



ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ
ΤΟΜΕΑΣ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ - ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑΣ -
ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑΣ



ΚΟΥΣΙΝΟΒΑΛΗΣ ΜΑΡΙΟΣ – ΑΝΤΩΝΙΟΣ
Πτυχιούχος Γεωλόγος

ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΝΕΟΛΙΘΙΚΩΝ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ
ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ ΑΠΟ ΤΗ ΣΠΗΛΙΑ ΤΗΣ ΔΡΑΚΑΙΝΑΣ, ΚΕΦΑΛΛΟΝΙΑ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

*ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ: 'ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗ ΚΑΙ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΓΕΩΛΟΓΙΑ',
ΚΑΤΕΥΘΥΝΣΗ: 'ΟΡΥΚΤΟΙ ΠΟΡΟΙ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ'*

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2021





ΚΟΥΣΙΝΟΒΑΛΗΣ ΜΑΡΙΟΣ ΑΝΤΩΝΙΟΣ
Πτυχιούχος Γεωλόγος

ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΝΕΟΛΙΘΙΚΩΝ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ
ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ ΑΠΟ ΤΗ ΣΠΗΛΙΑ ΤΗΣ ΔΡΑΚΑΙΝΑΣ, ΚΕΦΑΛΛΟΝΙΑ

Υποβλήθηκε στο τμήμα Γεωλογίας
Τομέας Ορυκτολογίας – Πετρολογίας – Κοιτασματολογίας

Ημερομηνία Προφορικής εξέτασης: 13/10/2021

Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή

Παπαδοπούλου Λαμπρινή, Αν. Καθηγήτρια, Επιβλέπουσα
Μέλφος Βασίλειος, Αν. Καθηγητής, Μέλος Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής
Καντηράνης Νικόλαος, Αν. Καθηγητής, Μέλος Τριμελούς Συμβουλευτικής
Επιτροπής



©Μάριος Α. Κουσινόβαλης, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ., Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, 2021

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος.

ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΝΕΟΛΙΘΙΚΩΝ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ ΑΠΟ ΤΗ ΣΠΗΛΙΑ ΤΗΣ ΔΡΑΚΑΙΝΑΣ, ΚΕΦΑΛΛΟΝΙΑ – *Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία*

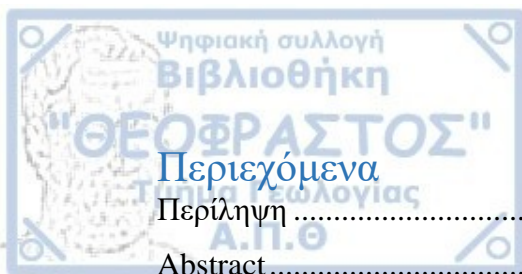
©Marios A. Kousinivalis, School of Geology, Dept. of Mineralogy-Petrology-Economic Geology, 2021

All rights reserved.

MINERALOGICAL STUDY OF NEOLITHIC INORGANIC PIGMENTS FROM THE DRAKAINA CAVE, KEFALLONIA – *Master Thesis*

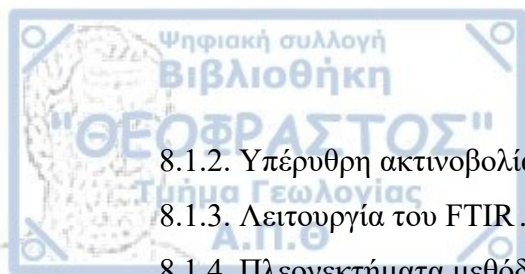
Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν το συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευτεί ότι εκφράζουν τις επίσημες θέσεις του Α.Π.Θ



Περιεχόμενα

Περίληψη	1
Abstract	1
1. Εισαγωγή	2
2. Ορολογία.....	3
3. Δημιουργία χρωστικών ουσιών	4
3.1. Εξόρυξη	4
3.2. Παρασκευή χρωστικών.....	4
4. Γενικά για τις χρωστικές ουσίες	5
4.1. Μαύρο χρώμα	5
4.1.1. Ενώσεις μαγγανίου	5
4.1.2. Εναπόθεση άνθρακα	7
4.1.3. Άλλες τεχνικές	7
4.2. Λευκό χρώμα	7
4.3. Ώχρες.....	8
4.4. Μπλε χρώμα.....	10
4.4.1. Αιγυπτιακό μπλε	10
4.4.2. Μπλε του κοβαλτίου.....	10
4.4.3. Αποχρώσεις της χρωστικής	10
5. Τοιχογραφίες στην Ελλάδα.....	12
6. Πηγές – τοποθεσίες χρωστικών	14
6.1. Ελλάδα.....	14
7. Σπήλαιο Δράκαινα.....	15
7.1. Τοποθεσία	15
7.2. Γεωλογία του νησιού.....	16
7.3. Χρήσεις.....	18
7.4. Ευρήματα.....	18
7.4.1. Μέθοδοι ανάλυσης.....	18
7.4.2. Ορυκτολογική σύσταση - απολιθώματα.....	19
7.4.3. Γεωχημεία.....	19
7.5. Εμπόριο πρώτων υλών.....	20
8. Μέθοδοι ανάλυσης.....	21
8.1. Φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier FTIR.....	21
8.1.1. Γενικά για την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία	22



8.1.2. Υπέρυθρη ακτινοβολία.....	22
8.1.3. Λειτουργία του FTIR.....	23
8.1.4. Πλεονεκτήματα μεθόδου.....	23
8.2. SEM – EDS.....	23
8.2.1. Λειτουργία του SEM.....	24
8.2.2. Προϋποθέσεις λειτουργίας.....	25
8.2.3. Καταγραφή πληροφοριών.....	25
8.3. Περιθλασίμετρο ακτίνων X (XRD)	25
9. Αποτελέσματα.....	26
9.1. FTIR.....	26
9.1.1 Αποτίμηση φάσματος του κάθε δείγματος	27
9.2. SEM – EDS.....	30
9.2.1. Δείγμα C1.....	30
9.2.2. Δείγμα C2.....	33
9.2.3. Δείγμα C3.....	37
9.3. XRD	41
9.3.1. Δείγμα C1.....	41
9.3.2. Δείγμα C2.....	42
9.3.3. Δείγμα C3.....	43
10. Συζήτηση – Συμπεράσματα.....	44
11. Βιβλιογραφία	46
12. Διαδικτυακές πηγές.....	47



Περίληψη

Ανέκαθεν για την παρασκευή χρωστικών ουσιών, κύρια πηγή που χρησιμοποιούσε ο άνθρωπος ήταν οι ορυκτές πρώτες ύλες, για τη δημιουργία εντυπωσιακών τοιχογραφιών, καθώς και τη διακόσμηση αντικειμένων, συνήθως λατρευτικού χαρακτήρα, αλλά και αντικείμενα καθημερινής χρήσεως. Αυτή η πρακτική παρατηρείται τόσο σε πανελλήνιο όσο και σε διεθνές επίπεδο. Η παρούσα εργασία έχει ως αντικείμενο μελέτης τις χρωστικές που χρησιμοποιήθηκαν στις τοιχογραφίες που εντοπίζονται στο εσωτερικό του σπηλαίου Δράκαινα στο νησί της Κεφαλλονιάς και χρονολογούνται από τη Νεολιθική εποχή. Συγκεκριμένα, απώτερος σκοπός της αποτελεί η αναγνώριση των ορυκτών που ευθύνονται για τα χρώματα τριών διαφορετικών χρωστικών. Με τη χρήση φασματοσκοπίου υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR), ηλεκτρονικού σαρωτικού μικροσκοπίου με ανιχνευτή ενεργειακής διασποράς (SEM-EDS) και με περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD) βρέθηκε ότι η λευκή χρωστική οφείλει το χρώμα της σε μίγμα χαλαζία, άμορφου πυριτίου και ασβεστίτη, η καστανή χρωστική σε γκαιίτη και η ερυθρή χρωστική σε αιματίτη.

Abstract

Since the rise of the humankind, the main source for pigment preparation, were various natural resources, mainly minerals. These sources have been used for the creation of marvelous frescoes, but also for the decoration of artefacts, usually used for rituals, but also for everyday objects as well. This practice can be spotted in Greece, but also on a global scale. The current thesis deals with the pigments used in the frescoes found inside the cave of Drakaina, in the island of Cephallonia, Greece, which date back to Neolithic times. Specifically, the goal of this master is the identification of the minerals responsible for the colors of three different pigments. With the use of Fourier Transformed Infrared Spectroscopy (FTIR) Scanning Electron Microscopy (SEM) coupled with an Energy Dispersive Spectrometer (EDS) and X-ray Diffraction (XRD) it was observed that the white pigment owes its color to a mixture of quartz, amorphous silica and calcite, the brown pigment owes its color to goethite and the red pigment to hematite.

Α. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. Εισαγωγή

Ανέκαθεν σημαντική ένδειξη πολιτισμού και ανθρώπινης δημιουργίας ήταν η χρήση χρωστικών ουσιών. Από τις τοιχογραφίες σε σπηλιές (εικ. 1 και 2) κατά τους προϊστορικούς χρόνους έως τις εκπληκτικές τοιχογραφίες της Αναγέννησης, χαρακτηριστική είναι η ποικιλία στη χρήση των χρωμάτων. Αρκετές χρωστικές παράγονταν από την επεξεργασία ορυκτών όπως ο αιματίτης και ο μαλαχίτης, ορυκτά χαρακτηριστικά για το χρώμα τους. Άλλες χρωστικές πάλι αποτελούν συνδυασμό οργανικών ενώσεων, όπως ρίζες φυτών.

Στην παρούσα εργασία επικεντρωνόμαστε στη χρήση χρωστικών κατά τη Λίθινη εποχή, η οποία συνεχίστηκε και την εποχή του Χαλκού, όπου παρατηρείται μεγαλύτερη ποικιλία χρωμάτων στις τοιχογραφίες.



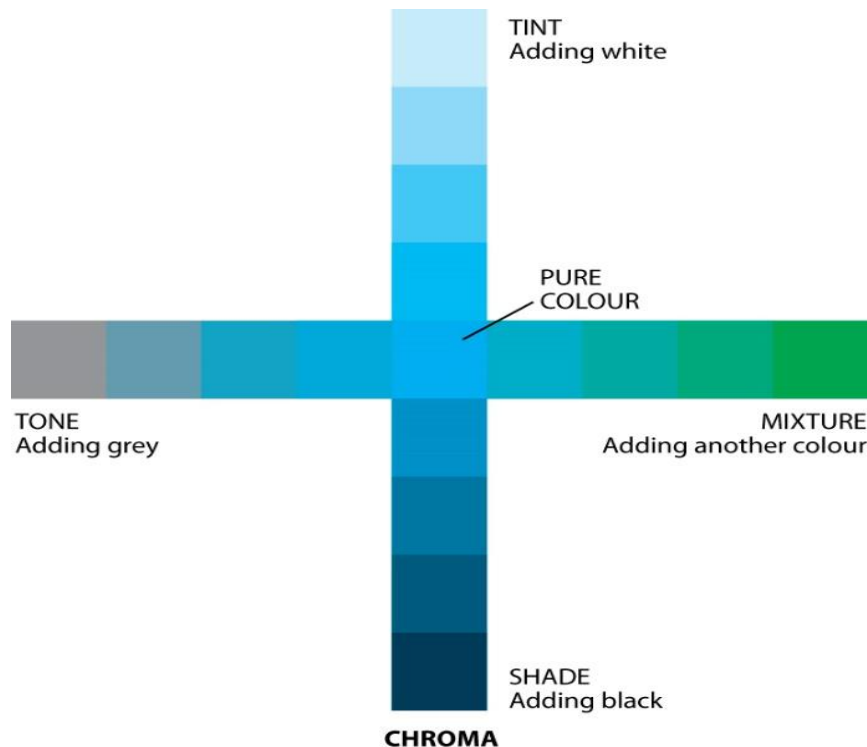
Εικόνα 1, 2. Τοιχογραφίες παλαιολιθικής εποχής από το σπήλαιο Λασκώ (Lascaux) στη Γαλλία

2. Ορολογία

Προτού ξεκινήσουμε, αξίζει μια μικρή αναφορά σε όρους που αφορούν τον χρωματισμό και πως αυτοί θα μπορούσαν να αποδοθούν στην ελληνική γλώσσα. Αυτό με σκοπό την αποφυγή σύγχυσης του αναγνώστη.

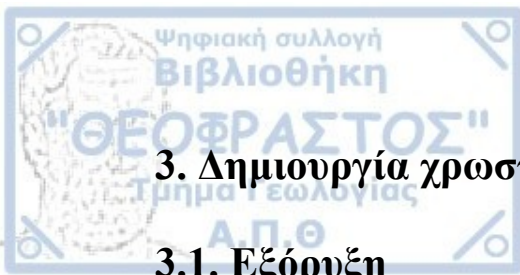
- **Hue** – Όρος που θα μπορούσε να μεταφραστεί ως «καθαρό χρώμα». Στην παρούσα εργασία, για την απόδοση του όρου θα χρησιμοποιείται η λέξη **χρώμα**
- **Tint** – Εκφράζει το βαθμό διαφοροποίησης του χρώματος με την προσθήκη λευκού χρώματος. Στην παρούσα εργασία, για την απόδοση του όρου θα χρησιμοποιείται η λέξη **χρoιά**
- **Shade** – Αναφέρεται στο βαθμό διαφοροποίησης του χρώματος με την προσθήκη μαύρου χρώματος. Στην παρούσα εργασία, για την απόδοση του όρου θα χρησιμοποιείται η λέξη **σκιά**
- **Tone** – Αναφέρεται στο βαθμό διαφοροποίησης του χρώματος με την προσθήκη γκριζού χρώματος. Στην παρούσα εργασία, για την απόδοση του όρου θα χρησιμοποιείται η λέξη **τόνος**
- **Mixture** – Αναφερόμαστε στη μείξη του χρώματος με ένα άλλο χρώμα, όπως για παράδειγμα μπλε με πράσινο. Στην παρούσα εργασία, για την απόδοση του όρου θα χρησιμοποιείται η λέξη **μείξη**

Οι παραπάνω όροι μπορούν να εξηγηθούν και γραφικά στο παρακάτω σχήμα (εικ. 3).



Εικόνα 3. Σχήμα που βλέπουμε γραφικά την σημασία όρων όπως hue, shade κτλ και ποια η σχέση τους με την έννοια του χρώματος (πηγή:

<https://myworldofcolour.wordpress.com/2010/04/24/the-characteristics-of-colour>)



3. Δημιουργία χρωστικών ουσιών

3.1. Εξόρυξη

Στον ελληνικό χώρο, βρίσκεται πληθώρα τοποθεσιών στις οποίες πραγματοποιούνταν κατά το παρελθόν εξόρυξη πρώτων υλών για την παρασκευή χρωστικών ουσιών. Συγκεκριμένα, στο νησί της Θάσου παρατηρείται υπόγεια μεταλλευτική δραστηριότητα, η οποία χρονολογείται ήδη γύρω στο 20.000 π.Χ. Στη χρονολόγηση του ορυχείου βοήθησε πολύ η ανακάλυψη ενός κέρατου αντιλόπης που βρέθηκε μαζί με τις ανασκαφές στο νησί. Το συγκεκριμένο κέρατο άνηκε σε αντιλόπη του είδους *Saiga Tatarica*, είδος που έχει εκλείψει από τη νότια Ευρώπη και τη Βαλκανική χερσόνησο ήδη από το τέλος της Πλειοκαινικής περιόδου.

Για την εξόρυξη των ορυκτών χρησιμοποιήθηκαν εργαλεία από ακατέργαστο υλικό. Χρησιμοποιήθηκαν κυρίως οστά και κέρατα μεγάλων ζώων, όπως ελάφια, άλογα και βοοειδή. Αυτό μπορεί να φανεί μέσα από το γεγονός πως οι άκρες αρκετών εργαλείων που ανακαλύφθηκαν ήταν μέχρι κάποιο βαθμό αποστρογγυλεμένες, λόγω της εκτεταμένης χρήσης τους.

Άλλο γνωστό αρχαιολογικό εύρημα που συνδέεται συχνά με την εξόρυξη των ορυκτών είναι οι **λεπίδες πυριτιόλιθου**. Η χρήση των λεπίδων αυτών πιθανόν να περιορίζονταν στο ξύσιμο της όχρας.

3.2. Παρασκευή χρωστικών

Μετά το στάδιο εξόρυξης της πρώτης ύλης, το στάδιο επεξεργασίας της με σκοπό την πρόσληψη της χρωστικής ουσίας μπορεί να περιγραφεί συνοπτικά με τα εξής βήματα:

- Κονιορτοποίηση ορυκτών
- Ανάμιξη με άλλα ορυκτά
- Ανάμιξη με συνδετικό υλικό
- Σχηματοποίηση σε σκόνη ή ράβδους
- Εφαρμογή με χρήση πινέλου, δέρματος ή χεριών

Υπάρχουν και χρωστικές οι οποίες προκύπτουν από την ανάμιξη αποκλειστικά οργανικών ενώσεων, χωρίς τη συμμετοχή ορυκτών. Χαρακτηριστικό παράδειγμα τέτοιων χρωστικών είναι η λεγόμενη indigo βαφή, η οποία παρασκευάζεται από άργιλο πλούσια σε παλυγκορσκήτη και τα φύλλα του φυτού *Indigophera suffruticosa*.

4. Γενικά για τις χρωστικές ουσίες

Όπως προαναφέρθηκε, η χρήση των χρωστικών ουσιών ήταν ευρέως διαδεδομένη ήδη από τα προϊστορικά χρόνια. Ενδιαφέρουσα μάλιστα αποτελεί η ποικιλία μεταξύ των χρωμάτων και των χρωματικών συνδυασμών που εξαρτάται από αρκετούς παράγοντες, όπως η γεωγραφία και συνεπώς η διαθεσιμότητα της πρώτης ύλης, καθώς και ο λόγος χρήσης του συγκεκριμένου χρώματος (Ospitali et al., 2006).

Επίσης, αξίζει να προσθέσουμε πως ακόμα και στη χρήση του ίδιου χρώματος, παρατηρείται ποικιλία στο τι χρησιμοποιείται για πρώτη ύλη όπως και στις τεχνικές που αξιοποιούνται για την ετοιμασία της χρωστικής. Τα χρώματα και οι αντίστοιχες τεχνικές που θα εξεταστούν παρακάτω έχουν άμεση σχέση με τις αντίστοιχες χρωστικές που βρέθηκαν στο σπήλαιο.

4.1. Μαύρο χρώμα

Σχετικά με το μαύρο χρώμα, μπορούμε να διακρίνουμε δύο κύριες τεχνικές που χρησιμοποιούνταν κατά την Παλαιολιθική και Νεολιθική εποχή.

4.1.1. Ενώσεις μαγγανίου

Ως πρώτη και βασικότερη κατηγορία μαύρων χρωστικών είναι αυτές με κύριο συστατικό το **μαγγάνιο** (Mn), οι οποίες περιλαμβάνουν ορυκτές ενώσεις όπως συναντώνται στη φύση. Το πιο διαδεδομένο ορυκτό του μαγγανίου είναι ο πυρολουσίτης (MnO₂), επομένως η πιο συχνή μαύρη χρωστική πρόκειται στην ουσία για κονιορτοποιημένο πυρολουσίτη (εικ. 5) αναμειγμένο με άλλα υλικά, κυρίως με συνδετικές ουσίες (Chalmin et al., 2006). Συχνά όμως, το στοιχείο αυτό εμφανίζεται στη φύση και ως μικτό ένυδρο οξείδιο ή υδροξείδιο σε συνδυασμό με άλλα μέταλλα, όπως Ba, K και Fe. Τέτοιες ενώσεις, για την απόδοση του μαύρου, έχουν βρεθεί σε πολλά προϊστορικά σπήλαια, όπως στο σπήλαιο του Lascaux στη Γαλλία και το σπήλαιο Ekain στην Ισπανία. Στη Νεολιθική εποχή ήταν πολύ συχνή η χρήση επιχρίσματος που αποτελούνταν από ενώσεις του μαγγανίου (Guineau et al., 2001).



Εικόνα 4. Πυρολουσίτης ως το σημαντικότερο ορυκτό για την εξαγωγή μαύρης χρωστικής

4.1.2. Εναπόθεση άνθρακα

Άλλη μια τεχνική που αξίζει να αναφέρουμε είναι η **τεχνική της εναπόθεσης άνθρακα** (smudging). Πρόκειται για μια τεχνική η οποία χρησιμοποιούνταν ιδιαίτερα κατά τη Νεολιθική εποχή, αλλά συνεχίστηκε και σε μεταγενέστερες περιόδους σε διάφορες περιοχές του κόσμου, όπως στην Κίνα κατά τη δυναστεία των Τανγκ (618 – 906 μ.Χ.). Συνήθως πραγματοποιούνταν σε καμίνια στο εσωτερικό σπηλαίων (He et al., 2012). Τοποθετούνταν το αγγείο μέσα στο καμίνι και δίπλα σε αυτό πραγματοποιούνταν καύση φυτικών υπολειμμάτων, όπως κλαδιά ή φύλλα. Η θερμοκρασία της καύσης κυμαίνεται στους 400 με 600 °C. Αυτή η τακτική έχει ως αποτέλεσμα ο καπνός που προκύπτει να αποτίθεται σταδιακά πάνω στην επιφάνεια και τους πόρους του αγγείου, δημιουργώντας έτσι μια χαρακτηριστική μαύρη επίστρωση η οποία ήταν και μόνιμη. Αντιπροσωπευτικό παράδειγμα αυτής της μεθόδου στον ελληνικό χώρο, αποτελούν τα νεολιθικά αγγεία που βρέθηκαν στη περιοχή της Μάκρης στον νομό Έβρου.

4.1.3. Άλλες τεχνικές

Μια άλλη τεχνική που χρησιμοποιούνταν για το σχηματισμό του μαύρου χρώματος ήταν η θέρμανση του αγγείου και γενικά του αντικειμένου σε **αναγωγική** ατμόσφαιρα, σε θερμοκρασία που ξεπερνά τους 900°C. Αποτέλεσμα αυτής της μεθόδου είναι η αναγωγή των οξειδίων του τρισθενούς σιδήρου (Fe) που υπάρχουν στην επιφάνεια του αντικειμένου, σε οξειδία δισθενούς σιδήρου. Έτσι ο αιματίτης (Fe_2O_3) που προσδίδει κόκκινο χρώμα, μετατρέπεται σε μαγνητίτη (Fe_3O_4), που προσδίδει μαύρο χρώμα στα αντικείμενα.

Μια άλλη μέθοδος για τη δημιουργία μαύρου χρώματος είναι αυτή στην οποία έχουμε χρήση **ορυκτής πίσσας**. Ωστόσο δεν έχουν βρεθεί αρκετά ευρήματα με αυτή τη μέθοδο, καθώς είναι υλικό που στερεοποιείται πολύ γρήγορα, οπότε είναι αρκετά δύσχρηστο. Παράδειγμα αυτής της τεχνικής αποτελούν τα νεολιθικά κεραμικά από την περιοχή του Tell Sabi Abyad στη Συρία.

4.2. Λευκό χρώμα

Για την πετυχημένη απόδοση του λευκού χρώματος (εικ. 6), οι χρωστικές που χρησιμοποιούνταν αποτελούνταν κυρίως από ορυκτά όπως ο **ασβεστίτης** ($CaCO_3$) και ο **χαλαζίας** (SiO_2). Συγκεκριμένα, ο ασβεστίτης μπορεί να προκύψει σε δύο διαφορετικές περιπτώσεις. Μπορεί να εμφανιστεί πρωτογενώς στην επιφάνεια ενός τεχνουργήματος ως αποτέλεσμα καύσης σε χαμηλή θερμοκρασία, αλλά και δευτερογενώς, μετά την ταφή του (Bugoi et al. 2008).

Γενικά σε διάφορους νεολιθικούς οικισμούς, XRF μελέτες έδειξαν πως σε λευκές χρωστικές η περιεκτικότητα σε **ασβέστιο** (Ca) είναι μεγάλη.

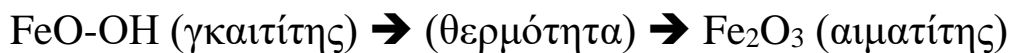


Εικόνα 5. Χρήση λευκού χρώματος σε Νεολιθικά αγγεία, Cucuteni Βόρεια Μολδαβία 4200 – 3500 π.Χ.

4.3. Ώχρες

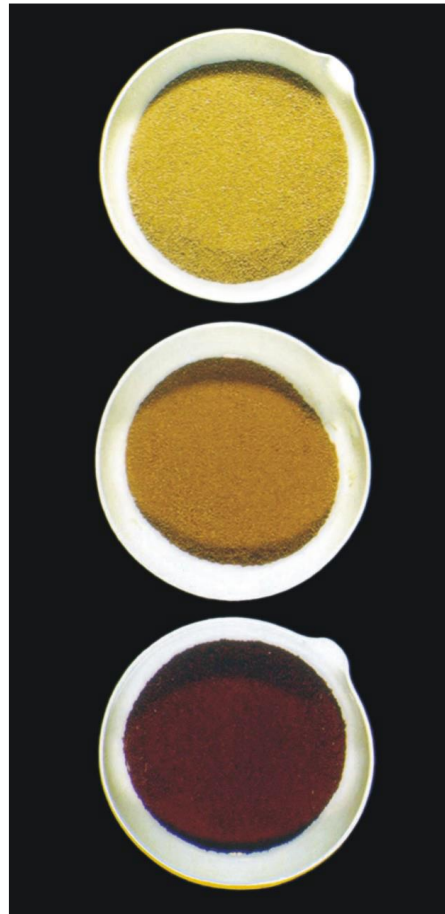
Με τον όρο «ώχρα» αναφερόμαστε **στα οξειδία σιδήρου** (Fe), αιματίτης και γκαιτίτης. Η ερυθρά ώχρα (χρωστική αιματίτη) χρησιμοποιούνταν ήδη από τον πρώτο Homo Sapiens και παρασκευαζόταν συστηματικά ήδη από τη Νεολιθική περίοδο (Perdikatsis and Brecoulaki, 2008). Μάλιστα, πιθανολογείται να ήταν η πρώτη χρωστική που χρησιμοποιήθηκε για τη βαφή κεραμικών. Γενικά, έρευνες έχουν δείξει πως η ερυθρά ώχρα εξορυσσόταν και χρησιμοποιούνταν ήδη από την προϊστορική εποχή, ενώ η κίτρινη και η λευκή σε μεγαλύτερο βαθμό από τους νεότερους χρόνους και μετά.

Σε αυτό το σημείο αξίζει να αναφέρουμε πως ο αιματίτης μπορεί να προκύψει από την αφυδάτωση γκαιτίτη:



Αυξημένες ποσότητες Cu και Mn στις ώχρες μαρτυρούν την ανάμειξή τους με μια χρωστική, γνωστή ως «αιγυπτιακό μπλε» (θα αναλυθεί παρακάτω) καθώς και οξειδία του Mn κατά τη διαδικασία της βαφής.

Πολλές φορές χρησιμοποιείται και ο όρος «λευκή ώχρα». Με τον όρο αυτό απευθυνόμαστε σε υλικό πλούσιο σε **καολινίτη** και **γκιψίτη**. Μέσα από τη χημική ανάλυση αυτού του υλικού, διαπιστώθηκε πως η περιεκτικότητα σε Al_2O_3 κυμαίνεται από 42,95 έως 57,00 % και σε SiO_2 από 6,42 έως 25,70 %.



Εικόνα 6. Πρώτες ύλες (<1 mm) για την παρασκευή διαφόρων τύπων ώχρας (πηγή: Hejl and Tippelt 2005)

4.4. Μπλε χρώμα

Λιγότερο διαδεδομένη αλλά εξίσου σημαντική ήταν η χρήση μπλε – κυανών χρωστικών. Κύριο ορυκτό για την απόδοσή του ήταν ο **αζουρίτης** (Εικόνα 7). με χημικό τύπο $[Cu_3(CO_3)_2(OH)_2]$.

4.4.1. Αιγυπτιακό μπλε

Αρκετά συχνή όμως ήταν και η χρήση μιας άλλης χρωστικής που έδινε το μπλε χρώμα, γνωστή και ως «**αιγυπτιακό μπλε**». Αυτή η χρωστική χρησιμοποιούνταν στην Αρχαία Αίγυπτο ήδη από την περίοδο του Παλαιού Βασιλείου (~ 2700 – 2100 π.Χ.). Έχει χημικό τύπο $CaCuSi_4O_{10}$ ή $CaOCuO(SiO_2)_4$. Η χρωστική παρασκευαζόταν με την τήξη υλικών πλούσιων σε Cu και την ανάμειξή τους με ασβεστολιθική άμμο ή άμμο ερήμου (Marey Mahmoud, 2011).

4.4.2. Μπλε του κοβαλτίου

Μια άλλη εξίσου διαδεδομένη μπλε χρωστική είναι το λεγόμενο «**μπλε κοβαλτίου**» με χημικό τύπο Al_2CoO_4 . Σαν όρος προέκυψε κατά τον 18^ο αιώνα, αλλά η χρήση του χρονολογείται από την περίοδο του Νέου Βασιλείου στην Αρχαία Αίγυπτο, συγκεκριμένα από την 18^η δυναστεία (1550 – 1292 π.Χ.).

4.4.3. Αποχρώσεις της χρωστικής

Σχετικά με τη χρήση του μπλε της Αιγύπτου, έχει εντοπιστεί ποικιλία σκιών και τόνων του κυανού χρώματος, όπως συμβαίνει και με την ερυθρά όχρα που προαναφέρθηκε.



Εικόνα 7 Δείγμα ορυκτού (πιθανόν αζουρίτης) που μας δίνει το χαρακτηριστικό ανοιχτό κυανό χρώμα

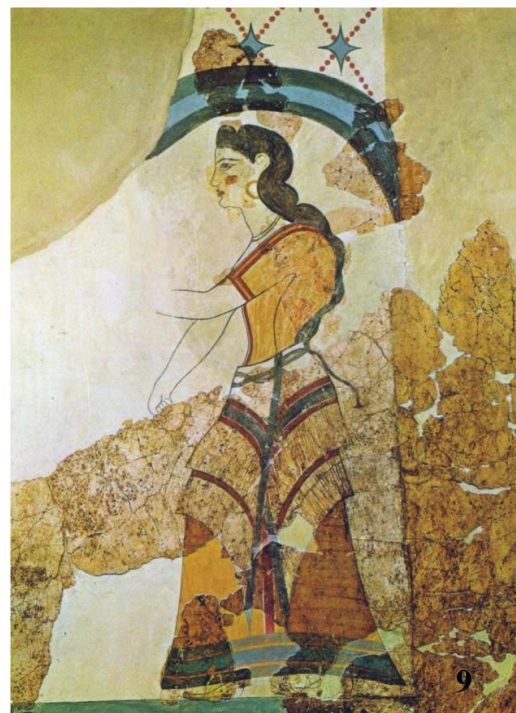
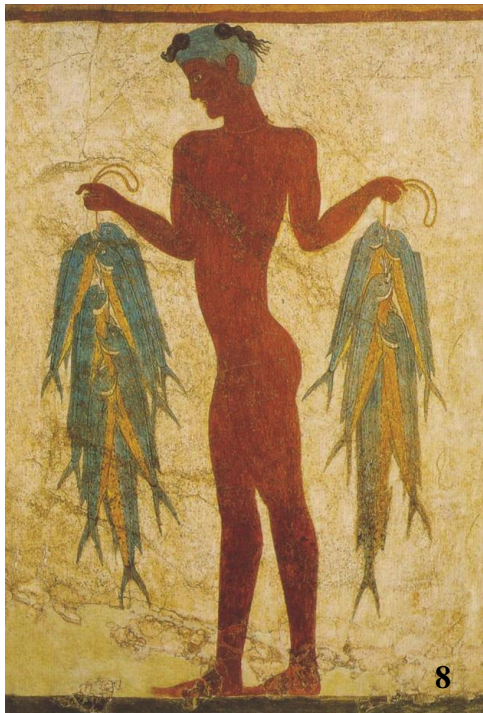
Αυτό καθορίζεται από την συμμετοχή **αλκαλίων** στη χημική σύσταση, όπως ενώσεις Καλίου και Νατρίου. Συγκεκριμένα, η υψηλή περιεκτικότητα σε αυτές τις ενώσεις



προσδίδει το ανοιχτό κυανό χρώμα – γαλάζιο. Αντίθετα, η χαμηλή τους συγκέντρωση συνεπάγεται μια πιο σκουρόχρωμη εκδοχή του χρώματος (Marey Mahmoud, 2011).

5. Τοιχογραφίες στην Ελλάδα

Χαρακτηριστικό παράδειγμα της χρήσης αυτών των χρωστικών αποτελούν οι τοιχογραφίες που βρέθηκαν στο νησί της Σαντορίνης (εικ. 8 και 9). Αυτές οι τοιχογραφίες παρουσιάζουν μεγάλη ομοιότητα με τις μινωικές που ανακαλύφθηκαν ύστερα από αρχαιολογικές ανασκαφές στο νησί της Κρήτης, όπως στο ανάκτορο της Κνωσού. Οι τοιχογραφίες στη Θήρα υπολογίζεται πως δημιουργήθηκαν κατά τα μέσα του 17^{ου} αιώνα π.Χ., κατά την πρώιμη δηλαδή Μυκηναϊκή περίοδο (Sotiropoulou et al., 2012). Ωστόσο, εκτός από τις τοιχογραφίες, παράδειγμα χρήσης χρωστικών ουσιών αποτελεί και η διακόσμηση αγγείων λατρευτικού χαρακτήρα καθώς και αντικειμένων καθημερινής χρήσης (Εικόνα 10).



Εικόνες 8, 9. Τοιχογραφίες που βρέθηκαν στο νησί της Θήρας (Σαντορίνη) (πηγή: Hejl and Tippelt 2005)

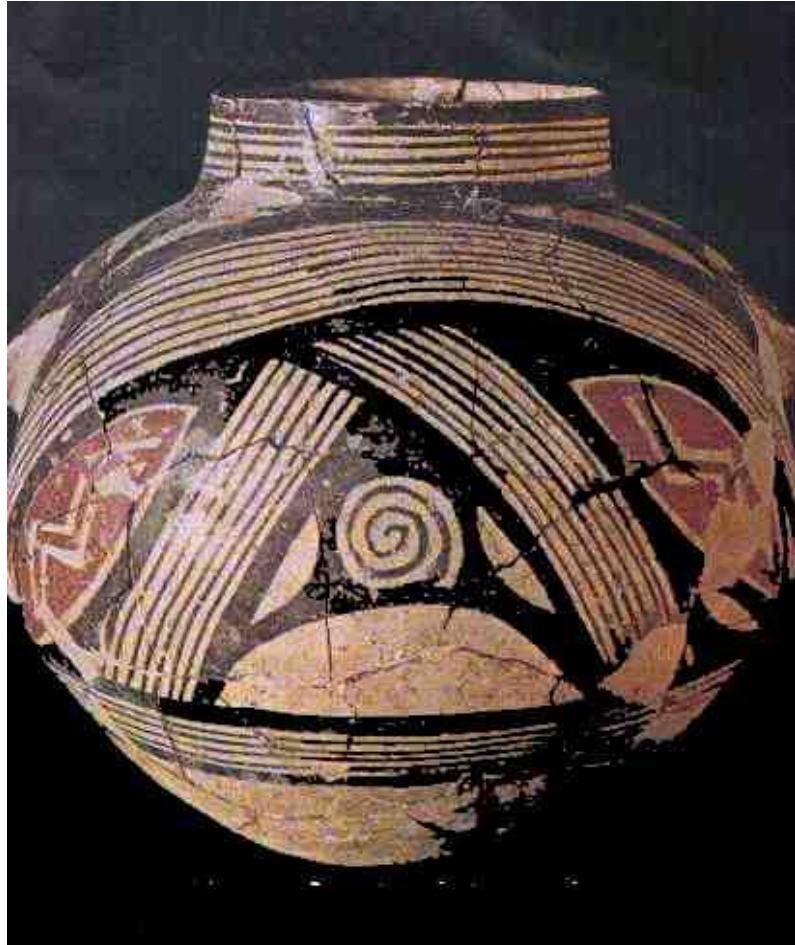
Έπειτα από ενδελεχή έρευνα, διαπιστώθηκε πως οι τοιχογραφίες του νησιού δημιουργήθηκαν με χρήση της τεχνικής **al secco**, δηλαδή το χρώμα τοποθετήθηκε πάνω σε μια επιφάνεια ξηρού ασβεστοκονιάματος. Αυτή η τεχνική έρχεται σε αντίθεση με τη γνωστότερη τεχνική, γνωστή με την ιταλική λέξη **fresco**, όπου η επιφάνεια του ασβεστοκονιάματος δεν είναι ξηρή αλλά νωπή (Hejl and Tippelt 2005). Στη δεύτερη τεχνική παρατηρείται χημική αντίδραση μεταξύ του ατμοσφαιρικού διοξειδίου του άνθρακα και του υδροξειδίου του ασβεστίου από το κονίαμα, με αποτέλεσμα την παραγωγή ανθρακικού ασβεστίου όπως φαίνεται από την παρακάτω χημική αντίδραση:



Αντίθετα, στις τοιχογραφίες της Σαντορίνης όπου παρατηρούμε την **al secco** τεχνική, οι χρωστικές αναμειγνύονται με ένα είδος οργανικής «κόλλας» με σκοπό την

σταθεροποίησή τους πάνω στο τοίχωμα. Η οργανική συνδετική ουσία μπορεί να είναι είτε ζωικής είτε φυτικής προέλευσης, όπως ασπράδι αυγών (Hejl and Toppelt 2005).

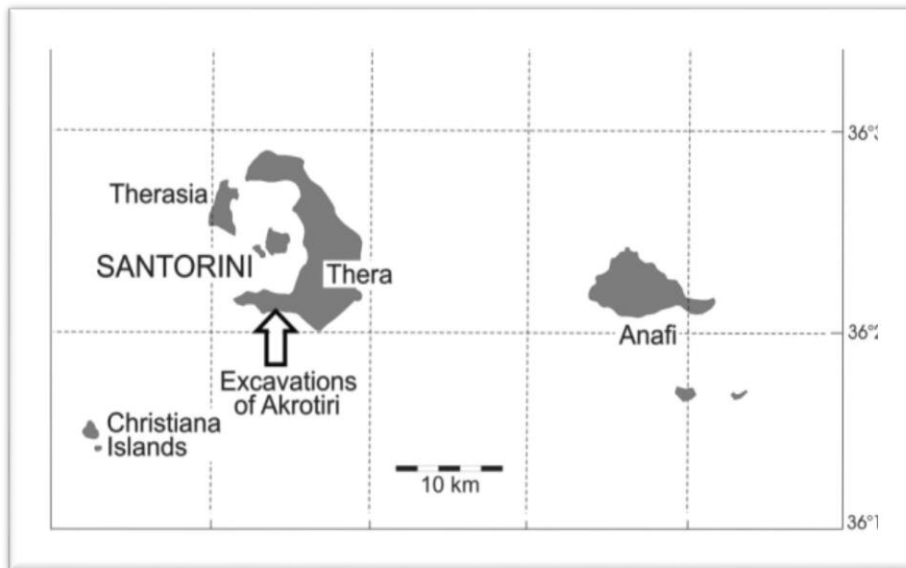
*Εικόνα 10. Αγγείο με
γραπτή διακόσμηση
που βρέθηκε στη
περιοχή Διμηνίου
(5300 – 4800 π.Χ.), Ν.
Μαγνησίας.*



6. Πηγές – τοποθεσίες χρωστικών

6.1. Ελλάδα

Ιδανικό σημείο για τη μελέτη των χρωστικών που χρησιμοποιούνταν στον ελλαδικό χώρο κατά την εποχή του Χαλκού αποτελεί το νησί της Σαντορίνης, ή αλλιώς Θήρα, με τις θαυμάσιες τοιχογραφίες που μαρτυρούν τη ζωή κατά τη Μινωική αλλά και τη Μυκηναϊκή περίοδο. Σημαντικότερη πηγή των χρωστικών αυτών αποτελούσε το γειτονικό νησί της Ανάφης (Εικ. 11) (Hejl E. and Tippelt G. 2005).



Εικόνα 11. Τοπογραφικός χάρτης – λεπτομέρεια του Αιγαίου Πελάγους που δείχνει τη θέση της Σαντορίνης και της Ανάφης. (Πηγή: Hejl and Tippelt 2005)

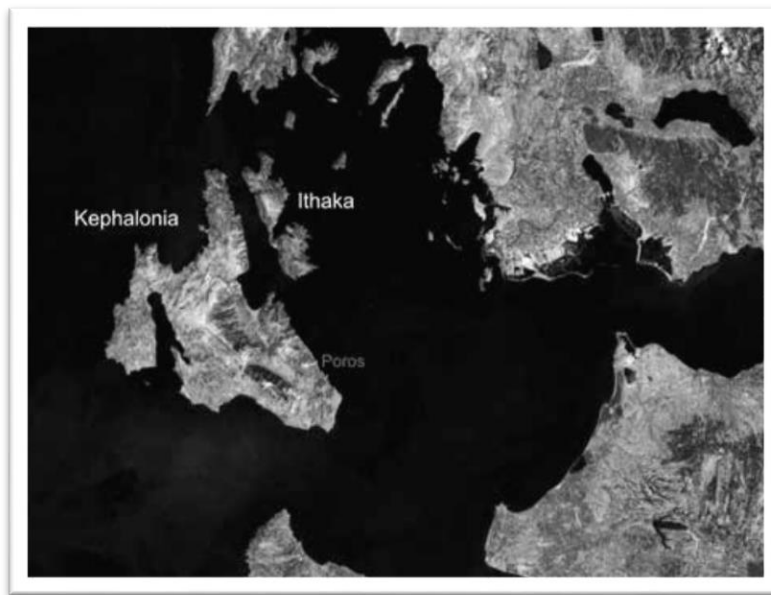
Η Ανάφη αποτελείται από τέσσερις κύριους τεκτονοστρωματογραφικούς σχηματισμούς. Αυτοί είναι:

- Φλύσχης του Παλαιογενούς
- Μια σειρά από πρασινοσχιστόλιθους
- Πετρώματα που υπέστησαν υψηλής θερμοκρασίας μεταμόρφωση καθώς και γρανιτικά πετρώματα του άνω Κρητιδικού
- Ποτάμιες και λιμναίες αποθέσεις (Πλειστόκαινο)

7. Σπήλαιο Δράκαινα

7.1. Τοποθεσία

Το σπήλαιο Δράκαινα βρίσκεται στο νησί της Κεφαλονιάς, συγκεκριμένα κοντά στο μικρό, παραθαλάσσιο χωριό «Πόρος» στο νοτιοανατολικό άκρο του νησιού (εικ. 12). Η σπηλιά εντοπίζεται στο εσωτερικό ενός απότομου φαραγγιού (Melfos and Stratouli 2016). Βρίσκεται σε υψόμετρο περίπου 70 μέτρων ενώ το εσωτερικό του καταλαμβάνει λιγότερο από 100 τετραγωνικά μέτρα.



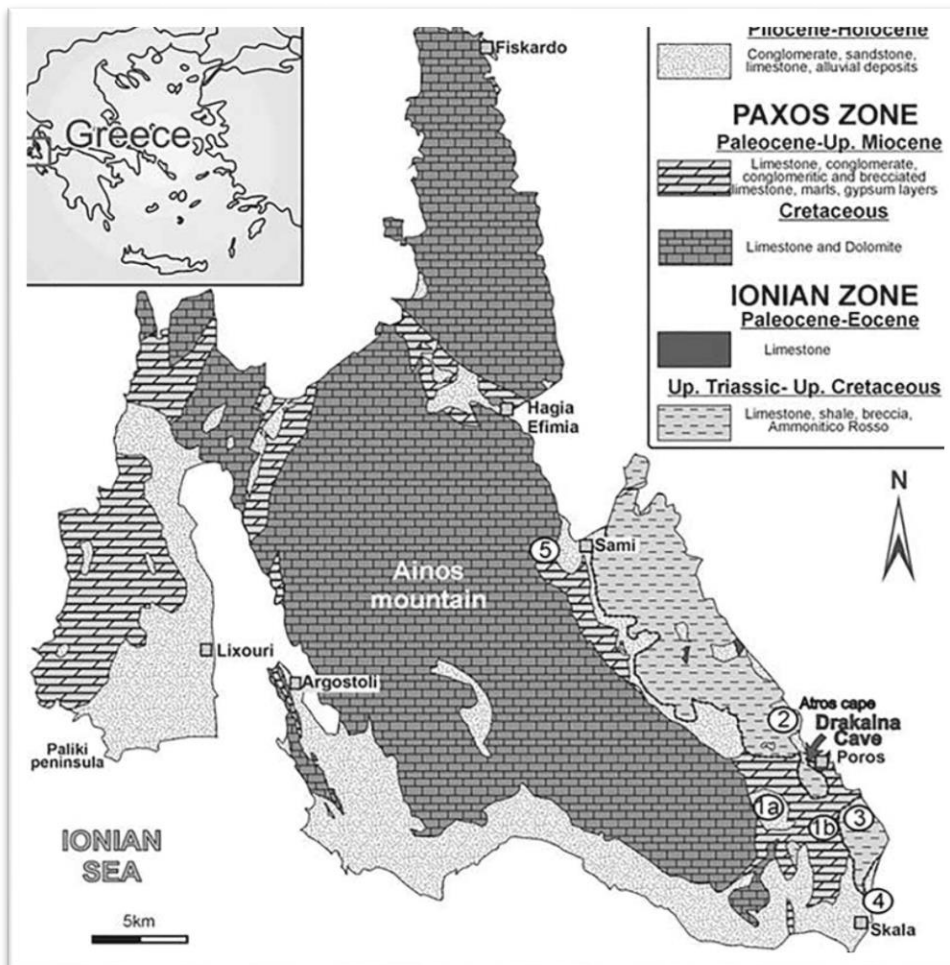
Εικόνα 12. Δορυφορικός χάρτης του νησιού της Κεφαλονιάς με σημειωμένη την τοποθεσία του χωριού «Πόρος» στο ΝΑ άκρο του νησιού. (Melfos and Stratouli 2016)

7.2. Γεωλογία του νησιού

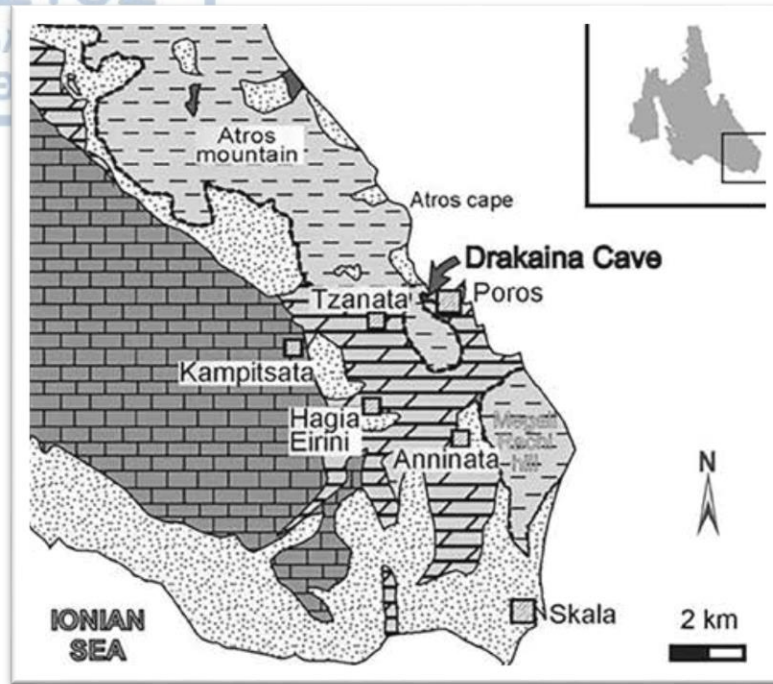
Από γεωλογική σκοπιά, το νησί της Κεφαλονιάς υπάγεται, κατά το μεγαλύτερο μέρος, στη ζώνη Παξών, καθώς ένα μικρό του τμήμα ανήκει στην Αδριατικοϊόνιο ζώνη. Κατά τη Μεσοζωική περίοδο, η περιοχή αποτελούσε τμήμα του Αλπικού γεωσύγκλινου και ήταν καλυμμένη από τη θάλασσα της Τηθύος. Αποτέλεσμα αυτού ήταν η εκτεταμένη απόθεση ασβεστολιθικών ιζημάτων εκείνη τη περίοδο (Melfos and Stratouli 2016).

Τα πετρώματα αυτά χρονολογούνται από το Άνω Τριαδικό (~ 141 εκ. χρόνια) έως το Άνω Μειόκαινο (~ 7 εκ. χρόνια) και αποτελούνται κυρίως από πελαγικές και κοραλλιογενείς αποθέσεις. Σε αυτά περιλαμβάνονται χαλαζιακοί ωόλιθοι ποικίλων χρωμάτων, δολομίτες, μάρμαρα και κροκαλοπαγή.

Τέλος, συναντώνται ιζήματα, όπως και αλλουβιακές αποθέσεις, που χρονολογούνται από το Πλειόκαινο και το Πλειστόκαινο. Αυτά τα ιζήματα φτάνουν μέχρι τα 300 μέτρα πάχος, παρατηρούνται κυρίως στο νότιο και δυτικό τμήμα του νησιού (εικ. 13) και αποτελούνται από ψαμμίτες, κροκαλοπαγή και τραβερτίνες (Stratouli and Melfos 2008). Το σπήλαιο Δράκαινα βρίσκεται στο τμήμα του νησιού που ανήκει στην Αδριατικοϊόνιο ζώνη (εικ. 14).



Εικόνα 13. Γεωλογικός χάρτης του νησιού της Κεφαλονιάς. Διακρίνονται στο υπόμνημα οι διαφορετικές ηλικίες των πετρωμάτων, καθώς και το ότι το μεγαλύτερο μέρος διαμορφώθηκε κατά το Κρητιδικό (Stratouli and Melfos 2016)



Εικόνα 14. Λεπτομέρεια του παραπάνω χάρτη που περιλαμβάνει την περιοχή του σπηλαίου της Δράκαινας (Melfos and Stratouli 2016)

7.3. Χρήσεις

Ανασκαφές στο εσωτερικό του σπηλαίου πραγματοποιήθηκαν το χρονικό διάστημα 1992 έως 2005, οι οποίες αποκάλυψαν μια μακρά και περίπλοκη περίοδο ανθρώπινης κατοίκησης και αξιοποίησης (Karkanis and Stratouli, 2009). Μέσα στο σπήλαιο, το σύνολο των αρχαιολογικών ευρημάτων μαρτυρά μια αδιάκοπη κατοίκηση και αξιοποίηση τόσο του σπηλαίου, όσο και γενικότερα όλου του νησιού από τον άνθρωπο, ήδη από τα προϊστορικά χρόνια, η οποία συνεχιζόταν έως την κλασσική αρχαιότητα (Stratouli et al. 2014). Συγκεκριμένα, η κατοίκηση ξεκίνησε κατά την 6^η χιλιετία π.Χ. και έως την 4^η χιλιετία ήταν συνεχής. Η παρουσία συνεχίστηκε και στην 3^η χιλιετία π.Χ., μόνο που αυτή την φορά πρόκειται για περιστασιακή χρήση. Επίσης, ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός πως το σπήλαιο αυτό χρησιμοποιούνταν από τον 7ο έως τα μέσα του 2ου αιώνα π.Χ. ως ιερό αφιερωμένο στις Νύμφες (Melfos and Stratouli 2016).

7.4. Ευρήματα

Κατά τις ανασκαφές βρέθηκαν πολλά ευρήματα που μαρτυρούν τη ζωή μέσα στο σπήλαιο ανά τους αιώνες.

Από όλα τα ευρήματα, ξεχωρίζουν τα αντικείμενα πυριτιόλιθου τα οποία αποτελούν τα πιο ανθεκτικά υλικά. Επομένως, η μελέτη τους κρίνεται σημαντική για να εξάγουμε συμπεράσματα ως προς την κατοίκηση και τις δραστηριότητες εντός του σπηλαίου κατά τους προϊστορικούς χρόνους.

Ο πυριτιόλιθος, ως υλικό είναι αρκετά διαδεδομένος στη δυτική Ελλάδα, όπως και στα Ιόνια νησιά, συμπεριλαμβανομένου και του νησιού της Κεφαλλονιάς. Γενικά συνδέεται με τα ιζηματογενή πετρώματα των εξωτερικών Ελληνίδων. Εμφανίζεται είτε σε στρώσεις είτε ως ωόλιθοι στο εσωτερικό ασβεστόλιθων του Μεσοζωικού ή του Τεταρτογενούς. Επίσης, πυριτιόλιθο παρατηρούμε και με τη μορφή κροκαλών (pebble) σε ιζήματα του Πλειοκαίνου – Ολοκαίνου. (Melfos and Stratouli., 2016)

Συγκεκριμένα, τα ευρήματα που αναλύθηκαν χρονολογούνται από τα τέλη της Νεολιθικής έως την πρώιμη εποχή του Χαλκού, δηλαδή από τα μέσα της 6^{ης} χιλιετίας έως τα μέσα της 5^{ης} χιλιετίας π.Χ. (Stratouli et al., 2014).

7.4.1. Μέθοδοι ανάλυσης

Για τη μελέτη του πυριτιόλιθου στο σπήλαιο της Δράκαινας, αναγκαία ήταν η λήψη δειγμάτων τόσο από τα λίθινα εργαλεία όσο και από δείγματα που λήφθηκαν από γεωλογικές εμφανίσεις και αποθέσεις.

Τα δείγματα εξετάστηκαν στο οπτικό μικροσκόπιο καθώς και στο ηλεκτρονικό σαρωτικό μικροσκόπιο (SEM). Σκοπός αυτής της μελέτης ήταν η ταυτοποίηση τυχών εγκλεισμάτων μέσα στον πυριτιόλιθο, των σχέσεων μεταξύ των ορυκτολογικών φάσεων, καθώς και η ενδεχόμενη παρουσία απολιθωμάτων (Melfos and Stratouli 2016).

7.4.2. Ορυκτολογική σύσταση – απολιθώματα

Στα δείγματα που μελετήθηκαν εντοπίστηκε μικροκρυσταλλικός χαλαζίας ως κύρια ορυκτολογική φάση. Άλλες ορυκτολογικές φάσεις περιλαμβάνουν σιδηροπυρίτη, ασβεστίτη και υδροξείδια του Fe. Μικροαπολιθώματα έχουν βρεθεί σε όλα τα δείγματα. Δεν εντοπίστηκε άμορφο πυρίτιο στην ανάλυση με περιθλασιμετρία ακτινών X (XRD), επομένως αποκλείεται η ύπαρξη οπαλίου ($\text{SiO}_2\text{-nH}_2\text{O}$). Γενικά σε μικροσκοπικό επίπεδο ο χαλαζίας είναι πάντα άχρωμος. Ωστόσο, ο χαλαζίας στα δείγματα κάτω από το μικροσκόπιο φέρει αποχρώσεις καστανού ή ερυθρού, χρώματα που οφείλονται στη παρουσία υδροξειδίων του Fe. Από την άλλη, η παρουσία και συμμετοχή οργανικού υλικού είναι υπεύθυνη για την εμφάνιση γκριζωπού πυριτιόλιθου, η απόχρωση του οποίου καθορίζεται από το ποσοστό του οργανικού υλικού.

Η συγκέντρωση σφαιροειδών από σιδηροπυρίτη ήταν πολύ πυκνή στους ερυθρούς πυριτιόλιθους.

7.4.3. Γεωχημεία

Για την περαιτέρω μελέτη των ευρημάτων αυτών και κυρίως για την εύρεση της προέλευσής τους, εφαρμόστηκαν γεωχημικές μέθοδοι, με σκοπό τον εντοπισμό τυχόν χημικών μεταβολών κατά τη διαδικασία της ιζηματογένεσης, όπως η διαγένεση και η απόθεση χημικών στοιχείων. Σε αυτές τις μεθόδους, μας αφορά περισσότερο η περιεκτικότητα σε σπάνιες γαίες (REE) και ιχνοστοιχεία, όπως ζιρκόνιο (Zr) ή θόριο (Th), καθώς εκείνα είναι τα συστατικά που θεωρούνται πιο αξιόπιστα όσον αφορά τον ιζηματογενή κύκλο. Λόγω της σταθερής δομής τους, με την εξέταση της περιεκτικότητας των ιζημάτων σε αυτά τα στοιχεία και τη σύγκριση μεταξύ τους, είναι δυνατή η εξαγωγή συμπερασμάτων σχετικά με τη προέλευσή τους (Melfos and Stratouli 2016).

Τα δείγματα των πυριτιόλιθων που εξετάστηκαν χωρίστηκαν σε **πέντε** κατηγορίες, ανάλογα με το χρώμα τους: στους ερυθρούς, τους κίτρινους, τους μαύρους, τους καστανούς και τους γκριζούς.

Τα αποτελέσματα των αναλύσεων των **σπανίων γαιών** (REE), δείχνουν πως η πλειοψηφία των γεωλογικών και αρχαιολογικών ευρημάτων σχηματίστηκε σε συνθήκες βαθιάς θάλασσας, με εξαίρεση τους κιτρινόχρωμους πυριτιόλιθους, οι οποίοι φαίνεται να αποτέθηκαν σε συνθήκες ρηχού περιβάλλοντος (Melfos and Stratouli 2016).

Με βάση τα παραπάνω δεδομένα, καταλήγουμε στο συμπέρασμα πως η πρώτη ύλη των πυριτιόλιθων είναι τοπικής προέλευσης.

7.5. Εμπόριο πρώτων υλών

Σε αυτό το σημείο αξίζει να αναφερθεί πως κατά τη διάρκεια των ανασκαφών στο εσωτερικό του σπηλαίου, βρέθηκαν και αντικείμενα τα οποία δεν προέρχονται από το γεωλογικό υπόβαθρο του νησιού. Συγκεκριμένα, μελέτες έφεραν στο φως:

- Νεολιθικά εργαλεία με κόψη κατασκευασμένα από γάββρο, καθώς και
- Δισκοειδείς χάντρες κατασκευασμένες από τάλκη (εικ.15)

Και οι δύο πρώτες ύλες δεν συμβαδίζουν με τους γεωλογικούς σχηματισμούς ολόκληρης της περιοχής του Ιονίου, καθώς εκεί κυριαρχούν, όπως προαναφέρθηκε, ασβεστολιθικά πετρώματα. Η ύπαρξη αυτών των εργαλείων υποδηλώνει την ύπαρξη ενός καλά ανεπτυγμένου δικτύου επικοινωνίας και ανταλλαγών πρώτης ύλης μεταξύ των Ιόνιων νησιών και της ηπειρωτικής Ελλάδας, ήδη από τη Νεολιθική περίοδο (μέσα 6^{ης} – 4^η χιλιετία π.Χ.). Όπως αποδεικνύουν και άλλες μελέτες που πραγματοποιήθηκαν στο συγκεκριμένο σπήλαιο, που περιλαμβάνουν ευρήματα από οψιδιανό ή κεραμικά εισαγόμενα από άλλες τοποθεσίες, αυτό το δίκτυο πρέπει να ήταν πολύπλοκο ήδη από τα τέλη της Νεολιθικής περιόδου (Stratouli and Melfos 2008).

Επιπλέον, σε αυτό το σημείο αξίζει να αναφερθεί πως η κατεργασία, τόσο του γάββρου όσο και του τάλκη απαιτεί κάποια τεχνογνωσία ως προς τις φυσικές ιδιότητες των υλικών και τις τεχνικές που απαιτούνται. Επομένως προκύπτει για τους μελετητές ένα ερώτημα σχετικά με το αν εισήχθη στο νησί η πρώτη ύλη με σκοπό την επιτόπου κατεργασία ή αν τα εργαλεία και οι χάντρες εισήχθησαν έτοιμα από γειτονική περιοχή (Stratouli and Melfos 2008).



Εικόνα 15. Χάντρες από τάλκη, υλικό που δε παρατηρείται στο νησί (Melfos and Stratouli 2016)

Β. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

8. Μέθοδοι ανάλυσης

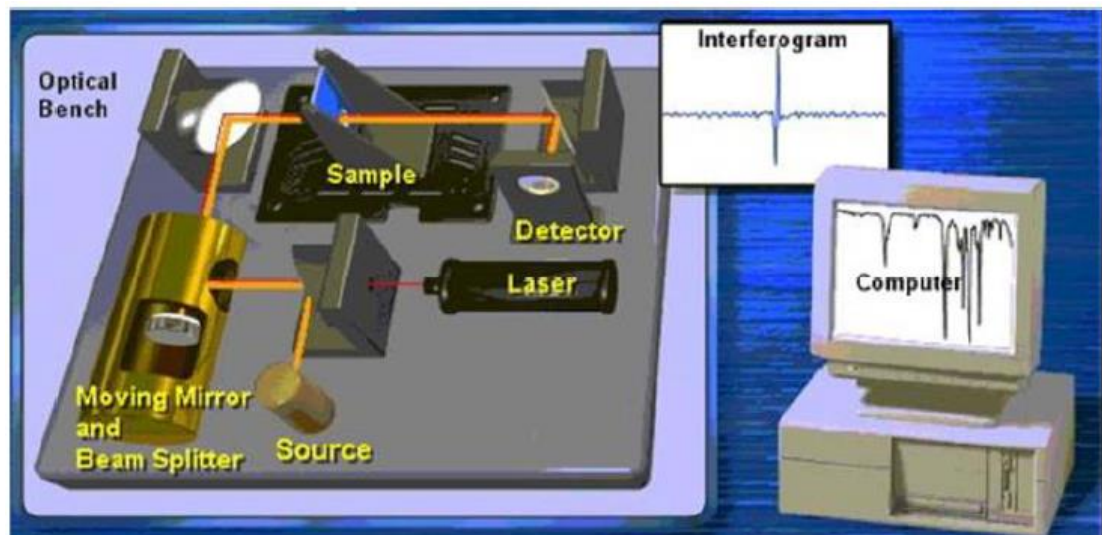
Συνολικά τα δείγματα χρωστικών που θα μελετήσουμε στην παρούσα εργασία είναι 3 και είναι τα εξής:

- C1 λευκού χρώματος
- C2 καστανού χρώματος και
- C3 ερυθρού χρώματος

Τα τρία αυτά δείγματα πάρθηκαν από τοιχογραφίες που βρέθηκαν στο εσωτερικό του σπηλαίου της Δράκαινας στο νησί της Κεφαλλονιάς, οι οποίες χρονολογούνται από τη Νεολιθική περίοδο. Τα δείγματα μελετήθηκαν με τρεις μεθόδους: τη μέθοδο φασματοσκοπίας υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR), τη μελέτη με ηλεκτρονικό σαρωτικό μικροσκόπιο συνδεδεμένο με ανιχνευτή ενεργειακής διασποράς (SEM – EDS) καθώς με τη χρήση περιθλασίμετρου με ακτίνες X (XRD).

8.1. Φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier FTIR

Ως πρώτη τεχνική αναφέρουμε τη μέθοδο φασματοσκοπίας υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (Fourier Transformed Infrared Spectroscopy), γνωστή και ως FTIR (εικ. 18) . Σε αυτή το δείγμα υποβάλλεται σε έκθεση υπέρυθρης ακτινοβολίας.



Εικόνα 18. Σχήμα που απεικονίζει το εσωτερικό ενός φασματοσκοπίου FTIR (πηγή: Νικοπούλου 2019)

8.1.1 Γενικά για την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία

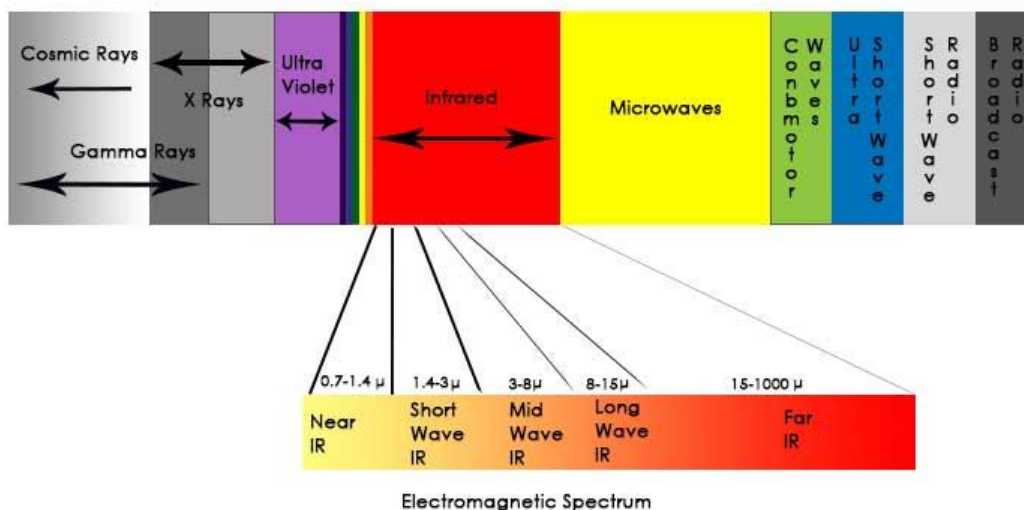
Προτού προχωρήσουμε με την παρουσίαση της μεθόδου, αξίζει να κάνουμε μια μικρή αναφορά στην ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία και τα ηλεκτρομαγνητικά κύματα. Τα ηλεκτρομαγνητικά κύματα χαρακτηρίζονται από

- Το μήκος του κύματος (λ), δηλαδή την απόσταση που διανύεται μέχρι την ολοκλήρωση ενός κύκλου καθώς και
- Τη συχνότητά τους (f), δηλαδή πόσοι κύκλοι μπορούν να ολοκληρωθούν κατά τη διάρκεια ενός δευτερολέπτου

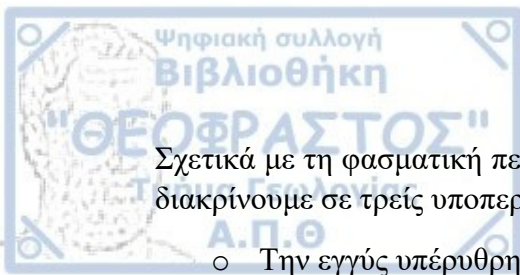
Το φάσμα διαθέτει μήκη κύματος από 0.001 νανόμετρα (nm) έως χιλιάδες χιλιόμετρα (km). Όπως βλέπουμε το φάσμα είναι πολύ μεγάλο, επομένως κρινόταν απαραίτητος από τους επιστήμονες ο διαχωρισμός του σε μικρότερα τμήματα, για παράδειγμα το τμήμα της υπεριώδους ακτινοβολίας ή αυτό του ορατού φάσματος, στο οποίο ανήκουν και τα χρώματα που βλέπουμε. Αυτή η κατηγοριοποίηση φαίνεται στην εικόνα 16. Η κάθε κατηγορία φάσματος έχει ξεχωριστά χαρακτηριστικά και ειδικές εφαρμογές στη καθημερινή μας ζωή. Για τη παρούσα εργασία, μας ενδιαφέρει το φάσμα της **υπέρυθρης ακτινοβολίας (IR)**.

8.1.2. Υπέρυθρη ακτινοβολία

Με τον όρο υπέρυθρη ακτινοβολία (IR), αναφερόμαστε σε ένα από τα τμήματα του ευρύ αυτού φάσματος. Συγκεκριμένα, πρόκειται για την ακτινοβολία με μήκος κύματος που κυμαίνεται από το 1 χιλιοστό (mm) έως τα 700 νανόμετρα (nm), έως εκεί δηλαδή που ξεκινάει η ορατή ακτινοβολία.



Εικόνα 16. Σχήμα που αναπαριστά όλο το φάσμα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, από τα ραδιοκύματα έως τη κοσμική ακτινοβολία, με έμφαση στο υπέρυθρο τμήμα (πηγή: <https://intlvac.com/News-Resources/ArticleID/17/Seeing-In-The-Dark-and-Other-Unique-Infrared-Applications>)



Σχετικά με τη φασματική περιοχή της υπέρυθρης ακτινοβολίας, αυτή μπορούμε να τη διακρίνουμε σε τρεις υποπεριοχές:

- Την εγγύς υπέρυθρη (NIR), με εύρος $12800 - 5000 \text{ cm}^{-1}$
- Την μέση υπέρυθρη (MIR), με εύρος $5000 - 400 \text{ cm}^{-1}$
- Την μακρινή υπέρυθρη (FIR), με εύρος $400 - 10 \text{ cm}^{-1}$

8.1.3. Λειτουργία του FTIR

Στην παρούσα μελέτη, για τη φασματοσκοπική ανάλυση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε η περιοχή της μέσης υπέρυθρης ακτινοβολίας. Η υπέρυθρη ακτινοβολία διαθέτει συχνότητες από 300 GHz ($1 \text{ GHz} = 10^9 \text{ Hz}$) έως 400 THz ($1 \text{ THz} = 10^{12} \text{ Hz}$). Κατά τη φασματοσκοπία, η υπέρυθρη ακτινοβολία προσπίπτει πάνω στο δείγμα και όταν συναντά μόρια του δείγματος που διαθέτουν συχνότητα δόνησης ίδια με αυτή της ακτινοβολίας, τότε απορροφάται από αυτό (Νικοπούλου 2019).

Κατά την καταγραφή της μέτρησης, τα αποτελέσματα παρουσιάζονται γραφικά και συγκεκριμένα με τη μορφή της συνάρτησης ($1/\lambda$) σε cm^{-1} (Νικοπούλου 2019). Στην ανάγνωση ενός τέτοιου γραφήματος, η σύσταση του δείγματος μπορεί να υπολογιστεί μέσα από την παρουσία κορυφών.

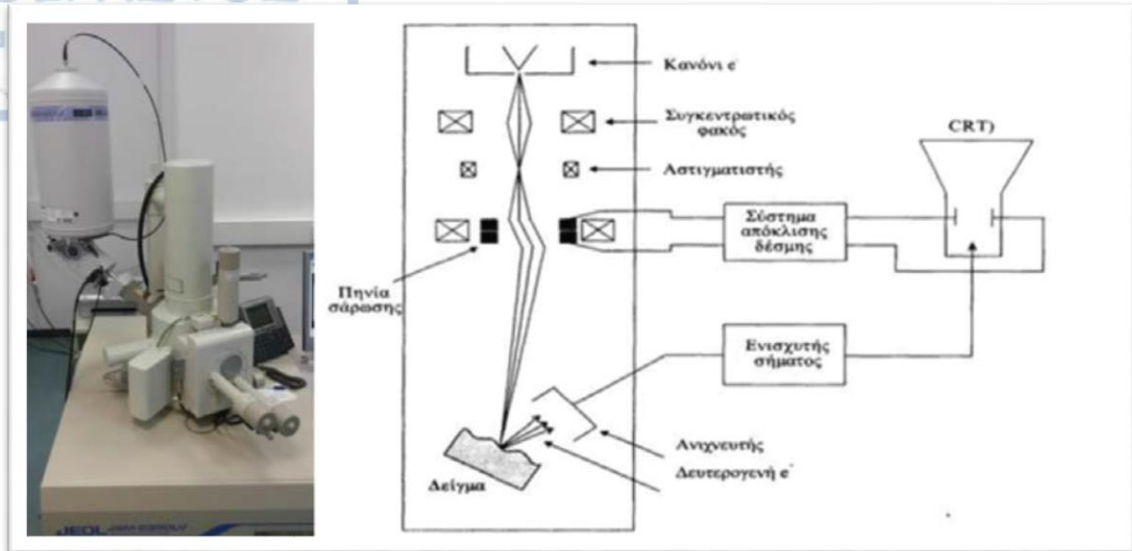
8.1.4. Πλεονεκτήματα μεθόδου

Η συγκεκριμένη μέθοδος παρουσιάζει το σημαντικό πλεονέκτημα πως δεν απαιτείται καμία επεξεργασία του δείγματος ούτε και προετοιμασία του μηχανήματος πριν την τελική ανάλυση. Αυτός είναι ο κύριος λόγος που η παραπάνω μέθοδος αποτελεί και την πιο συχνή για αναλύσεις τέτοιου τύπου. Επίσης, με τη χρήση αυτής της μεθόδου δεν υπάρχει περιορισμός στο μέγεθος του δείγματος, ιδιότητα που προσδίδει και μια ευελιξία όσον αφορά τη χρήση ενός μηχανήματος FTIR.

8.2. SEM – EDS

Η δεύτερη τεχνική που χρησιμοποιήθηκε είναι γνωστή ως **Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης** (Scanning Electron Microscopy), ή αλλιώς με τα αρχικά SEM (εικ. 19). Σκοπός αυτής της μεθόδου είναι ο προσδιορισμός των μορφολογικών χαρακτηριστικών των κόκκων του δείγματος που εξετάζεται. Αυτά περιλαμβάνουν τυχόν ασυνέχειες στην επιφάνεια, τη μορφολογία των κόκκων, καθώς και το μέγεθος και σχήμα τους (Νικοπούλου 2019).

Με τα αρχικά **EDS** αναφερόμαστε στη φασματοσκοπική μέθοδο ενεργειακής διασποράς ακτινών X (Energy Dispersive Spectroscopy). Αυτή η μέθοδος παρέχει πληροφορία σχετικά με την επιφανειακή χημική σύσταση του δείγματος.



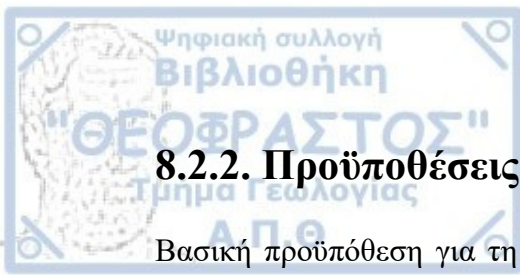
Εικόνα 19. Φωτογραφία και σχήμα που δείχνει την ανατομία ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης SEM (Πηγή: Νικοπούλου 2019)

8.2.1. Λειτουργία του SEM

Η χρήση ενός τέτοιου μικροσκοπίου είναι παρόμοια με αυτή ενός οπτικού, με τη διαφορά πως δεν χρησιμοποιείται το οπτικό φως (φυσικό ή τεχνητό) για την παραγωγή εικόνας, αλλά μια δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας. Η μεγαλύτερη διακριτική ικανότητα που μπορεί να έχει ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο φτάνει τα 0.5 nm. Αντίθετα στα οπτικά μικροσκόπια, περιορίζεται στα 0.2 μm (Νικοπούλου 2019). Για αυτό το λόγο, η χρήση του SEM είναι εξαιρετικά χρήσιμη και απαραίτητη σε αρκετές περιπτώσεις.

Στο προς μελέτη δείγμα προσπίπτει μια καλά εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων, η οποία έχει διάμετρο της τάξης του 1 μm . Από την αλληλεπίδραση δέσμης και δείγματος προκύπτουν ηλεκτρόνια δύο κατηγοριών. Στη πρώτη κατηγορία ανήκουν τα λεγόμενα **δευτερογενή** ηλεκτρόνια (secondary) που μας δίνουν πληροφορίες για την επιφανειακή τοπογραφία του δείγματος. Αντίθετα αυτά της δεύτερης κατηγορίας είναι γνωστά ως **οπισθοσκεδαζόμενα** ηλεκτρόνια (backscattered). Πρόκειται για ηλεκτρόνια που προέρχονται από την αρχική δέσμη και ανακλώνται από το δείγμα με αποτέλεσμα να μας δίνουν στοιχεία για τη χημική του σύσταση. Με τον συνδυασμό των ηλεκτρονίων και των δύο κατηγοριών, λαμβάνουμε μια ολοκληρωμένη εικόνα σχετικά με το δείγμα που εξετάζουμε.

Οι αναλύσεις των δειγμάτων στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκαν με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM συνδεδεμένο με φασματοσκόπιο ενεργειακής διασποράς EDS στο Διατμηματικό εργαστήριο ηλεκτρονικής μικροσκοπίας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης.



8.2.2. Προϋποθέσεις λειτουργίας

Βασική προϋπόθεση για τη σωστή λειτουργία του μικροσκοπίου σάρωσης είναι να βρίσκεται η στήλη υπό **κενό αέρος**, με σκοπό κατά την τοποθέτηση του δείγματος να μην υπάρξουν προβλήματα με τη δέσμη των ηλεκτρονίων. Διαφορετικά, θα έχουμε παρεμβολές από τα μόρια του αέρα κατά την εξέταση και τα ηλεκτρόνια θα απορροφούνται από αυτόν. Για αυτό το λόγο χρησιμοποιείται ένα σύστημα κενού, το οποίο αποτελείται από δύο ή περισσότερες αντλίες.

8.2.3. Καταγραφή πληροφοριών

Τέλος, το μικροσκόπιο SEM – EDS διαθέτει και ένα σύστημα ανιχνευτών που δέχονται τα σήματα από τα εκπεμπόμενα ηλεκτρόνια. Η παρουσίαση των αποτελεσμάτων των αναλύσεων γίνεται με τη καταγραφή και τη μεγέθυνσή τους.

8.3. Περιθλασίμετρο ακτινών X (XRD)

Μια τρίτη μέθοδος που χρησιμοποιείται σε αναλύσεις τέτοιου τύπου είναι η περιθλασιμετρία του δείγματος με τη χρήση ακτινών X (X – ray diffractometry). Με αυτή την μέθοδο τοποθετείται το κάθε δείγμα, ξεχωριστά, υπό κονιορτοποιημένη μορφή σε ένα περιθλασίμετρο, όπου υπόκειται σε ακτινογραφική εξέταση (Bugoi et al., 2008). Με αυτόν τον τρόπο είναι δυνατή η εύρεση της ορυκτολογικής τους σύστασης καθώς και η διάκριση μεταξύ των ανόργανων κρυσταλλικών φάσεων (Melfos and Stratouli, 2016). Το τελευταίο μάλιστα δίνει ένα σημαντικό πλεονέκτημα στην χρήση αυτής της μεθόδου έναντι των άλλων δύο που προαναφέρθηκαν, όπως θα δούμε παρακάτω

Για τη συγκεκριμένη μελέτη, χρησιμοποιήσαμε το περιθλασίμετρο που βρίσκεται στον τομέα Ορυκτολογίας–Πετρολογίας–Κοιτασματολογίας του τμήματος Γεωλογίας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης. Τα διαγράμματα που προκύπτουν με τη χρήση αυτής της μεθόδου μας δίνουν την ορυκτολογική σύσταση του κάθε δείγματος.

9. Αποτελέσματα

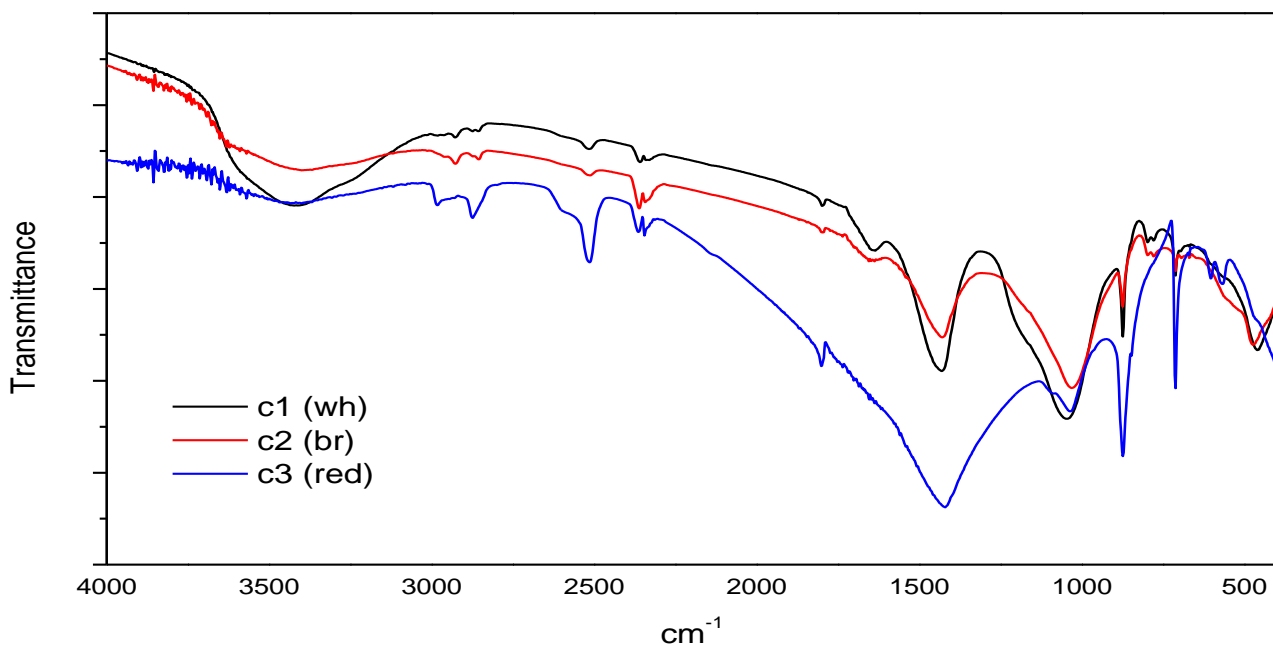
Μέσω των αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν από τις προαναφερθείσες μεθόδους, προέκυψαν τα παρακάτω αποτελέσματα.

9.1. FTIR

Με τη συγκεκριμένη μέθοδο προέκυψαν τα εξής:

Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν για τη μέτρηση αυτή ήταν τα δείγματα C1, C2 και C3. Σε αυτό το σημείο αξίζει να προσθέσουμε πως για τη μέτρηση διαπερατότητας, το κάθε δείγμα τοποθετήθηκε πάνω σε δισκίο KBr και χρησιμοποιήθηκε φασματοσκόπιο Spectrum1000 τύπου Perkin – Elmer.

Η φασματική περιοχή MIR στην οποία έγιναν οι μετρήσεις, κυμαινόταν σε μήκη κύματος από 4000 έως 400 cm^{-1} , όπως φαίνεται στο γράφημα του σχήματος 1, με ίριδα 32 scans και με ανάλυση 4 cm^{-1} .



Σχήμα 1. Φάσμα διαπερατότητας των τριών δειγμάτων χρωστικής.

9.1.1. Αποτίμηση φάσματος του κάθε δείγματος

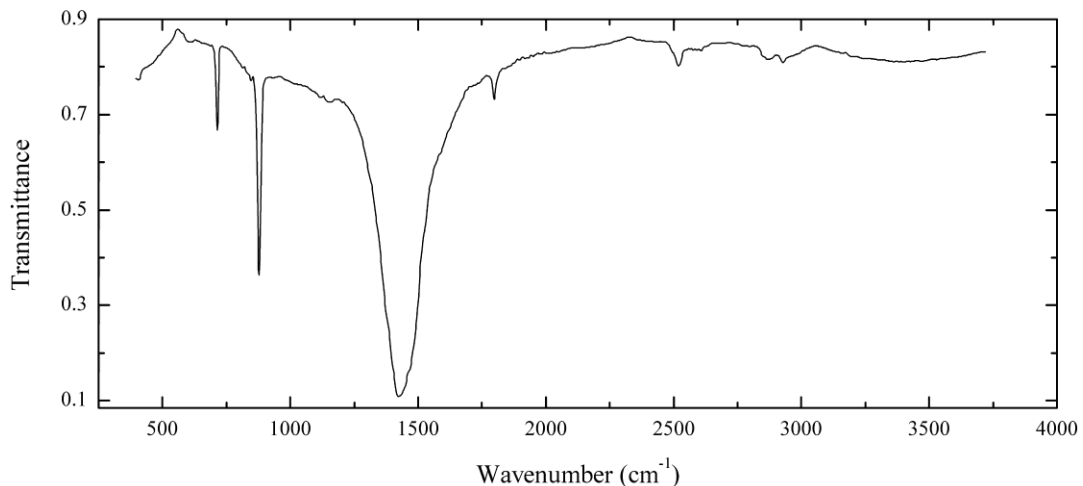
Στο παραπάνω σχήμα απεικονίζονται τα φάσματα των τριών δειγμάτων χρωστικών, στην ίδια φασματική περιοχή. Για την ταυτοποίηση των φάσεων που υπάρχουν στα 3 δείγματα παρατίθενται και τα πρότυπα φάσματα ασβεστίτη και απατίτη (σχ. 2 και 3).

Στο φάσμα του σχήματος 4 παρατίθενται τα φάσματα και των πέντε δειγμάτων, του ασβεστίτη, του απατίτη και των τριών χρωστικών που εξετάζονται. Στόχος αυτού του σχήματος είναι η σύγκριση των φασμάτων του κάθε δείγματος με τα αντίστοιχα φάσματα αναφοράς.

Με αυτόν τον τρόπο, διαπιστώνεται η χημική τους σύσταση με τη χρήση της μεθόδου FTIR. Για παράδειγμα, αν η μία κορυφή στο διάγραμμα του ασβεστίτη, ταυτίζεται με κορυφή μίας χρωστικής στην ίδια περίπου τιμή, αυτό αποτελεί ένδειξη πως η χρωστική περιέχει και ασβεστίτη, ανάμεσα στα υπόλοιπα συστατικά. Αξίζει όμως να προσθέσουμε πως, με τη χρήση αυτής της μεθόδου, δεν μπορούν να ταυτοποιηθούν τα σιδηροξείδια, συστατικά που μπορεί να είναι υπεύθυνα για το κόκκινο και καφέ χρώμα.

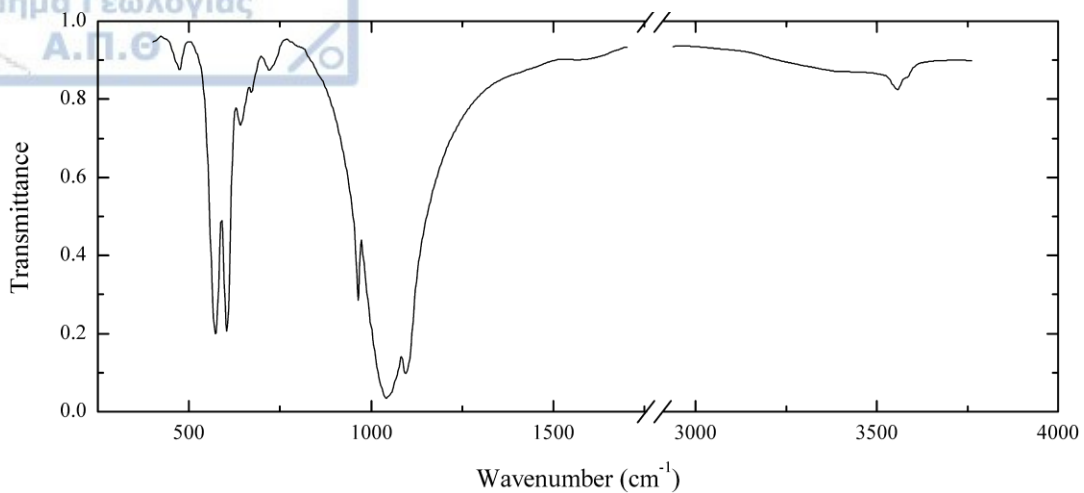
Ασβεστίτης - απατίτης

Για τον ασβεστίτη, το πρότυπο φάσμα στο διάστημα 400 με 4000 cm^{-1} είναι το εξής:



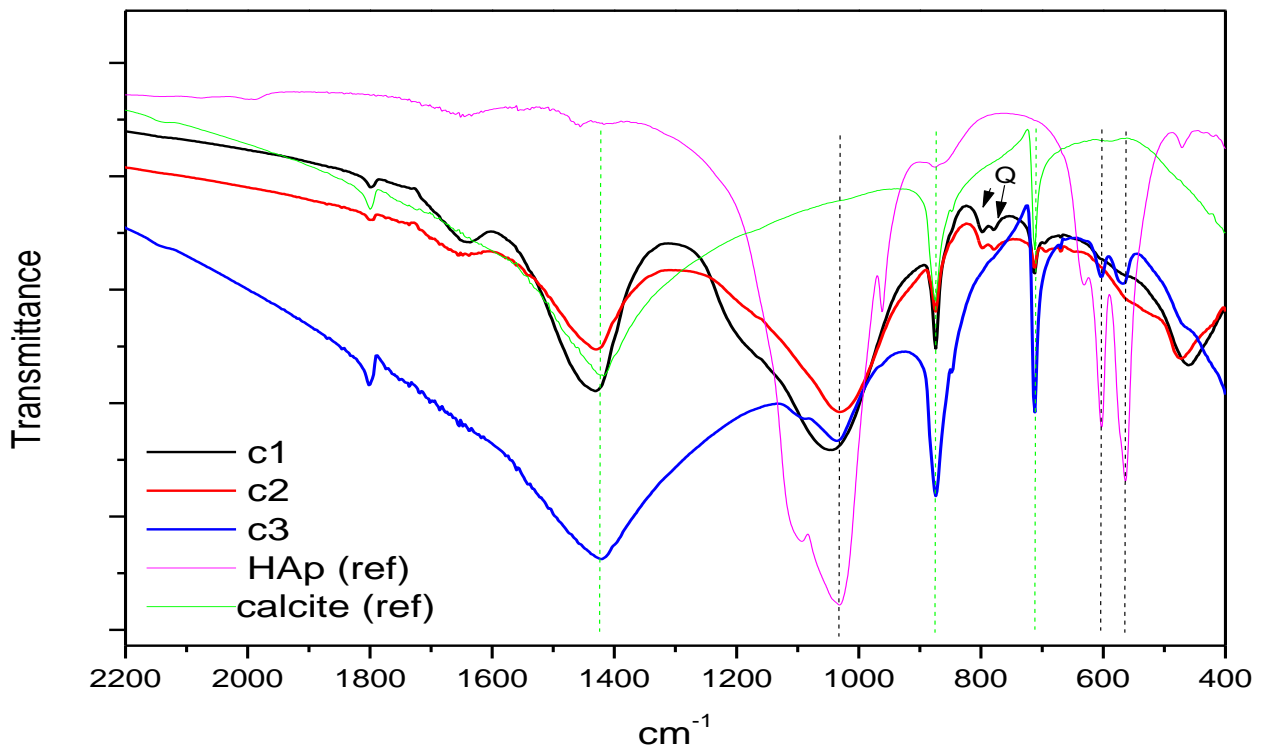
Σχήμα 2. Πρότυπο φάσμα ασβεστίτη στο διάστημα 4000 με 400 cm^{-1}

Ενώ για τον απατίτη:



Σχήμα 3. Πρότυπο φάσμα απατίτη στο διάστημα 4000 με 400 cm^{-1}

Στο φάσμα του σχήματος 4, η πράσινη γραμμή αντιστοιχεί στον ασβεστίτη, ενώ η μωβ γραμμή στον απατίτη. Επίσης, με τις διακεκομμένες κατακόρυφες γραμμές βλέπουμε τις κορυφές των τριών χρωστικών που ταυτίζονται με τις αντίστοιχες των δύο πρότυπων φασμάτων.



Σχήμα 4. Φάσμα FTIR όπου παρουσιάζονται, εκτός από τις τιμές των τριών δειγμάτων, και τα πρότυπα φάσματα ασβεστίτη και απατίτη, στην ίδια φασματική περιοχή. Μέσω αυτού είναι δυνατή η σύγκριση των κορυφών για το κάθε δείγμα.



Δείγμα C1

Για το πρώτο δείγμα (μαύρη γραμμή) έχουμε:

- Οι κορυφές του δείγματος στα 1427 cm^{-1} , στα 876 και στα 712 cm^{-1} ταυτίζονται με τις κορυφές του ασβεστίτη.
- Η διπλή κορυφή στα 798 και 780 cm^{-1} ταυτίζεται με χαλαζία, ενώ η ευρεία κορυφή στα $1200\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ ταυτίζεται με άμορφο πυρίτιο.

Από τα παραπάνω καταλήγουμε πως το πρώτο δείγμα αποτελείται κατά μεγάλο ποσοστό από ασβεστίτη, ενώ περιέχει και ποσότητες χαλαζία και άμορφου πυριτίου.

Δείγμα C2

Για το δείγμα C2 (κόκκινη γραμμή), το φάσμα που προέκυψε, συνεπώς και τα αποτελέσματα, είναι παρόμοια με αυτά του πρώτου δείγματος, με μικρές διαφορές. Αυτό στην ουσία μας υποδεικνύει πως το δείγμα αυτό περιέχει τα ίδια συστατικά με το πρώτο. Η μόνη διαφορά εντοπίζεται στην ύπαρξη πιθανόν οξειδίων του Fe (Fe_xO_y). Με τη χρήση αυτής της μεθόδου όμως, δεν είναι δυνατή η ταυτοποίηση των χρωστικών για το ερυθρό και καφέ χρώμα. Αυτό συμβαίνει διότι τα οξείδια του Fe δεν εντοπίζονται με τη μέθοδο FTIR, αλλά με τη χρήση του ηλεκτρονικού σαρωτικού μικροσκοπίου SEM.

Έτσι στο δείγμα αυτό πιστοποιείται η ύπαρξη ασβεστίτη, χαλαζία και άμορφου πυριτίου, ενώ είναι πιθανή η ύπαρξη φάσεων οξειδίων του Fe, στις οποίες οφείλεται το χρώμα της χρωστικής.

Δείγμα C3

Για το δείγμα C3 (μπλε γραμμή), με βάση το παραπάνω σχήμα έχουμε τα εξής:

- Οι κορυφές στα 1427 cm^{-1} , 876 και 712 cm^{-1} ταυτίζονται με τις κορυφές του ασβεστίτη (πράσινη γραμμή).
- Οι κορυφές στις τιμές 601 και 570 cm^{-1} , καθώς και η διπλή κορυφή (double peak) στα 1091 με 1040 cm^{-1} ταυτίζονται με τις αντίστοιχες κορυφές του απατίτη. Ο απατίτης είχε χρησιμοποιηθεί ως μαύρη χρωστική (πιθανώς της χρωστικής με την ονομασία **bone black**).

Επίσης, στο δείγμα C3 είναι πιθανή η ύπαρξη οξειδίων Fe, τα οποία όμως δεν μπορούν να εντοπιστούν με την συγκεκριμένη μέθοδο.

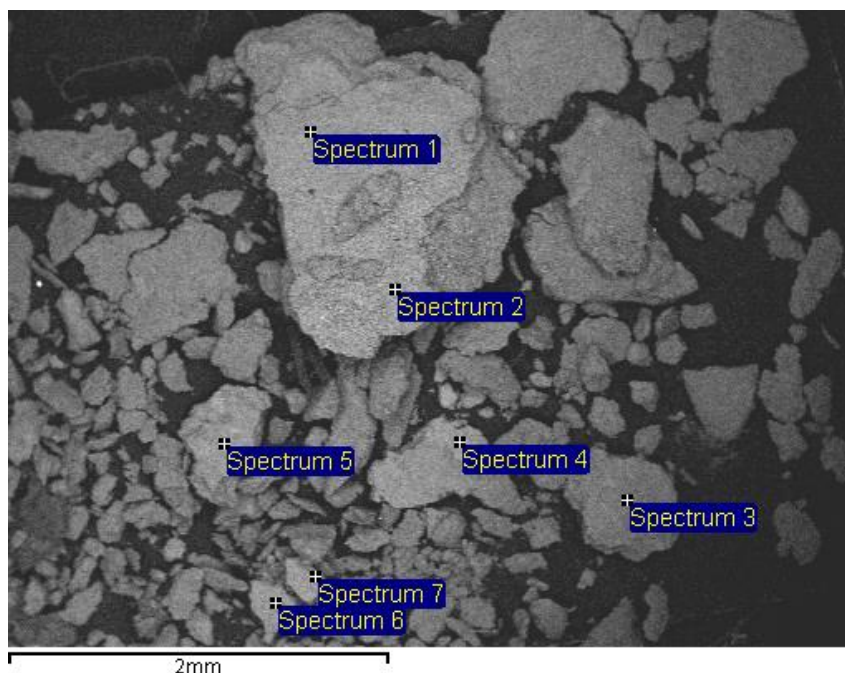
9.2. SEM – EDS

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν με την εφαρμογή της μεθόδου SEM παρουσιάζονται ξεχωριστά για το καθένα από τα τρία δείγματα. Για το καθένα από τα τρία, θα παρουσιαστούν με τη μορφή πινάκων, οι οποίοι θα περιέχουν τα ποσοστά, από συγκεκριμένες χημικές ενώσεις, που περιέχονται στο κάθε δείγμα. Οι χημικές ενώσεις θα είναι οι: SiO_2 , MgO , K_2O , FeO , CaO , Al_2O_3 , Na_2O και P_2O_5 . Οι τιμές που προκύπτουν σε κάθε δείγμα παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον, καθώς από αυτές και από το ποσοστό που καταλαμβάνουν στην ολική σύσταση μπορούν να εξαχθούν χρήσιμα συμπεράσματα σχετικά με το χρώμα του.

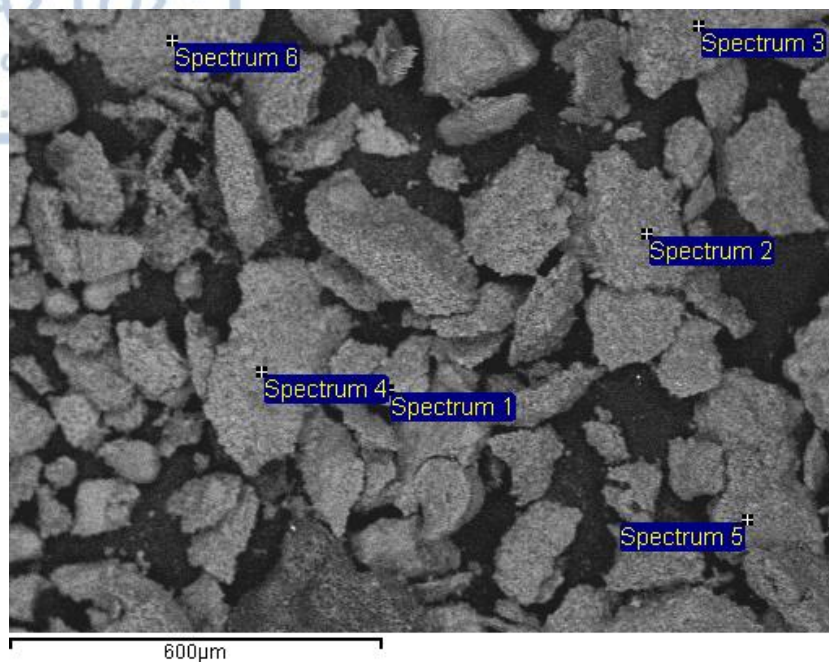
Κάτι άλλο που αξίζει να προσθέσουμε είναι πως με σκοπό να προκύψει μια γενικότερη και πιο πλήρης εικόνα σχετικά με τη σύσταση, σε κάθε δείγμα πραγματοποιήθηκε στοιχειακή ανάλυση σε διάφορα σημεία. Συγκεκριμένα, κατά την εξέταση στο σαρωτικό μικροσκόπιο, αναλύθηκαν σημεία που έφεραν διαφορά στο χρώμα ή στην υφή. Τέτοιες αλλαγές πιθανόν να οφείλονται σε τοπικές αλλοιώσεις της υφής ή σε τοπική συγκέντρωση ενός συστατικού.

9.2.1. Δείγμα C1

Αρχικά μελετήθηκε το δείγμα C1 με το λευκό χρώμα. Για πιο ακριβή αποτελέσματα, το δείγμα εξετάστηκε σε δύο επιμέρους περιοχές, τις οποίες ονομάσαμε **1a** (εικ. 18 και πίν. 1) και **2a** (εικ. 19 και πίν. 2). Με βάση τις αναλύσεις κατασκευάστηκαν 2 γραφήματα, ένα για την κάθε περιοχή, για την καλύτερη απεικόνιση των αποτελεσμάτων (σχ. 6 και 7).



Εικόνα 18. Μικροφωτογραφία οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων του δείγματος C1 (1a) από το ηλεκτρονικό σαρωτικό μικροσκόπιο. Όπως φαίνεται, η ανάλυση έχει γίνει σε 7 σημεία.

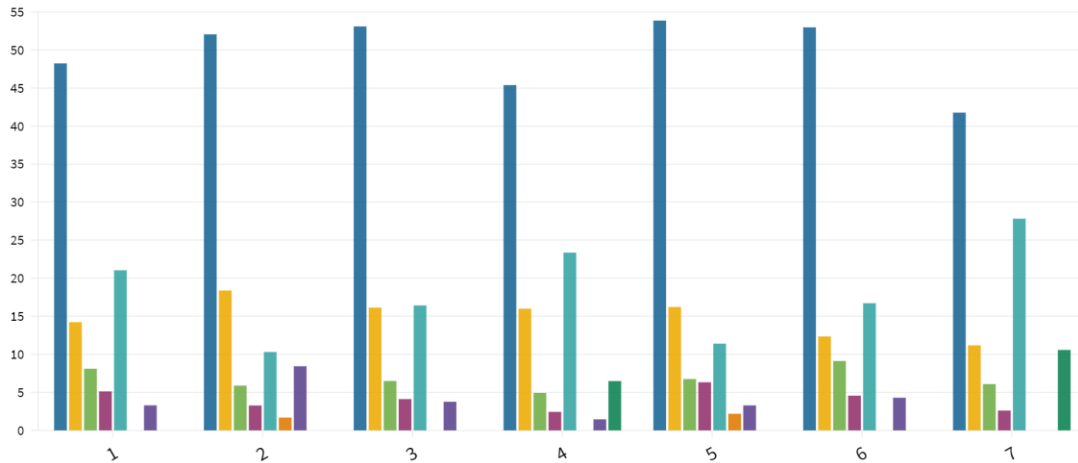


Εικόνα 19. Μικροφωτογραφία οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων του δείγματος C1 (2a) από το ηλεκτρονικό σαρωτικό μικροσκόπιο. Όπως φαίνεται, η ανάλυση έχει γίνει σε 6 σημεία.

Τα αποτελέσματα από την ανάλυση συγκεντρώθηκαν ως εξής:

Πίνακας 1. Πίνακας με τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης του δείγματος C1 στην περιοχή 1a

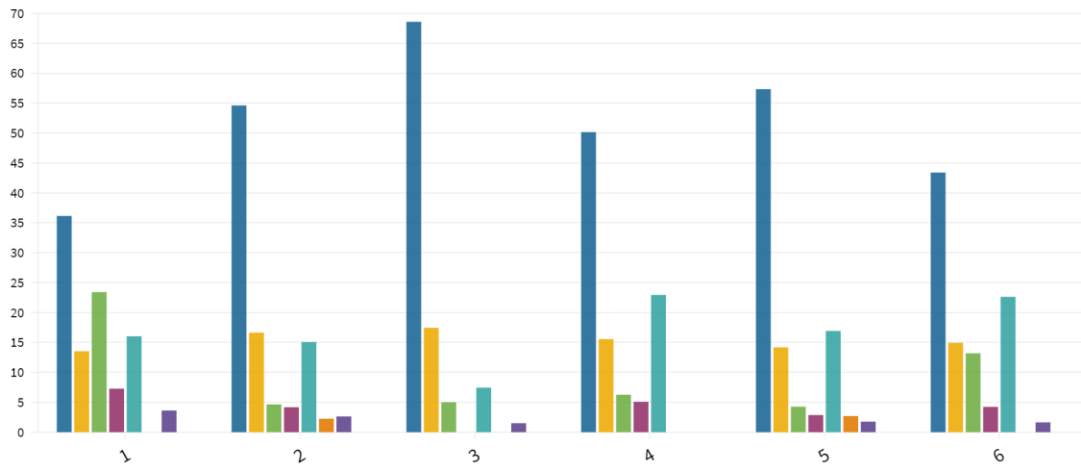
	1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂	48,23	52,05	53,09	45,38	53,86	52,97	41,76
Al ₂ O ₃	14,22	18,38	16,13	15,99	16,22	12,34	11,17
FeO	8,1	5,88	6,49	4,92	6,75	9,12	6,08
MgO	5,12	3,27	4,11	2,43	6,32	4,56	2,6
CaO	21,04	10,3	16,42	23,36	11,4	16,71	27,82
Na ₂ O	n	1,68	n	n	2,18	n	n
K ₂ O	3,29	8,43	3,76	1,45	3,28	4,29	n
P ₂ O ₅	n	n	n	6,48	n	n	10,57
Σύνολο	100	99,99	100	100,01	100,01	99,99	100



Σχήμα 6. Γράφημα με βάση τον παραπάνω πίνακα για το δείγμα C1 στην περιοχή 1α

Πίνακας 2. Πίνακας με τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης του δείγματος C1 στην περιοχή 2α

	1	2	3	4	5	6
SiO2	36,14	54,61	68,59	50,15	57,33	43,39
Al2O3	13,53	16,63	17,45	15,56	14,18	14,93
FeO	23,41	4,64	5,01	6,26	4,26	13,19
MgO	7,27	4,17		5,08	2,86	4,23
CaO	16,03	15,07	7,44	22,94	16,92	22,62
Na2O	n	2,25	n	n	2,7	n
K2O	3,62	2,63	1,5	n	1,76	1,64
P2O5	n	n	n	n	n	n
Σύνολο	100	100	99,99	99,99	100,01	100



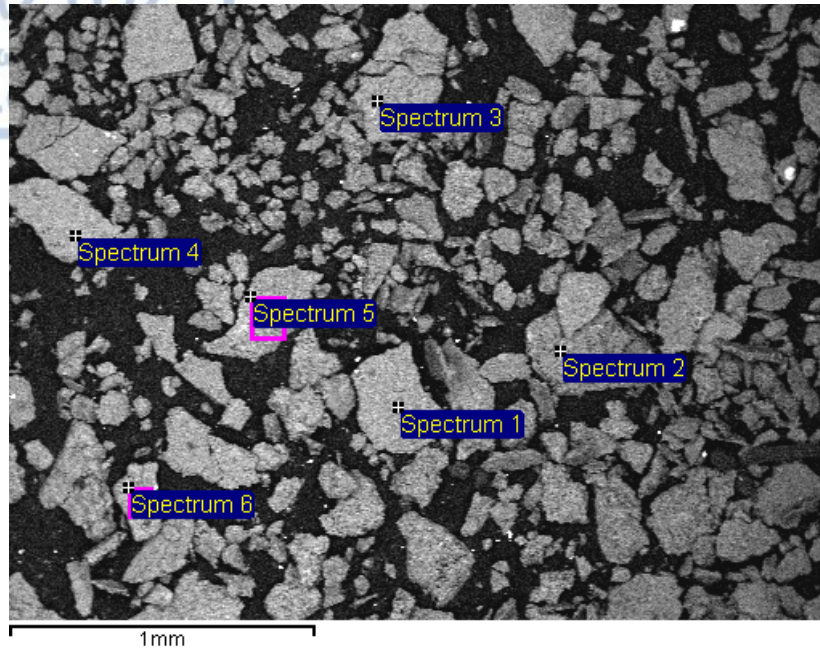
Σχήμα 7. Γράφημα με βάση τον παραπάνω πίνακα για το δείγμα C1 στην περιοχή 2a

Με βάση τους δύο πίνακες καταλήγουμε πως:

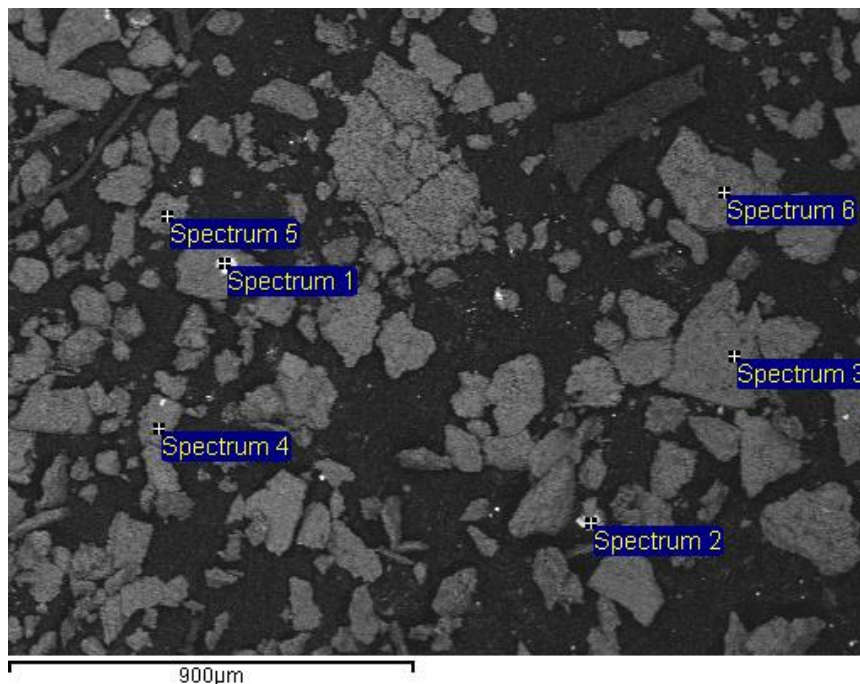
- Ανιχνεύθηκαν ποσότητες SiO_2 που φτάνουν σε ποσοστό το 68,59 % κ.β. Το ποσοστό αυτό αντιστοιχεί στον περιεχόμενο χαλαζία που παρατηρείται στο δείγμα αυτό.
- Ανιχνεύθηκε επίσης ποσότητα CaO (έως 23,36 % κ.β.) η οποία αντιστοιχεί στον περιεχόμενο ασβεστίτη. Αυτό είναι μάλιστα και το συστατικό που, μαζί με τον χαλαζία, προσδίδει και το λευκό χρώμα στο συγκεκριμένο δείγμα.
- Ανιχνεύθηκαν επίσης ποσότητες Al_2O_3 (11,17-18,38 % κ.β.), MgO (2,43-7,27 % κ.β.), Na_2O (1,68-2,7 % κ.β.) και K_2O (1,45-8,43 % κ.β.). Οι τιμές αυτές αποδίδονται στην ύπαρξη αργιλοπυριτικών ορυκτών.
- Επίσης, σε δύο θέσεις βρέθηκε ποσότητα P_2O_5 (6,48 και 10,57 % κ.β.) η οποία σε συνδυασμό με την ύπαρξη CaO αποδίδεται σε απατίτη.
- Τέλος, βρέθηκαν και ποσότητες FeO (4,26-23,41 % κ.β.). Οι υψηλότερες τιμές του FeO είναι πιθανόν να αντιστοιχούν σε σιδηροξείδια που περιέχονται στο δείγμα.

9.2.2. Δείγμα C2

Στη συνέχεια έχουμε το δείγμα C2 με το **καστανό** χρώμα. Όπως συνέβη και με το δείγμα C1, έτσι και το δείγμα C2 εξετάστηκε σε δύο περιοχές, με σκοπό να είναι πιο αντιπροσωπευτικές οι μετρήσεις. Οι δύο περιοχές ονομάστηκαν **1a** (εικ. 20 και πίν. 3) και **2a** (εικ. 21 και πίν. 4). Επίσης κατασκευάστηκαν και 2 γραφήματα, ένα για την κάθε περιοχή, για την καλύτερη απεικόνιση των αποτελεσμάτων (σχ. 8 και 9).



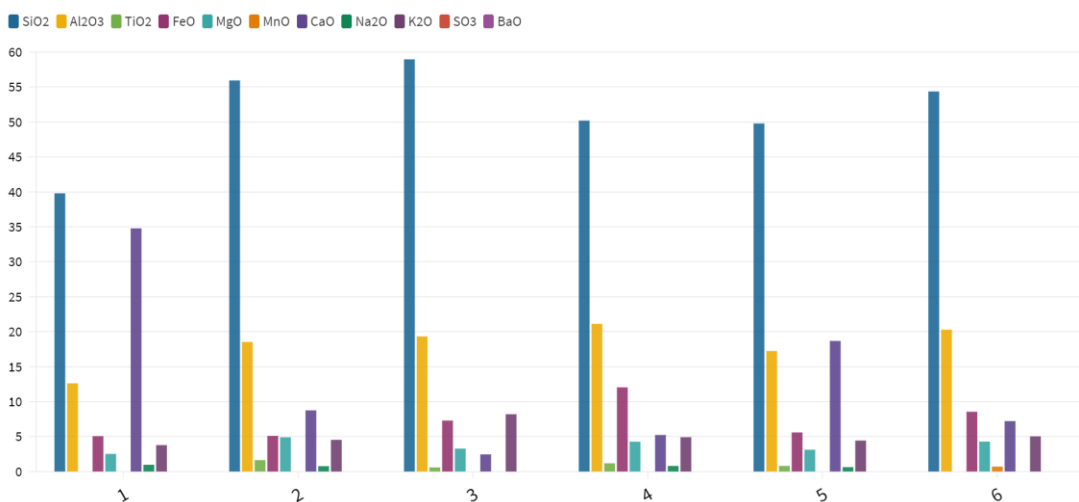
Εικόνα 20. Μικροφωτογραφία οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων του δείγματος C2 (1a) κάτω από το ηλεκτρονικό σαρωτικό μικροσκόπιο. Όπως φαίνεται, η ανάλυση έχει γίνει σε 6 σημεία.



Εικόνα 21. Μικροφωτογραφία οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων του δείγματος C2 (2a) κάτω από το ηλεκτρονικό σαρωτικό μικροσκόπιο. Όπως φαίνεται, η ανάλυση έχει γίνει σε 6 σημεία.

Πίνακας 3. Πίνακας με τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης του δείγματος C2 στην περιοχή 1α

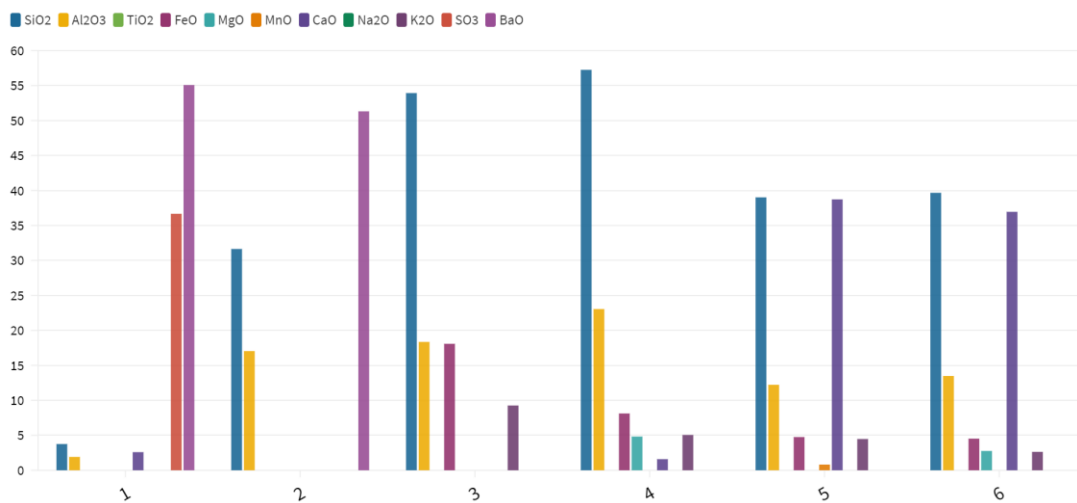
	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	39,79	55,93	58,95	50,19	49,78	54,36
Al ₂ O ₃	12,62	18,53	19,33	21,12	17,24	20,29
TiO ₂	n	1,63	0,59	1,18	0,8	n
FeO	5,06	5,1	7,29	12,04	5,59	8,55
MgO	2,52	4,9	3,28	4,27	3,12	4,28
MnO	n	n	n	n	n	0,71
CaO	34,78	8,75	2,45	5,23	18,68	7,21
Na ₂ O	0,97	0,77	n	0,8	0,63	n
K ₂ O	3,78	4,53	8,2	4,91	4,43	5,03
SO ₃	n	n	n	n	n	n
BaO	n	n	n	n	n	n
Σύνολο	99,52	100,14	100,09	99,74	100,27	100,43



Σχήμα 8. Γράφημα με βάση τον παραπάνω πίνακα για το δείγμα C2 στην περιοχή 1α

Πίνακας 4. Πίνακας με τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης του δείγματος C2 στην περιοχή 2α

	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	3,75	31,64	53,93	57,25	39,02	39,67
Al ₂ O ₃	1,91	17,04	18,35	23,05	12,22	13,48
TiO ₂	n	n	n	n	n	n
FeO	n	n	18,08	8,12	4,75	4,52
MgO	n	n	n	4,82	n	2,76
MnO	n	n	n	n	0,81	n
CaO	2,59	n	n	1,59	38,73	36,95
Na ₂ O	n	n	n	n	n	n
K ₂ O	n	n	9,26	5,05	4,47	2,63
SO ₃	36,67	n	n	n	n	n
BaO	55,08	51,32	n	n	n	n
Σύνολο	100	100	99,62	99,88	100	100,01



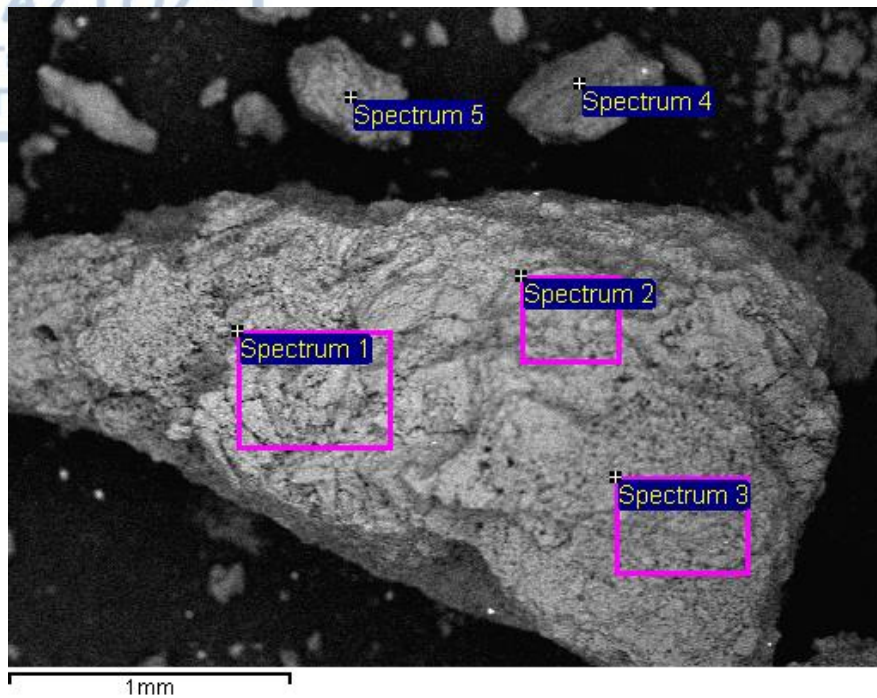
Σχήμα 9. Γράφημα με βάση τον παραπάνω πίνακα για το δείγμα C2 στην περιοχή 2α

Με βάση τους παραπάνω πίνακες συμπεραίνουμε τα εξής:

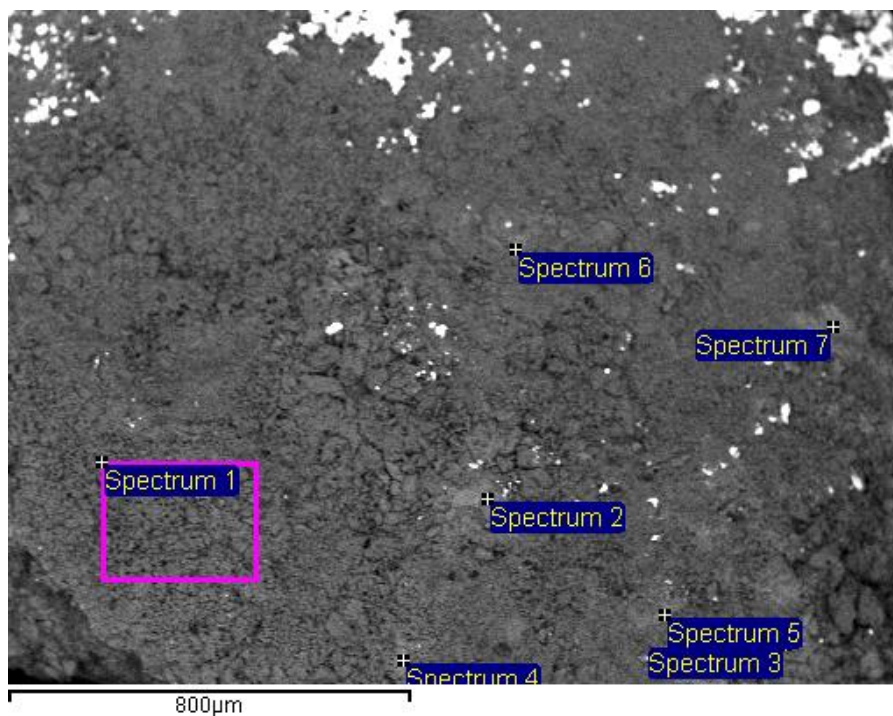
- Το ποσοστό του SiO_2 στο δείγμα κυμαίνεται από 3,75-58,95 % κ.β. και οι υψηλότερες περιεκτικότητες αντιστοιχούν στον περιεχόμενο χαλαζία του δείγματος.
- Το ποσοστό του CaO κυμαίνεται από 1,59-38,73 % κ.β. και οι υψηλότερες περιεκτικότητες αντιστοιχούν στον περιεχόμενο ασβεστίτη.
- Ανιχνεύθηκαν επίσης ποσότητες Al_2O_3 (1,91-23,05 % κ.β.), MgO (2,52-4,9 % κ.β.), Na_2O (0,63-0,97 % κ.β.) και K_2O (2,63-9,26 % κ.β.). Οι τιμές αυτές αποδίδονται στην πιθανή ύπαρξη αργιλοπυριτικών ορυκτών.
- Το ποσοστό του FeO που ανιχνεύθηκε φτάνει το 18,08 % κ.β. και αποδίδεται στην ύπαρξη οξειδίων του σιδήρου στο δείγμα. Σε αυτή την ορυκτολογική φάση οφείλεται και το καστανό χρώμα του δείγματος.
- Επιπλέον ανιχνεύθηκαν σε συγκεκριμένες θέσεις μικρά ποσοστά TiO_2 (0,59-1,63 % κ.β.) και MnO (0,71-0,81 % κ.β.) τα οποία μπορεί να σχετίζονται είτε με τα αργιλοπυριτικά ορυκτά είτε με τα οξείδια του σιδήρου.
- Τέλος, από την ανάλυση του δείγματος C2, βρέθηκαν σε δύο θέσεις και ποσότητες SO_3 (36,37 % κ.β.) και BaO (55,08 και 51,32 % κ.β., αντίστοιχα). Οι τιμές αυτές είναι πιθανόν να συνδέονται με την ύπαρξη βαρύτη (BaSO_4) και ενδεχομένως βιθερίτη (BaCO_3).

9.2.3. Δείγμα C3

Τέλος, εξετάστηκε το δείγμα C3 με το **ερυθρό** χρώμα κάτω από το ηλεκτρονικό σαρωτικό μικροσκόπιο, με στόχο να διαπιστωθεί η χημική του σύσταση. Παρόμοια με τα δύο προηγούμενα, έτσι και για το συγκεκριμένο δείγμα, ήταν χρήσιμη η διαίρεσή του σε δύο περιοχές που τις ονομάσαμε **1a** (εικ. 22 και πίν. 5) και **2a** (εικ. 23 και πίν. 6). Κατασκευάστηκαν επίσης και 2 γραφήματα για την καλύτερη απεικόνιση των αποτελεσμάτων (σχ. 10 και 11).



Εικόνα 22. Μικροφωτογραφία οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων του δείγματος C3 (1a) από το ηλεκτρονικό σαρωτικό μικροσκόπιο. Όπως φαίνεται, πραγματοποιήθηκε στοιχειακή ανάλυση σε 5 σημεία.

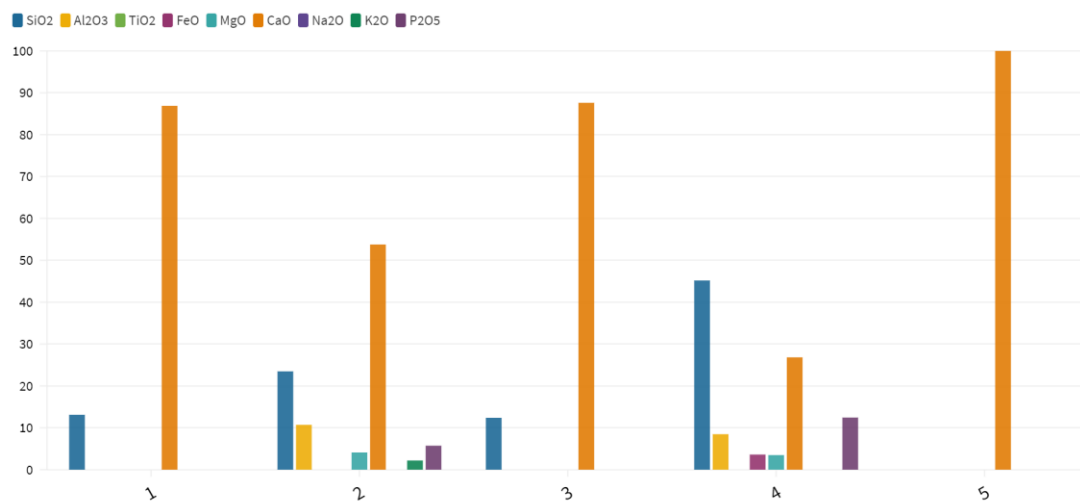


Εικόνα 23. Μικροφωτογραφία οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων του δείγματος C3 (2a) από το ηλεκτρονικό σαρωτικό μικροσκόπιο. Όπως φαίνεται, πραγματοποιήθηκε στοιχειακή ανάλυση σε 7 σημεία.

Τα αποτελέσματα των αναλύσεων και για τις δύο περιοχές του δείγματος παρουσιάζονται στους εξής πίνακες:

Πίνακας 5. Πίνακας με τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης του δείγματος C3 στην περιοχή 1α

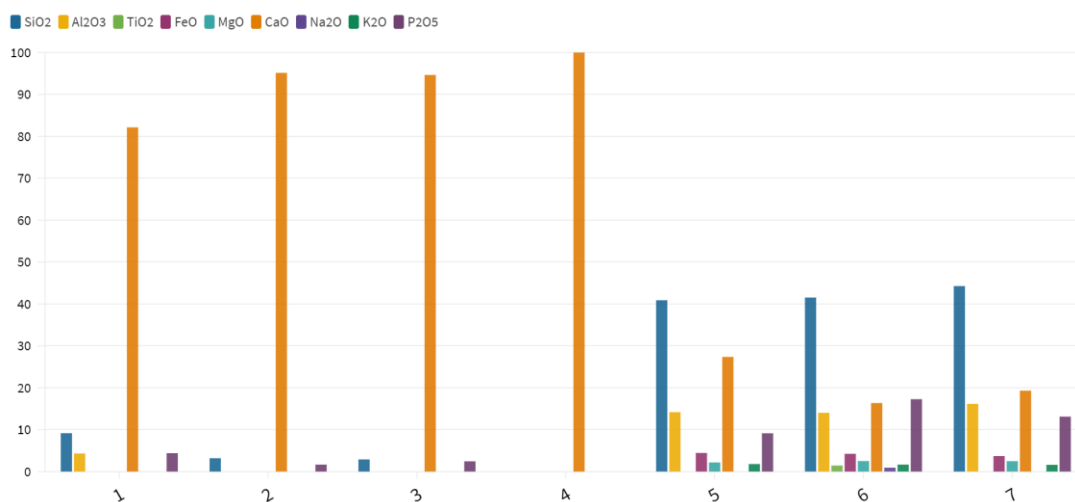
	1	2	3	4	5
SiO ₂	13,11	23,48	12,39	45,18	n
Al ₂ O ₃	n	10,71	n	8,47	n
TiO ₂	n	n	n	n	n
FeO	n	n	n	3,61	n
MgO	n	4,11	n	3,48	n
CaO	86,89	53,77	87,61	26,82	100
Na ₂ O	n	n	n	n	n
K ₂ O	n	2,19	n	n	n
P ₂ O ₅	n	5,73	n	12,45	n
Σύνολο	100	99,99	100	100,01	100



Σχήμα 10. Γράφημα με βάση τον παραπάνω πίνακα για το δείγμα C3 στη περιοχή 1α

Πίνακας 6. Πίνακας με τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης του δείγματος C3 στη περιοχή 2α

	1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂	9,16	3,19	2,9	n	40,89	41,53	44,27
Al ₂ O ₃	4,31	n	n	n	14,18	14,03	16,15
TiO ₂	n	n	n	n	n	1,44	n
FeO	n	n	n	n	4,44	4,24	3,7
MgO	n	n	n	n	2,18	2,52	2,49
CaO	82,14	95,15	94,65	100	27,37	16,36	19,31
Na ₂ O	n	n	n	n	n	0,93	n
K ₂ O	n	n	n	n	1,8	1,67	1,61
P ₂ O ₅	4,39	1,66	2,45		9,14	17,27	13,11
Σύνολο	100	100	100	100	100	99,99	100,64



Σχήμα 11. Γράφημα με βάση τον παραπάνω πίνακα για το δείγμα C3 στη περιοχή 2α

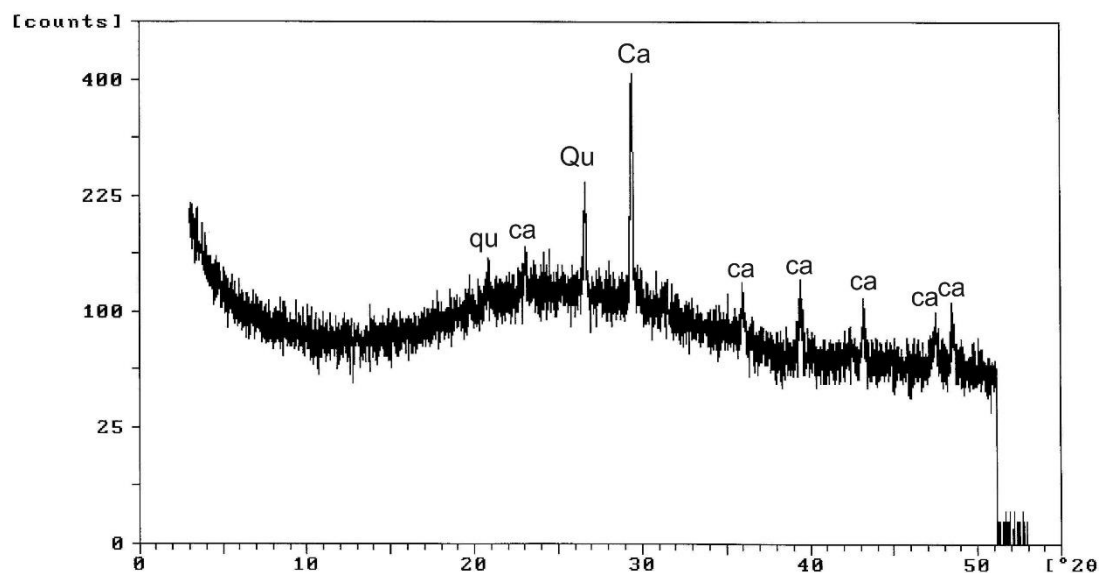
Με βάση τους παραπάνω πίνακες συμπεραίνουμε τα εξής:

- Το ποσοστό του SiO_2 στο δείγμα κυμαίνεται από 2,9-45,18 % κ.β. και σε συνδυασμό με τα ποσοστά Al_2O_3 (4,31-23,05 % κ.β.), MgO (2,18-4,11 % κ.β.), Na_2O (0,93 % κ.β., σε μία μόνο θέση) και K_2O (1,63-2,19 % κ.β.), αποδίδεται στην πιθανή ύπαρξη αργιλοπυριτικών ορυκτών.
- Το ποσοστό του CaO στο συγκεκριμένο δείγμα κυμαίνεται από 16,36-100 % κ.β. και οι υψηλότερες περιεκτικότητες αντιστοιχούν στον περιεχόμενο ασβεστίτη.
- Το ποσοστό του FeO που ανιχνεύθηκε φτάνει το 18,08 % κ.β. και αποδίδεται στην ύπαρξη οξειδίων του σιδήρου στο δείγμα, ενώ σε μία θέση ανιχνεύθηκε και TiO_2 (1,44 % κ.β.). Το κόκκινο χρώμα της χρωστικής πιθανόν να οφείλεται στην παρουσία του FeO που εντοπίστηκε σε αρκετά σημεία.
- Το ποσοστό του P_2O_5 στο δείγμα κυμαίνεται από 1.66-17,27 % κ.β. και σε συνδυασμό με την περιεκτικότητα σε CaO , υποδεικνύει την ύπαρξη απατίτη.

9.3 XRD

Όπως προαναφέρθηκε, τα τρία δείγματα εξετάστηκαν και με τη μέθοδο XRD. Τα αποτελέσματα της μεθόδου αυτής μας δίνονται παρακάτω για κάθε δείγμα χωριστά.

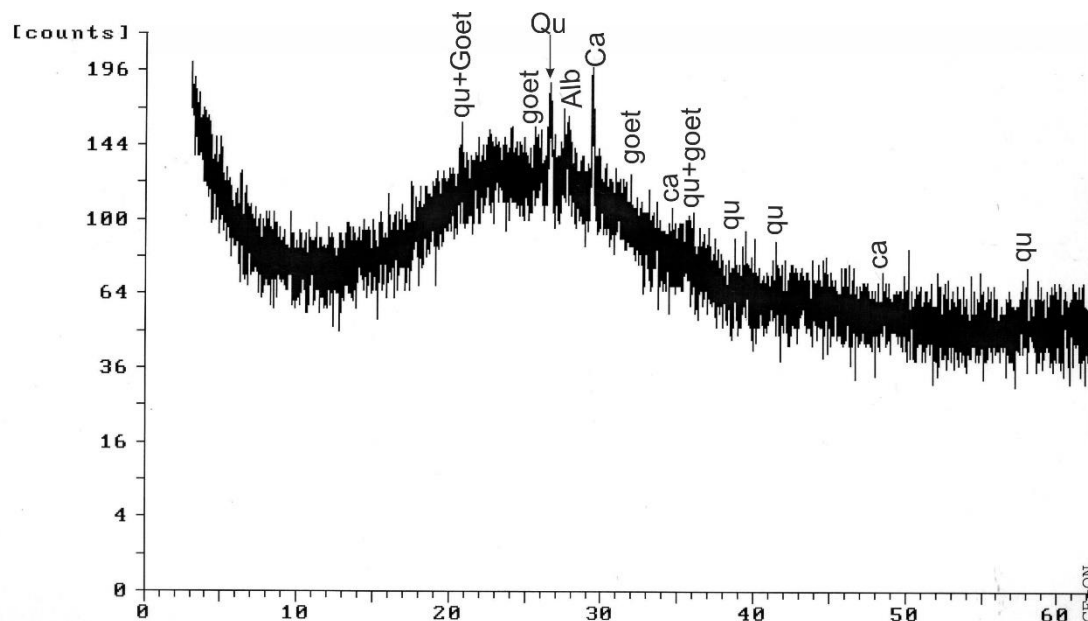
9.3.1. Δείγμα C1



Σχήμα 12. Γράφημα XRD για το δείγμα C1

Όπως φαίνεται στο παραπάνω διάγραμμα, οι κύριες ορυκτολογικές φάσεις για το πρώτο δείγμα, λευκού χρώματος, είναι ο χαλαζίας (Qtz) και ο ασβεστίτης (Ca), όπως άλλωστε θα ήταν αναμενόμενο με βάση το χρώμα και τις γνώσεις που έχουμε σχετικά με τη χρήση χρωστικών εκείνη την εποχή.

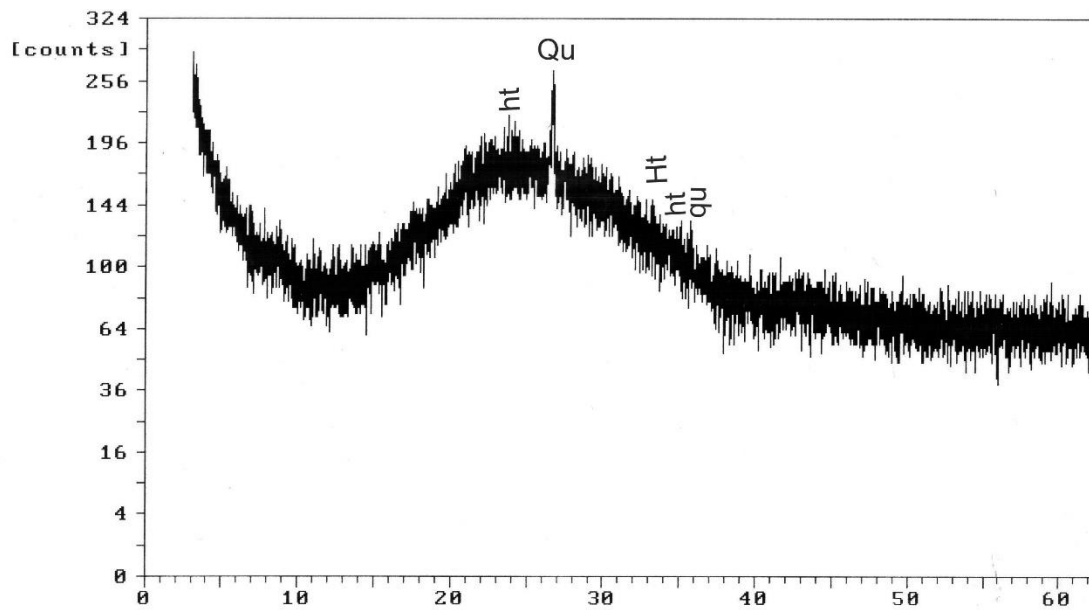
9.3.2. Δείγμα C2



Σχήμα 13. Γράφημα XRD για το δείγμα C2

Για το δεύτερο δείγμα, καστανού χρώματος, έχουμε τις εξής ορυκτολογικές φάσεις: χαλαζίας (Qtz), ασβεστίτης (Ca), γκαιίτης (Goet), αλβίτης (Alb). Παρατηρούμε πως, στο δεύτερο δείγμα εντοπίστηκε γκαιίτης. Αυτό οφείλεται στο γεγονός πως, σε αντίθεση με τη μέθοδο SEM-EDS, με τη χρήση της μεθόδου της περιθλασιμετρίας, μας δίνεται διευκρίνιση σχετικά με την ορυκτολογική φάση. Επομένως, βλέπουμε πως το οξείδιο του σιδήρου που ευθύνεται για το καστανό χρώμα του δείγματος είναι ο γκαιίτης.

9.3.3. Δείγμα C3



Σχήμα 14. Γράφημα XRD για το δείγμα C3

Τέλος, για το τρίτο δείγμα, ερυθρού χρώματος, έχουμε τις εξής κύριες φάσεις: χαλαζίας (Qtz), αιματίτης (Hmt). Όπως προαναφέρθηκε, με τη χρήση των ακτίνων X μπορέσαμε να εντοπίσουμε ποσότητες αιματίτη (Fe_2O_3) στο δείγμα, το οξείδιο δηλαδή του σιδήρου που είναι υπεύθυνο για το ερυθρό χρώμα. Η διάκριση μεταξύ του αιματίτη και του γκαιτίτη ήταν δυνατή μόνο μέσω της χρήσης ακτίνων X στα δείγματα.

10. Συζήτηση-Συμπεράσματα

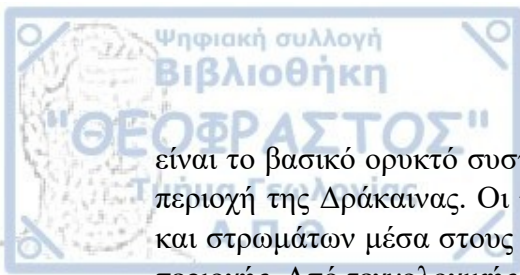
Ανακεφαλαιώνοντας, αξίζει να πούμε πως η Σπηλιά της Δράκαινας, παρά το μικρό της μέγεθος, μας δίνει πληθώρα στοιχείων για τον τρόπο ζωής κατά το πέρασμα του χρόνου. Από τη συνεχή κατοίκηση έως και το πώς άλλαξε η λειτουργία της ανάλογα με τη χρονική περίοδο.

Σχετικά με τη χρήση χρωστικών ουσιών κατά την προϊστορική περίοδο, έχει βρεθεί ότι η χρήση τους ήταν διαδεδομένη ήδη από τη Παλαιολιθική εποχή, η οποία κατά τη μετάβαση στη Νεολιθική περίοδο αυξήθηκε, ενώ παρατηρείται και μια μεγαλύτερη ποικιλία χρωμάτων.

Συνοπτικά, η ορυκτολογική – χημική σύσταση των χρωστικών ουσιών όπως προσδιορίστηκε με τη χρήση φασματοσκοπίου υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR), τη χρήση ηλεκτρονικού σαρωτικού μικροσκοπίου με ανιχνευτή ενεργειακής διασποράς (SEM-EDS) καθώς και της περιθλασιμετρίας με ακτίνες X είναι:

- Δείγμα C1. Πρόκειται για λευκή χρωστική που από την ορυκτολογική μελέτη προέκυψε ότι πρόκειται κυρίως για μια ανάμειξη χαλαζία, άμορφου πυριτίου και ασβεστίτη, με τον πρώτο να επικρατεί έναντι του τελευταίου. Επίσης, εντοπίστηκαν και ποσότητες αργιλοπυριτικών ορυκτών, καθώς και οξειδία σιδήρου, όχι όμως σε μεγάλη περιεκτικότητα ώστε να επηρεάζεται το χρώμα του δείγματος. Η παρουσία ασβεστίτη ήταν πιο αισθητή με τη χρήση της μεθόδου FTIR.
- Δείγμα C2. Πρόκειται για καστανή χρωστική. Από τη μελέτη του δείγματος προέκυψε ότι περιέχει χαλαζία, άμορφο πυρίτιο, ασβεστίτη καθώς και αλβίτη. Εντοπίστηκαν ακόμη αργιλοπυριτικά ορυκτά, καθώς και βαρύτης και βιθερίτης σε δύο θέσεις. Το καστανό χρώμα αποδίδεται στην ύπαρξη οξειδίων του σιδήρου. Με βάση την ανάλυση XRD, το ορυκτό στο οποίο πιθανότητα οφείλεται το χρώμα της χρωστικής είναι ο γκαιτίτης, το οποίο έχει καστανό χρώμα και καστανή γραμμή σκόνης.
- Δείγμα C3. Πρόκειται για ερυθρή χρωστική. Η ανάλυση του δείγματος έδειξε ότι αυτό αποτελείται κυρίως από ασβεστίτη, απατίτη και οξειδία σιδήρου. Εντοπίστηκαν επίσης αργιλοπυριτικά ορυκτά. Το ερυθρό χρώμα οφείλεται και εδώ, στα οξειδία του σιδήρου. Στην περίπτωση αυτή όμως το ορυκτό που δίνει το ερυθρό χρώμα δεν είναι ο γκαιτίτης, αλλά ο αιματίτης ο οποίος έχει κερασόχρωμη γραμμή σκόνης και ο οποίος επιβεβαιώθηκε από την ανάλυση XRD.
- Όπως διαπιστώθηκε, στο FTIR δεν μπορούν να αναγνωριστούν τα οξειδία του σιδήρου. Από την άλλη, στο SEM-EDS μπορούν να εντοπιστούν τα οξειδία σιδήρου αλλά δεν μπορεί να διαχωριστεί ο Fe^{2+} από τον Fe^{3+} . Γι' αυτό το λόγο και υπάρχει αδυναμία διάκρισης μεταξύ των ορυκτών γκαιτίτη και αιματίτη. Αυτή η διάκριση ήταν δυνατή μόνο με τη χρήση του περιθλασίμετρου ακτίνων X (XRD).

Όπως φαίνεται από τα παραπάνω, τα κύρια συστατικά των χρωστικών είναι ο ασβεστίτης και ο χαλαζίας. Ο ασβεστίτης είναι ένα υλικό που αφθονεί στην περιοχή της Δράκαινας αφού όλα τα πετρώματα αποτελούνται από ασβεστόλιθο. Ο χαλαζίας

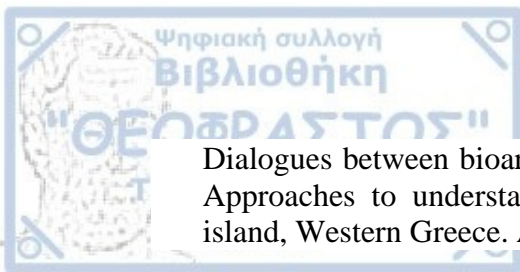


είναι το βασικό ορυκτό συστατικό των πυριτόλιθων, οι οποίοι επίσης αφθονούν στην περιοχή της Δράκαινας. Οι πυριτόλιθοι βρίσκονται με τη μορφή μεγάλων κονδύλων και στρωμάτων μέσα στους ασβεστόλιθους, καθώς και ως κροκάλες στα ιζήματα της περιοχής. Από τεχνολογικής άποψης, είναι γνωστό από τη βιβλιογραφία ότι ο χαλαζίας χρησιμοποιήθηκε ως προσθήκη από τα προϊστορικά χρόνια για την κατασκευή σκληρών και ανθεκτικών επιχρισμάτων (Melfos et al. 2020). Ο γκαιτίτης που χρησιμοποιήθηκε ως χρωστική στο δείγμα C2 εντοπίζεται σε με τη μορφή κονδύλων μέσα στους ασβεστόλιθους. Τέλος, ο αιματίτης δεν έχει βρεθεί στα πετρώματα της Κεφαλονιάς. Έχει βρεθεί όμως ένας κόνδυλος που η ακτινογραφική του εξέταση έδειξε ότι αποτελείται από αιματίτη, χαλαζία και αλβίτη. Η προσεκτική μελέτη έδειξε ότι ο κόνδυλος αυτός αποτελείται από πολλές μικροσκοπικές σπές που δείχνουν ότι ο αιματίτης προήλθε από την καύση του γκαιτίτη. Είναι γνωστό από τη βιβλιογραφία ότι ο γκαιτίτης μετατρέπεται σε αιματίτη όταν θερμανθεί σε θερμοκρασίες περίπου 250°C. Η διαδικασία αυτή μετατροπής ήταν γνωστή και χρησιμοποιήθηκε από τα προϊστορικά χρόνια (Melfos et al. 2020).

11. Βιβλιογραφία

Ξενόγλωσση βιβλιογραφία

- Bugoi R., Constantinescu B., Pantos E., Popovici D. (2008). Investigation of Neolithic ceramic pigments using synchrotron radiation X-ray diffraction. *Powder Diffraction*, 23(3), 195-199.
- Chalmin E., Vignaud C., Salomon H., Farges F., Susini J., Menu M. (2006). Minerals discovered in paleolithic black pigments by transmission electron microscopy and micro-X-ray absorption near-edge structure. *Appl. Phys. A*, 83, 213-218.
- Guineau B., Lorblanchet M., Gratuze B., Dulin L., Roger P., Akrich R., Müller F. (2001). Manganese black pigments in prehistoric paintings: the case of the black frieze of Pech Merle (France). *Archaeometry*, 43, 211-225.
- He L., Wang N., Zhao X., Zhou T., Xia Y., Liang J., Rong B. (2012). Polychromic structures and pigments in Guangyuan Thousand-Buddha Grotto of the Tang Dynasty (China). *Journal of Archaeological Science*, 39(6), 1809-1820.
- Hejl E. and Tippelt G. (2005). Prehistorical pigment mining on Santorini's neighboring island Anafi (Cyclades, Greece). *Austrian Journal of Earth Sciences*, 98, 22-33.
- Karkanias, P. and Stratouli G. (2009). Neolithic lime plastered floors in Drakaina Cave, Kefhalonia Island, Western Greece: Evidence of the significance of the site. *The Annual of the British School at Athens*, 103, 27-41.
- Marey Mahmoud H.H. (2011). A preliminary investigation of ancient pigments from the mortuary temple of Seti I, el – Qurna (Luxor, Egypt). *Mediterranean Archaeology and Archaeometry*, 11, 1, pp. 99-106.
- Melfos V. and Stratouli G. (2016). Raw material and provenance identification of Late Neolithic and Chalcolithic chert artefacts from Drakaina cave, Cephalonia, through petrographic and geochemical analysis. (2016). In P. Elefanti, N. Andreasen, P. Nick Kardulias and G. Marshall (eds.), *Lithics Past and Present. Perspectives on Chipped Stone Studies in Greece*, Studies in Mediterranean Archaeology, Aströms Förlag, Uppsala, 121-140, 2016.
- Melfos V., Stratouli G., Voudouris P. (2020). Characterization of stone artifacts from the Middle and Late Neolithic to the Chalcolithic deposits of Drakaina Cave, Kefhalonia, Ionian Islands: a mineralogical – geochemical approach for determination of local and “exotic” raw materials and their sources. *Archaeological and Anthropological Sciences*, 12, 65, 28 p.
- Ospitali F., Smith D., Lordlanchet M. (2006). Preliminary investigations by Raman microscopy of prehistoric pigments in the wall-painted cave at Roucadour, Quercy, France. *Journal of Raman Spectroscopy*, 37, 1063-1071
- Perdikatsis V. and Brecoulaki H. (2008). The use of red and yellow ochres as painting materials in ancient Macedonia. In Y. Facorellis, N. Zacharias & K. Polikreti (eds), *Proceedings of the 4th Symposium of the Hellenic Society for Archaeometry*, Athens, 28-31 May 2003, BAR International Series 1746, Oxford: Archaeopress, 559-567.
- Stratouli G., Sarpaki A., Ntinou M., Kotjabopoulou E., Theodoropoulou T., Melfos V., Andreasen N.H., Karkanias P., Touchais G., Laffineur P., Rougemont F. (2014).



Dialogues between bioarchaeological, geoarchaeological and archaeological data: Approaches to understanding the Neolithic use of Drakaina cave, Cephalonia island, Western Greece. *Aegaeum* 37, 23-32.

Stratouli G. and Melfos V. (2008). Exchange networks in the Neolithic of Greece: Gabbro and Talc objects from Drakaina cave, Cephalonia island, Western Greece. In Y. Facorellis, N. Zacharias & K. Polikreti (eds), *Proceedings of the 4th Symposium of the Hellenic Society for Archaeometry*, National Hellenic Research Foundation, Athens, 28-31 May 2003, BAR International Series 1746, Oxford: Archaeopress, 381-387.

Sotiropoulou S., Perdikatsis V., Birtacha K., Apostolaki C., Devetzi A. (2012). Physicochemical characterization and provenance of coloring materials from Akrotiri – Thera in relation to their archaeological context and application. *Archaeol. Anthropol. Sci.*, 4, 263-275

Ελληνική βιβλιογραφία

Καπετανίδης Ν. (2005). Χρώματα ζωγραφικής και αρχιτεκτονικής. Ιστορική αναδρομή – Χημεία χρωμάτων. Εκδόσεις Ζήτη, σ. 303.

Νικοπούλου Μ. (2019). Βασικά στοιχεία γεωλογίας και ανάλυση δειγμάτων αχάτη και μπροχαντίτη από την περιοχή Ξάνθης – Αλεξανδρούπολης. Πτυχιακή εργασία, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, σ. 108.

Παπαλουκά Ε. Ζ. (2021). Εφαρμογή αναλυτικών τεχνικών σε φωτογραφίες των αρχών του 20^{ου} αιώνα από το αρχείο της οικογένειας Μέλφου στη Θεσσαλονίκη. Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, σ. 77.

12. Διαδικτυακές πηγές

- <https://myworldofcolour.wordpress.com/2010/04/24/the-characteristics-of-colour/>
- https://www.eett.gr/opencms/opencms/EETT/Electronic_Communications/Antennas_EMR/health/EMRadiation/EMRadiation/
- <https://intlvac.com/News-Resources/ArticleID/17/Seeing-In-The-Dark-and-Other-Unique-Infrared-Applications>