

ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ - ΟΡΥΚΤΟΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΤΩΝ ΑΡΧΑΙΩΝ ΣΚΩΡΙΩΝ ΑΠΟ ΔΙΑΦΟΡΕΣ ΘΕΣΕΙΣ ΤΟΥ ΕΛΛΑΔΙΚΟΥ ΧΩΡΟΥ

ΕΛΕΥΘΕΡΙΑ ΔΗΜΟΥ, ΓΕΩΡΓΙΟΣ ΟΙΚΟΝΟΜΟΥ

ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΓΕΩΛΟΓΙΚΩΝ ΚΑΙ ΜΕΤΑΛΛΕΥΤΙΚΩΝ ΕΡΕΥΝΩΝ, Δ/ΝΣΗ ΟΡΥΚΤ.-ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑΣ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Με τη μελέτη των Ελληνικών αρχαίων σκωριών έχουν κατά καιρούς ασχοληθεί αρκετοί ερευνητές (Κονοφάγος, Κ. - Musche, Η. 1970; Κονοφάγος, Κ., 1970, 1980; Κονοφάγος, Κ. - Παπαδημητρίου, Γ. 1981; Παπασταματάκη, Α. 1975, 1985, 1986; Παπασταματάκη, Α. κ.ά. 1984; Δήμου κ.ά. 1990; Photos, Ε. κ.ά. 1987; Photos, Ε., 1987; Βαρουφάκης, Γ., 1982; Αυγουσιτίδης, Σ. - Βγενόπουλος, Α. 1996, κ.ά.). Λίγοι όμως μέχρι σήμερα ασχολήθηκαν με την σημασία της ορυκτολογικής μελέτης των σκωριών.

Η σκωρία παρ' όλο που είναι μεταλλουργικό προϊόν που σχηματίζεται μέσα στην κάμινο κατά την διάρκεια της πυρομεταλλουργικής κατεργασίας ενός μεταλλεύματος, δεν παύει να έχει όλα τα χαρακτηριστικά ενός νέο-σχηματισμένου πετρώματος και ως ένα τέτοιο πρέπει να εξετάζεται.

Τα ορυκτά που συνιστούν τις σκωρίες, ως γνωστό, είναι τα προϊόντα που προκύπτουν από την ανάμιξη του συλλιπάσματος και του στείρου υλικού του μεταλλεύματος κατά την διάρκεια της τήξης του. Η σύστασή τους επομένως επηρεάζεται σημαντικά από την θερμοκρασία και από το είδος και την ποσότητα του συλλιπάσματος. Κυρίαρχο όμως ρόλο στη σύσταση των νεοσχηματισθέντων ορυκτών παίζει η αρχική σύσταση του μεταλλεύματος.

Ορυκτολογικές μελέτες που έγιναν πάνω σε διάφορους τύπους σκωριών έδειξαν ότι η σύσταση των νεοσχηματισθέντων ορυκτών και ιδιαίτερα αυτών της ομάδας του ολιβίνι διαφοροποιείται ανάλογα με τη σύσταση του αρχικού μεταλλεύματος. Έτσι στις περισσότερες περιπτώσεις όπου δεν υπάρχουν υπολείμματα του αρχικού μεταλλεύματος ή του τελικού στοιχειακού μετάλλου μέσα στις σκωρίες ή άλλα μεταλλουργικά ευρήματα στο χώρο, η σύσταση των νεοσχηματισθέντων ορυκτών, μπορεί να δώσει πληροφορίες για τη σύσταση του αρχικού μεταλλεύματος τροφοδοσίας.

ΓΕΝΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΠΕΡΙ ΣΚΩΡΙΩΝ

Την εκτεταμένη μεταλλουργική δραστηριότητα στην αρχαία Ελλάδα αποδεικνύουν, εκτός από τα αρχαιολογικά ευρήματα (όπλα, εργαλεία, σκεύη, μεταλλικά αγάλματα) και οι μεγάλες ποσότητες σκωριών που βρίσκονται σκορπισμένες σχεδόν σε όλο τον Ελλαδικό Χώρο. Επειδή οι σκωρίες ως άχρηστο υλικό εγκαταλείπονταν στο χώρο της καμινείας, η σημερινή τους θέση προδίδει τα μεταλλουργικά κέντρα, ανεξάρτητα από το αν το μεταλλείο (θέση εξόρυξης) ήταν στον ίδιο χώρο ή μακρύτερα. Οι αρχαίες σκωρίες είναι λοιπόν ένα αρχαιολογικό, γεωλογικό και τεχνολογικό υλικό, που αποτελεί σημαντικό μάρτυρα της μεταλλουργικής δραστηριότητας κατά την Αρχαιότητα.

Μελετώντας τις σκωρίες ορυκτολογικά και συγκρίνοντάς τις με μελέτες άλλων ερευνητών από άλλες θέσεις, βλέπουμε ότι σε μεγάλη κλίμακα παρουσιάζουν κοινά χαρακτηριστικά ακόμη και με τις σημερινές σκωρίες, όπως είναι η κρυσταλλικότητα, ο ιστός και η υφή. Σε γενικές γραμμές οι σκωρίες όλων των τύπων, αποτελούνται από μία υαλώδη και μία κρυσταλλική μάζα σε διάφορες αναλογίες μεταξύ τους. Η κρυσταλλική μάζα αποτελείται από διάφορα νεοσχηματισθέντα ορυκτά των οποίων η σύσταση είναι αποτέλεσμα της ένωσης του στείρου υλικού του μεταλλεύματος με το συλλίπασμα. Πολλά από αυτά τα ορυκτά δημιουργούν ανεξάρτητους ιδιόμορφους κρυστάλλους, αλλά το σύνηθες είναι η συμπλεκτική, μηρμικτική και σκελετική μορφή τους που αποτελεί και το κύριο χαρακτηριστικό μίας σκωρίας.

Τα ορυκτά που δημιουργούνται στις σκωρίες κατά την πυρομεταλλουργική διαδικασία περιορίζονται σε λίγες σχετικά ομάδες ορυκτών, όπως είναι η ομάδα του ολιβίνη (φοροστερίτης, φαϋλίτης, κνεμπελίτης, τεφροΐτης), του βολλαστονίτη (βουσταμίτης), του μοντισελλίτη (κιρστενίτης), των σπινελλίων (μαγνητίτης, μαγνησιοφερίτης, ερκινίτης), των πυροξένων (εδεμβεργίτης), των πυριτικών (ακερμανίτης-γκελενίτης), των οξειδίων του Fe (βουσίτης). Επίσης συχνά μέσα στις σκωρίες εγκλωβίζεται μέρος του τετηγμένου χρήσιμου μετάλλου με χαρακτηριστική σφαιροειδή συνήθως μορφή, όπως αυτοφυής σίδηρος, χαλκός. Τέλος σε αρκετές σκωρίες βρίσκονται κολλημένα κομμάτια από την πυρίμαχη επένδυση των καμίνων, καθώς και ημιάτηκτα κομμάτια μεταλλεύματος, που δίνουν σημαντικές πληροφορίες για τον τρόπο καμινείας και για την σύσταση του αρχικού μεταλλεύματος τροφοδοσίας.

Ανάλογα με τις σκωρίες είναι και κάποια άλλα υλικά που σχηματίζονται επίσης μέσα στην κάμινο κατά την μεταλλουργική κατεργασία θειούχων μεταλλευμάτων, τα «mattes» ($Cu_2S.nFeS$ ή $NiS.nFeS$) και τα «spreiss» ($AsFe$). Αυτά εντοπίζονται σε πολλές θέσεις στον Ελλαδικό χώρο μαζί με τις τυπικές σκωρίες, αλλά δεν αποτελούν αντικείμενο μελέτης αυτής της εργασίας.

ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ-ΟΡΥΚΤΟΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΣΚΩΡΙΩΝ

Στην παρούσα εργασία εξετάζονται και συγκρίνονται μεταξύ τους τα νεοσχηματισθέντα ορυκτά από σκωρίες διαφόρων θέσεων του ελλαδικού χώρου και ιδιαίτερα αυτά της ομάδας του ολιβίνη που είναι και τα πιο συνηθισμένα. Ερευνάται δε η συμβολή τους σαν πηγή πληροφόρησης για τη σύσταση του αρχικού μεταλλεύματος, όταν απουσιάζουν οι άλλες ενδείξεις από τον χώρο.

Οι σκωρίες που μελετήθηκαν ορυκτολογικά προέρχονται από την Κρήτη, Σέριφο, Άνδρο, Εύβοια, Ξάνθη, Καβάλα, Παγγαίο, Χαλκιδική, Λαμία και ανήκουν σε διάφορους τύπους σκωριών και είναι αποτέλεσμα δειγματοληψίας δικής μας, αλλά και άλλων ερευνητών (π.χ. Παπασταματάκη Α., Τελεβάντου Χ.)

Οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για την μελέτη τους ήταν μικροσκοπία, περιθλασιμετρία ακτίνων -X, φασματομετρία ακτίνων -X και μικροανάλυση.

1. Κρήτη

Τα συγκεκριμένα δείγματα σκωριών προέρχονται από τις αρχαιολογικές ανασκαφές που έκανε η Γαλλική Αρχαιολογική Σχολή στα Μάλια (δειγματοληψία 1983). Η πετρολογική εξέταση δίνει σαν κύρια συστατικά των σκωριών αυτών εκτός της υάλινης φάσης, τον φαϋαλίτη, τον βουσίτη και ενίοτε τον διοψίδιο (πίνακας 1). Περιέχουν επίσης διάφορες χαλκούχες φάσεις όπως σφαιρίδια μεταλλικού χαλκού ($Cu=99.95\%$) που περιβάλλονται από κυπρίτη (Cu_2O με 88.93% Cu) και τενορίτη (CuO με 79.47% Cu).

Στους πόρους των σκωριών εντοπίζονται αζουρίτης και μαλαχίτης που προφανώς δημιουργήθηκαν από την εξαλλοίωση των χαλκούχων ορυκτών σε νεώτερους χρόνους.

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι οι συγκεκριμένες σκωρίες ανήκουν στην κατηγορία των *χαλκούχων σκωριών*. Σκωρίες όμως που βρέθηκαν στο Πέραμα Κρήτης είχαν τα χαρακτηριστικά σιδηρούχων σκωριών (παρουσία μεταλλικού σιδήρου μαζί με τους ολιβίνες).

2. Σέριφος

Οι σκωρίες προέρχονται από δύο θέσεις Αβυσσαλός και Κεφάλα. Και στις δύο αυτές θέσεις οι σκωρίες έχουν τα χαρακτηριστικά των *χαλκούχων σκωριών*, παρόλο που στη Σέριφο το κατ'εξοχήν εξορυσσόμενο μέταλλευμα μέχρι και πρόσφατα, ήταν σιδηρούχο.

Εδώ τα νεοσχηματισθέντα πυριτικά ορυκτά, όπως δείχνει και ο σχετικός πίνακας (πιν. 1) είναι λιγώτερο σιδηρούχα από τα αντίστοιχα της Κρήτης, με τον σιδηρούχο ολιβίνη στον Αβυσσαλό και ολιβίνη στην Κεφάλα. Σφαιρίδια αυτοφυούς χαλκού ($Cu=98\%$, $Fe=2\%$) περικλείονται μέσα σε δευτερογενή χαλκοσύνη ($Cu=80.2\%$,

S=19.7 %), ενώ εντοπίζεται και κοβελλίνης σαν νεώτερο προϊόν εξαλλοίωσης των προηγούμενων.

3. Άνδρος

Οι σκωρίες προέρχονται από τον χώρο των ανασκαφών στη θέση Υψηλή και στο ανατολικό νεκροταφείο της Παλαιόπολης. Οι σκωρίες του χώρου των ανασκαφών της Υψηλής προσδιορίστηκαν αρχαιολογικά ότι ανήκουν στην Γεωμετρική Εποχή (8^{ος} αι. π.Χ) ενώ της Παλαιόπολης στην Αρχαϊκή - Ρωμαϊκή εποχή.

Η μικροσκοπική εξέταση των σκωριών της Υψηλής έδειξε σαν κύρια νεοσχηματισθέντα ορυκτά τον φαυαλίτη που περιέχει μικρό ποσοστό μαγγανίου και τον βουσίτη (πιν. 1). Σφαιρίδια αυτοφύους σιδήρου παρεμβάλλονται μεταξύ των δύο προηγούμενων ορυκτών και της υαλώδους μάζας που έχει απομείνει.

Στην Παλαιόπολη εντοπίστηκαν δύο είδη σκωριών, οι ανοικτόχρωμες υαλώδεις και οι κρυσταλλικές σιδηρούχες.

Στις υαλώδεις σκωρίες εντοπίστηκε ο σιδηρούχος βουσταμίτης (Bustamite ferroan Ca (Mn, Fe)Si₂O₅) και τα πυριτικά ορυκτά των υψηλών θερμοκρασιών πάνω από 10000C ακερμανίτης (Akermanite Ca₂MgSi₂O₇) και γκελενίτης (Gehlenite Ca₂Al₂SiO₇). Ο υαλώδης τύπος σκωρίας προκύπτει από την ταχεία τήξη και κατά τον Bachmann (1980) δημιουργείται στα ανώτερα τμήματα των σκωριών ή στα τοιχώματα της καμίνου και εξαρτάται από την χημική σύσταση του υλικού. Κατ' αυτόν υαλώδεις σκωρίες παρουσιάζονται συχνά στους μαγγανιούχους τύπους σκωριών.

Οι σκουρόχρωμες σιδηρούχες σκωρίες παρουσιάζουν διαφορές από τις αντίστοιχες της θέσης Υψηλής. Εκτός από τον φαυαλίτη που είναι πανομοιότυπος με αυτόν της Υψηλής εντοπίστηκαν και ορυκτά με υψηλή περιεκτικότητα σε μαγγάνιο όπως σίδηρο-κνεμπελίτης (Iron-Knebellite (Fe, Mn,)₂ SiO₄, κίρστενίτης (Kirschsteinite CaFeSiO₄) και τεφροΐτης (Tephroite Mn₂SiO₄). Ο βουσίτης περιέχει επίσης ένα ποσοστό διοξειδίου του μαγγανίου που κυμαίνεται γύρω στο 2.8%, ενώ στο μαγνησιοφερίτη τα ποσοστά του MnO παραμένουν χαμηλά 0.6-0.7% .

Τα δύο είδη σκωριών της Παλαιόπολης, παρά τις ορυκτολογικές και χημικές διαφορές τους, προέρχονται από το ίδιο αρχικό μετάλλευμα που ήταν *σιδηρομαγνησιούχο*.

Οι γεωλογικές και κοιτασματολογικές έρευνες του Ι.Γ.Μ.Ε. (Περλικός, 1988) έχουν εντοπίσει στην Άνδρο εκτεταμένα σιδηρομαγνησιούχα κοιτάσματα (που έτυχαν μάλιστα και εκμετάλλευσης) και τα οποία ανήκουν στην αυτή ηφαιστειοϊζηματογενή σειρά της νότιας Εύβοιας.

Είναι λοιπόν σαφές ότι στην περίπτωση της Άνδρου το αναζητούμενο από τους αρχαίους μέταλλο ήταν ο *σίδηρος*, και ότι την πρώτη ύλη αποτέλεσαν τα τοπικά σιδηρομαγνησιούχα μεταλλεύματα. Επομένως το μαγγάνιο που βρίσκεται στις σκωρίες δεν είχε προστεθεί ως συλλίπασμα, όπως αρκετοί συγγραφείς υποθέτουν ότι γινόταν σε ανάλογες περιπτώσεις, αλλά ήταν φυσική συνέπεια της σταθερής παρουσίας του στο μετάλλευμα τροφοδοσίας.

4. Εύβοια

Σκωρίες μελετήθηκαν από διάφορες θέσεις που εντοπίζονται κυρίως στο νότιο άκρο της Εύβοιας, όπως Στενή-Ψαχνά και Αρχάμπολη.

Στη θέση Στενή - Ψαχνά τα κύρια νεοσχηματισθέντα ορυκτά είναι ο μαγγανιούχος κίρστενίτης με MnO=5.46% (πιν.1) και ο βουσίτης. Αποδεικνύεται έτσι ότι το μετάλλευμα τροφοδοσίας περιείχε μαγγάνιο γιατί προέρχεται από τα τοπικά σιδηρομαγνησιούχα μεταλλεύματα που είναι γνωστά και έτυχαν εκμετάλλευσης μέχρι και πρόσφατα (Περλικός, 1988).

Στη θέση Αρχάμπολη η μελέτη των σκωριών υπήρξε πιο πλήρης (Δήμου,κ.ά. 1994). Βρέθηκαν δύο είδη σκωριών, οι «τυπικές σκοτεινόχρωμες με ρέουσες επιφάνειες» και οι «μπλε υαλώδεις». Χημικές αναλύσεις με τη μέθοδο φθορισμού ακτίνων -X έδωσαν για τον πρώτο τύπο ποσοστά Fe₂O₃ = 57.9% και MnO =2.6 % ενώ για τον δεύτερο τύπο FeO=2.2% και MnO=21.7% (πιν. 3).

Πίνακας 1: Μικροανάλισεις σκαριών από τα νησιά Κρήτη, Σέριφος, Ανόρος και Εγίθιοι

	ΚΡΗΤΗ		ΣΕΡΙΦΟΣ				ΕΥΒΟΙΑ			
	Μάλα		Αβυσαλός		Κεφάλι		Αρχαμπόλης			
	Φαυάλιτης	Διοσιδίου	Fe - Ολιβίνης	Ολιβίνης	Μn - Φαυάλιτης	Fe - Κνεμπελίτης	Βουσίτης			
SiO ₂	29,67	52,64	35,46	35,08	34,93	29,60	28,68	29,50	1,03	
Al ₂ O ₃	0,21	3,42	0,32	-	0,05	-	1,70	1,68	0,94	
FeO	63,35	7,09	47,75	38,56	36,63	64,61	57,00	56,90	88,83	
MgO	2,57	11,75	14,47	25,25	26,65	1,12	2,25	2,35	0,32	
CaO	0,95	23,77	0,85	0,13	0,10	0,18	1,48	1,50	0,19	
MnO	0,41	-	1,06	-	0,57	3,36	7,90	8,00	4,20	
TiO ₂	-	1,05	-	-	-	-	0,14	0,15	-	
Na ₂ O	-	0,14	-	0,10	-	0,57	0,84	0,80	-	
K ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	97,16	99,86	99,91	99,32	98,93	100,03	99,99	99,88	95,50	

	ΑΝΔΡΟΣ							
	Υψηλή				Παλαιόπολη			
	Φαυάλιτης	Φαυάλιτης	Κνεμπελίτης - Κιρσενίτης	Μαγνησιοφερίτης	Βουσίτης	Ομάδα Μεταλλίων		
SiO ₂	31,85	31,06	34,00	32,21	0,70	43,39	42,51	47,55
Al ₂ O ₃	-	-	0,95	1,02	0,60	2,58	1,96	4,22
FeO	63,15	64,20	44,36	44,89	95,49	1,35	1,74	1,56
MgO	3,55	2,20	-	0,81	-	7,55	8,83	1,72
CaO	0,51	1,70	14,84	14,56	0,18	36,09	37,33	27,66
MnO	1,09	0,58	5,20	5,33	2,85	7,41	6,58	14,84
TiO ₂	0,19	0,32	-	-	-	-	0,15	0,26
Na ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	-
K ₂ O	-	-	0,43	0,40	-	-	1,06	2,12
	100,34	100,06	99,78	99,22	99,82	99,79	99,56	99,93

Πίνακας 2: Μικροαναλύσεις σκυριών Παγγαίου, Παλαιάς Καβάλας, Ξάνθης, Χαλκιδίκης, περιφέρειας Λαμίας

	ΠΑΙΤΑΙΟ										Π. ΚΑΒΑΛΑ			ΞΑΝΘΗ		
	Γόφρες			Ζn-Σπινέλιος			Καλίας				Κεχρόκαμπος	Θέρμιες		Φοσφαίνης		
	Mg-Κροονιτής	Πυρόφως	Zn-Σπινέλιος	Zn-Κροονιτής	Zn-Ολιβίνης	Zn-Σπινέλιος	Φοσφαίνης	Φοσφαίνης	Φοσφαίνης	Φοσφαίνης	Fe-Εξομφορίτης	Fe-Εξομφορίτης	Φοσφαίνης			
SiO ₂	33,98	51,13	0,26	33,60	32,80	33,70	0,23	0,56	30,51	31,03	0,75	48,03	48,74	32,39		
Al ₂ O ₃	0,46	8,84	41,22	0,10	0,09	0,06	32,42	10,06	1,08	0,04	24,95	0,22	4,36	0,35		
FeO	29,40	27,32	35,26	16,82	8,25	26,55	28,39	44,17	52,47	52,76	54,75	34,82	30,98	62,31		
MgO	7,82	9,60	5,70	12,15	16,49	24,30	4,70	4,69	3,93	5,02	2,00	1,04	1,24	1,53		
CaO	27,28	28,02	1,07	29,94	32,66	3,44	-	0,28	6,83	5,12	-	14,13	15,74	1,52		
MmO	1,69	1,47	-	3,91	1,32	4,95	-	1,09	3,87	4,47	16,65	0,27	0,27	0,07		
TiO ₂	-	-	0,66	-	-	-	0,62	-	-	-	-	-	-	-		
ZnO	-	-	15,06	2,70	6,58	6,55	19,02	22,78	1,29	1,32	-	-	-	-		
Na ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
K ₂ O	-	-	0,29	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
	99,44	100,48	99,06	99,22	98,19	99,55	85,38	83,63	99,98	99,76	99,00	98,51	101,33	98,17		

	ΠΕΡΙΟΧΗ ΛΑΜΙΑΣ											
	ΧΑΛΚΙΔΙΚΗ		Μεθίβοια		Αρχάνη							
	Ολιβίνης	Πυρόφως	Ολιβίνης	Πυρόφως	Ολιβίνης	Ολιβίνης	Ολιβίνης	Ολιβίνης	Ολιβίνης	Ολιβίνης	Ολιβίνης	
SiO ₂	35,00	32,99	51,50	39,70	38,20	37,60	36,65	38,47	46,10	48,37	46,10	48,37
Al ₂ O ₃	0,08	0,25	6,40	-	-	-	-	4,30	12,10	12,03	12,10	12,03
FeO	38,13	26,81	12,08	24,22	34,10	28,21	38,68	43,46	34,55	34,42	34,55	34,42
MgO	25,20	9,14	15,96	37,07	37,00	33,30	24,67	12,33	4,85	2,67	4,85	2,67
CaO	0,61	27,62	13,05	-	-	-	-	0,98	0,98	2,44	0,98	2,44
MmO	0,11	1,50	0,64	-	-	-	-	-	0,45	0,20	0,45	0,20
TiO ₂	-	-	0,55	-	-	-	-	-	1,29	0,08	1,29	0,08
ZnO	-	-	0,50	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Na ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
K ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	99,33	98,31	100,68	100,99	99,30	99,11	99,90	99,34	100,04	100,38	100,04	100,38

Πίνακας 3. Χημική σύσταση σκωριών Παλατιόπολης (Α) και Υψηλής (Β) της Ν. Ανόρου και Αρχαίπολης Κορύστου (Γ) της Ν. Εύβοιας.

Δείγμα	Κύρια στοιχεία (%)													Ιχνοστοιχεία (ppm)									
	CaO	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	MgO	SiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	Συνολ	Ba	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Pb	Rb	Sr	Zr		
A	19,00	0,41	2,72	0,55	4,10	2,1	58,5	9,03	3,63,	100,04	23317	4	5	21	82	11	<5	<5	17	90	24		
2	0,10	0,01	0,01	0,61	4,90	4,5	1,7	9,03	79,30	100,15	<5	3230	18	29	394	67	<5	19	5	63	16		
3	0,10	0,01	0,01	0,65	4,00	4,1	7,8	13,9	83,20	99,91	<5	1933	12	15	<5	24	6	10	8	13	14		
4	24,50	0,23	1,16	0,31	3,50	2,7	62,3	3,97	1,69	100,34	1922	4	5	11	41	14	<5	10	7	65	20		
5	0,10	0,01	0,01	0,30	4,50	3,5	5,4	16,1	85,30	99,12	<5	2014	15	19	<5	15	<5	5	4	83	12		
6	0,10	0,01	0,01	0,48	3,70	4,4	0,3	9,30	82,10	100,44	<5	2897	24	21	<5	26	<5	26	5	97	12		
B	7,47	0,88	1,75	1,52	9,80	2,0	70,3	0,09	5,55	99,43	319	38	13	35	32	72	<5	15	62	96	213		
Γ	Υαλ.	11,60	0,93	3,22	0,74	0,10	40,3	21,7	2,21	99,41		30	3	4	23					57	74		
	Σκωρία											1430	1400	81	1020	20			6	663	22		
	Κρυστ.	1,65	0,07	0,36	0,40	1,84	30,2	2,60	57,90	99,58													
	Σκωρία																						

Στο πρώτο είδος σκωρίας τα κυρίαρχα κρυσταλλικά ορυκτά είναι ο Mn-φαυαλίτης με MnO από 2 έως 4% περίπου, ο σιδηροκνεμπελίτης (iron knebelite), με MnO 8% περίπου και ο βουσιτίτης με MnO=4 %. Άφθονα επίσης θεωρούνται και τα μικρά σφαιρίδια αυτοφυούς σιδήρου μέσα στην υαλώδη μάζα.

Ο δεύτερος τύπος σκωρίας με την μπλε γαλακτώδη εμφάνιση που είναι πλουσιότερος σε μαγγάνιο, αποτελείται κατά κύριο λόγο από άμορφο γυαλί, μέσα στο οποίο εντοπίζονται μικρόλιθοι και μικροσκοπικά σφαιρίδια αυτοφυούς σιδήρου. Οι μικροαναλύσεις των μικρολίθων έδωσαν σύσταση ενός μαγγανιούχου πυροξένου του μπουσταμίτη (bustamite $(CaMnFe) SiO_3$) με πολύ ψηλά ποσοστά MnO που φθάνουν έως και 25% (πιν.1) Οι μπλε υαλώδεις σκωρίες είναι παρόμοιες με αυτές που εμφανίζονται στην Άνδρο.

Οι παραπάνω σκωρίες και ιδιαίτερα ο δεύτερος τύπος, αποτελούν αδιάψευστο μάρτυρα ότι προέρχονται από την τήξη του *σιδηρομαγγανιούχου* μεταλλεύματος της περιοχής του ότι το μαγγάνιο δεν προστέθηκε ως συλλίπασμα όπως πολλοί ερευνητές ισχυρίζονται για ανάλογες περιπτώσεις.

5. Χαλκιδική

Στη Χαλκιδική οι αρχαίες σκωρίες βρίσκονται διάσπαρτες σε διάφορες θέσεις. Ολυμπιάδα, Στάγειρα, Σκουριές, Μεγάλη Παναγιά, Ρεντίνα και αλλού. Άλλες είναι θειούχες (Ολυμπιάδα, Στάγειρα) και άλλες χαλκούχες (Σκουριές, Μεγάλη Παναγιά). Χαρακτηριστικό των θειούχων σκωριών είναι η περιεκτικότητά τους σε μαγγάνιο. Τα μεταλλεύματα της περιοχής ως γνωστό περιέχουν μαγγάνιο, γεγονός που αποδεικνύει ακόμη μια φορά ότι το Mn δεν αποτελούσε συλλίπασμα αλλά συστατικό του μεταλλεύματος.

Στην θέση Ρεντίνα τα νεοσχηματιθέντα πυριτικά είναι ολιβίνες, κριστενίτες, πυρόξενοι, (εδεμβεργίτης $CuFeSi_2O_6$), βουσιτίτης, και μεταλλικός Fe που δείχνουν ότι προέκυψαν μάλλον από καμινεία *σιδήρου*.

6. Παγγαίο

Οι σκωρίες που εξετάζονται είναι από τις θέσεις Γούρνες, Νικήσιανη, Καλίας. Στην θέση Γούρνες οι σκωρίες είναι ιδιόρρυθμες και παρουσιάζουν μεγάλη ποικιλία νεοσχηματιθέντων ορυκτών. Κύρια κρυσταλλικά ορυκτά είναι οι μαγνησιούχοι κριστενίτες, οι φαυαλίτες με μικρά ποσοστά Zn και Pb, πυρόξενοι, σπινέλιοι με υψηλά ποσοστά Zn (Gahnite, $ZnAl_2O_4$) (πιν. 2). Μαζί με τις σκωρίες εντοπίζονται και δείγματα spreiss με μέση σύσταση Fe=56.03-59.14%, As=37.98-30.79% και με περιεκτικότητα S από 0 έως 7%. Δεν λείπουν όμως οι περιπτώσεις όπου το As είναι σε χαμηλότερες τιμές (Fe=74.05%, As=13.93%, S=1.53%) ή ακόμη και να απουσιάζει (Fe=58.5%, S=25.5% mattes).

Όλα τα παραπάνω δείχνουν ότι το αρχικό μέταλλευμα ανήκει στην κατηγορία των μικτών θειούχων με Zn και As, όπως αυτά που ευρέως απαντώνται σ' όλη την περιοχή του Παγγαίου.

Στην Νικήσιανη τα «mattes» με σύσταση Fe=46.32%, S=53.16%, Zn=0.10%, ενισχύουν την μαρτυρία για θειούχες σκωρίες στην περιοχή.

Στη θέση Καλίας κύριο χαρακτηριστικό των νεοσχηματιθέντων ορυκτών είναι το στοιχείο Zn που εντοπίζεται στους Zn-κριστενίτες, στους Zn-Ολιβίνες και στους Zn-σπινελίους, καθώς και στο στοιχείο Pb που εντοπίζεται σε θειούχες ενώσεις του Cu (μεταξύ Cuproplumbite $Cu_2Pb_2S_3$ και plumbocuprite Cu_6PbS_4).

Ο μοντισελλίτης και ο βουσιτίτης συμπληρώνουν την κρυσταλλική μάζα των σκωριών. Η παρουσία spreiss μεταξύ των σκωριών επιβεβαιώνει ακόμη μια φορά την μεταλλουργική επεξεργασία θειούχων μεταλλευμάτων στην περιοχή.

7. Παλαιά Καβάλα

Μελετήθηκαν δείγματα σκωριών από τις θέσεις Κεχρόκαμπος και Ελαφίνα.

Οι σκωρίες στον Κεχροκάμπο παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον καθ' ότι, αφ' ενός με την σύστασή τους αφ' ετέρου με τα υπολείμματα άτηκτου υλικού που περιέχουν, καθρεπίζουν ακριβώς την σύσταση του μεταλλεύματος τροφοδοσίας.

Ως γνωστό τα μεταλλεύματα της περιοχής Παλαιάς Καβάλας είναι μαγγανιούχα με υψηλές περιεκτικότητες σε θειούχα του Zn, Pb, As.

Οι σκωρίες που μελετήθηκαν περιέχουν σαν κύρια μεταλλική φάση σπινελίους με υψηλά ποσοστά MnO (γαλαξίτης με MnO=16.65 %), καθώς επίσης και σπινελίους με μικρή ποσότητα ZnO (περίπου 3%). Άλλο ενδιαφέρον σημείο είναι η παρουσία υπολειμματικού «γαληνίτη» (Pb=86.4%, S=13.14%) μέσα σε σφαιρίδια μεταλλικού σιδήρου. Τέλος η παρουσία sreibss μεταξύ των σκωριών, επιβεβαιώνει την άποψη ότι πρόκειται για σκωρίες πυρομεταλλουργίας θειούχων από το μετάλλευμα της περιοχής.

Στην Ελαφίνα ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το στοιχείο Sb το οποίο δημιουργεί στα περιθωριακά τμήματα του sreibss ιδιόμορφους κρυστάλλους σύστασης αλλεμονίτη (AsSb) και Horsfordite (Cu₅Sb).

Το στοιχείο Sb περιέχεται ως ιχνοστοιχείο στα μεταλλεύματα της Παλαιάς Καβάλας, αλλά θα μπορούσε να εξετασθεί και η εκδοχή να χρησιμοποιήθηκε και αντιμονιούχο μετάλλευμα από την περιοχή του Λαχανά.

8. Ξάνθη

Στην θέση Θέρμες η ορυκτολογία των σκωριών είναι απλή, αφού οι μόνες κρυσταλλικές φάσεις που αναγνωρίστηκαν ήταν πυριτικά με σύσταση φαυάλιτη, σιδηροδεμβεργίτη, βουστίτη και δευτερογενή ορυκτά (πίν. 2).

9. Περιοχή Λαμίας

Μελετήθηκαν ορυκτολογικά οι σκωρίες από τις θέσεις Μελιβοία, Στύρφακας, Αρχάνι, Πελασγία.

Στην Μελιβοία η σύσταση των σκωριών είναι απλή, αφού οι μόνες κρυσταλλικές φάσεις που εντοπίστηκαν ήταν ο πυρόξενος και ο αυτοφυής σίδηρος.

Στο Αρχάνι οι σκωρίες είναι πιο ενδιαφέρουσες και μπορούν να χαρακτηρισθούν ως «χαλκούχες σκωρίες». Σε σημαντική αναλογία περιέχεται στις σκωρίες χαλκός, είτε με την μορφή σφαιριδίων αυτοφυούς χαλκού (Cu=98.2%, Fe=2.4%) που περιβάλλονται από κυπρίτη, είτε με την μορφή διαφόρων ενώσεων του Cu με το Pb που επίσης δημιουργούν σταγονοειδή κοκκία. Τα πυριτικά ορυκτά των σκωριών ανήκουν στις ομάδες των σπινελίων, ολιβινών και σιδηρούχων ολιβινών. Δείγμα ημιάτηκτου μεταλλεύματος (ή matte;) που βρέθηκε μεταξύ των σκωριών έδωσε σύσταση βορνίτη (Fe=14.06% S=26.02% Cu=59.22%) δείχνει σαφώς ότι πρόκειται και για χαλκούχες σκωρίες.

Την παραπάνω διαπίστωση έρχονται να ενισχύσουν οι σκωρίες από τον Στύρφακα που χαρακτηρίζονται επίσης ως «χαλκούχες σκωρίες», αφού ένα από τα κύρια συστατικά τους είναι τα σφαιρίδια του χαλκού (σε %, Fe=0.27, Cu=99.10, As=0.20) με την γνωστή άλω από χαλκοσύνη(σε %, Fe=0.75, Cu=79.10, S=20.48). Τα νεοσχηματισθέντα πυριτικά αντιπροσωπεύονται από κρυστάλλους σιδηρούχου πυροξένου (πιν. 2).

Οι σκωρίες της Πελασγίας είναι πανομοιότυπες με αυτές του Στύρφακα. Σιδηρούχος πυρόξενος και σφαιρίδια αυτοφυούς χαλκού και χαλκοσύνη (Cu=78.15, S=19.22, Fe=2.55 %) είναι οι χαρακτηριστικές κρυσταλλικές τους φάσεις.

Τα μεταλλεύματα της περιοχής γύρω από τη Λαμία, (περιοχή Λιμογάρδι) όπως αναφέρεται σε διάφορα συγγράμματα, είναι θειούχα του χαλκού (βορνίτης, χαλκοκυπρίτης, σιδηροκυπρίτης) γιατί συνδέονται γενετικά με τα βασικά-υπερβασικά πετρώματα της περιοχής. Επομένως οι σκωρίες των τριών θέσεων Αρχάνι, Πελασγία, Στύρφακας, με τον καθαρό χαλκούχο χαρακτήρα τους, επιβεβαιώνουν ακόμα μία φορά ότι χρησιμοποιήθηκε αποκλειστικά το τοπικό μετάλλευμα.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από την ορυκτολογική και ορυκτοχημική μελέτη των διαφόρων τύπων σκωριών προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα.

1. Οι σκωρίες που μελετήθηκαν ανήκουν γενικά σε τέσσερις κατηγορίες:

α) στις «σιδηρούχες» όπου το μέταλλευμα τροφοδοσίας ήταν κατά βάση σιδηρούχο και στόχος της πυρομεταλλουργικής διαδικασίας ήταν ο σίδηρος (π.χ Σέριφος, Ξάνθη)

β) στις «μαγγανιούχες» όπου το μέταλλευμα τροφοδοσίας ήταν σιδηρομαγγανιούχο και στόχος της πυρομεταλλουργικής διαδικασίας ήταν και πάλι ο σίδηρος (Εύβοια, Άνδρος)

γ) στις «θειούχες» όπου το μέταλλευμα τροφοδοσίας ήταν μικτά θειούχα (Pb, Zn, Cu) και στόχος της πυρομεταλλουργικής διαδικασίας φαίνεται να ήταν ο μόλυβδος ή και ο εγκλειόμενος σ' αυτά χρυσός (Παγγαίο, Χαλκιδική)

δ) στις «χαλκούχες» όπου το μέταλλευμα τροφοδοσίας ήταν κατ' εξοχή χαλκούχο και στόχος της πυρομεταλλουργικής διαδικασίας ήταν φυσικά ο χαλκός (Λαμία).

2. Η ορυκτολογική σύσταση των νεοσχηματισθέντων ορυκτών των σκωριών αποτελεί, στις περισσότερες περιπτώσεις, έναν αξιόπιστο δείκτη αναγνώρισης του αρχικού μεταλλεύματος τροφοδοσίας. Είναι δε ιδιαίτερα χρήσιμο στοιχείο, στις περιπτώσεις εκείνες που απουσιάζουν υπολείμματα του άτηκτου αρχικού μεταλλεύματος ή του τελικού προϊόντος της τήξης, το μέταλλο.

3. Αν κοντά στις θέσεις των σκωριών υπάρχουν κοιτάσματα, τότε η ορυκτολογική σύσταση των σκωριών μπορεί να αποδείξει αν το χρησιμοποιηθέν μέταλλευμα ήταν το τοπικό ή κάποιο άλλο από άλλη θέση. Αυτό προϋποθέτει φυσικά καλή γνώση της κοιτασματολογίας της συγκεκριμένης περιοχής.

Παράδειγμα οι σκωρίες γύρω από την περιοχή της Λαμίας που με τις ενώσεις του χαλκού που περιέχουν, σίγουρα προέκυψαν από την χρησιμοποίηση των τοπικών γνωστών χαλκούχων μεταλλευμάτων που είναι διάσπαρτα στην περιοχή.

4. Η ορυκτολογική σύσταση των σκωριών συγκρινόμενη με την σύσταση του τοπικού μεταλλεύματος, μπορεί σε ορισμένες περιπτώσεις να αποδείξει αν υπήρχε ή όχι προσθήκη συλλιπάσματος στην πυρομεταλλουργική διεργασία.

Παράδειγμα αποτελούν οι μαγγανιούχες σκωρίες της Αρχάμπολης Ευβοίας και της Παλαιόπολης Άνδρου, στις οποίες το μαγγάνιο δεν προστέθηκε ηθελημένα, αλλά αποτελούσε κύριο συστατικό του τοπικού σιδηρομαγγανιούχου μεταλλεύματος που χρησιμοποιήθηκε. Η συμπτωματική παρουσία του μαγγανίου δεν αλλάζει το στόχο της πυρομεταλλουργικής διαδικασίας που ήταν η απόληψη του σιδήρου.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Bachmann, H.G., *Early copper smelting Techniques in Sinai and in the Negev as deduced from slag investigations*, 1980.

Bachmann, H.G., *Scientific Studies in Early Mining and extractive*, Metallurgy British Museum 1988.

Dimou, E. - Economou, G. - Markoulis, M. - Pantelias, E. - Perdikatsis, V., *Contribution to the study of the ancient slags of Archambolis, Karystos area, Euboea island, Greece*, υπό έκδοση.

Ζαφειρόπουλος, Ν., *Αρχαιολογικόν Δελτίον* 16, 1960, Β'σελ. 248-49.

Θεοφιλόπουλος, Δ., *Παρατηρήσεις επί της μεταλλοφορίας στην περιοχή Καλιανού*, Έκθεση Ι.Γ.Μ.Ε., 1977.

Καμπύτογλου, Α., *Αρχαιολογική εφημερίς*, 1970, σελ.154-233.

Ζαγορά 1, *Excavation Season 1967*, study season 1968-69.

Ζαγορά 2, *Οδηγός Μουσείου Άνδρου*, 1981.

Κονοφάγος, Κ., *Η μέθοδος των εμπλουτισμού των μεταλλευμάτων των Αρχαίων Ελλήνων εις τα επίπεδα πλυντήρια της Λαυρεωτικής*, Πραγματεία της Ακαδημίας Αθηνών, 1970, τόμ. 29, Νο 1-2.

- Κονοφάγος, Κ., *Το Αρχαίο Λαύριο και η ελληνική τεχνική παραγωγής του αργύρου*, Εκδοτική Αθηνών, 1980, 485 σελ.
- Κονοφάγος, Κ. - Παπαδημητρίου, Γ., *Η Τεχνική της παραγωγής σιδήρου και χάλυβος από τους Αρχαίους Έλληνες στην Αττική κατά την κλασσική περίοδο*, Πρακτικά της Ακαδημίας Αθηνών, 1981, τόμ. 56, σελ. 148.
- Κουτσούκου, Α., «Επιφανειακή έρευνα στην Β. Άνδρο», *Ανδριακά χρονικά* 21, 1993, σελ. 99-110.
- Κρικέλας, Οδ., *Έκθεση «επί της Ερεύνης διά Πρωτογενή και Προσχωματικών χρυσόν εις την Ανατολική Μακεδονίαν*, 1972.
- Μαρίνος, Γ., *Η νήσος Άνδρος. Γεωλογία - Κοιτασματιολογία*, Ινστιτούτου Γεωλογίας και Ερευνών Υπεδάφους, Αθήνα 1954.
- Μαρίνος, Γ. - Petrascheck, W., *Λαύριον*, 1956.
- Παπασταματάκη, Α., *Στοιχεία περί υπάρξεως Σκωριών εις την Ελλάδα*, Έκθεση Ι.Γ.Μ.Ε., 1966.
- Παπασταματάκη, Α., *Η εκμετάλλευσις του ορυκτού πλούτου της Αρχαίας Ελλάδος. Έρευνα επί της περιεκτικότητος εις χρυσόν και άλλα μέταλλα των σκωριών της Αρχαίας Ελληνικής μεταλλουργίας*, Έκθεση Ι.Γ.Μ.Ε., 1975 .
- Παπασταματάκη, Α., *Η μελέτη Αρχαίων σκωριών και η συμβολή τους στην αποκάλυψη της Παλαιοτεχνολογίας στην μεταλλουργία*, Ι.Γ.Μ.Ε., 1986, τόμος εκτός σειράς, σελ. 392-339.
- Πασχάλης, Δ., *Η Άνδρος, Ιστορία από των αρχαιοτάτων χρόνων μέχρι των καθ' ημάς*, 1925.
- Περλίκος, Π., *Έκθεση βασικής κοιτασματιολογικής έρευνας στη νότια Εύβοια και τη Ν. Άνδρο*, Έκθεση Ι.Γ.Μ.Ε., 1988, Νο 549.
- Photos, E., *Early Extractive Iron metallurgy in N. Greece*, Unpublished Ph.D.thesis, University of London, 1987.
- Τελεβάντου, Χρ., «Ο γεωμετρικός οικισμός της Υψηλής», *Ανδρικά χρονικά* 21, 1991, σελ. 187-192.
- Τελεβάντου, Χρ., *Άνδρος, τα μνημεία και το Αρχαιολογικό Μουσείο*, 1996.

SUMMARY

MINERAL CHEMISTRY AND MINERALOGICAL COMPOSITION OF ANCIENT SLAGS ALL OVER GREECE

E. DIMOU, G. ECONOMOU

During the past, several scientists have studied the Greek ancient slags. (Konofagos, Papadimitriou G., Papastamataki A., Photos E., Varoufakis G., 1982, a.o.). However, a few have dealt with the significance of the mineralogical study of slags so far.

Great quantities of slags dispersed throughout the Hellenic territory as well as archaeological findings (arms, tools, utensils, metal statues), indicate the extended metallurgical activity in Ancient Greece.

The abandoned in the mining areas slags constitute evidence of existing at the time metallurgical centres. Thus, the ancient slags are considered as an important archaeological, geological and technological material - witness of the metallurgical activity during Antiquity.

In the present work are examined and compared the recently formed by slags minerals in various sites throughout the Hellenic territory and particularly the minerals of the olivine group, which are the most usually occurring.

The mineralogically studied slags derive from Kriti, Serifos, Andros, Evia, Xanthi, Kavala, Paggaiio, Chalkidiki, Lamia and belong to various types of slags.

The methods applied for their study were microscopy, X-rays diffraction, X-ray spectrometry and microanalysis.

