in Southern Euboea; Greece: A reconstruction of human activity from Neolithic Times through the Byzantine period*, Ph. D. Diss., Indiana University
21. Kubler K. (1939), *Kerameikos I*. Berlin
22. Lopez-Arce P., Garcia-Guinea J., Garrido F. (2017), *Chemistry and phase evolution during roasting of toxic thallium-bearing pyrite*, *Chemosphere*, Volume 181, pp. 447–460
23. Muan A. (1957), *Phase Equilibria at Liquidus Temperatures in the System Iron Oxide– $\text{Al}_2\text{O}_3$ – $\text{SiO}_2$  in Air Atmosphere*, *Journal of the American Ceramic Society*, 40, pp. 121–133
24. Muhly, J.D., R. Maddin, T. Stech and E. Ozgen (1985), *Iron in Anatolia and the nature of the Hittite Iron industry*, *Anatolian Studies* pp. 67–84. 34
25. Muhly, James D. (2003), *Metalworking/Mining in the Levant*, pp. 174–183 in *Near Eastern Archaeology* ed. Suzanne Richard, pp. 179–180
26. Mukhopadhyay D. K., Lindsley D. H. (1983), *Phase relations in the join kirschsteinite ( $\text{CaFeSiO}_4$ )-fayalite ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ )*, *American Mineralogist*, 68, pp. 1089–1094
27. Neubauer F. (2005), *Structural control of mineralization in metamorphic core complexes*, In: Mao J, Bierlein FP (eds) *Mineral deposit research: meeting the global challenge*, Springer, Berlin-Heidelberg, pp 561–564
28. Nowicka M. (1975), *Les maisons à tour dans le monde grec*, Polska Akademia Nauk, Instytut Archeologii i Etnologii, Wrocław
29. Nüchter JA, Stöckhert B (2007), *Vein quartz microfabrics indicating progressive evolution of fractures into cavities during postseismic creep in the middle crust*, *J Struct Geol* 29:1445–1462
30. Papanikolaou D. (1978), *Contribution to the Geology of Aegean Sea. The island of Andros*, *Ann. Géol. Pays Hellén.*, 29/2, pp. 477–553

31. Papanikolaou, D. (1979), *Unités tectoniques et phases de déformation dans l'île de Samos*, Mer Egée, Grèce, Bull. Soc. Geol. Fr., 7, 745–752
32. Papanikolaou D., (1984), *The three metamorphic belts of the Hellenides: a review and a kinematic interpretation*, Spec. Publ. Geol. Soc. London, 17, pp. 551-561
33. Photos E. (1987), *Early Extractive Iron Metallurgy in N. Greece: a unified approach to regional archaeometallurgy*, PhD Dissertation, University of London
34. Pleiner R. (1980), *Early Iron Metallurgy in Europe*, in ‘The Coming of the Age of Iron’, T.A. Werthime and J.D. Muhly, eds. New Haven, pp. 375-416
35. Pleiner R. (2000), *Iron in Archaeology: The European Bloomery Smelters*, Praha: Archeologický ústav AVČR
36. Popham N. R., L. H. Sackett and P. G. Themelis (1980), *Lefkandi I: The Iron Settlement*, BSA Supplementary Volume 11. London
37. Powel B. (1899), *Trips in Euboea*, ASCSA, Ανέκδοτα κείμενα
38. Rangabé A.R. (1852), *Memoires presentés par divers savants à l' Académie des inscriptions et Belles-lettres de l' Institut de France*, Première Série Tome III, Paris, p.197-239
39. Ring U., P. W. Layer, and T. Reischmann (2001), *Miocene high-pressure metamorphism in the Cyclades and Crete, Aegean Sea, Greece: Evidence for large-magnitude displacement on the Cretan detachment*, Geology, 29, 395–398
40. Ring U., and P. W. Layer (2003), *High-pressure metamorphism in the Aegean, eastern Mediterranean: Underplating and exhumation from the Late Cretaceous until the Miocene to recent above the retreating Hellenic subduction zone*, Tectonics, 22(3), 1022, doi: [10.1029/2001TC001350](https://doi.org/10.1029/2001TC001350)
41. Ring U., Glodny J., Will T. & Thomson S. (2007), *An Oligocene extrusion wedge of blueschist-facies nappes on Evia, Aegean Sea, Greece: implications for the early exhumation of high-pressure rocks*, Journal of the Geological Society, London, 164, 637–652
42. Robertson A. H. F., Clift P. D., Degnan P. & Jones G. (1991), *Palaeogeographic and palaeotectonic evolution of the Eastern Mediterranean Neotethys*, Palaeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol, 87, 289-344
43. Sakharova M.S., Batrakova Y.A., Ryakhovskaya S.K. (1976), *The effect of anion composition of solutions on coprecipitation of gold and silver on sulphides*, Geochem. Intl., 13, pp. 160-166
44. Sharp W.E. and Mittwede K.S. (2011), *Medieval Kirschsteinite-Bearing Iron Slags of the Develi-Yahyali Area (Kayseri), Turkey*, Proceedings, 10th International Congress for Applied Mineralogy (ICAM), 1-5 August 2011, Trondheim, Norway, Broekmans, MATM (editor), p. 649-656

45. Sheikh M.R., Acharya B.S. and R.K. Gartia, (2010), *Characterization of iron slag of Kakching, Manipur by X-ray and optical spectroscopy*, Indian J. Pure Applied Phys., 48: 632-634
46. Shuyun C., Neubauer F., Bernroider M., Junlai L. (2013), *The lateral boundary of a metamorphic core complex: The Moutsounas shear zone on Naxos, Cyclades, Greece*, Journal of Structural Geology, 54, 103-128
47. Snodgrass A.M. (1980), *Iron and early metallurgy in the Mediterranean*, in 'The Coming of the Age of Iron', W.A. Werthime and J. D. Muhly, eds., Yale University Press, pp. 335-74
48. Sobott R.J.G. (1995), *Minerals and calculated low-temperature phase equilibrium in the pseudoternary system  $Tl_2S-As_2S_3-Sb_2S_3$* , Miner. Petrol, 53, pp. 277-284
49. Stamatakis M. and Palaiokrassa L. (unpublished)
50. Tylecote R.F. (1987), *The early history of metallurgy in Europe*, Longman, London
51. Tylecote R.F. (1992), *A History of Metallurgy, 2nd Edition*, Antony Rowe Ltd, London
52. Voudouris P, Katerinopoulos A, Kiliass S, Melfos V, Detsi K, Vastardi A. (2005), *Mineralogical and microthermometrical studies of alpine fissures and quartz veins from south Evia Island*, 2nd Congress of Committee of the Economic Geology Mineralogy and Geochemistry of the Greek Geological Society, Thessaloniki, October 2005, pp 29–38
53. Voudouris P, Spry PG (2008), *A new occurrence of cervelleite-like phases and Te- polybasite from gold-bearing veins in metamorphic rocks of the Cycladic Blueschist Unit, Greece*, 33rd International Geological Congress, MRD-09 Au-Ag telluride-selenide deposits, CD-ROM, Abstract
54. Voudouris P.C., Spry P.G., Sakellaris G.A., Mavrogonatos C. (2011), *A cervelleite- like mineral and other Ag-Cu-Te-S minerals [ $Ag_2CuTeS$  and  $(Ag,Cu)_2TeS$ ] in gold- bearing veins in metamorphic rocks of the Cycladic Blueschist Unit, Kallianou, Evia Island, Greece*, Miner Petrol 101, 169–183
55. Voudouris P, Mavrogonatos C, Graham I, Giuliani G, Tarantola A, Melfos V, Karampelas S, Katerinopoulos A, Magganas A. (2019), *Gemstones of Greece: Geology and Crystallizing Environments*, Minerals 9(8):461  
<https://doi.org/10.3390/min9080461>
56. Waldbaum J. (1980), *The first archaeological appearance of iron and the Transition to the Iron Age* in 'The Coming of the Age of Iron', T A Werthime and J D Muhly, (eds.), Yale University Press, pp. 69-98
57. Xypolias P., Dimitris S., Chatzaras V., Kokkalas S., Koukouvelas I. (2010), *Vorticity of flow in ductile thrust zones: Examples from the Attico-Cycladic*

### Ελληνική βιβλιογραφία

58. Αλεξούλη-Λειβαδίτη Α. (1978), *Τα μικτά θειούχα μεταλλεύματα της περιοχής Καλλιανού, Νοτίου Ευβοίας*, Διδακτορική διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα
59. Ανδρονόπουλος Β. (1962), *Γεωλογική κατασκευή της Νοτίου Ευβοίας: γεωλογία, πετρολογία, κοιτασματολογία*, Διδακτορική διατριβή, Αθήνα
60. Βαξεβανόπουλος Μ. (2017), *Καταγραφή και μελέτη της αρχαίας μεταλλευτικής δραστηριότητας στο όρος Παγγαίο, Α. Μακεδονία*, Διδακτορική διατριβή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης
61. Βασιλάτος Χ. (1990), *Ορυκτολογικές και πετρογραφικές παρατηρήσεις σε πυριγενή πετρώματα και μεταλλεύματα στη νήσο Άνδρο*, Διπλωματική εργασία, Αθήνα, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών
62. Ζιάννη Α.-Μ. (2012), *Η επεξεργασία του χαλκού και του σιδήρου και τα μεταλλικά αντικείμενα της Υστερας Εποχής του Χαλκού και του Σιδήρου στην Νότιον Ελλάδα*, Διδακτορική διατριβή, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών
63. Θεοφιλόπουλος Δ., Βακόνδιος Ι. (1982), *Γεωλογική και κοιτασματολογική έρευνα στην περιοχή Καλλιανού, ΝΑ Εύβοια*, Ορυκτός Πλούτος 19:27-50
64. ΙΓΜΕ (1997), *Γεωλογικός χάρτης της Ελλάδος 1:50.000, Φύλλο Κάρυστος-Πλατανιστός*
65. Καραβούλια Χ. (2015), *Τεκτονικές διεργασίες κατά την ανάδυση των Κυανοσχιστολίθων της κεντρικής Σικίνου (ΝΑ Κυκλάδες)*, Μεταπτυχιακή Διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών
66. Κατσικάτσος Γ. (1978), *Ο ορυκτός πλούτος στην περιοχή του νομού Εύβοιας*, Εσωτερική Αναφορά, Διεύθυνση Κοιτασματολογίας, ΙΓΜΕ, p.27
67. Κουή Μ., Αβδελίδης Ν., Θεοδωρακέας Π., Χειλάκου Ε. (2015), *Μη καταστρεπτικές και φασματοσκοπικές μέθοδοι εξέτασης των υλικών*, [ηλεκτρ.βιβλ.], Αθήνα: Σύνδεσμος Ελληνικών Ακαδημαϊκών Βιβλιοθηκών, Διαθέσιμο στο: <http://hdl.handle.net/11419/6168>
68. Κουφόγιαννης Η. (2015), *Μελέτη των μεταμορφωμένων πετρωμάτων της περιοχής της Κάρυστου (Ν. Εύβοια)*, Μεταπτυχιακή διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών
69. Μαντέλος Κ. (2016), *Προσδιορισμός και ταυτοποίηση πιγμένων σε Μακεδονικό ταφικό μνημείο Ελληνιστικής περιόδου με τη χρήση Φασματοσκοπικών και μη*



καταστρεπτικών μεθόδων, Διπλωματική εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

70. Μήτσης Ι. (2019), *Η περιθλασιμετρία ακτίνων Χ (XRD) ως ορυκτοδιαγνωστική μέθοδος*, Σημειώσεις στα Βιομηχανικά Ορυκτά και Πετρώματα, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών
71. Μουστάκα Ε. (2011), *Τεκτονική ανάλυση και ορυκτοχημική μελέτη των μεταμορφωμένων πετρωμάτων του όρους Όχη*, Μεταπτυχιακή διατριβή, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών
72. Παναγοπούλου Μ. (1994), *Αρχάμπολη: Αρχαιολογική έρευνα*, Αθήνα
73. Παναγοπούλου Μ., Μπουκάρας Κ. (1999), *Αρχάμπολη: Κάβο Ντόρο, Εύβοια* (φυλλάδιο), Υπουργείο Πολιτισμού ΙΑ΄ Εφορεία Προϊστορικών και Κλασικών Αρχαιοτήτων, Χαλκίδα
74. Παπαδόπουλος Σ., Νεράντζης Ν. (2012), *Η παραγωγή σιδήρου στο Νομό Καβάλας και την ευρύτερη περιοχή κατά τα ιστορικά χρόνια*. Στο: Ρουδομέτωφ, Β.Ν. (2012) *Η Καβάλα και τα Βαλκάνια. Η Καβάλα και η Θράκη*. Πρακτικά Γ΄ Διεθνούς συνεδρίου βαλκανικών ιστορικών σπουδών. 17 – 18 Σεπτεμβρίου 2010, Καβάλα, Τόμος Α΄
75. Παπαδοπούλου Σ. (2011), *Η γεωμετρία της πλαστικής παραμόρφωσης στο κάλυμμα της Όχης (Εύβοια)*, Μεταπτυχιακή διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών
76. Παπανικολάου Δ. (1976), *Η ηλικία του Κρυσταλλοσχιστώδους εις την Νήσον Άνδρον*, Πρακτ. Ακαδ. Αθηνών, 51, 292-301
77. Παπανικολάου Δ. (1978), *Γεωλογικά έρευνα εις Νήσον Άνδρον*, Διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Αθηνών, σ. 231
78. Περλικός Π. (1988), *Βασική κοιτασματολογική έρευνα στη Νότια Εύβοια και νήσο Άνδρο*, Αθήνα, ΙΓΜΕ
79. Περλικός Π. (1989), *Μερικές νέες απόψεις για τη γεωλογία και τη μεταλλοφορία της νότιας Εύβοιας*, Δελτ. Ελλ. Γεωλ. Εταιρ. 23:327–344
80. Πιπερίδης Γ. (2012), *Φάσεις πλαστικής παραμόρφωσης στα μεταμορφωμένα πετρώματα της Ανατολικής Καρυστίας*, Διπλωματική εργασία, Πανεπιστήμιο Πατρών
81. Σαΐτη Ν. (2017), *Χαρακτηρισμός και προέλευση αρχαίων μεταλλουργικών σκωριών από το Αρχαίο Θέατρο της Καρθαίας νήσου Κέας*, Πτυχιακή εργασία, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών
82. Χιδίρογλου Μ. (2012), *Η αρχαία Καρυστία: συμβολή στην ιστορία και αρχαιολογία της περιοχής από τη γεωμετρική έως και την αυτοκρατορική εποχή*, Διδακτορική διατριβή, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών

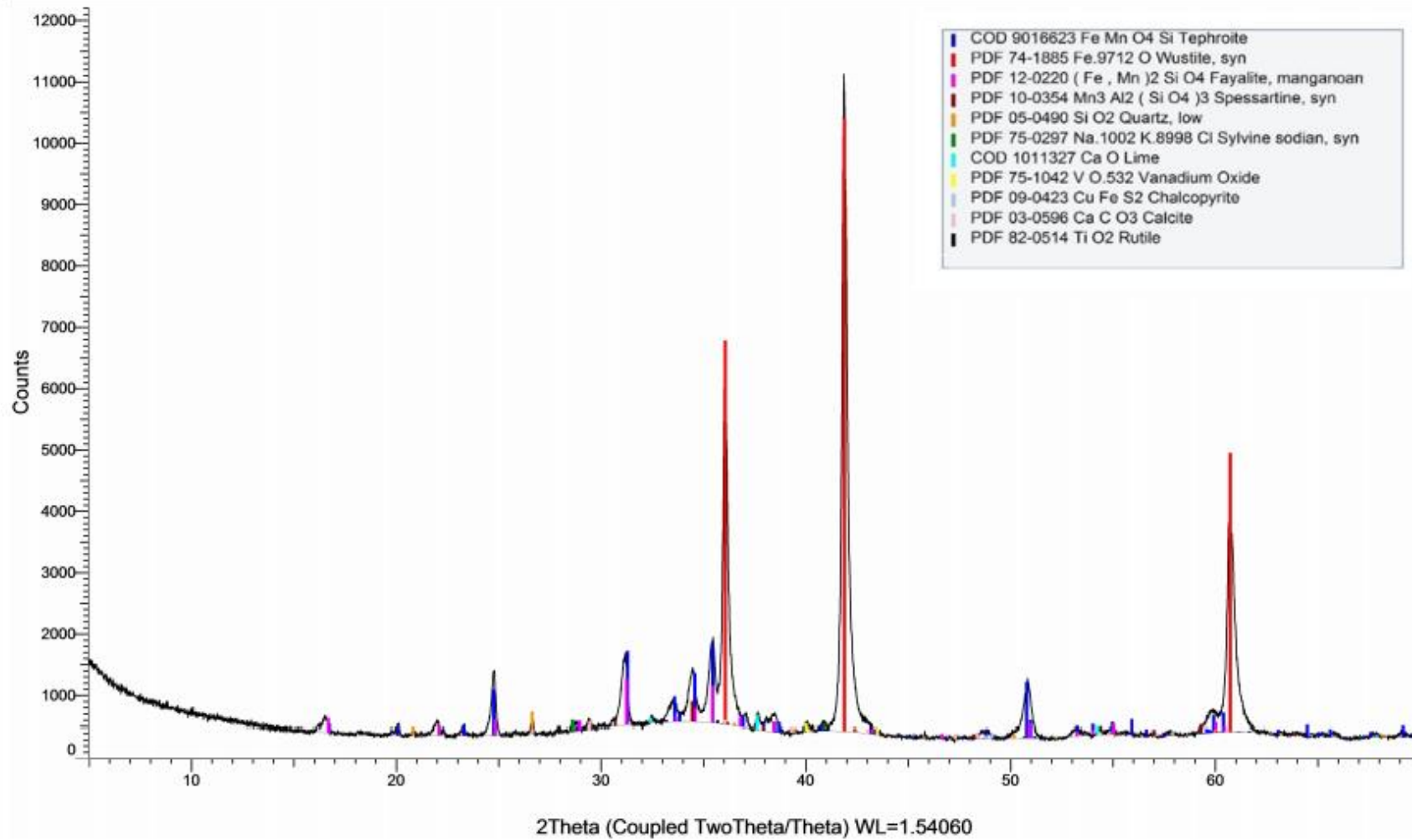
### Διαδικτυακές πηγές

83. <https://www.canadianmysteries.ca/sites/vinland/lanseauxmeadows/ironworking/indexen.html> (Ημερομηνία ανάκτησης 8/6/2021)
84. <https://anitachowdry.wordpress.com/2014/07/30/the-ancient-art-of-smelting-iron-in-a-bloomery/> (Ημερομηνία ανάκτησης 8/6/2021)
85. Εφορεία Αρχαιοτήτων Εύβοιας  
<https://www.efaeuv.gr/sites/karystos/archaboli/archaboli-gr.html> (Ημερομηνία ανάκτησης 23/5/2021)
86. <https://www.911metallurgist.com/blog/sample-preparation-methods-for-xrf-analysis> (Ημερομηνία ανάκτησης 8/6/2021)
87. [https://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/iss/kap\\_a/illustr/ia\\_2\\_4.html](https://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/iss/kap_a/illustr/ia_2_4.html)  
(Ημερομηνία ανάκτησης 8/6/2021)

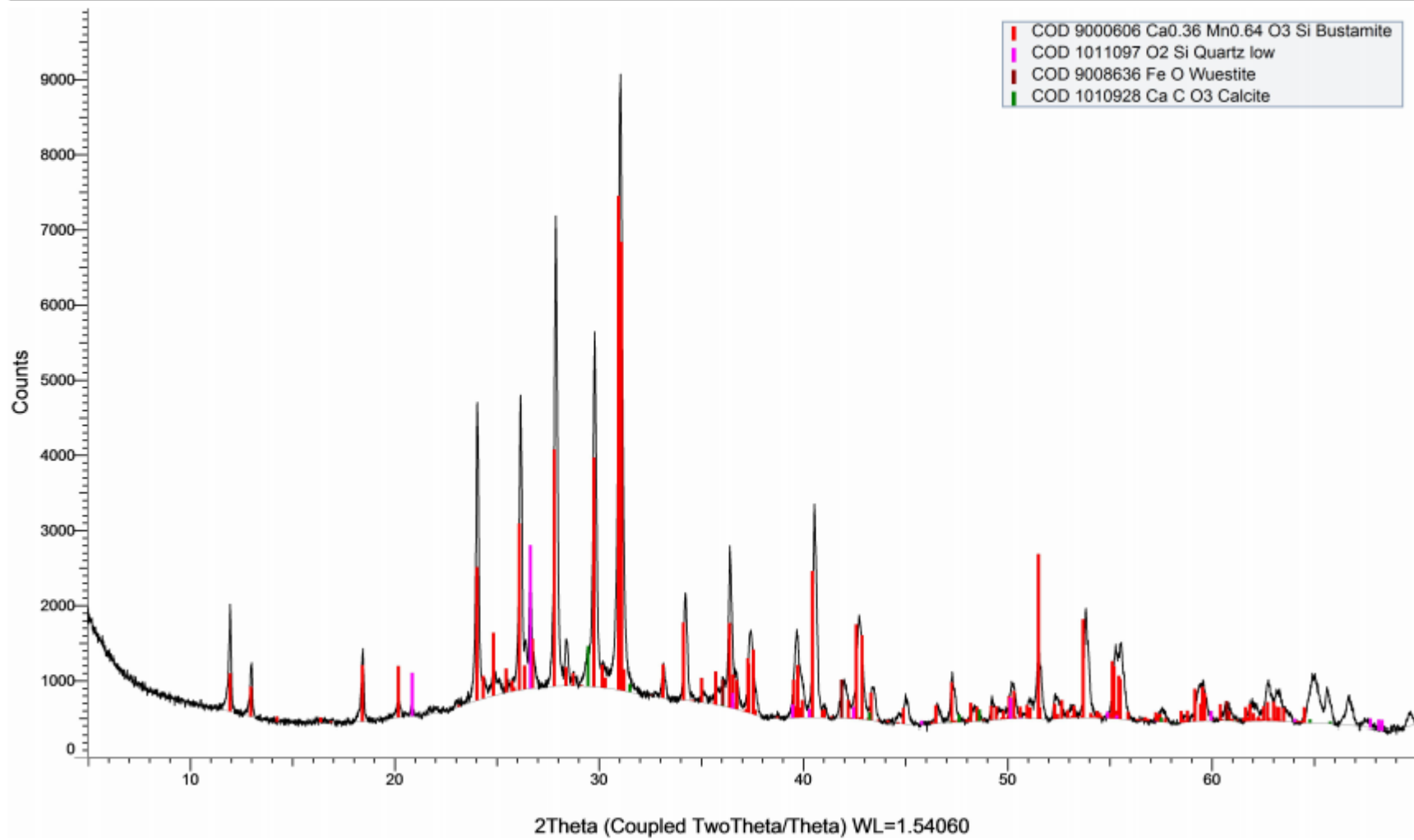
## 10. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Αναλύσεις XRD

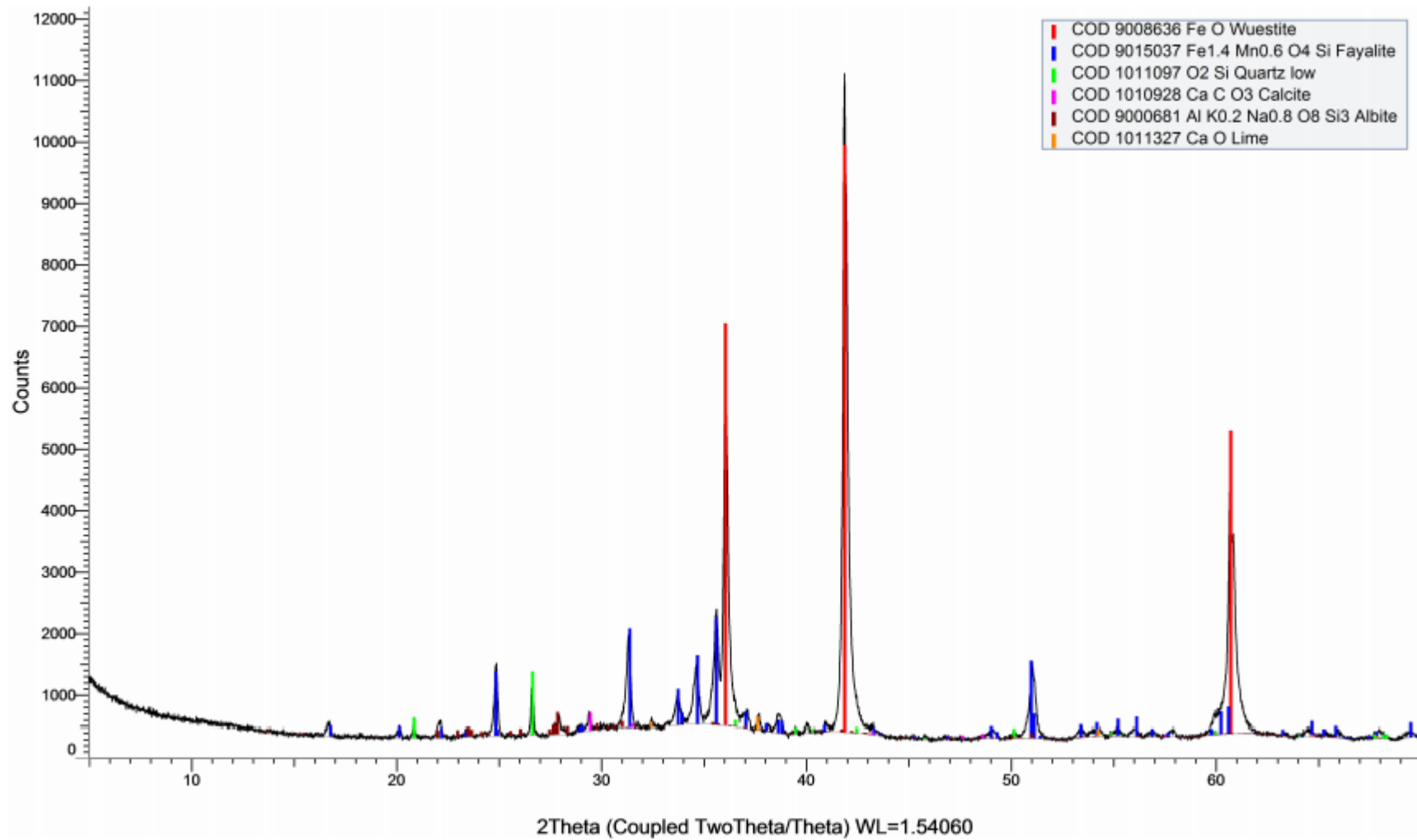
ARPL1



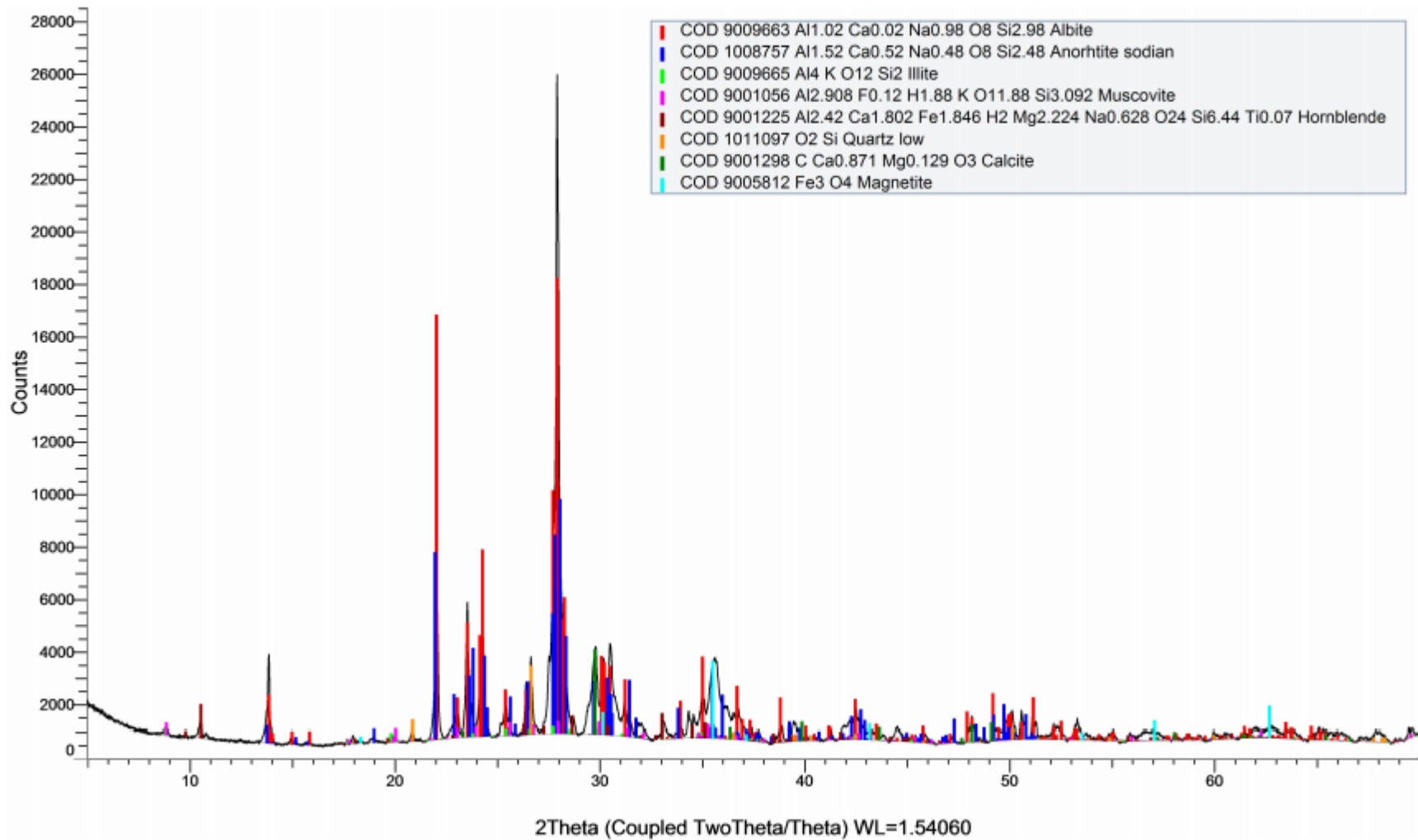
# ARPL2



# ARPL3

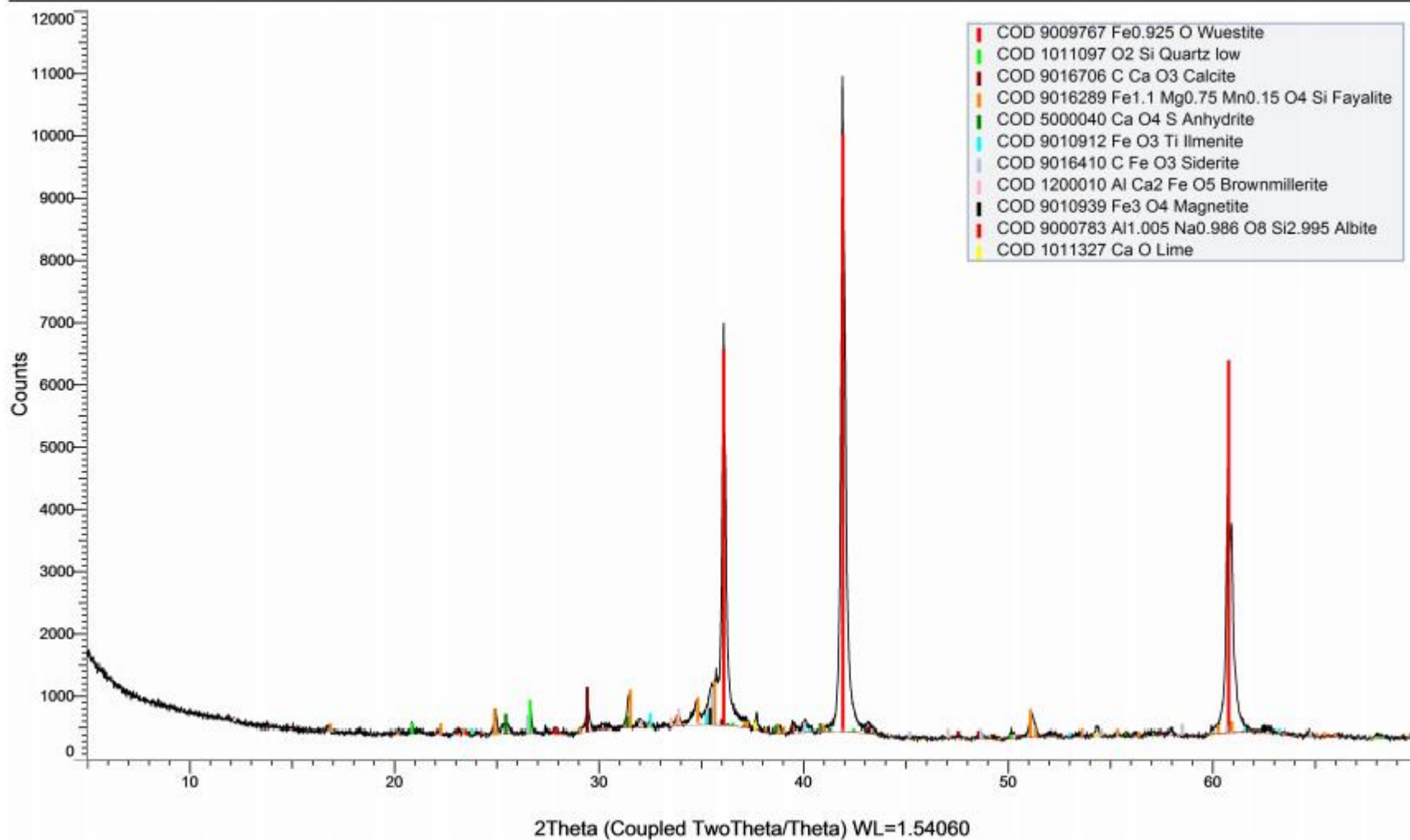


# ARPL4

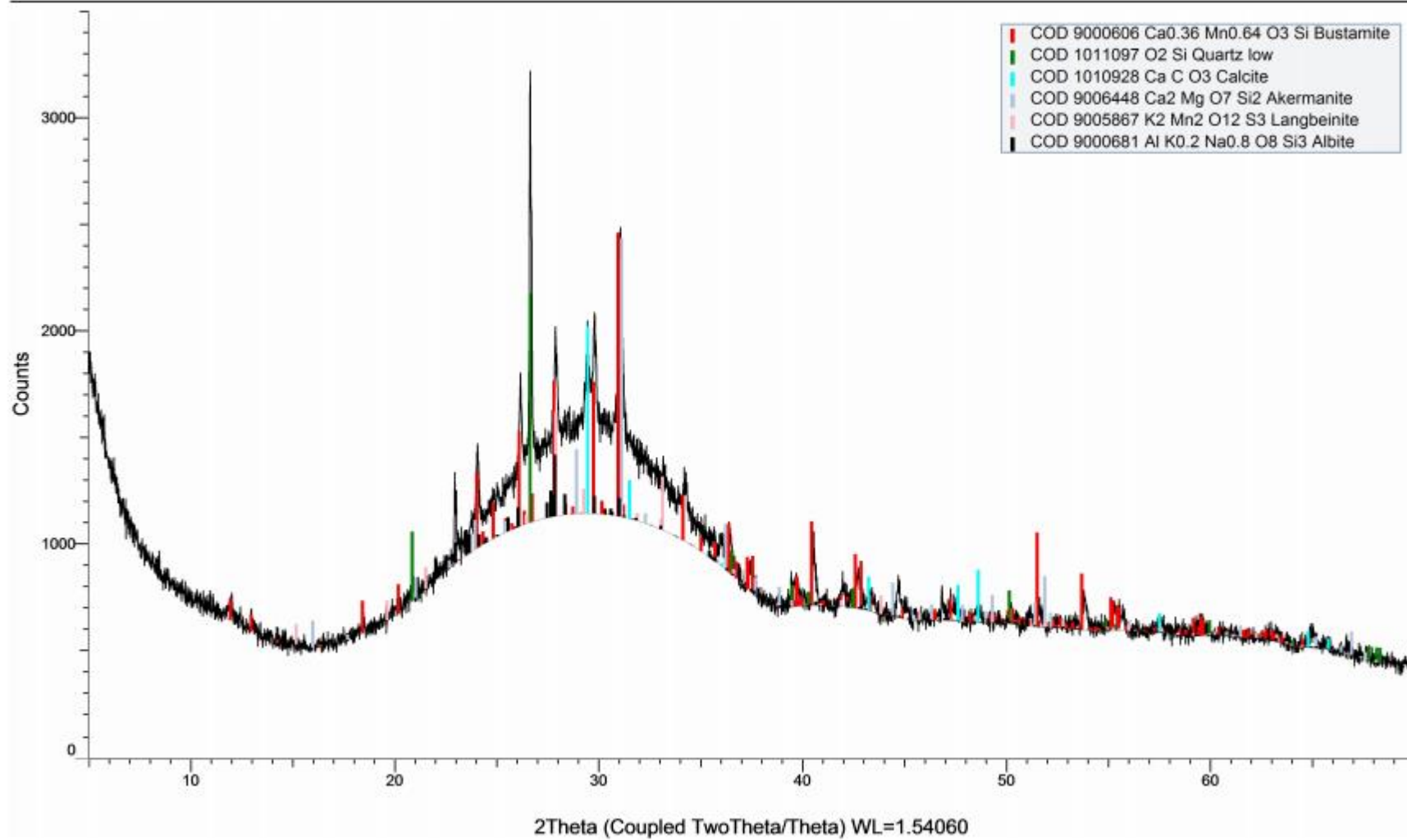




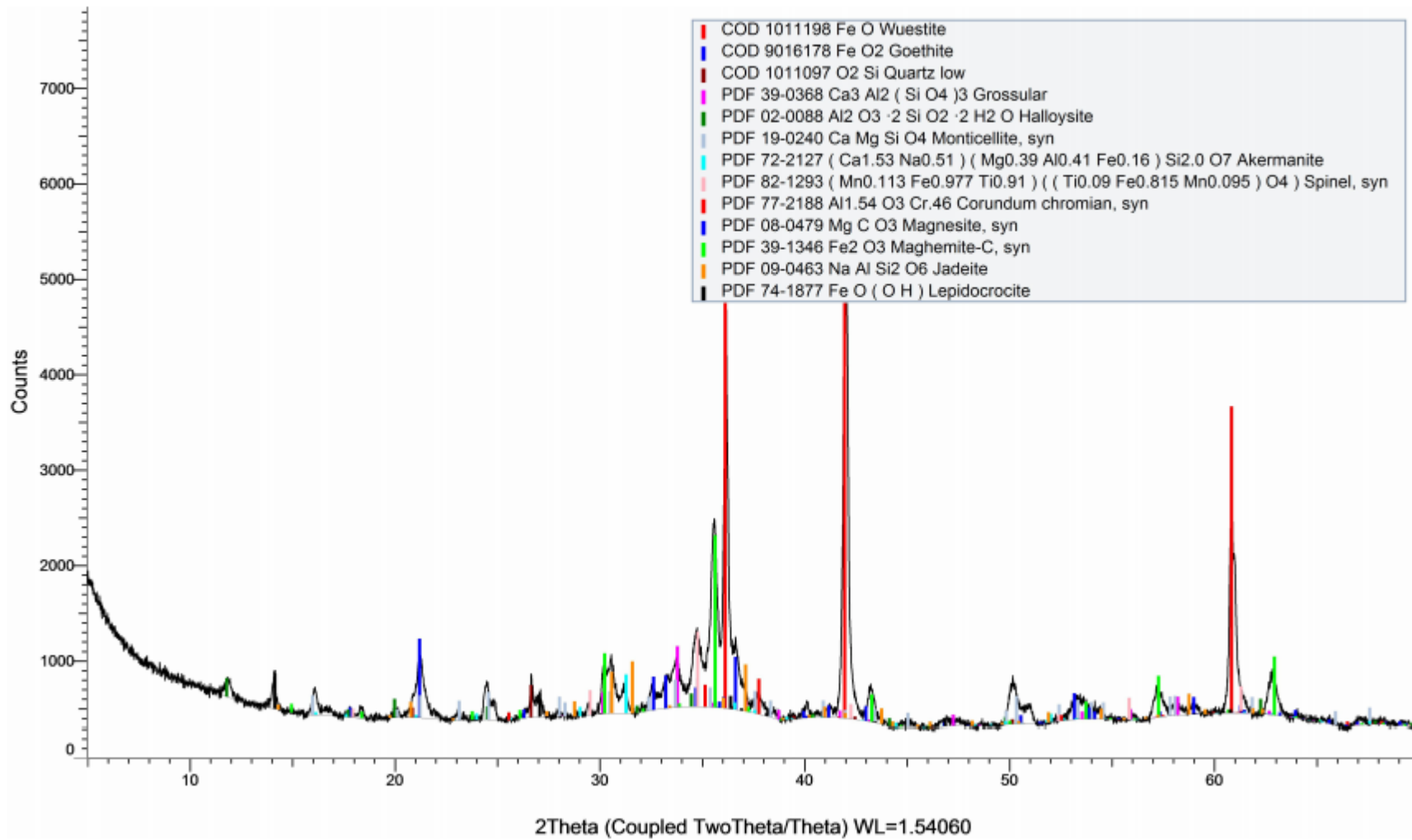
# ARPL5



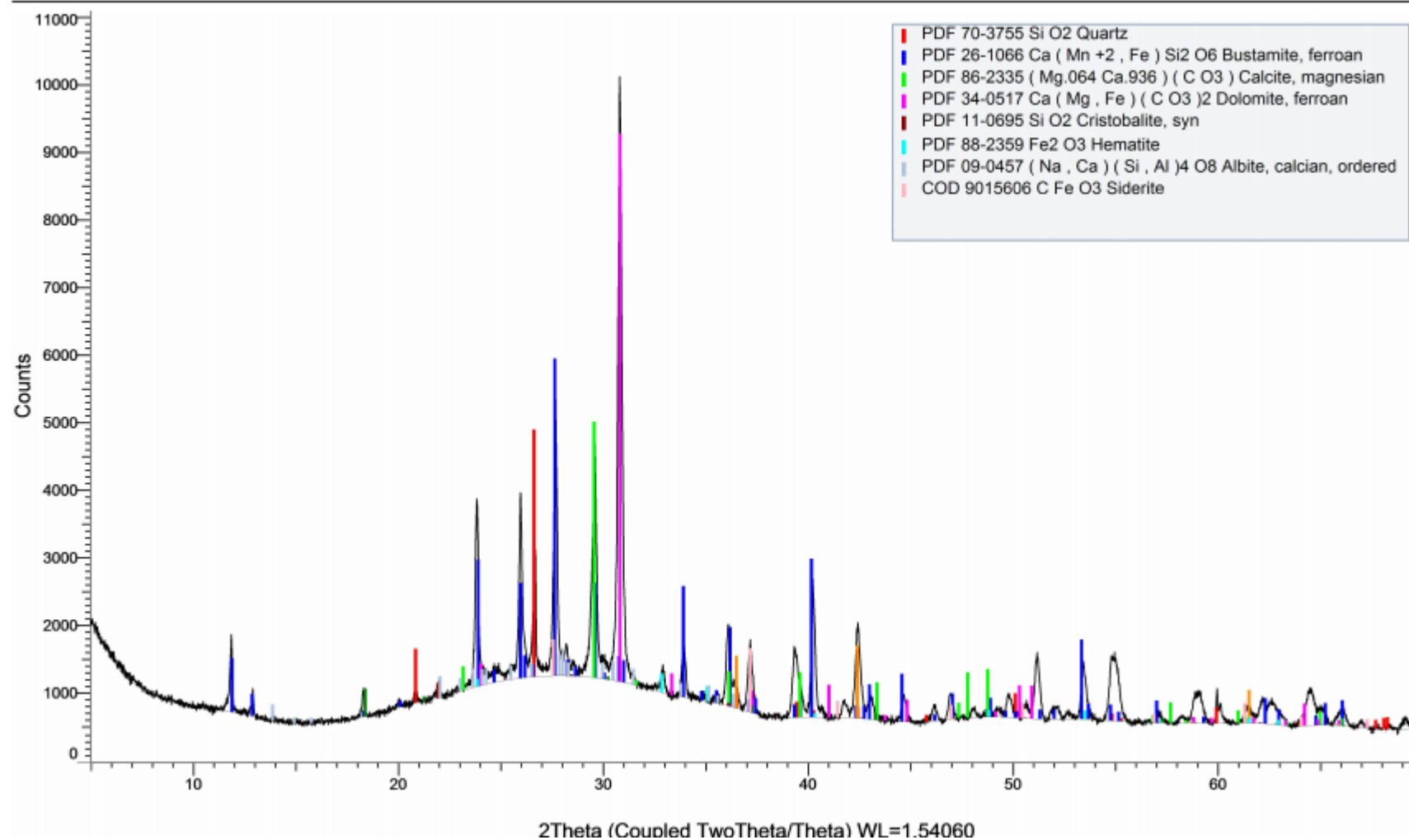
# ARPL6



# ARPL7



# ARPL8



# ARPL9

