

Προστασία της Γεωλογικής, Γεωγραφικής και Ανθρώπινης Κληρονομιάς

Διάλεξη 5^η: **Αρχαιομετρικές προσεγγίσεις
αρχαιολογικών κεραμικών**

Ιωάννης Ηλιόπουλος

Πάτρα, 2020

Αρχαιομετρία κεραμικής

- Στην περίπτωση της κεραμικής στόχος είναι, ο χαρακτηρισμός των κεραμικών με βάση τα ποιοτικά και ποσοτικά χαρακτηριστικά της σύστασης και της δομής τους.
- Ο χαρακτηρισμός ενός κεραμικού συνόλου με μία ή περισσότερες αναλυτικές τεχνικές παρέχει σημαντικές πληροφορίες για
 - την προέλευση της πρώτης ύλης,
 - την τεχνολογία κατασκευής των αντικειμένων, και κατ'επέκταση για
 - την ανθρώπινη συμπεριφορά (ανταλλαγές προϊόντων, τεχνολογικές επιλογές) και τις κοινωνικές και οικονομικές συνθήκες της εποχής δημιουργίας των αντικειμένων.



Αρχαιομετρία κεραμικής

- Οι περισσότερες μέθοδοι απαιτούν την απόσπαση μικρής ποσότητας δείγματος από το αντικείμενο (καταστρεπτικές μέθοδοι ανάλυσης),
- ενώ άλλες εφαρμόζονται στην επιφάνεια του αντικειμένου (μη καταστρεπτικές) (Rice 1987, 309-10).

Μέθοδοι Ανάλυσης

• Καταστρεπτικές – χρειάζεται να αποσπαστεί μικρό κομμάτι από το αντικείμενο και να διαμορφωθεί ανάλογα με τον τύπο της ανάλυσης

Πετρογραφία (λεπτές τομές)

Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM) (επικάλυψη με άνθρακα ή χρυσό)

Περιθλασιμετρία ακτίνων-X (XRD) (κονιορτοποίηση)

Νετρονική Ενεργοποίηση (NAA)

Φθορισμετρία ακτίνων-X (XRF)

Φασματοσκοπία Πλάσματος (ICP)

Μέθοδοι Ανάλυσης

• Μη Καταστρεπτικές – δεν χρειάζεται δείγμα, η ανάλυση γίνεται στην επιφάνεια του κεραμικού.

Ακτίνες-X

Λείζερ (LIBS)

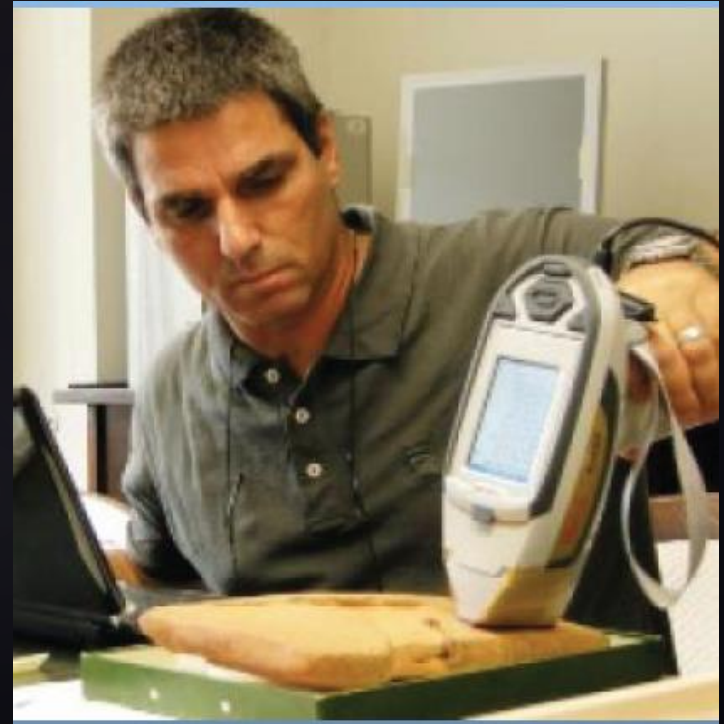
Φορητό XRF

ΑΡΝΗΤΙΚΑ: Όχι αξιόπιστα αποτελέσματα, γιατί η ανάλυση είναι σημειακή και όχι συνολική (bulk). Μπορεί όμως να λειτουργήσει σαν οδηγός για περαιτέρω επιλογή δειγμάτων.

Για όλες τις αναλύσεις χρειάζεται άδεια από το ΥΠΠΟ!



Iliopoulos 2007, Petrographic characterization of Tiles From Rome



pXRF: Goren et al., 2010, Non destructive provenance study of cuneiform tablets



Iliopoulos & Kokkaliari 2018, Use of NIR spectroscopy for the study of archaeological artifacts



Iliopoulos, I. Ammerman R., and Ammerman, A., 2012. Sampling of ceramic tiles and terracotas in Metaponto, Italy

Μέθοδοι ανάλυσης

Κριτήρια για την επιλογή μεθόδου:

(α) αρχαιολογικά:

- η φύση του προς ανάλυση υλικού,
- το αρχαιολογικό ερώτημα,
- το μέγεθος του δείγματος που χρειάζεται και που μπορεί να ληφθεί από το αντικείμενο,
- αν η επιθυμητή ανάλυση είναι σημειακή ή συνολική, αν δηλαδή ενδιαφέρει η συνολική σύσταση της κεραμικής ύλης ή η σύσταση συγκεκριμένου σημείου της επιφάνειας που αντιστοιχεί σε επίχρισμα ή χρωστική.

Μέθοδοι Ανάλυσης

(β) πρακτικά/ τεχνικά:

- τα όρια ανίχνευσης, η ευαισθησία, η ακρίβεια της μεθόδου
- η ύπαρξη βάσης δεδομένων για σύγκριση των αποτελεσμάτων με αποτελέσματα αντίστοιχων αναλύσεων από γειτονικές ή άλλες περιοχές.
- η διαθεσιμότητα και το κόστος!!!

Μια μέθοδος ανάλυσης μπορεί να είναι και **γρήγορη** και **ακριβής** και **οικονομική**?

Οι χαρακτηρισμοί αυτοί ισχύουν **ΜΟΝΟ ΑΝΑ ΔΥΟ!**

Προγράμματα αναλύσεων: οδηγίες προς ναυτιλομένους

- **Γνώση του υλικού για τη διατύπωση συγκροτημένου αρχαιολογικού ερωτήματος**
- Πρόσβαση του αναλυτή σε πληροφορίες όπως τυπολογία, χρονολόγηση, στρωματογραφία και καλή συνεργασία με τους αρχαιολόγους
- Σωστή επιλογή αναλυτικής τεχνικής
- Σωστή επιλογή δειγμάτων ώστε να είναι αντιπροσωπευτικά του συνόλου

Οι συνήθεις ύποπτοι...

- Ένας τύπος κεραμικής
- Ένα κεραμικό σύνολο συγκεκριμένης χρονολογίας
- Η κεραμική από θέση με πολλές χρονολογικές περιόδους
- Υλικό από πολλές θέσεις ή/και πολλές περιόδους

Τα «μη» της ανάλυσης...

- Δεν αναλύουμε τυχαίο υλικό που δεν έχει μελετηθεί αρχαιολογικά και του οποίου δεν γνωρίζουμε την προβληματική!
- Δεν αναλύουμε αδιάγνωστα και αχρονολόγητα όστρακα. Αναλύουμε το υλικό που θα δημοσιευτεί!!!
- Δεν επιλέγουμε για ανάλυση (μόνο) τα περίεργα και παράξενα. Ο αναλυτής δεν είναι μάντης! Σχεδιάζουμε μαζί τη στρατηγική της ανάλυσης μαζί με τον αρχαιολόγο.

Οι απαρχές της αναλυτικής έρευνας στο Αιγαίο

Χημικές αναλύσεις – δεκαετία 1960

Το αξίωμα της προέλευσης (the provenience postulate)

α) οι διάφορες πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή κεραμικής έχουν διαφορετικές χημικές συγκεντρώσεις

β) οι διαφορές στη χημική σύσταση μεταξύ διαφορετικών πηγών πρώτων υλών είναι μεγαλύτερες από ό,τι εντός της ίδιας πηγής.

Επομένως, η χημική ανάλυση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για το χαρακτηρισμό και τη μελέτη της προέλευσης της κεραμικής

Αρχαιομετρία κεραμικής

- Αρχικά (1960) μόνο χημικές μέθοδοι
- Εστίαση μόνο στο ζήτημα της προέλευσης
- Αξίωμα της προέλευσης (the provenience postulate).
- Χρήση κυρίως της φασματοσκοπίας οπτικής εκπομπής (OES)
- Δυσκολία στη διάκριση μικρών κέντρων παραγωγής κεραμικής λόγω χημικής επικάλυψης (π.χ. Αργολίδα, Βοιωτία)

Αρχαιομετρία κεραμικής

- Ομάδες ελέγχου (reference groups)
- Δεν έδωσε τα αναμενόμενα αποτελέσματα λόγω επιλογής δειγμάτων βάσει αρχαιολογικών κριτηρίων (ανάλυση ακόσμητων αγγείων)
- Εφαρμογή άλλων τεχνικών ανάλυσης και προσανατολισμός στην τοπική διακίνηση
- Riley (1981, 1982, 1983): ο πρώτος που εφαρμόζει την **πετρογραφία** σε υλικό της Ύστερης Εποχής του Χαλκού.

Αρχαιομετρία κεραμικής

- Whitbread (1995): πολυσύνθετη η διερεύνηση της προέλευσης με βάση την πρώτη ύλη ακόμη και όταν η προέλευση είναι εξαρχής γνωστή!
- Διαμορφώνει την σχετική ορολογία με βάση την χρησιμοποιούμενη στη μικρομορφολογία εδαφών και ιζημάτων
- Διευκολύνεται έτσι η περιγραφή της μικροδομής των κεραμικών.

Αρχαιομετρία κεραμικής

Από τη δεκαετία του 1980 παρατηρείται:

- (α) η σταδιακή μετατόπιση του ερευνητικού ενδιαφέροντος από τη διακίνηση μεγάλων αποστάσεων, στην τεχνολογία κατασκευής και στη διακίνηση σε τοπικό επίπεδο, και
- (β) η διεπιστημονική συνεργασία και εφαρμογή διαφορετικών τεχνικών για την ανάλυση του ίδιου κεραμικού συνόλου.

P. P. Betancourt: Η πρώτη διεπιστημονική προσέγγιση (Betancourt et al. 1979, Betancourt 1984).

Αρχαιομετρία κεραμικής

- Whitbread (1995): πολυσύνθετη η διερεύνηση της προέλευσης με βάση την πρώτη ύλη ακόμη και όταν η προέλευση είναι εξαρχής γνωστή!
- Διαμορφώνει την σχετική ορολογία με βάση την χρησιμοποιούμενη στη μικρομορφολογία εδαφών και ιζημάτων
- Διευκολύνεται έτσι η περιγραφή της μικροδομής των κεραμικών.

Σχεδιασμός αναλυτικού προγράμματος κεραμικής

- Όλα τα στάδια της αρχαιομετρικής έρευνας, από την επιλογή των δειγμάτων ως την ερμηνεία των αποτελεσμάτων πρέπει να υπόκεινται σε συγκεκριμένο σχεδιασμό ο οποίος σε μεγάλο βαθμό υπαγορεύεται:
 - ✓ από το υπό ανάλυση υλικό, αλλά και από
 - ✓ τα ερωτήματα που θέτει η αρχαιολογική έρευνα.

Σχεδιασμός αναλυτικού προγράμματος κεραμικής

Για τη δημιουργία ενός ερευνητικού προγράμματος υπάρχουν τρεις βασικές προϋποθέσεις:

- α) η ύπαρξη ενός συγκροτημένου και καλά τεκμηριωμένου αρχαιολογικού ερωτήματος,
- β) η επιλογή των κατάλληλων μεθόδων ανάλυσης και των κατάλληλων δειγμάτων
- γ) η καλή συνεργασία και επικοινωνία μεταξύ των συμμετεχόντων στο πρόγραμμα.

Αρχαιολογικά ερωτήματα

Συνήθως η μελέτη ξεκινά με τη τυπολογική κατηγοριοποίηση της κεραμικής με βάση τα σχήματα των αγγείων, τους κεραμικούς τύπους, τη διακόσμηση, και τις κεραμικές ύλες. Ενδεικτικά ερωτήματα:

- η μελέτη ενός συγκεκριμένου σχήματος, κεραμικού τύπου ή ρυθμού (π.χ. ρυθμός Βασιλικής της Προανακτορικής Κρήτης, τα αποθηκευτικά αγγεία από μία θέση),
- η μελέτη ενός κεραμικού συνόλου από ένα σπίτι, έναν οικισμό, ένα τάφο ή ένα ολόκληρο νεκροταφείο,
- η μελέτη της κεραμικής από μία ανασκαμμένη θέση με πολλές φάσεις ανθρώπινης δραστηριότητας,
- η μελέτη της κεραμικής μιας ευρύτερης περιοχής που περιλαμβάνει πολλές θέσεις ή/και πολλές περιόδους, όπως το υλικό από επιφανειακές έρευνες.

Επιλογή Δειγμάτων

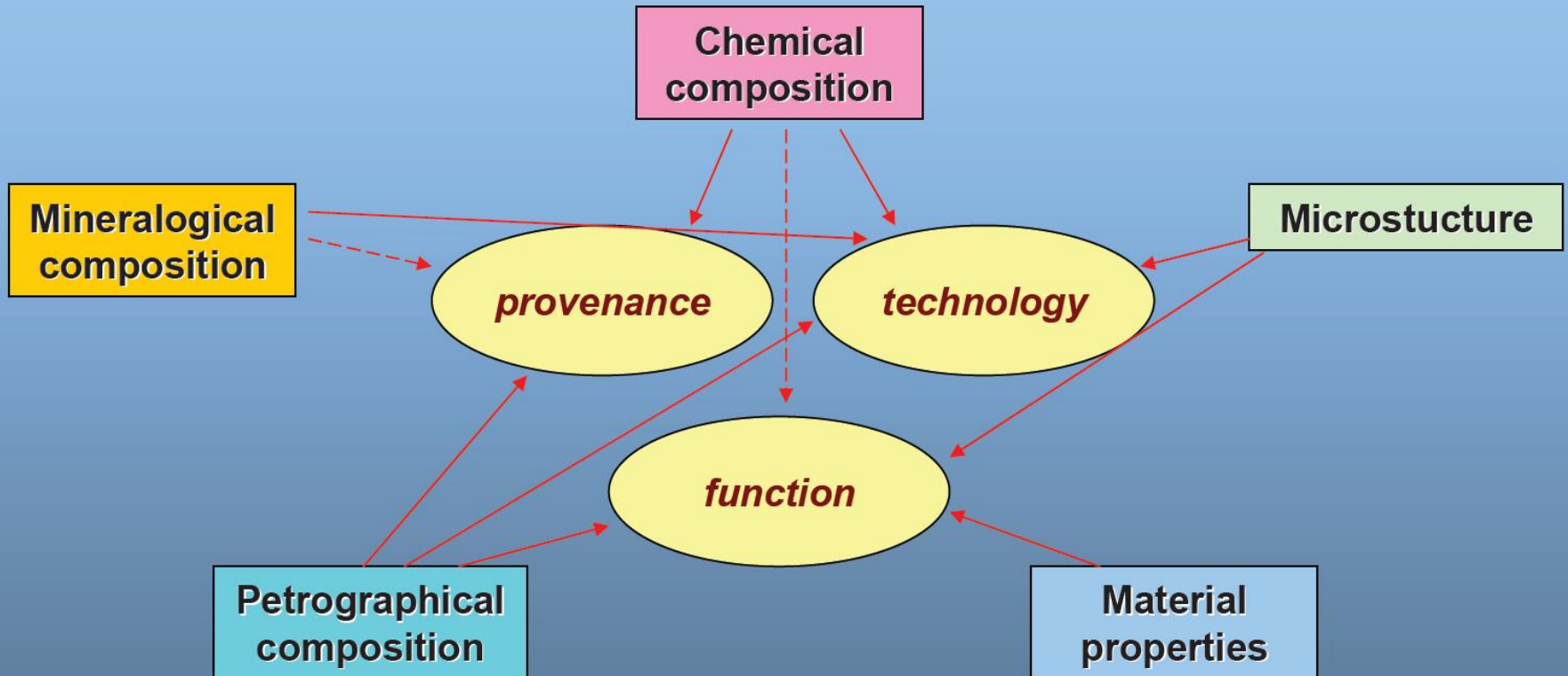
- Από την επιλογή των δειγμάτων εξαρτάται η ποιότητα των αποτελεσμάτων.
- Μελέτη και κατανόηση του υλικού και της προβληματικής του πριν την ανάλυση ώστε να γίνει η επιλογή των δειγμάτων στοχευμένο με σκοπό την διερεύνηση συγκεκριμένων ερωτημάτων.
- Θα πρέπει να προέρχονται από αγγεία και διαγνωστικά όστρακα που ανήκουν σε καλά στρωματογραφημένα και χρονολογημένα σύνολα
- Να είναι αντιπροσωπευτικά όλων των σχημάτων, των κεραμικών τύπων και των κεραμικών υλών, δηλαδή να αποτελούν μια μικρογραφία του συνόλου.

Επιλογή Αναλυτικών Μεθόδων

Κάθε τεχνική έχει διαφορετικά πλεονεκτήματα και περιορισμούς και χρησιμοποιείται ανάλογα με το αρχαιολογικό ερώτημα.

- Χημικές αναλύσεις: σύσταση της πρώτης ύλης και προέλευσή της (αλλά όχι για την τεχνολογία κατασκευής των αγγείων).
- Πετρογραφική ανάλυση: προέλευση και τεχνολογία κατασκευής (αλλά δεν λειτουργεί πολύ καλά στη λεπτότεχνη κεραμική).
- Ορυκτολογική ανάλυση (XRD): είδος του πηλού και όπτηση (όχι όμως και για την προέλευση των αγγείων).
- Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης: είδος του πηλού και όπτηση (όχι όμως και για την προέλευση των αγγείων).

Scientific study of archaeological ceramics



Πετρογραφία κεραμικής

- Βασίζεται στην μελέτη της ορυκτολογικής σύστασης και της υφής του πηλού
- Απαραίτητα: δείγματα κεραμικής σε μορφή λεπτής τομής και πολωτικό μικροσκόπιο

Πετρογραφική Ανάλυση

Τα στοιχεία που λαμβάνουμε από τη μελέτη των λεπτών τομών αφορούν:

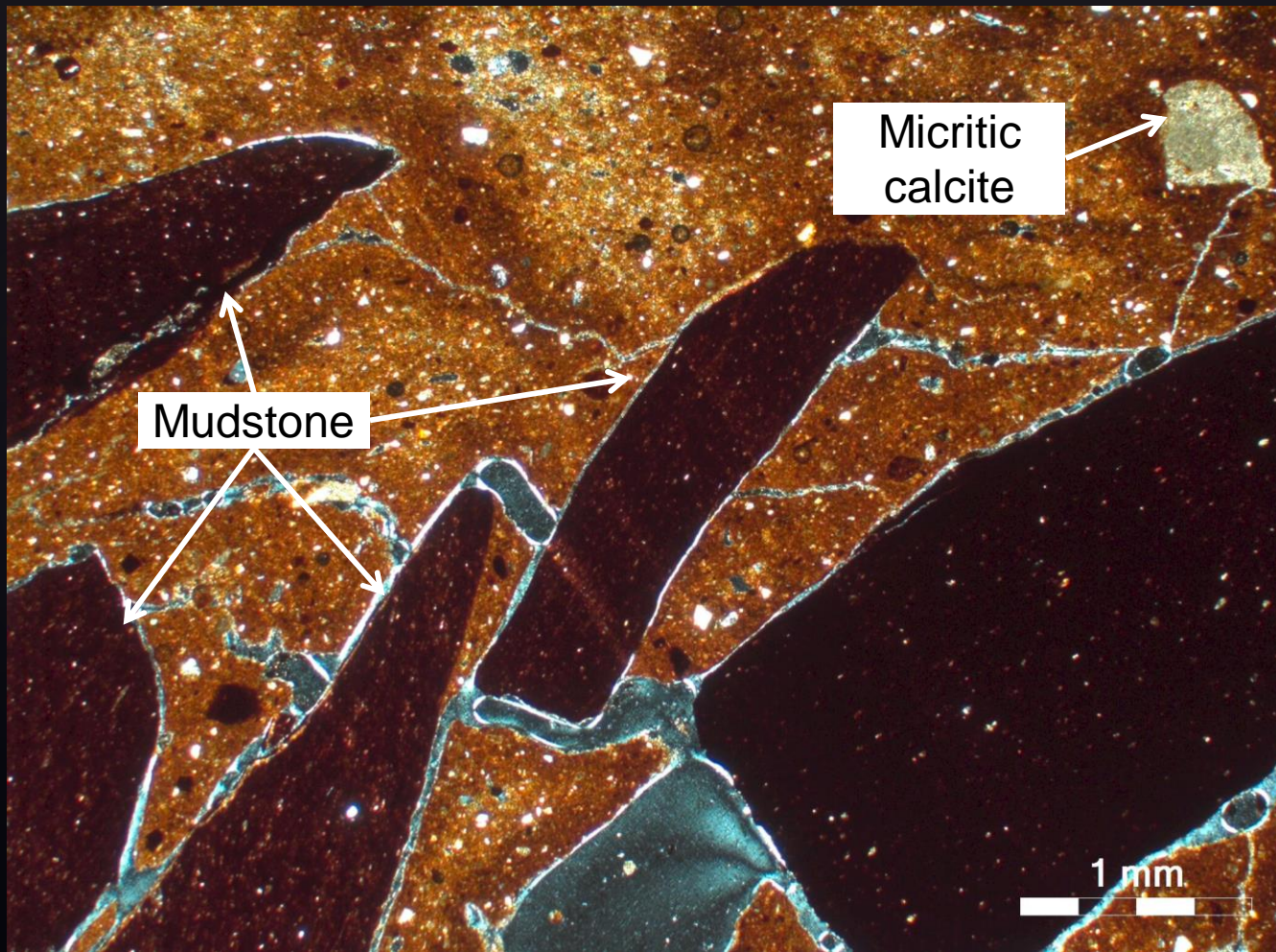
(α) στις μη πλαστικές ύλες και

(β) στη μικρομάζα και τις πλαστικές ύλες των κεραμικών.

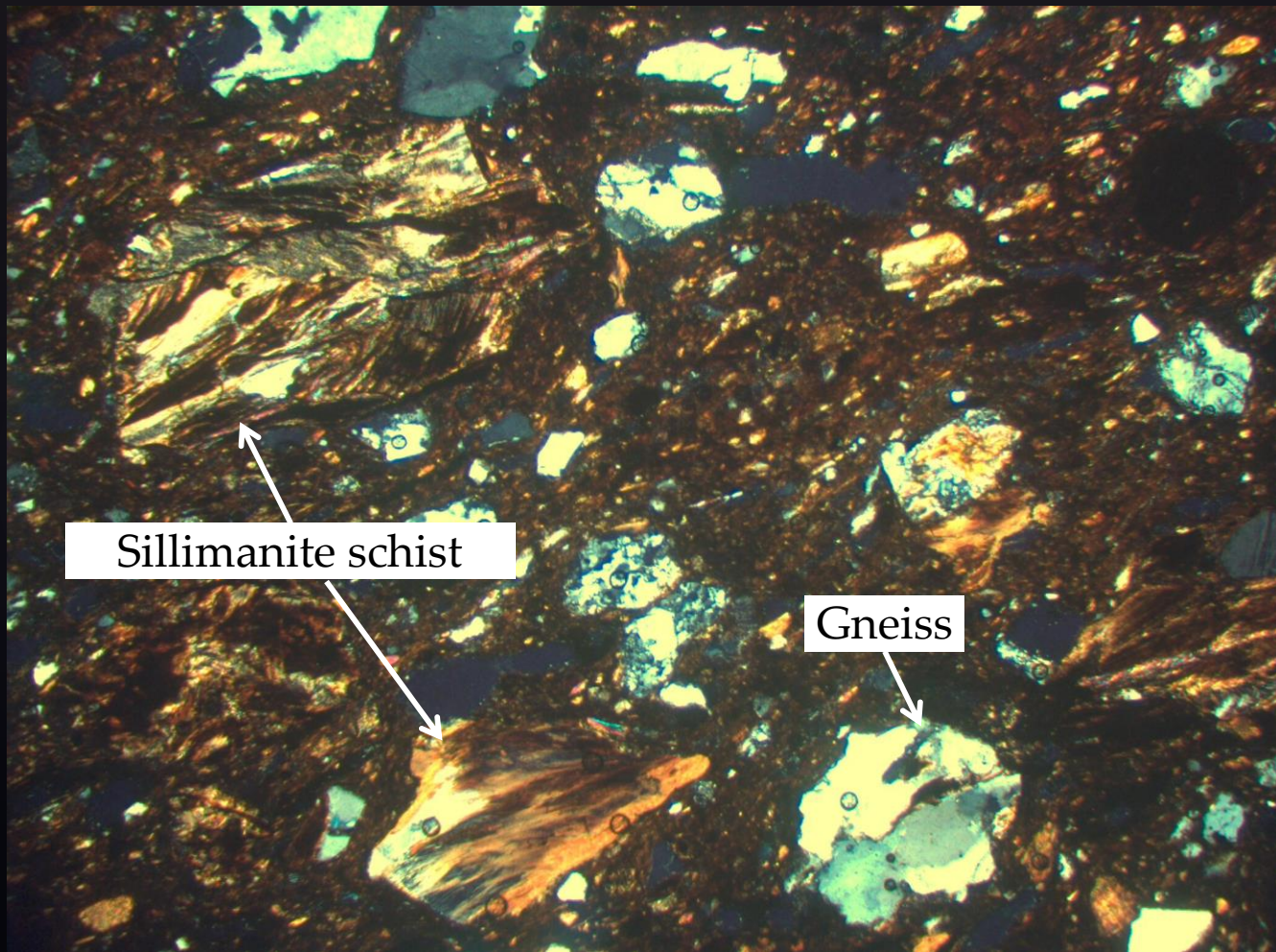
α) Μη πλαστικές ύλες

Τα ορυκτά και πετρώματα, δηλαδή τα χονδροειδή εγκλείσματα που υπάρχουν στο κεραμικό. Η μελέτη τους επικεντρώνεται στις παρακάτω παραμέτρους:

- Αναγνώριση των ορυκτών και πετρωμάτων και ταύτιση με συγκεκριμένο γεωλογικό περιβάλλον (πυριγενή, ιζηματογενή, μεταμορφωμένα)
- Το μέγεθος, το σχήμα και το πλήθος των μη πλαστικών υλών είναι δηλωτικά της προέλευσης της πρώτης ύλης και της τεχνολογίας κατασκευής



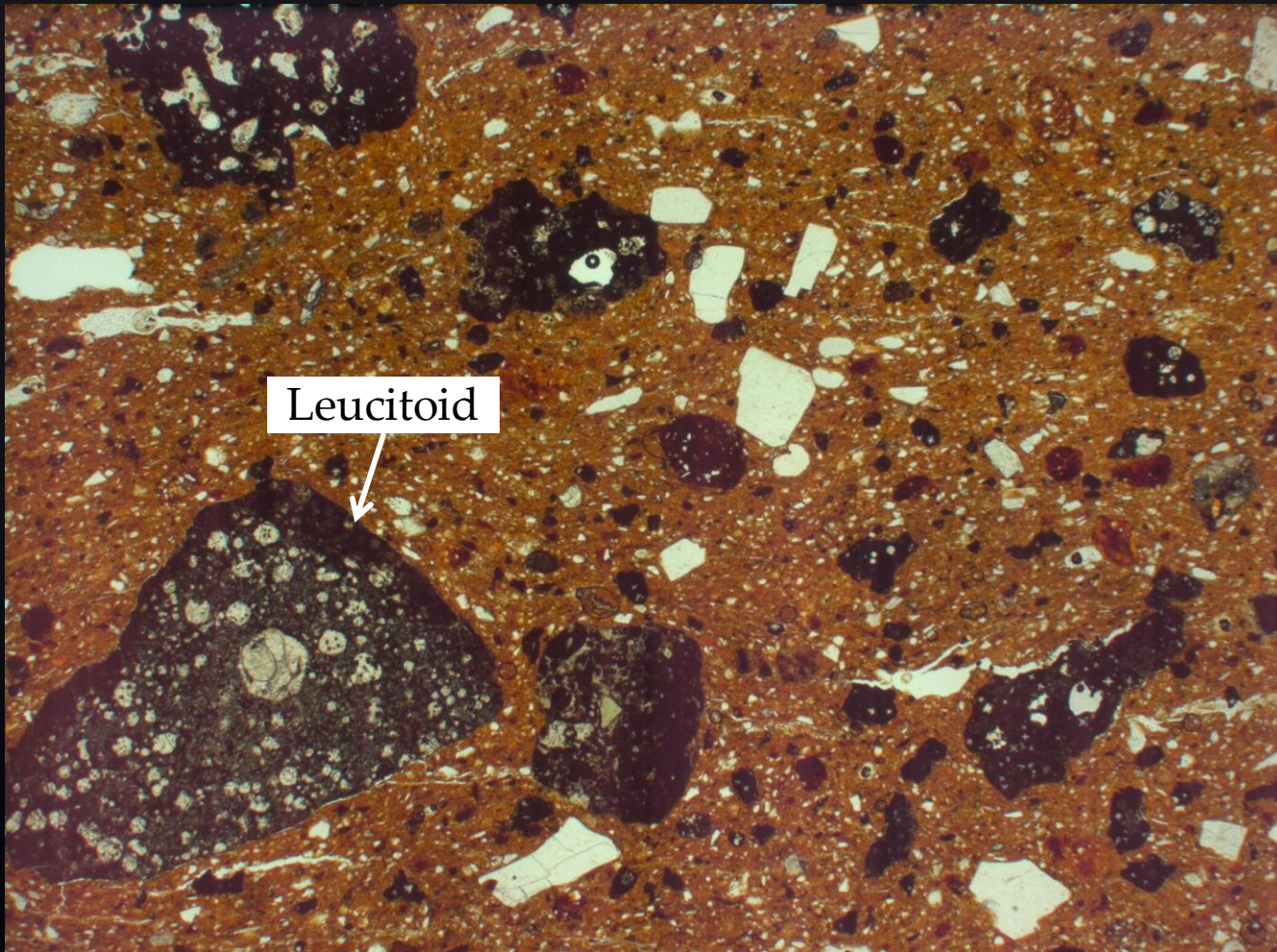
Ancient Helike, Greece (*Iliopoulos I. et al., 2011*)



Sillimanite schist

Gneiss

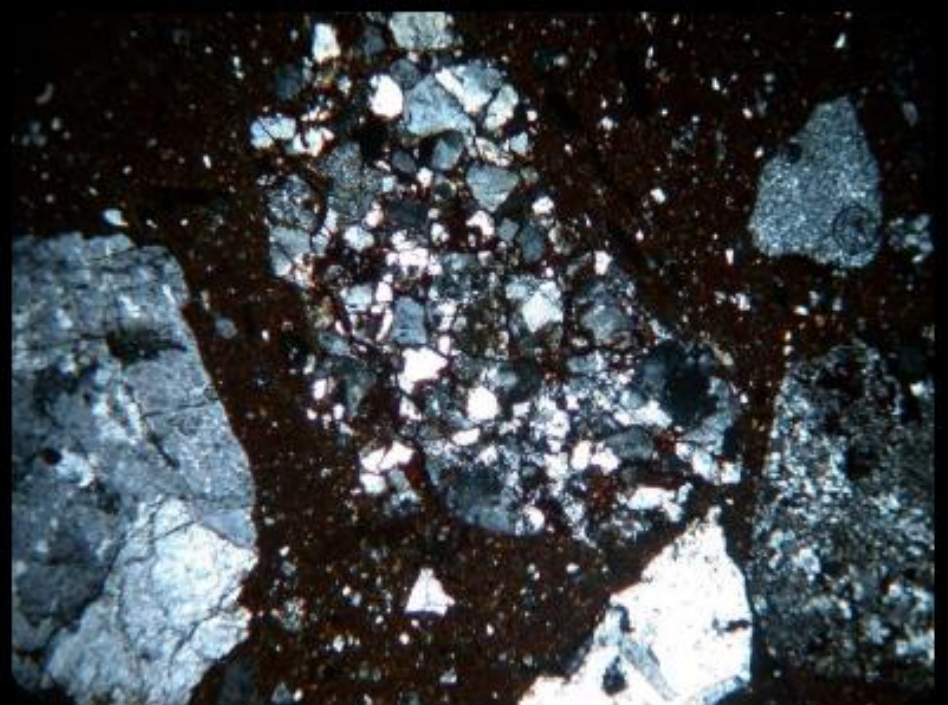
Ceuta, Spain (Cau M.A, Iliopoulos I. & Montana G., 2010)



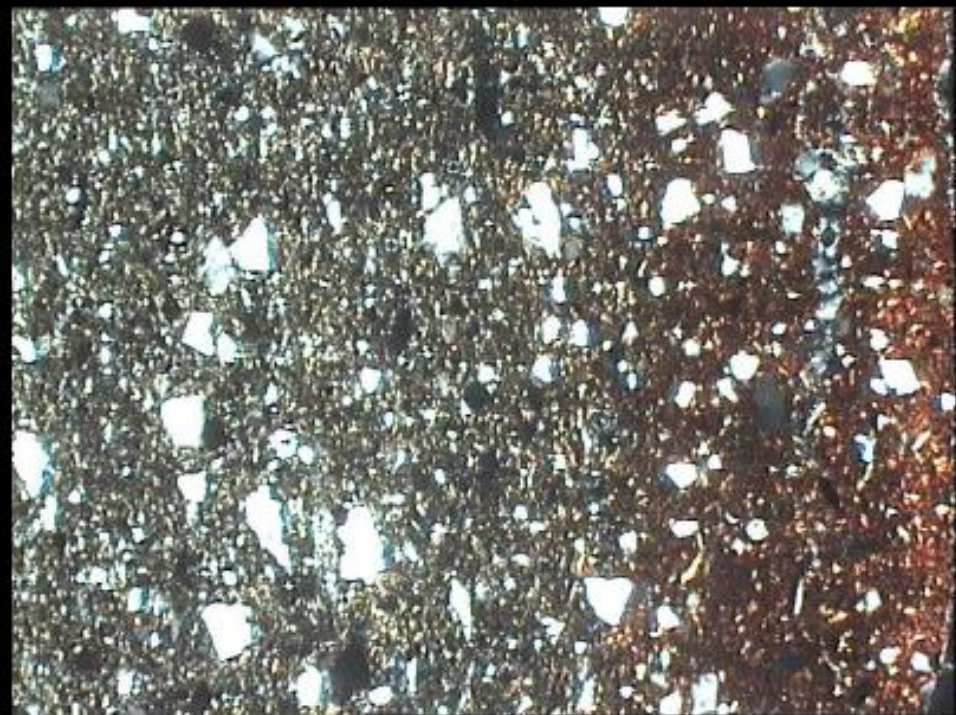
Rome, Italy (*Iliopoulos I., 2007*)

Η πετρογραφική ανάλυση

• Στρογγυλεμένοι κόκκοι:
ένδειξη έντονης μετακίνησης
και διάβρωσης πριν την
απόθεση του ιζήματος, -
αλλουβιακή πεδιάδα.

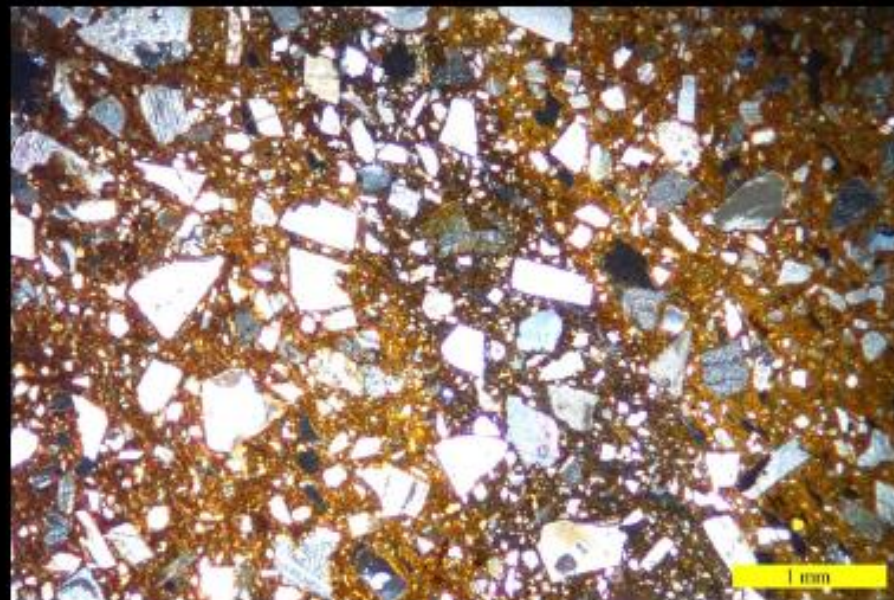


• Γωνιώδεις κόκκοι:
πρωτογενής απόθεση της
πρώτης ύλης και επί τόπου
διάβρωση



Η πετρογραφική ανάλυση

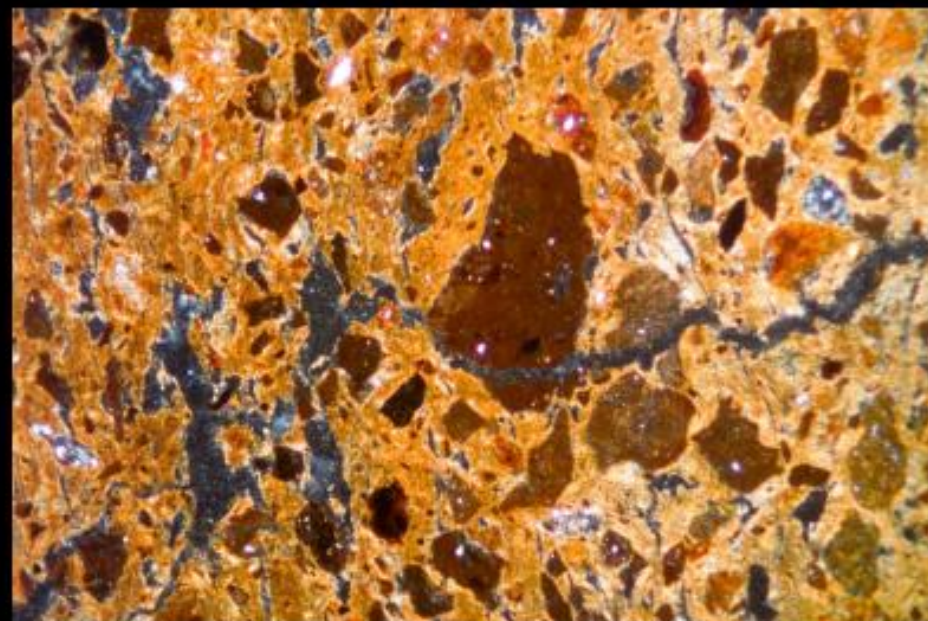
- Πολλοί και γωνιώδεις κόκκοι του ίδιου ορυκτού ή πετρώματος - tempering



με ασβεστίτη



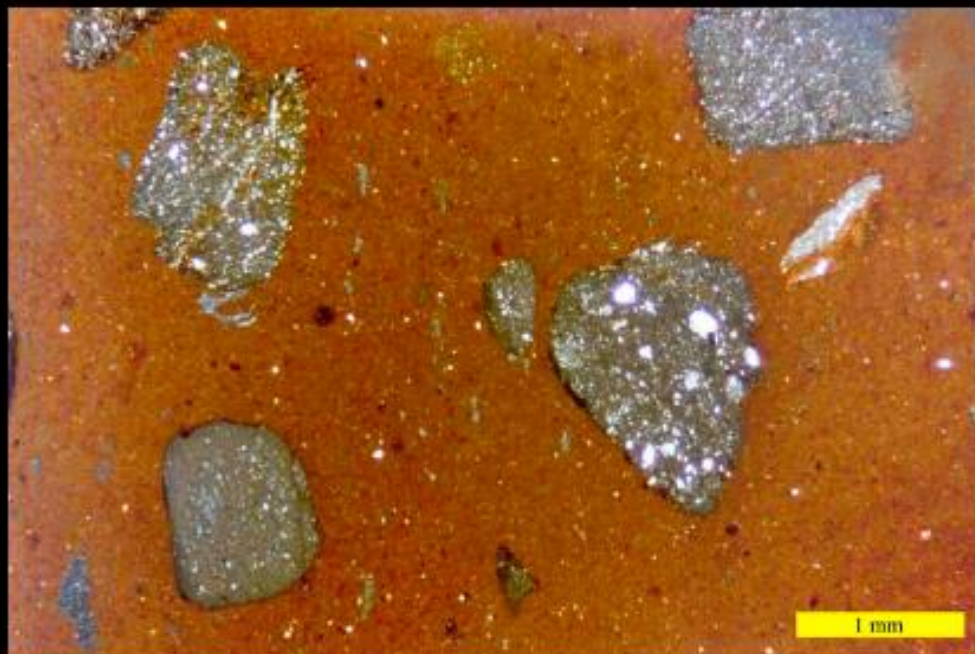
με ιλυόλιθο



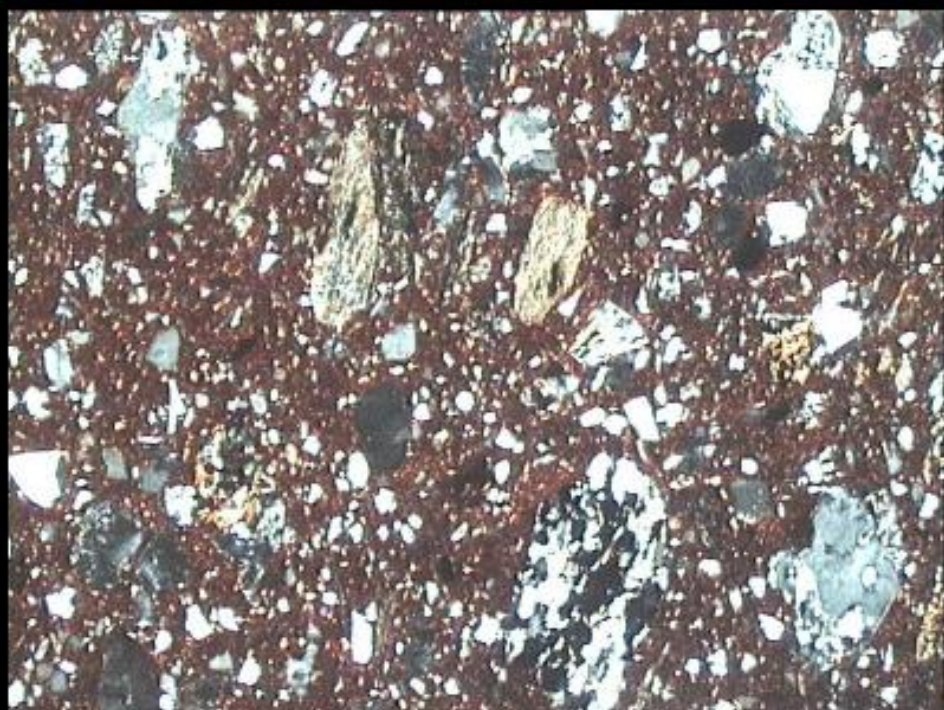
με σπασμένα κεραμικά

Η πετρογραφική ανάλυση

• Δίγιοι κόκκοι σε λεπτό υπόβαθρο: κοσκίνισμα της πρώτης ύλης και προσθήκη μη πλαστικών από τον κεραμέα



• Πολλοί κόκκοι διαφόρων μεγεθών: φυσικό tempering



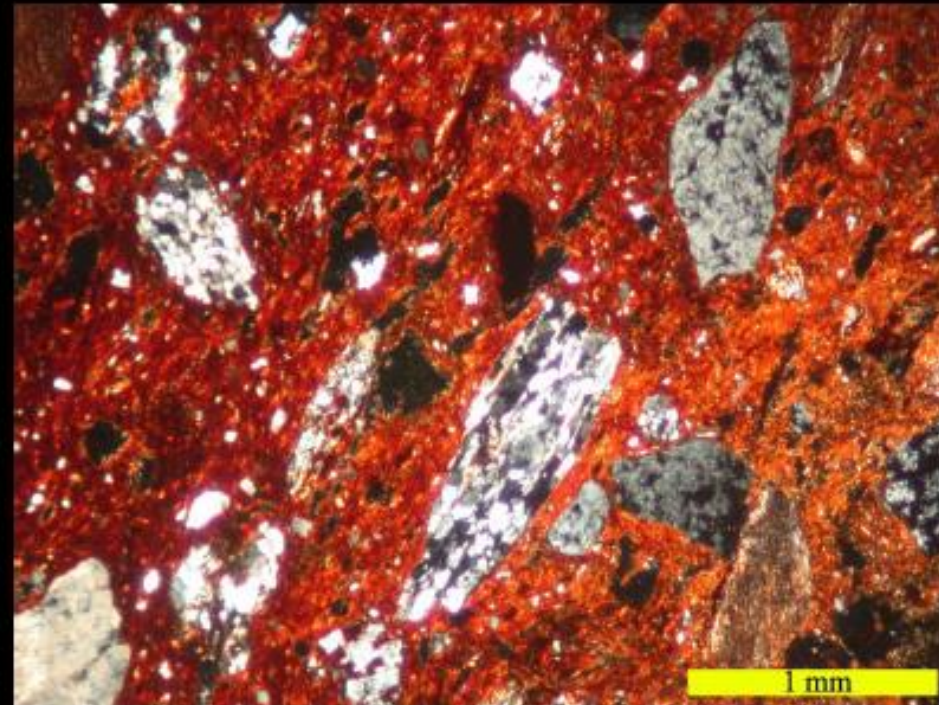
β) Μικρομάζα

Το αργιλικό υπόβαθρο με μέγεθος κόκκου μικρότερο από 0,0625 χιλ., δηλαδή η μάζα του πηλού.

- Χρώμα: ενδεικτικό της σύστασης του αργιλικού υποβάθρου:
 - μια κόκκινη ή καστανή μικρομάζα (x Nicols) είναι πιθανόν να προέρχεται από μια μη ασβεστιούχο πρώτη ύλη.
 - Μια χρυσίζουσα μικρομάζα υποδηλώνει ασβεστιούχο πρώτη ύλη (δηλαδή μια μάργα).

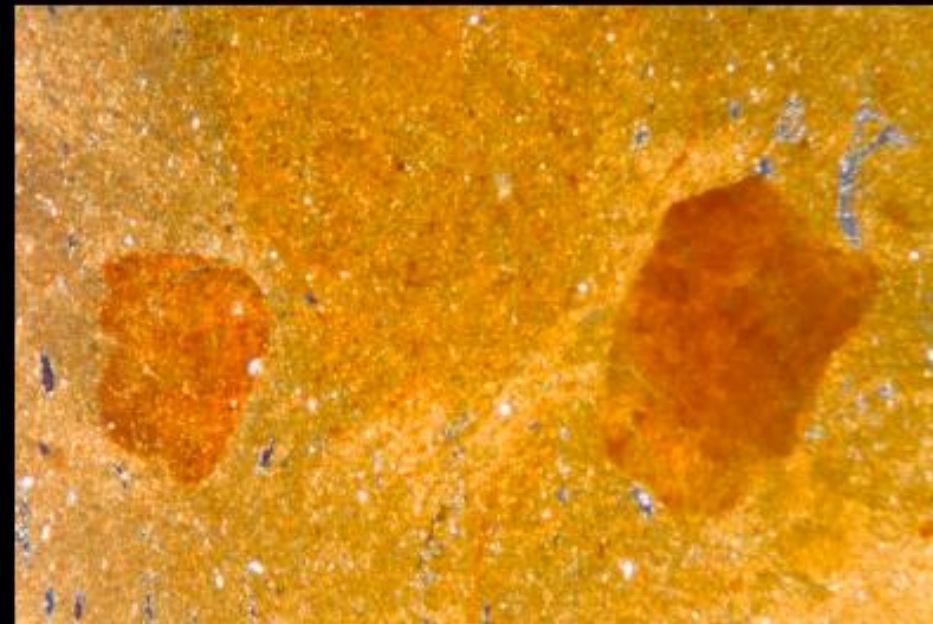
Η πετρογραφική ανάλυση

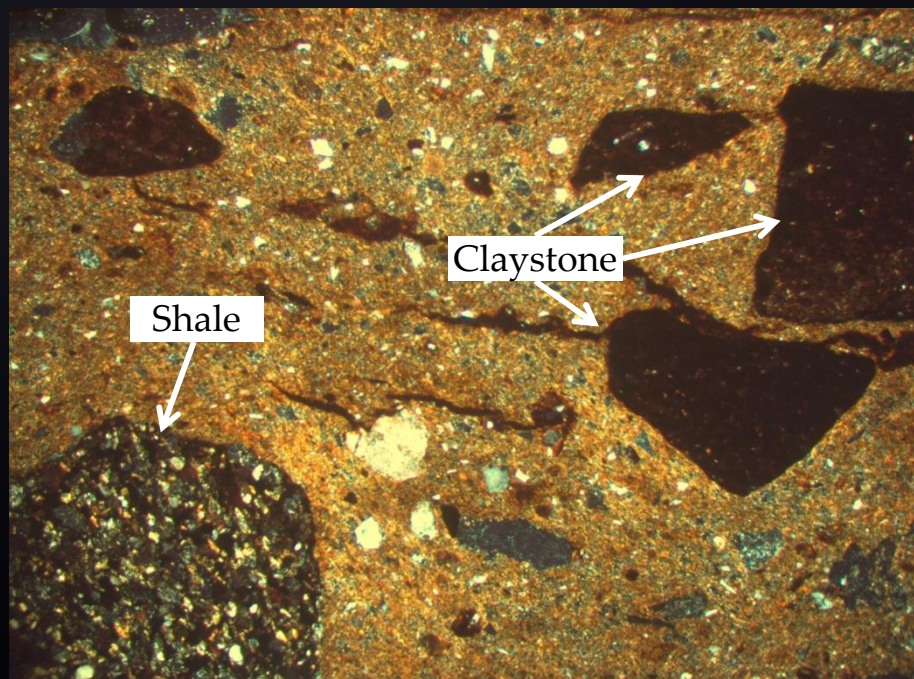
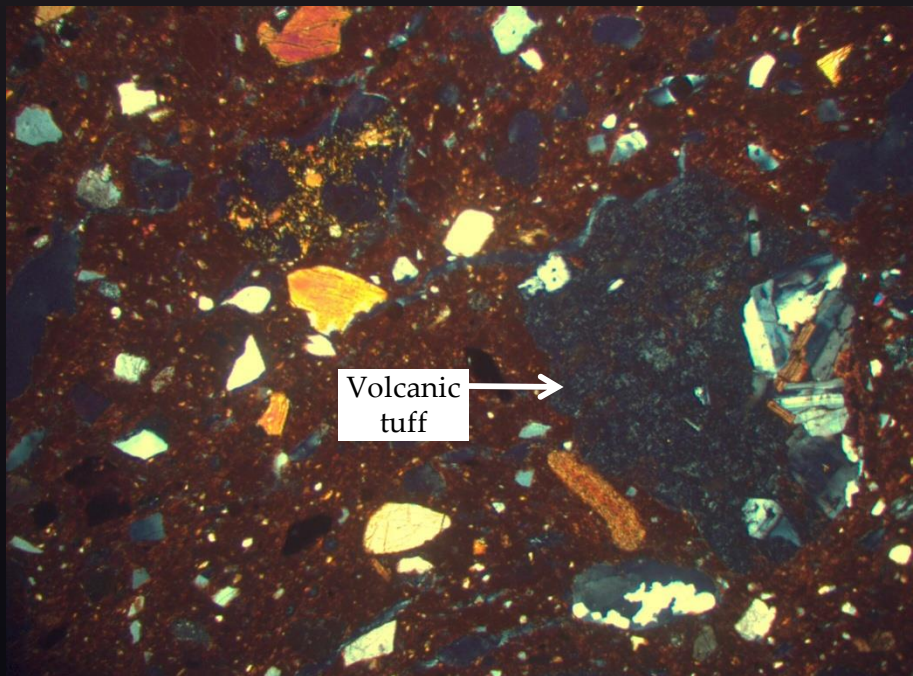
Μικρομάζα: το αργιλικό υπόβαθρο με μέγεθος κόκκου μικρότερο από 0,0625 χιλ., δηλαδή η μάζα του πηλού. Το χρώμα της μικρομάζας στα κάθετα Nicols είναι ενδεικτικό της σύστασης της πρώτης ύλης.



- Κόκκινη ή καστανή μικρομάζα - μη ασβεστιούχος πρώτη ύλη (κοκκινόχωμα).

- Χρυσίζουσα/πορτοκαλί μικρομάζα: ασβεστιούχος πρώτη ύλη (μάργα) που συχνά περιέχει όστρεα και μικροαπολιθώματα.





Cervetery, Italy. IMMENSA AEQUORA
Project (*Iliopoulos I., 2011*)

β) Μικρομάζα

- Όστρεα και μικροαπολιθωμάτα: ενδεικτικά της χρήσης ασβεστιούχου πρώτης ύλης
 - Η ταύτιση του είδους και του γένους των απολιθωμάτων μπορεί να οδηγήσει στην ταύτιση της προέλευσης της πρώτης ύλης



Torre Astura, Italy.
IMMENZA
AEQUORA Project
(Iliopoulos I., 2011)

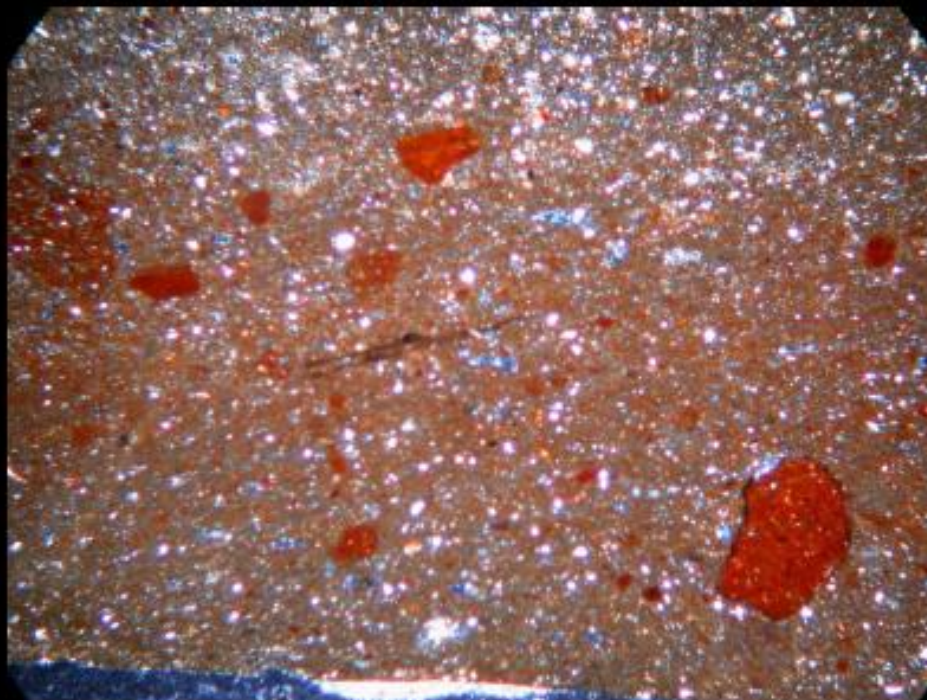
Μικρομάζα

- Κενά: πολλές φορές ενδεικτικά της τεχνικής κατασκευής του κεραμικού.
 - προσανατολισμός παράλληλος με τα τοιχώματα του κεραμικού αποτελεί ένδειξη οργανικού υλικού (συνήθως άχυρο) που είχε προσθέσει ο κεραμέας για να βελτιώσει τις φυσικές ιδιότητες του πηλού
- Πλαστικές ύλες (συσσωματώματα πηλού και γραμμές ανάμιξης πηλού): ενδείξεις για την τεχνολογία κατασκευής των κεραμικών.
 - ατελή ομογενοποίηση της μάζας του πηλού
 - ατελή ανάμιξη δύο αργίλων.

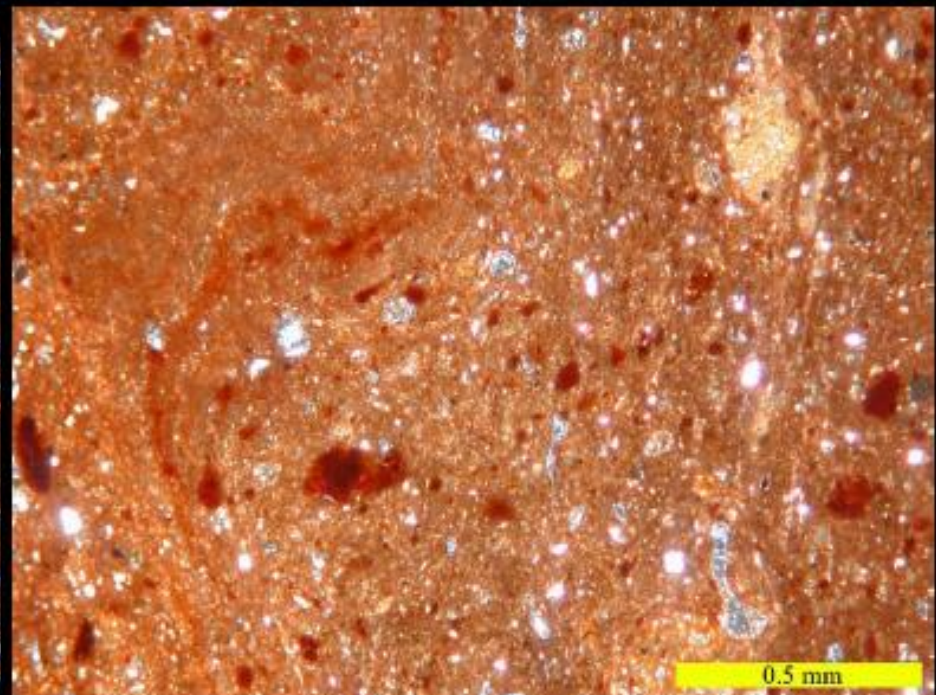
Ιδιαίτερα σημαντικά στη μελέτη λεπτότεχνων κεραμικών υλών που δεν διαθέτουν ορυκτά και πετρώματα → βοηθάνε στο χαρακτηρισμό τους και στην ομαδοποίηση των δειγμάτων.

Η πετρογραφική προσέγγιση

Πλαστικά εγκλείσματα: στοιχεία που σχετίζονται με τον πηλό και όχι με τα εγκλείσματα ορυκτών και πετρωμάτων - συσσωματώματα πηλού και γραμμές ανάμιξης πηλού (clay pellets, clay striations)

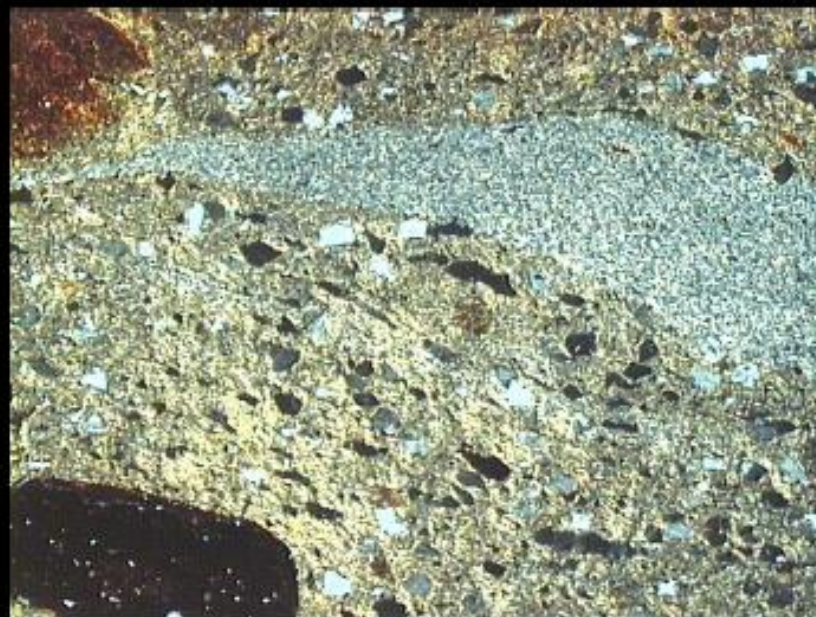
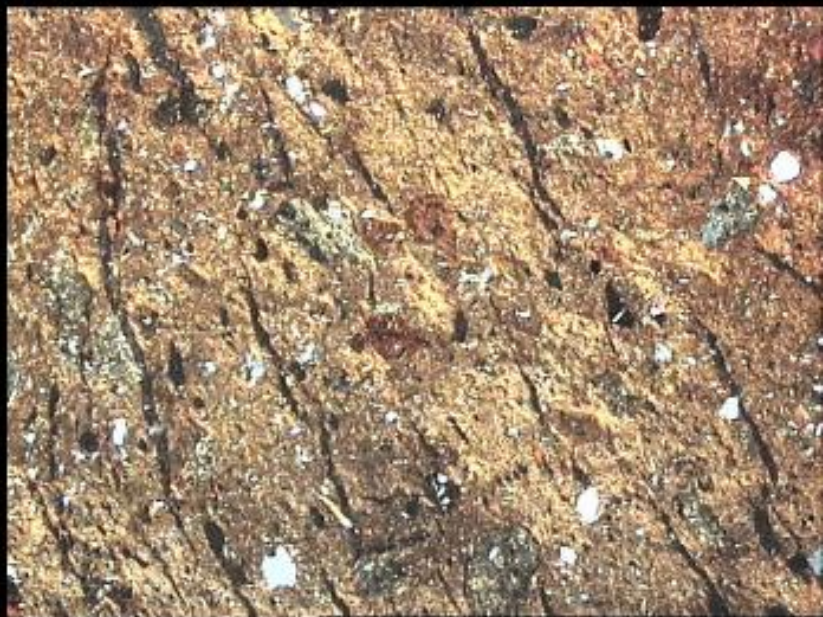
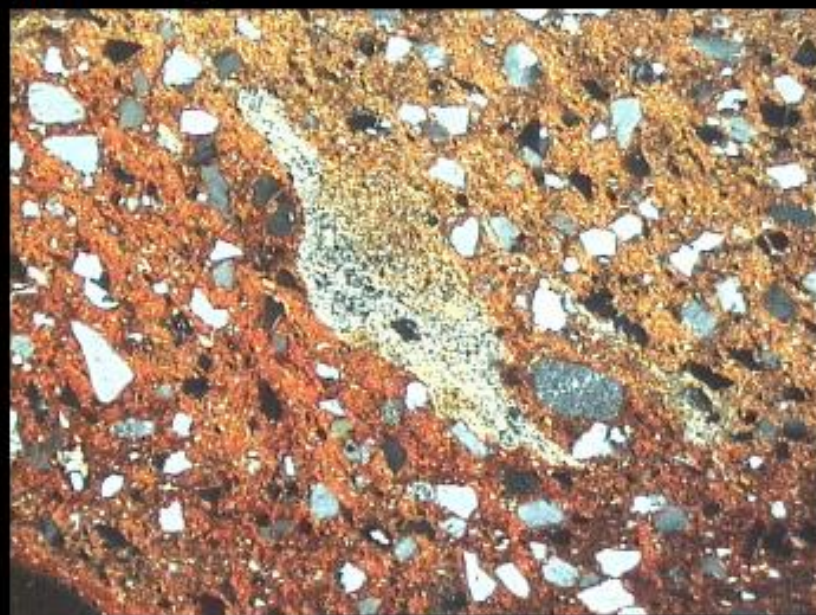
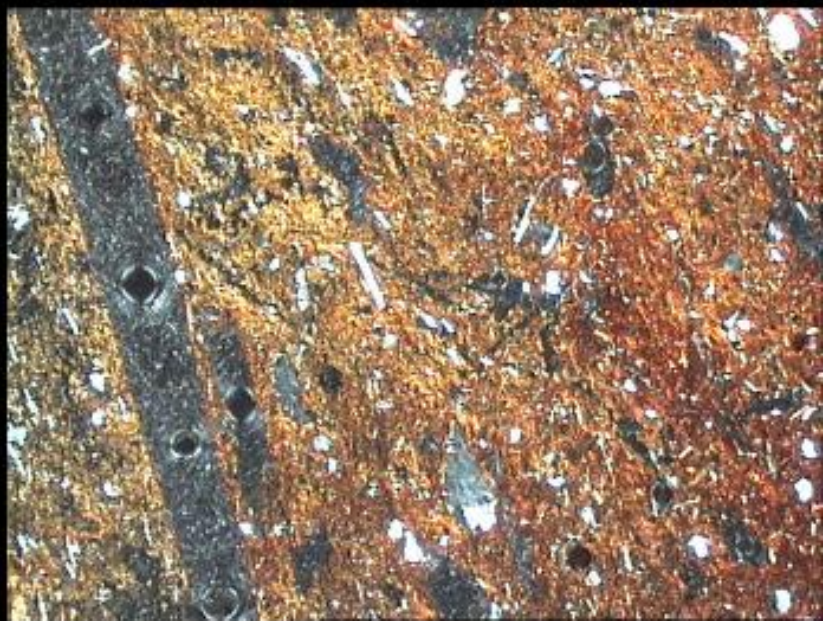


clay pellets



clay striations

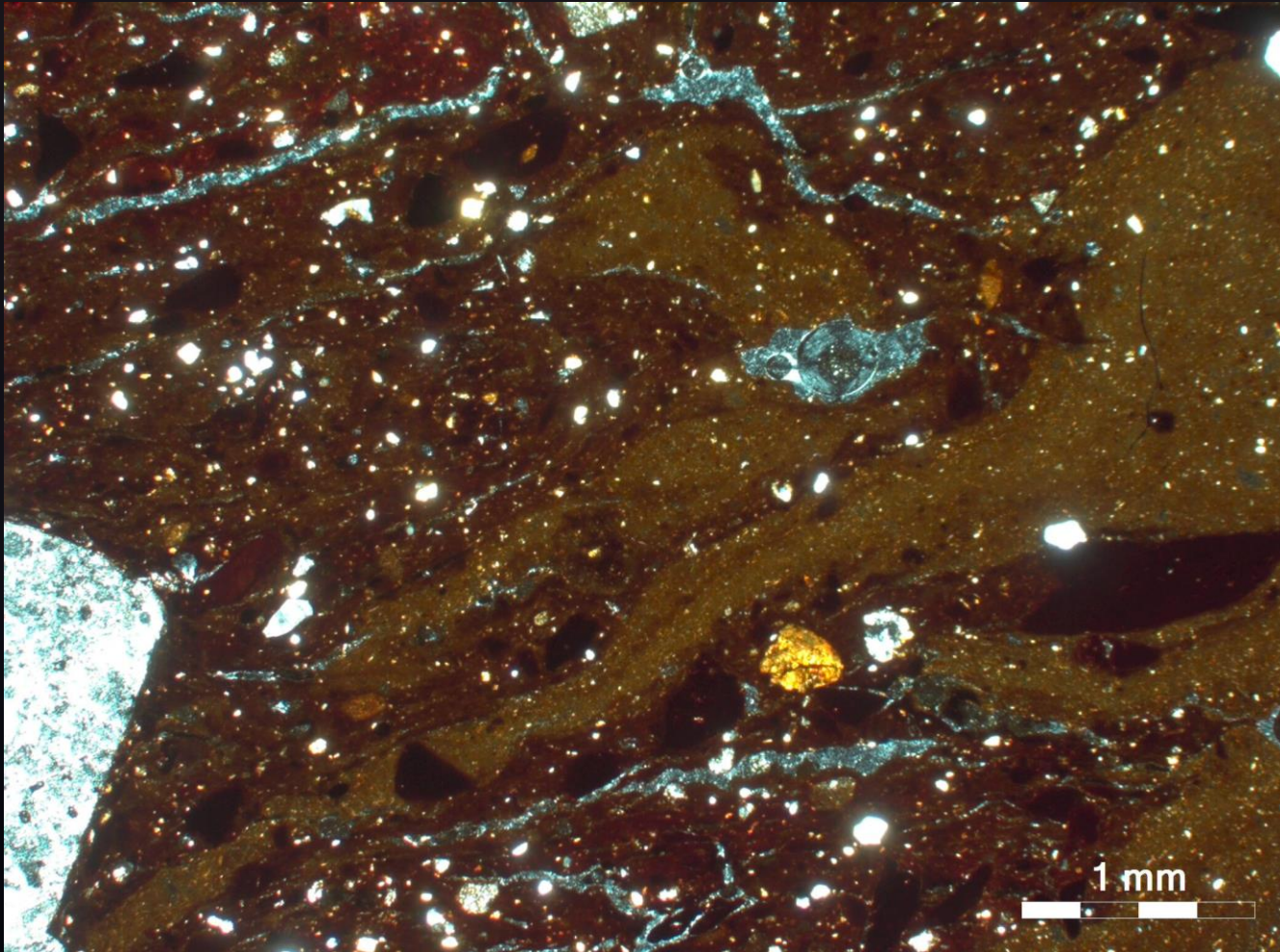
Πλαστικά εγκλείσματα



Tempering με οργανικό υλικό

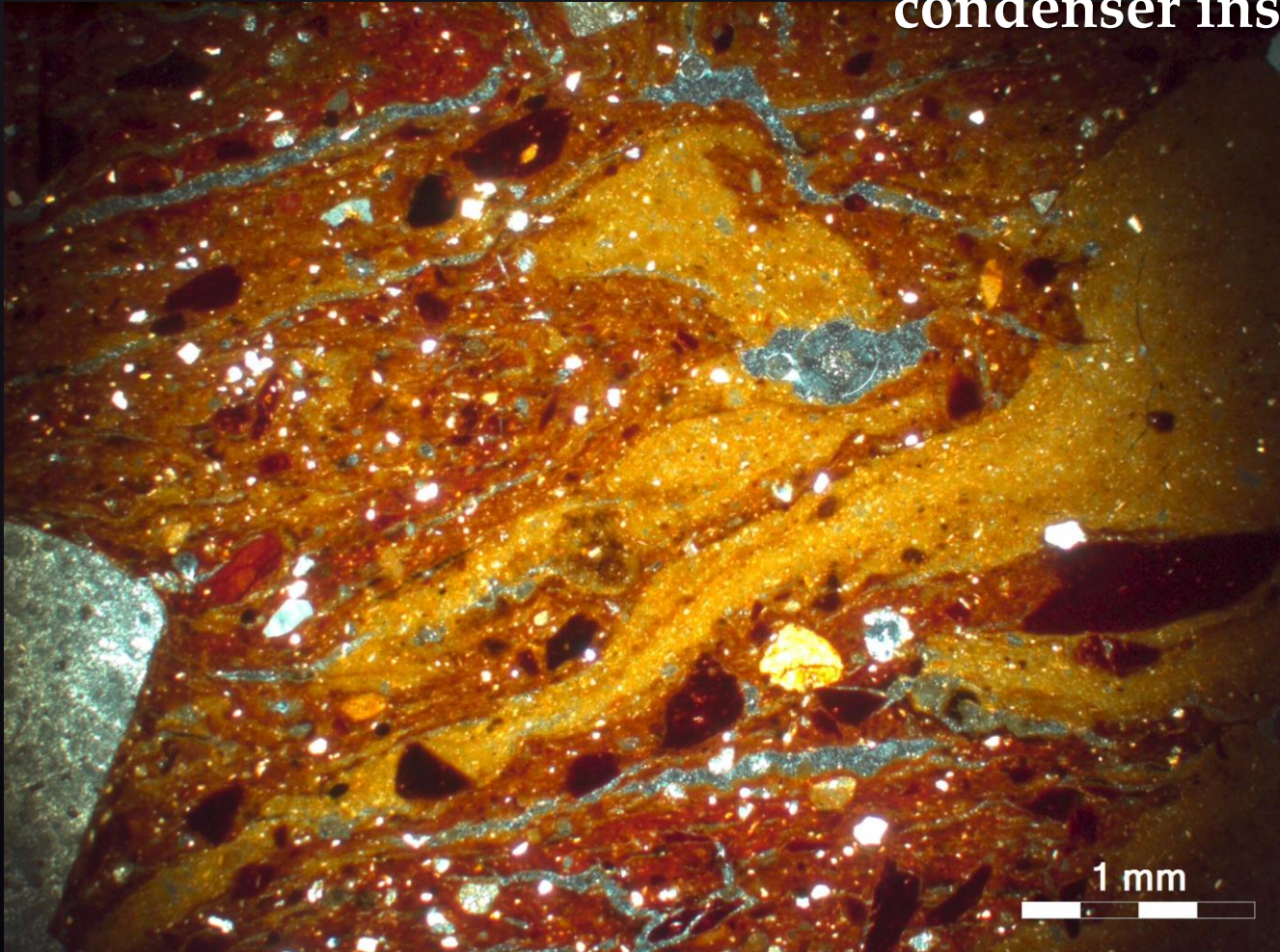
Ανάμιξη αργίλων

Κεραμική ύλη με γραμμές ανάμιξης πηλού (X nicols)



Ancient Helike, Greece (*Iliopoulos I. et al., 2011*)

Κεραμική ύλη με γραμμές ανάμιξης πηλού (X nicols,
condenser inserted)



Ancient Helike, Greece (*Iliopoulos I. et al., 2011*)

Η πετρογραφική προσέγγιση

- Χαρακτηρισμός της κεραμικής ύλης
- Ομαδοποίηση των δειγμάτων
- Συζήτηση προέλευσης και τεχνολογίας

Ορυκτολογικές και Στοιχειακές (Χημικές) Αναλύσεις

•Οι στοιχειακές αναλυτικές μέθοδοι στοχεύουν στον προσδιορισμό της ορυκτολογικής και χημικής σύστασης των κεραμικών αντίστοιχα.

•Οι αναλύσεις αυτές είναι:

-Ποιοτικές (ποια ορυκτά/στοιχεία υπάρχουν στο δείγμα)

-Ποσοτικές (σε τι ποσοστό % ή ppm/ppb)

Μια μέθοδος ανάλυσης μπορεί να είναι και **γρήγορη** και **ακριβής** και **οικονομική**?

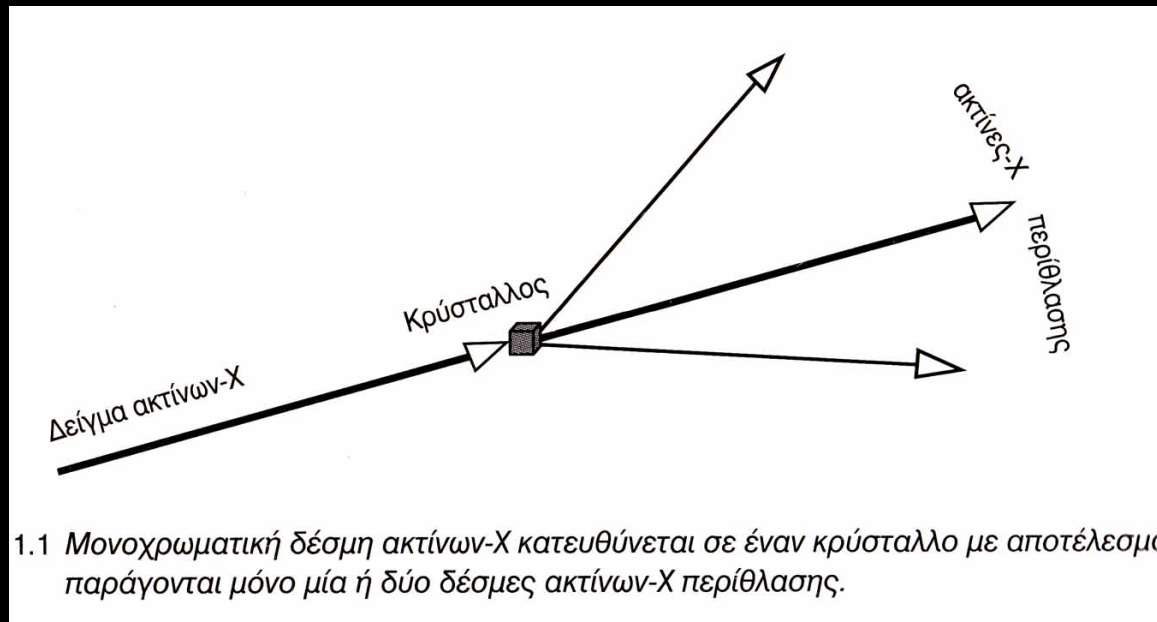
Οι χαρακτηρισμοί αυτοί ισχύουν **ΜΟΝΟ ΑΝΑ ΔΥΟ!**

Ορυκτολογικές Αναλύσεις

•Φασματοσκοπία περίθλασης ακτίνων-Χ (XRD): Γίνεται χαρακτηρισμός της κεραμικής βάσει της κρυσταλλικής δομής των ορυκτών.

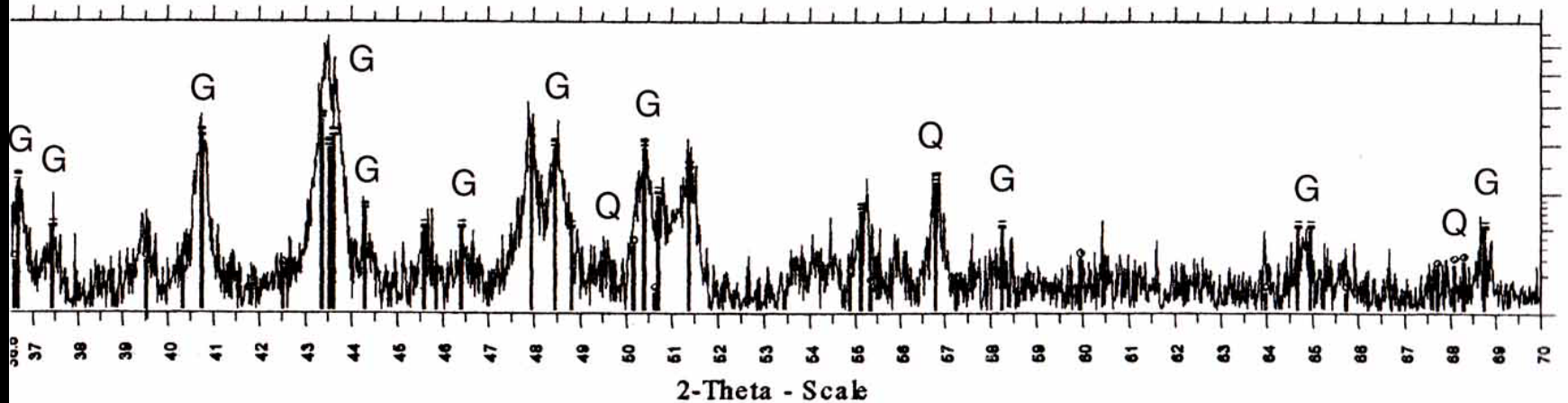
Αρχή λειτουργίας: δέσμη ακτίνων-Χ συγκεκριμένου μήκους κύματος διέρχεται μέσα από το δείγμα. Η έντασή της ελαττώνεται ανάλογα με τη διανυόμενη απόσταση λόγω περίθλασης (ανάκλασης της ακτινοβολίας) και απορρόφησης.

Χρειάζονται περίπου 20mg δείγματος σε μορφή σκόνης



Ορυκτολογικές Αναλύσεις

Φασματοσκοπία περίθλασης ακτίνων-X (XRD)



33-1161 (D) - Quartz, *syn* - SiO₂ - *V*/*k* PDF 3.6 - S-Q 4.1%

36-0432 (D) - Gypsum - CaSO₄ · 2H₂O - *V*/*k* PDF 1.7 - S-Q 95.9%

.7 Φάσμα ΦΠΑΧ σε υπόστρωμα γραπτού διάκοσμου I.M. Αμφίσησης που υποδηλώνει γύψο G, (95,9%) και χαλαζία Q, (4,1%) (Δείγμα AMF27) (Εργαστήριο Αρχαιομετρίας, Ρόδος).

Ορυκτολογικές Αναλύσεις

•Φασματοσκοπία περίθλασης ακτίνων-X (XRD) – προσδιορισμός θερμοκρασίας όπτησης

Η άργιλος χάνει την κρυσταλλική της δομή κατά την όπτηση και τα αργιλικά ορυκτά μετασχηματίζονται.

Ανάλογα με τα αργιλικά ορυκτά που αναγνωρίζονται προσδιορίζεται η θερμοκρασία όπτησης (ορυκτά υψηλών-χαμηλών θερμοκρασιών).

Η παρουσία αργιλικών ορυκτών υψηλών θερμοκρασιών, όπως ο μουλλίτης και ο τριδυμίτης, υποδηλώνουν θερμοκρασία όπτησης στους 900 °C.

Φασματοσκοπία περίθλασης ακτίνων X (XRD)

Βαθμοί °C	Αργιλική φάση
100-200	Χάνεται το επιφανειακό νερό
400-600	Χάνεται το νερό του υδροξυλίου
580	Αλλαγές στο χαλαζία
800-850	Χάνεται ο χλωρίτης
900-950	Δημιουργείται βολλαστονίτης
1100	Δημιουργείται μουλλίτης

ΠΡΟΒΛΗΜΑ: η επαν-ενυδάτωση της χαμηλά ψημμένης κεραμικής στο έδαφος.

Στοιχειακές Αναλύσεις

Ερευνάται η χημική σύσταση του κεραμικού

Ανάλογα με την ευαισθησία της μεθόδου προσδιορίζονται τα κύρια, τα δευτερεύοντα στοιχεία, τα ιχνοστοιχεία και οι σπάνιες γαίες.

Το δείγμα κυμαίνεται μεταξύ 10-80 mg και λαμβάνεται με τρυπάνι σε μορφή σκόνης.

Προσοχή χρειάζεται ώστε να είναι «καθαρό», δηλ. να μην αναλύσουμε τις επιφανειακές επικαθήσεις, το επίχρισμα ή το υάλωμα.

Στοιχειακές Αναλύσεις

Κύρια στοιχεία (> 1%): Al, Si, O₂, Ca, Fe, K

Δευτερεύοντα στοιχεία (0.01-1%): Ca, Fe, K, Ti, Mg, Mn, Na, Cr, Ni

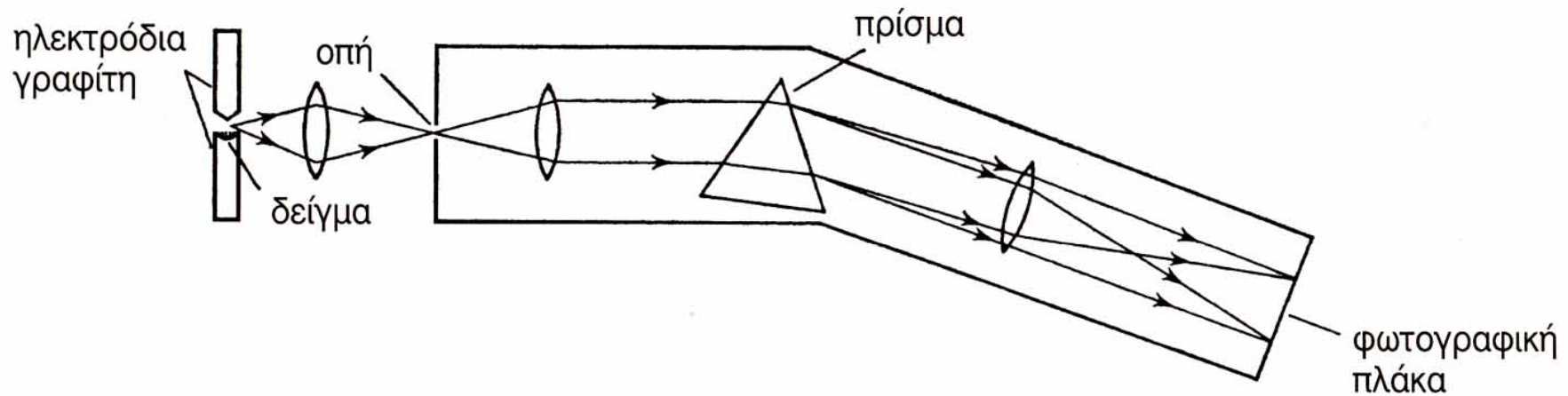
**Ιχνοστοιχεία (<0.01%): Cs, Rb, U, Au, Li, Sc, Se
(ppm/ppb)**

Σπάνιες Γαίες: La, Ce, Sm, Eu, Lu (ppm/ppb)

Στοιχειακές Αναλύσεις-Φασματοσκοπικές τεχνικές

Φασματοσκοπία Οπτικής Εκπομπής (Optical Emission Spectroscopy)

Αρχή Λειτουργίας: Το δείγμα είναι σε μορφή διαλύματος. Προκαλείται διέγερση των ηλεκτρονίων της εξωτερικής στοιβάδας των ατόμων και κατά την επιστροφή τους στην αρχική θέση η απελευθερωμένη ενέργεια εμφανίζεται σαν ορατό φως. Τα διάφορα μήκη κύματος του φωτός είναι χαρακτηριστικά των χημικών στοιχείων που διεγείρονται. Ακρίβεια: $\pm 10\%$

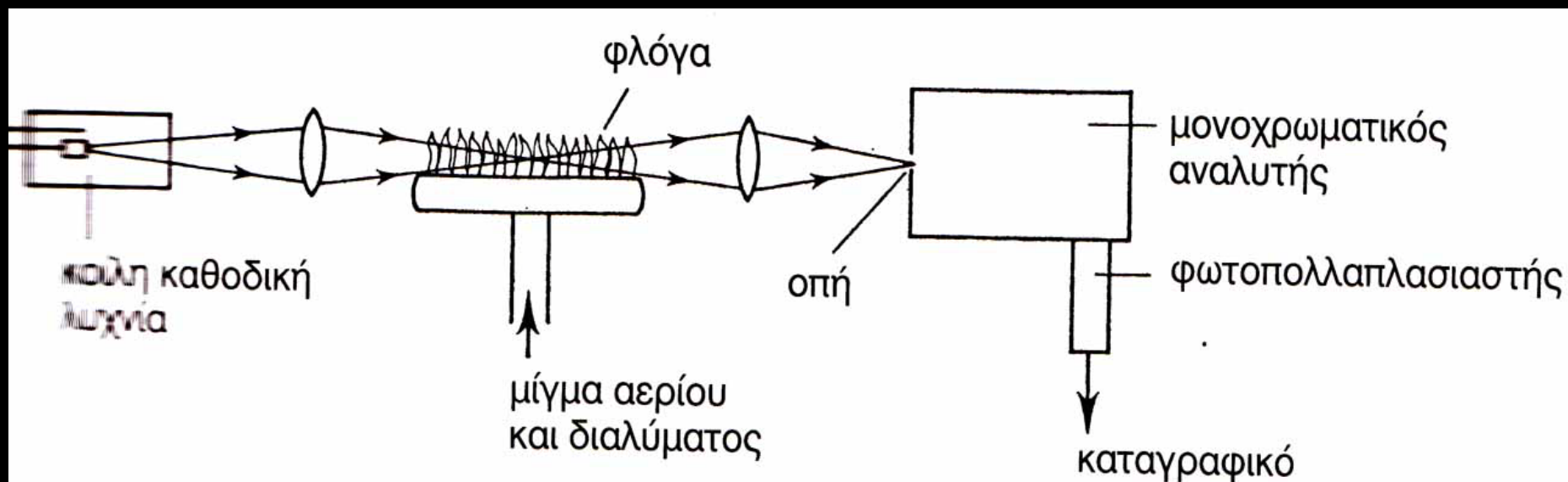


ΕΙΚ. 3.1 Τυπικό σχεδιάγραμμα συσκευής του φασματομέτρου οπτικής εκπομπής (ΦΟΕ).

Στοιχειακές Αναλύσεις- Φασματοσκοπικές τεχνικές

Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης (Atomic Absorption Spectroscopy)

Αρχή λειτουργίας: το δείγμα είναι σε μορφή διαλύματος. Μεταφέρεται σε φλόγα και ατομικοποιείται – δηλ. δημιουργείται ατμόσφαιρα ατόμων (πλάσμα). Από μια λυχνία (διαφορετική για κάθε ζητούμενο στοιχείο) εκπέμπεται δέσμη φωτός η οποία διέρχεται από την ατμόσφαιρα πλάσματος και απορροφάται από τα άτομα των στοιχείων που υπάρχουν στο πλάσμα. Το ποσοστό της απορρόφησης είναι χαρακτηριστικό κάθε στοιχείου. Ακρίβεια: $\pm 2\%$

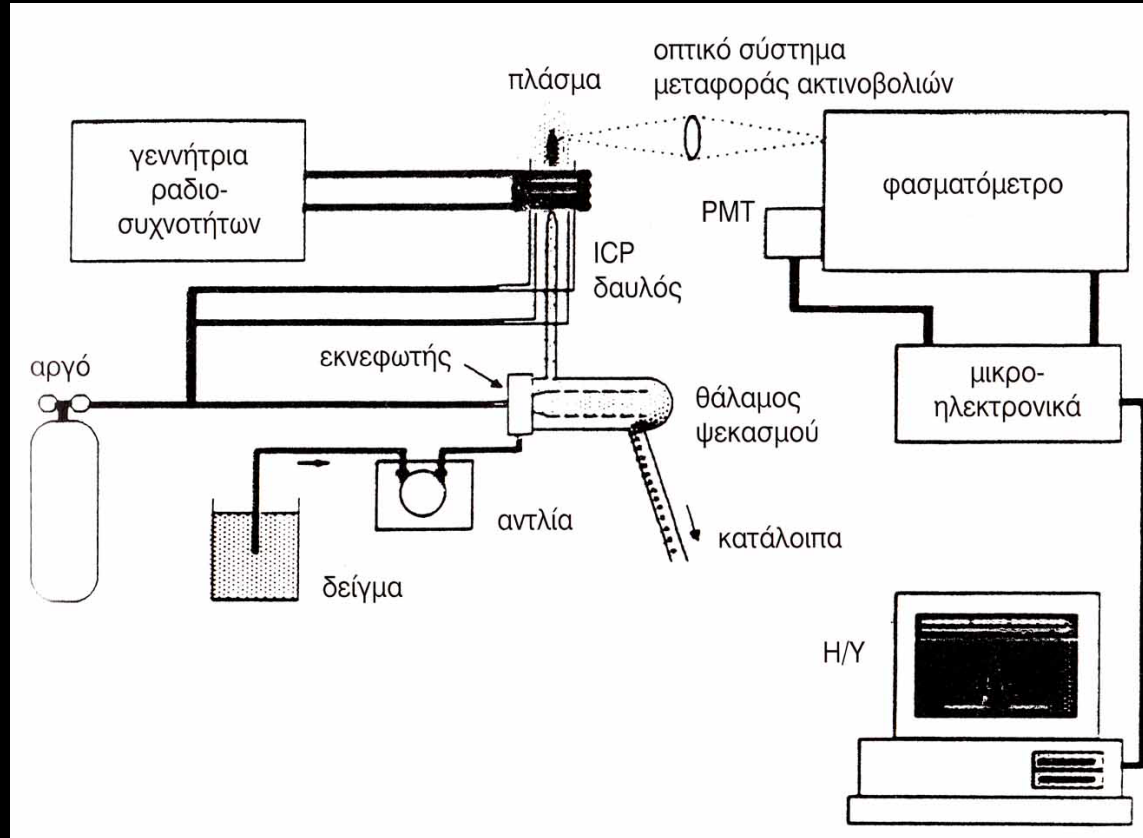


Φασματοσκοπικές τεχνικές -Φασματοσκοπία Πλάσματος Επαγωγικής Σύζευξης (ICP-MS)

Αρχή λειτουργίας: το δείγμα είναι σε μορφή διαλύματος. Δημιουργείται ατμόσφαιρα πλάσματος από την οποία διέρχεται το δείγμα. Τα άτομα των στοιχείων που αναζητούνται ιονίζονται και εκπέμπουν χαρακτηριστικό μήκος κύματος φως που μπορεί να μετρηθεί.

- Μεγάλη ευαισθησία και ακρίβεια

- Δεν χρειάζεται πυρηνική ενέργεια



Στοιχειακές Αναλύσεις – Πυρηνικές τεχνικές

Νετρονική Ενεργοποίηση (ΝΑΑ)

Αρχή λειτουργίας: Το δείγμα είναι σε μορφή δισκίου. Γίνεται βομβαρδισμός με νετρόνια (χρήση πυρηνικού αντιδραστήρα). Οι πυρήνες των ατόμων των χημικών στοιχείων μετασχηματίζονται σε ραδιενεργά ισότοπα τα οποία διασπώνται εκπέμποντας χαρακτηριστική γάμμα ακτινοβολία. Η ενέργεια των ακτίνων-γ είναι χαρακτηριστική του στοιχείου, η έντασή τους δίνει τη συγκέντρωση του στοιχείου στο δείγμα.

Στοιχειακές Αναλύσεις

Νετρονική Ενεργοποίηση (ΝΑΑ)

Πλεονεκτήματα

- υψηλή ακρίβεια και ευαισθησία
- ανίχνευση ιχνοστοιχείων
- συνολική (bulk) ανάλυση
- μεγάλες βάσεις δεδομένων για την Αιγαιακή κεραμική

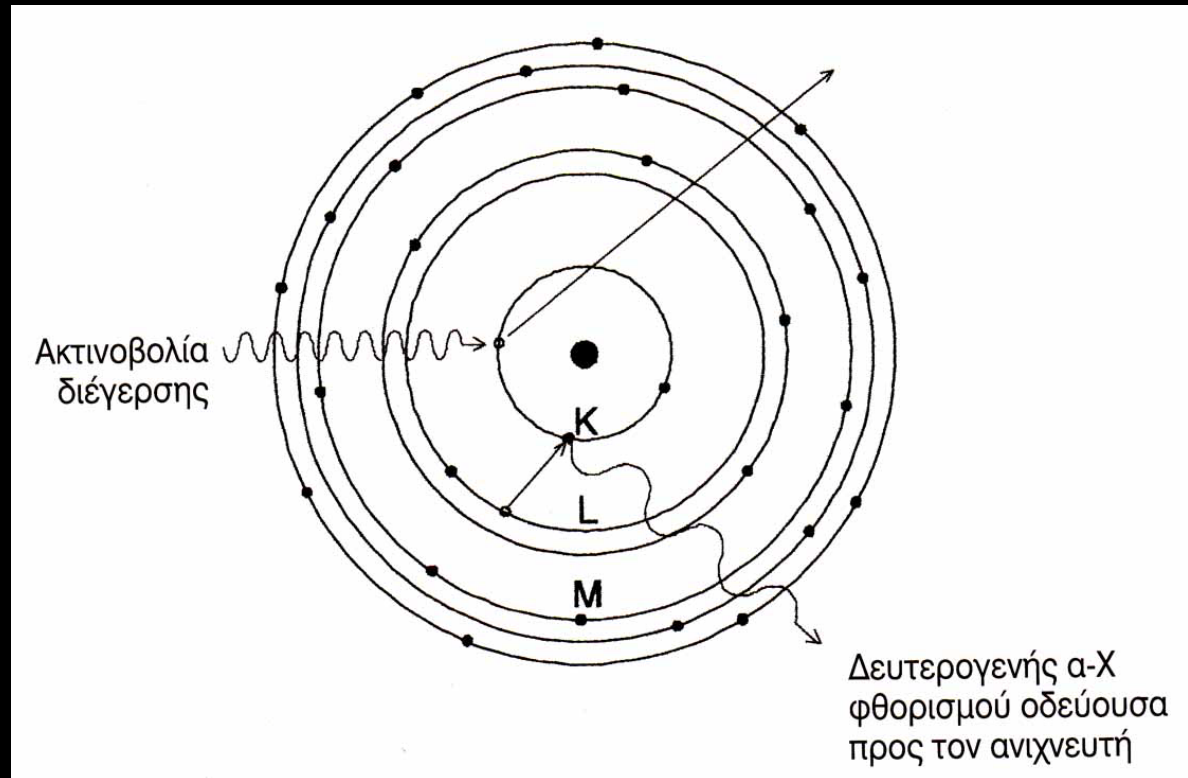
Μειονεκτήματα

- καταστρεπτική
- ραδιενέργεια

Στοιχειακές Αναλύσεις – Μέθοδοι Ακτίνων-X

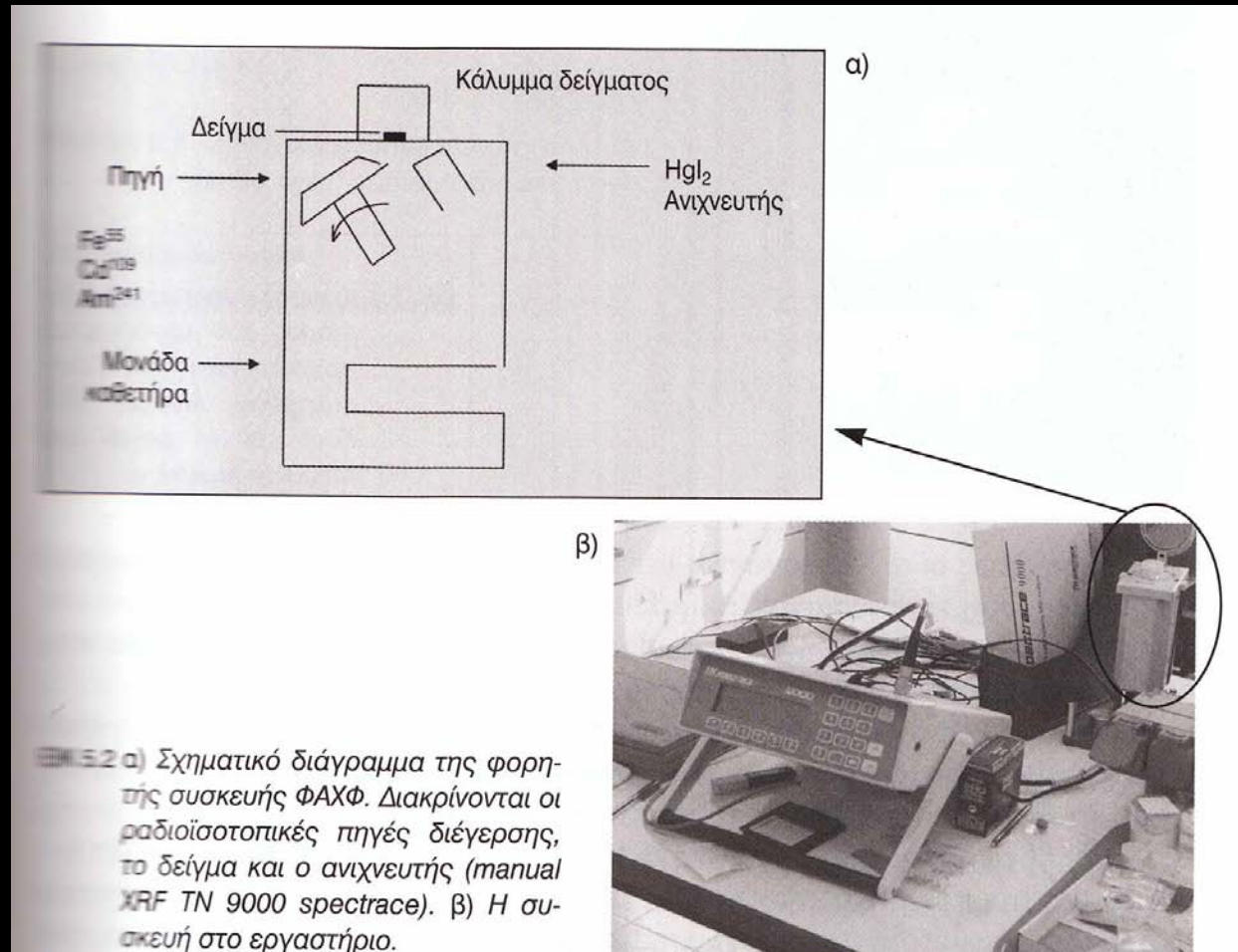
Φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων -X (XRF)

Αρχή λειτουργίας: Το δείγμα είναι σε μορφή διαλύματος. Ακτινοβολείται με ακτίνες-X και τα ηλεκτρόνια μετακινούνται από τις εσωτερικές στιβάδες προς τα έξω. Οι κενές θέσεις πληρώνονται από ηλεκτρόνια των εξωτερικών στιβάδων εκπέμποντας δευτερογενείς ακτίνες φθορισμού που είναι χαρακτηριστικές των στοιχείων. Η μέτρηση της έντασής τους δίνει τη συγκέντρωση του στοιχείου στο δείγμα.



Στοιχειακές Αναλύσεις – Μέθοδοι Ακτίνων-Χ

Φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων –Χ (XRF): υπάρχουν φορητές και σταθερές συσκευές για μη καταστρεπτικές και καταστρεπτικές αναλύσεις αντίστοιχα



Στοιχειακές Αναλύσεις - Μέθοδοι Ακτίνων-X

Φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων -X (XRF)

Φορητή συσκευή - Πλεονεκτήματα

- μεταφέρεται στο Μουσείο, την αποθήκη ή την ανασκαφή
- πολλαπλή δειγματοληψία
- μη καταστρεπτική
- άμεσα αποτελέσματα

Μειονεκτήματα

- χαμηλή ακρίβεια (υψηλό σφάλμα)
- καλύτερα αποτελέσματα σε αναλύσεις επιφανειών

Στοιχειακές Αναλύσεις - Μέθοδοι Ακτίνων-X

Φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων -X (XRF)

Σταθερή συσκευή

Πλεονεκτήματα

- υψηλή ακρίβεια (χαμηλό σφάλμα)
- ανίχνευση ιχνοστοιχείων
- συνολική (bulk) ανάλυση

Μειονεκτήματα

- καταστρεπτική
- μη μεταφερόμενη

Στοιχειακές αναλύσεις – Τα αποτελέσματα

Το αποτέλεσμα των στοιχειακών αναλύσεων δίνονται σε μορφή λίστας με ποσοτικές συγκεντρώσεις στοιχείων.

Για την αρχαιολογική τους ερμηνεία απαιτείται **στατιστική επεξεργασία** και δημιουργία γραφημάτων στα οποία αναγνωρίζονται **ομάδες δειγμάτων** με παρόμοιες συγκεντρώσεις χημικών στοιχείων.

Η στατιστική είναι η **απεικόνιση** των σχέσεων μεταξύ των αριθμών!

Στατιστική ανάλυση

- Ανάλυση Συστάδων (**Cluster Analysis (CA)**): δημιουργία «συστάδων» με κοινά χαρακτηριστικά βάσει του βαθμού διαφορετικότητας (ευκλείδεια απόσταση). Αναγνώριση απομακρυσμένων (outliers)

- Ανάλυση Κύριων Συνιστωσών (**Principal Component Analysis (PCA)**)

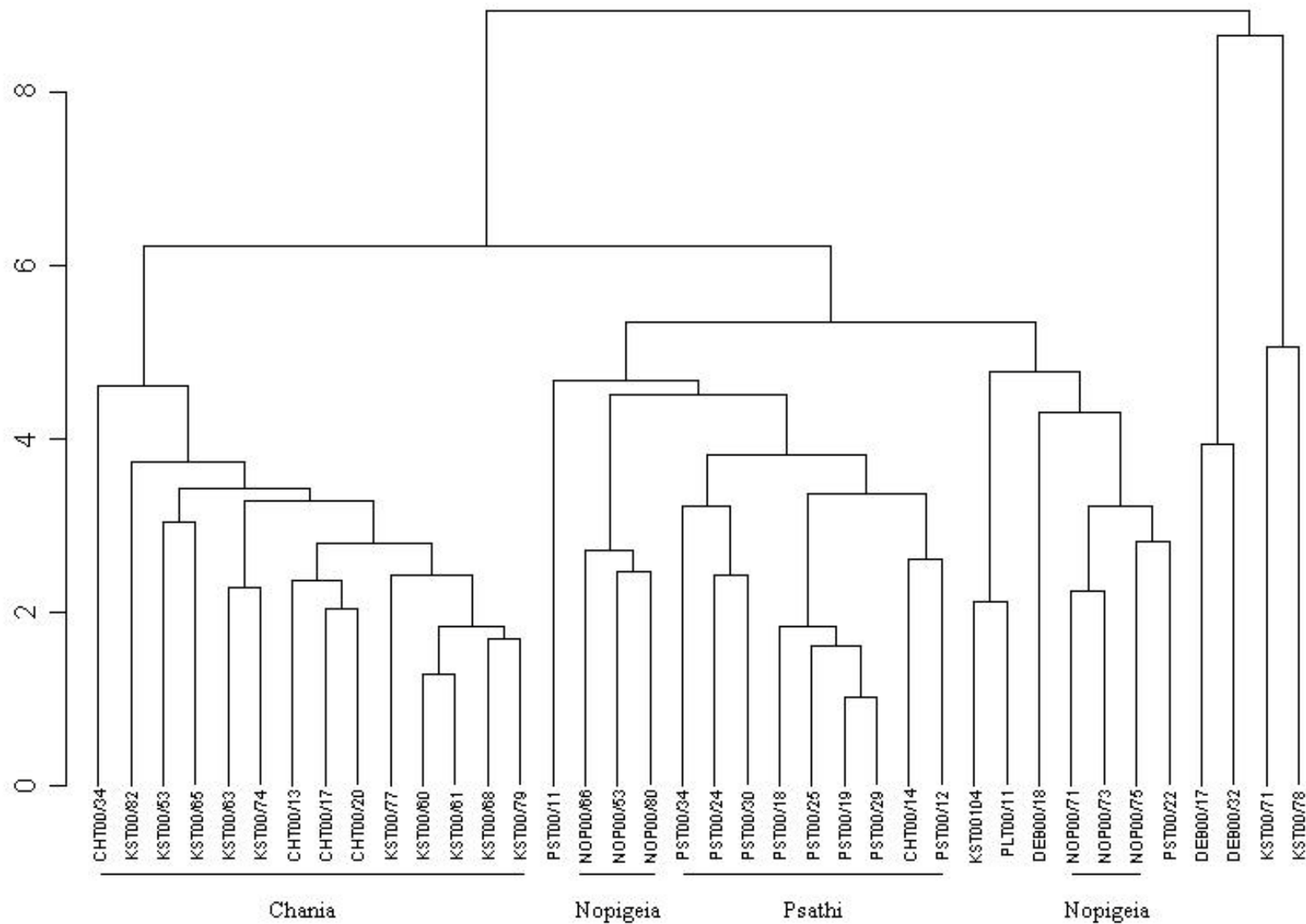
- Διακρίνουσα Ανάλυση (**Discriminant Analysis (DA)**)

•PCA+DA: για επιβεβαίωση των ομάδων και αναγνώριση των στοιχείων που τις διαφοροποιούν

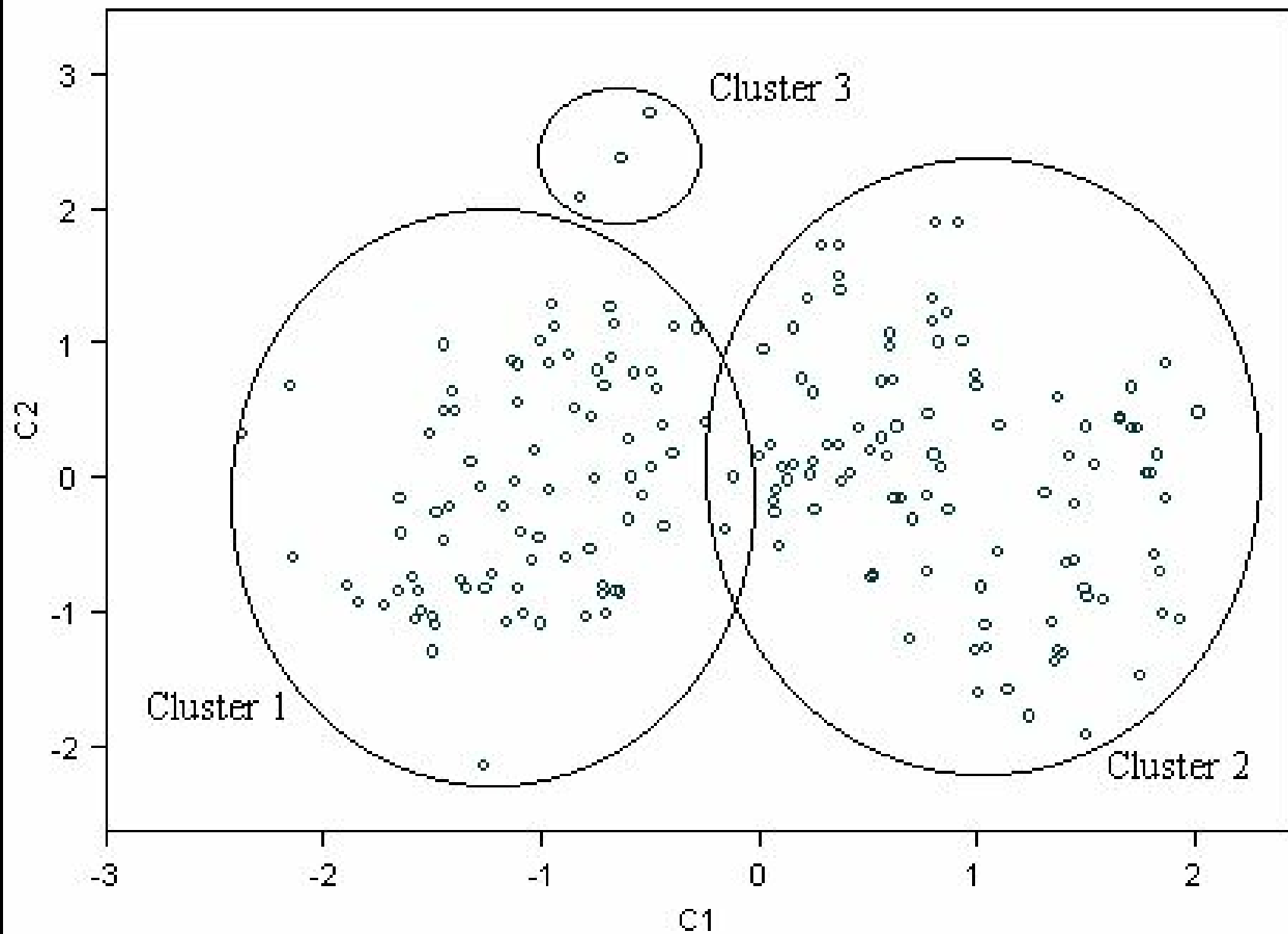
Συνήθη στατιστικά “πακέτα”: SPSS, S-Plus, MINITAB

Δενδρόγραμμα

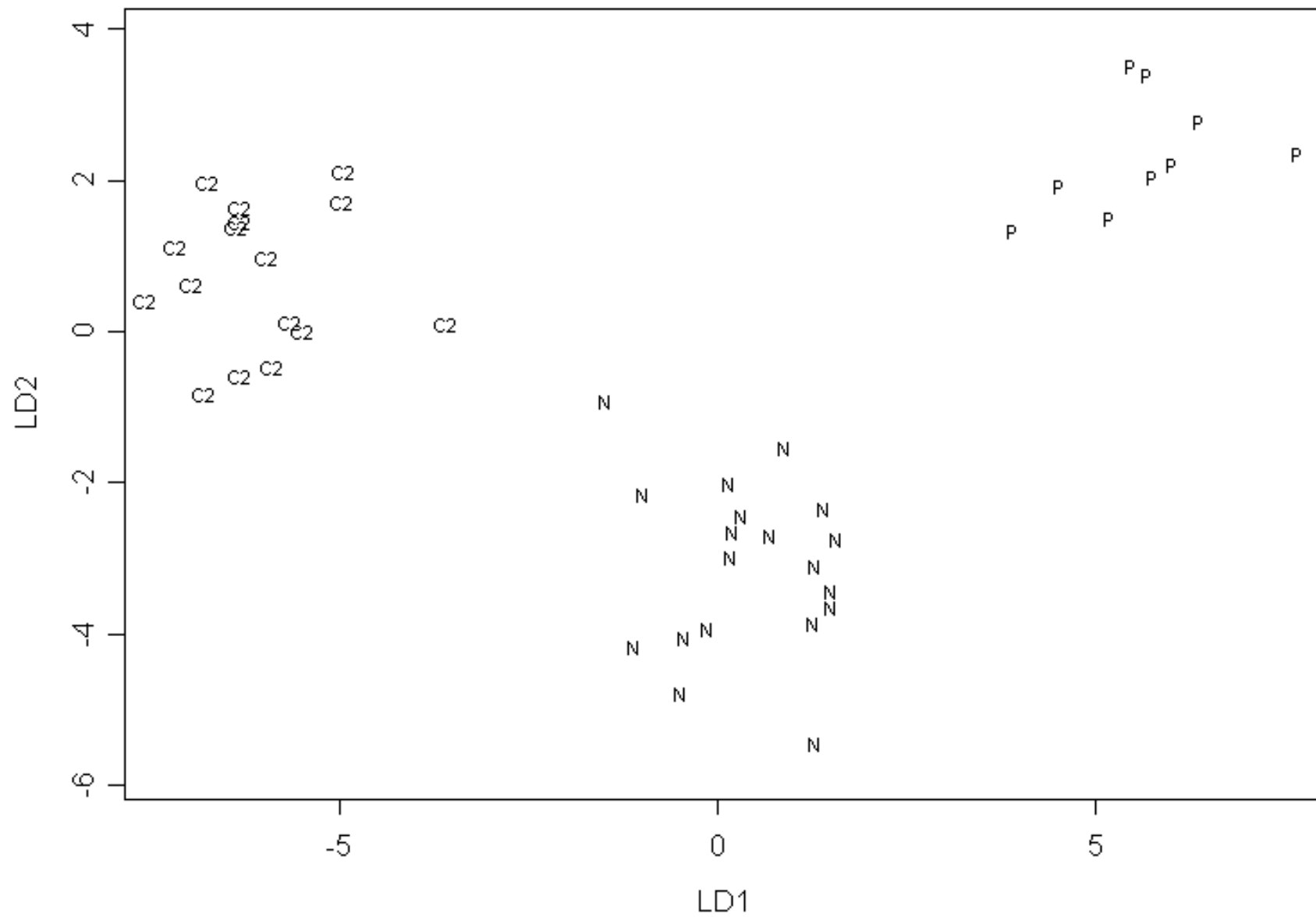
BLACK SLIPPED WARES



Principal Components Analysis



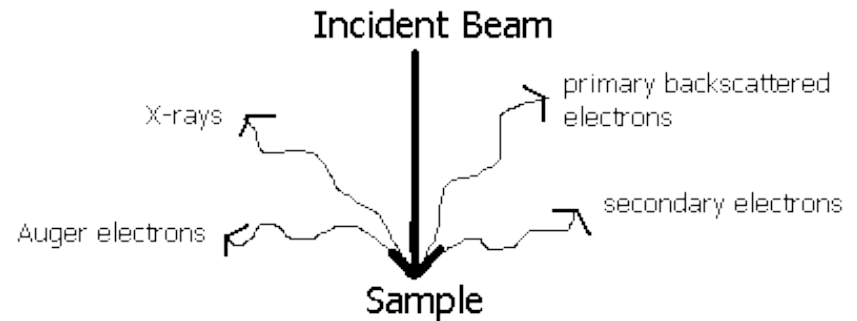
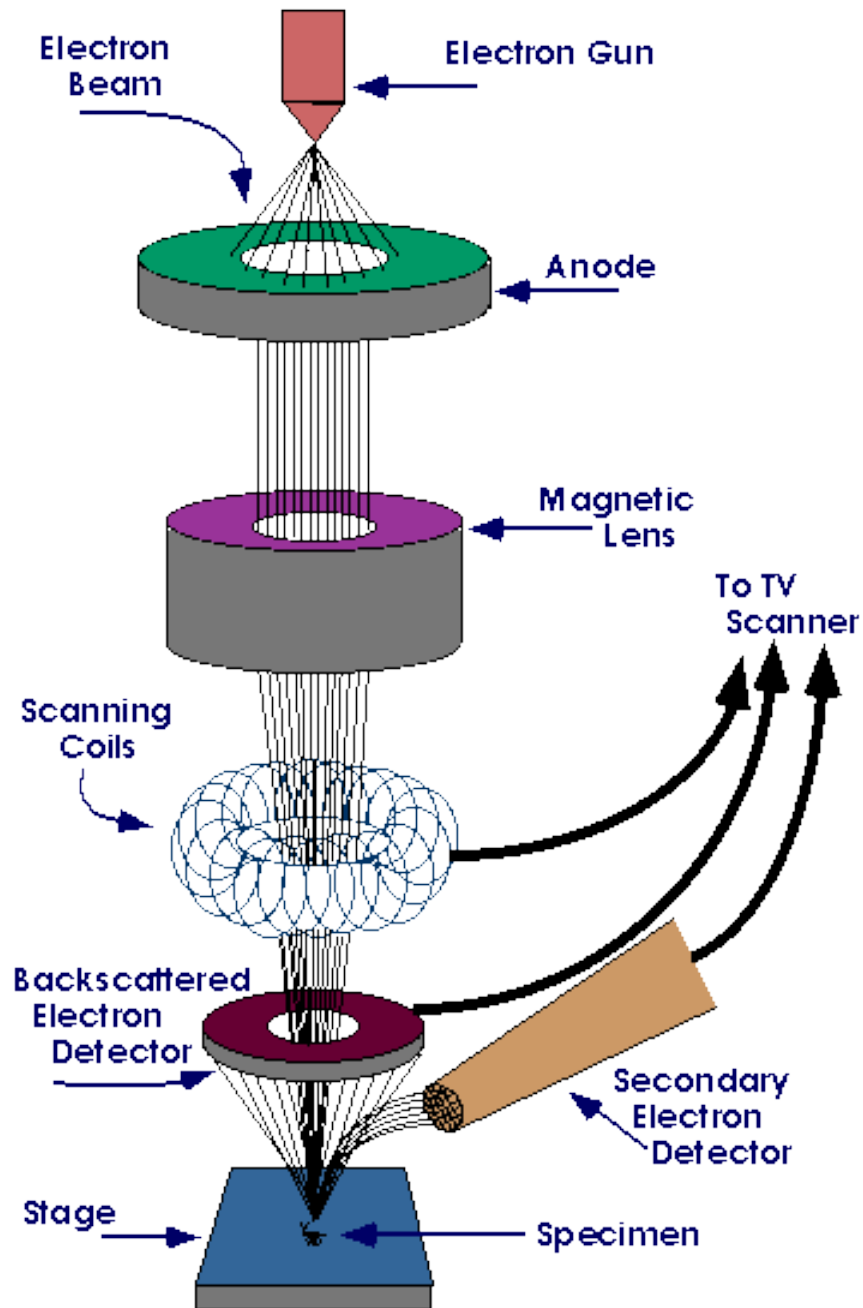
Discriminant Analysis



Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης – Scanning Electron Microscope (SEM)



Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης – Scanning Electron Microscope (SEM)



Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης

Αρχή Λειτουργίας: Χρησιμοποιεί ηλεκτρόνια αντί για φως για να παράγει εικόνα. Ακτίνα ηλεκτρονίων διοχετεύεται από την κορυφή της στήλης και περνά από σύστημα ηλεκτρομαγνητικών πεδίων και φακών. Το δείγμα που βρίσκεται σε κενό βομβαρδίζεται από ηλεκτρόνια και παράγει ακτίνες-X, δευτερογενή και οπισθοσκεδασμένα ηλεκτρόνια. Αυτά μετατρέπονται σε σήμα που αποστέλλεται στην οθόνη και «αποδίδουν» τη μικροτοπογραφία του δείγματος.

Το δείγμα πρέπει να είναι ηλεκτρικά αγώγιμο γι' αυτό καλύπτεται από άνθρακα ή χρυσό

Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης

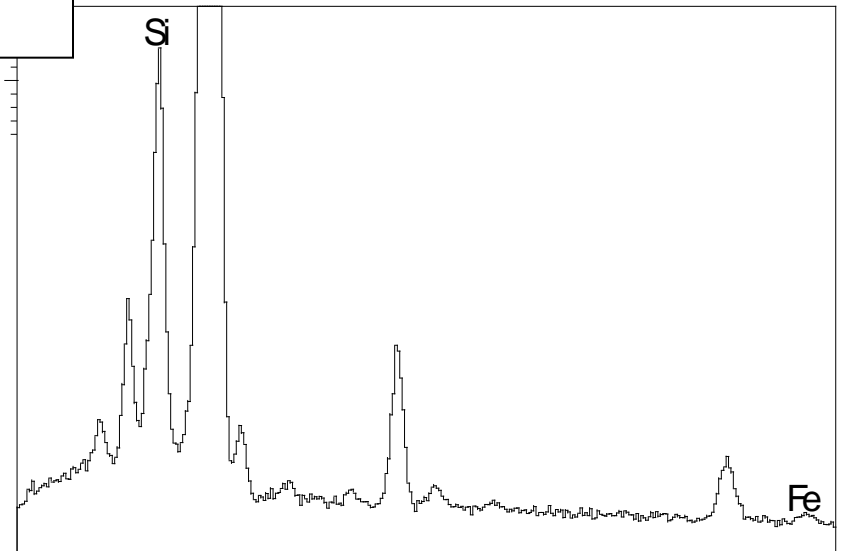
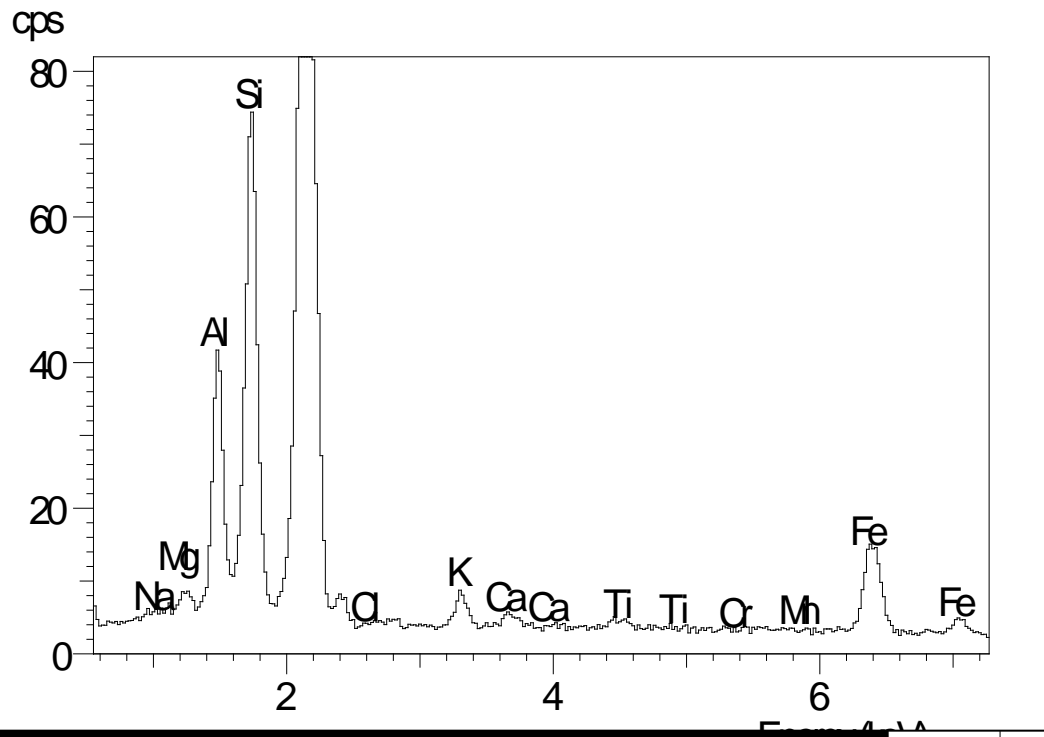
Δυνατότητες:

- Μεγάλο βάθος πεδίου
 - Υψηλή ανάλυση
 - Υψηλές μεγεθύνσεις (για κεραμική: x1500-2500)
 - Συνολική και σημειακή ημι-ποσοτική ανάλυση
- Στην κεραμική εξετάζονται: η μορφολογία του πηλού, η μορφολογία της επιφάνειας – πληροφορίες για τεχνολογία κατασκευής, θερμοκρασία όπτησης, και εν μέρει για σύσταση.

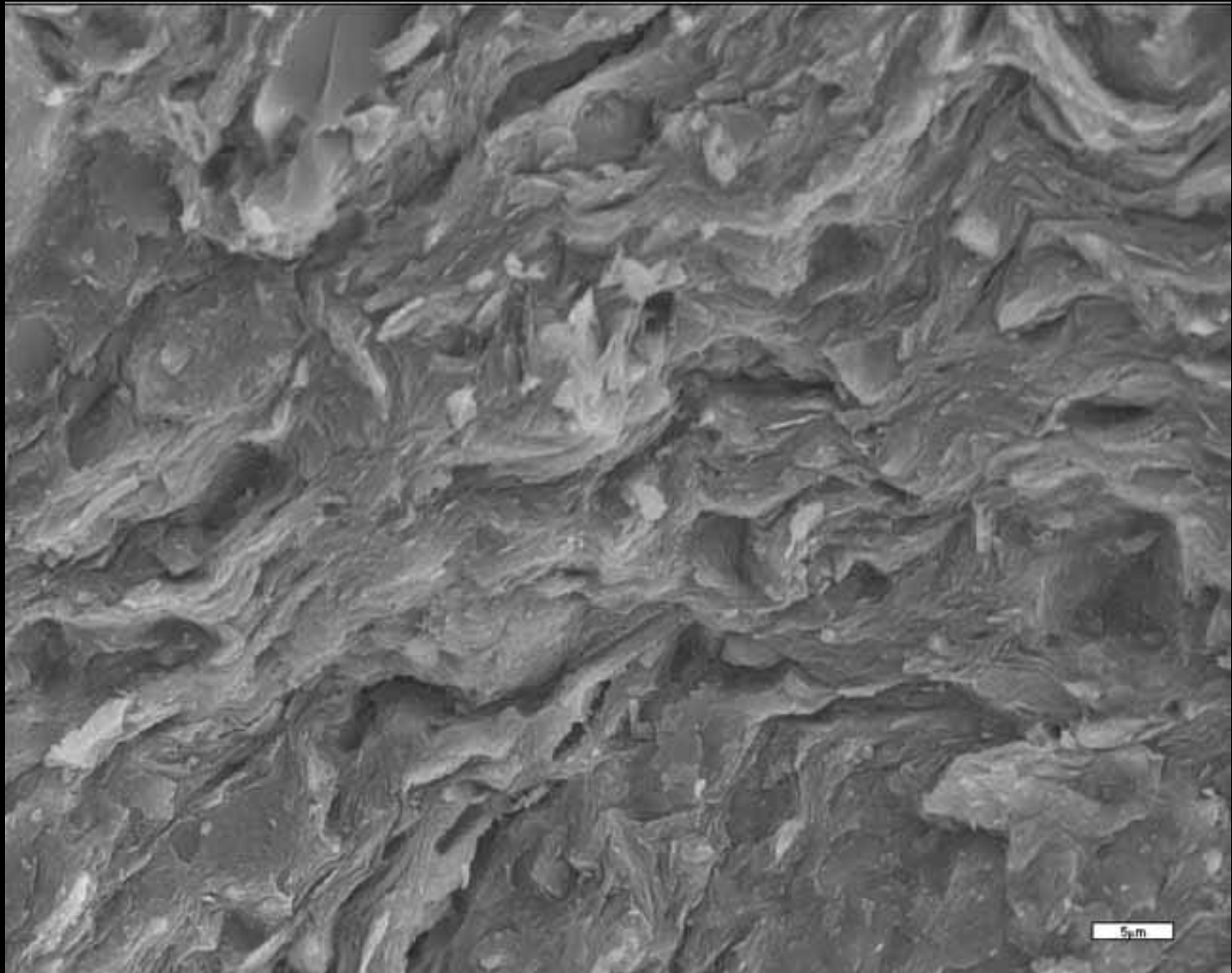
Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης Δείγματα προς ανάλυση



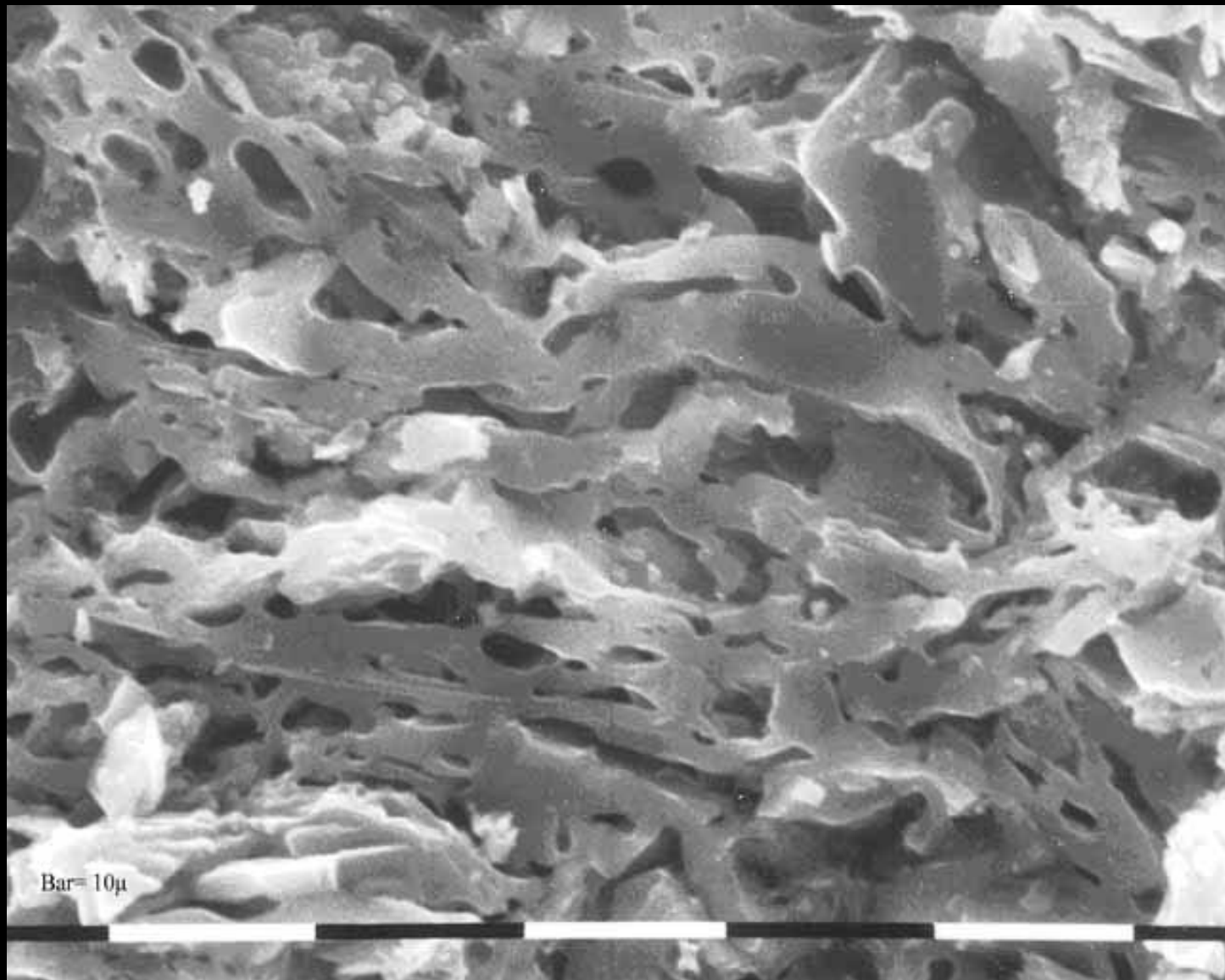
Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης Ημι-ποσοτική ανάλυση



**Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης
Φάση μη υαλοποίησης (NV non-vitrified) <750 °C**

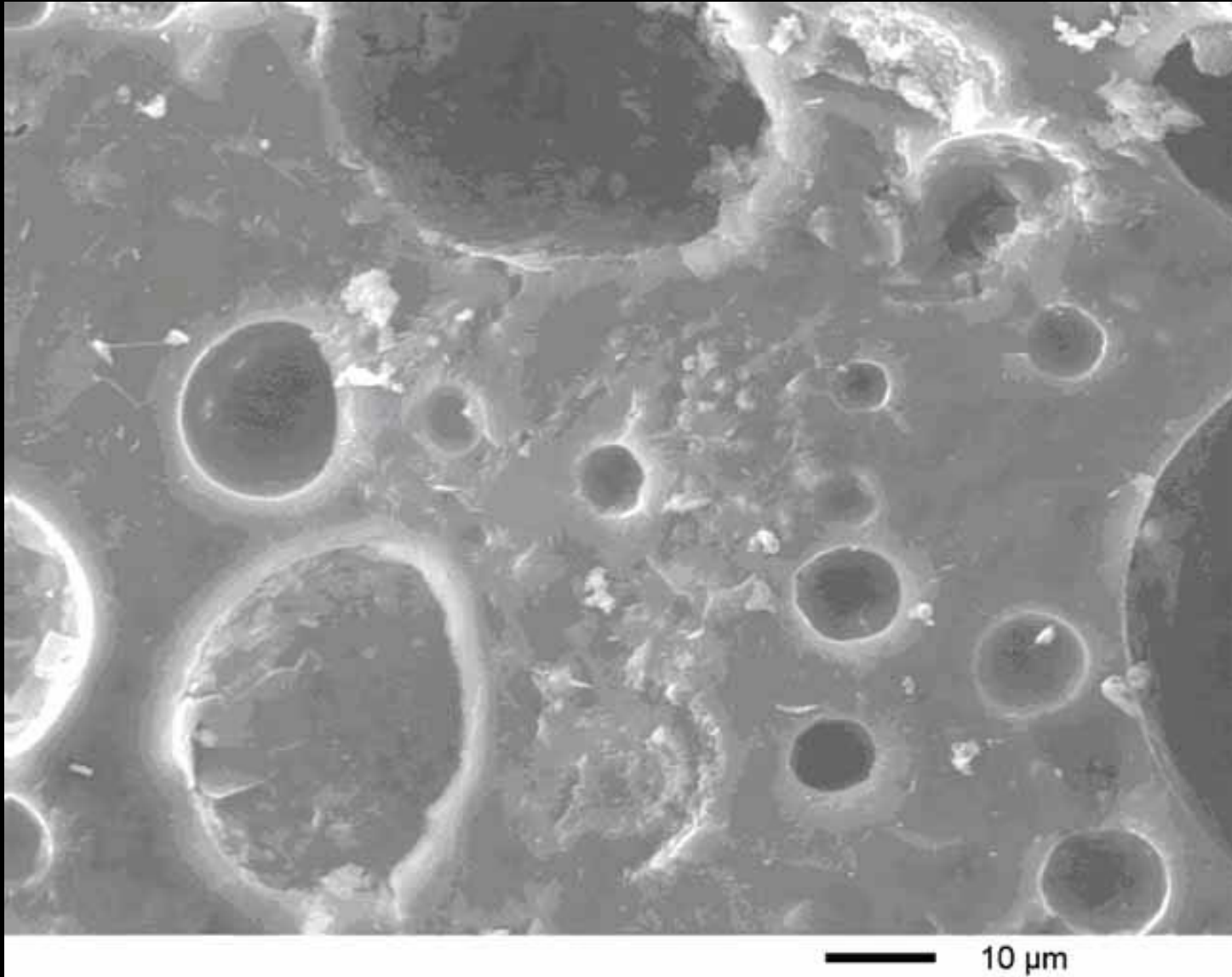


Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης
Φάση εκτεταμένης υαλοποίησης (V extensive vitrification), 850 -
950 °C

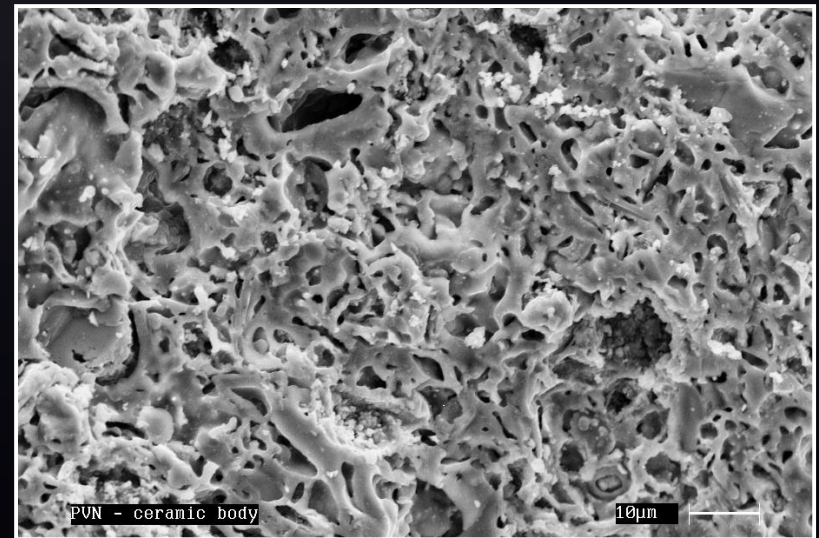
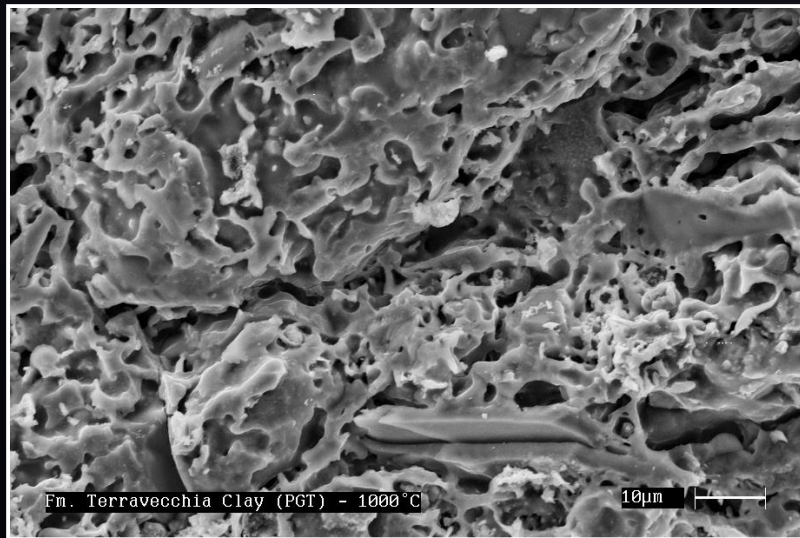
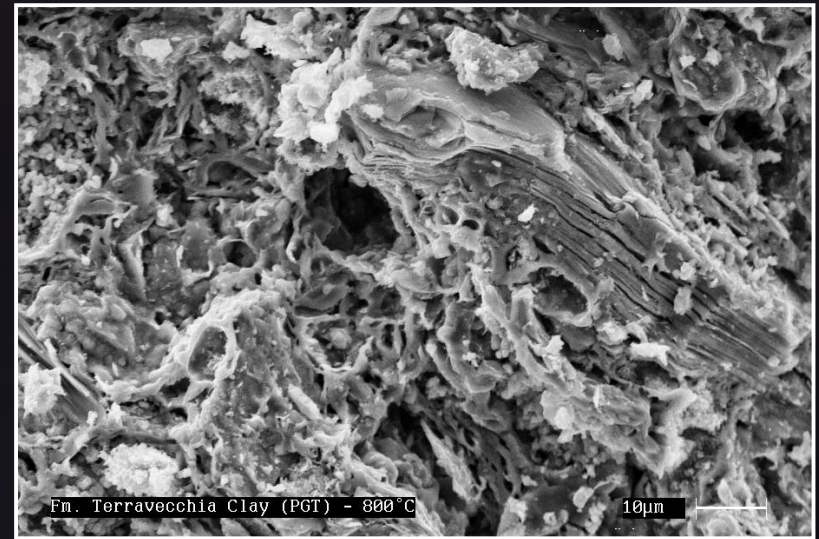
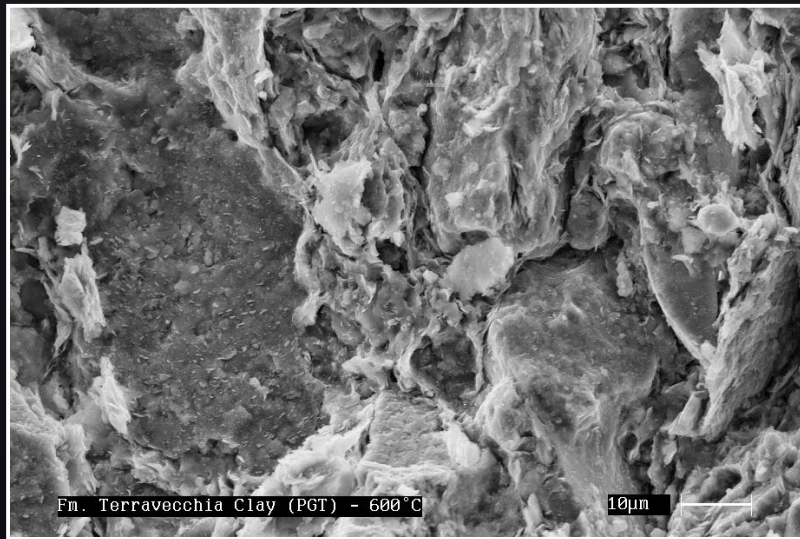


Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης

Φάση ολικής υαλοποίησης (TV total vitrification), $> 950-1000\text{ }^{\circ}\text{C}$



Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης



SEM - verification of equivalent firing temperatures

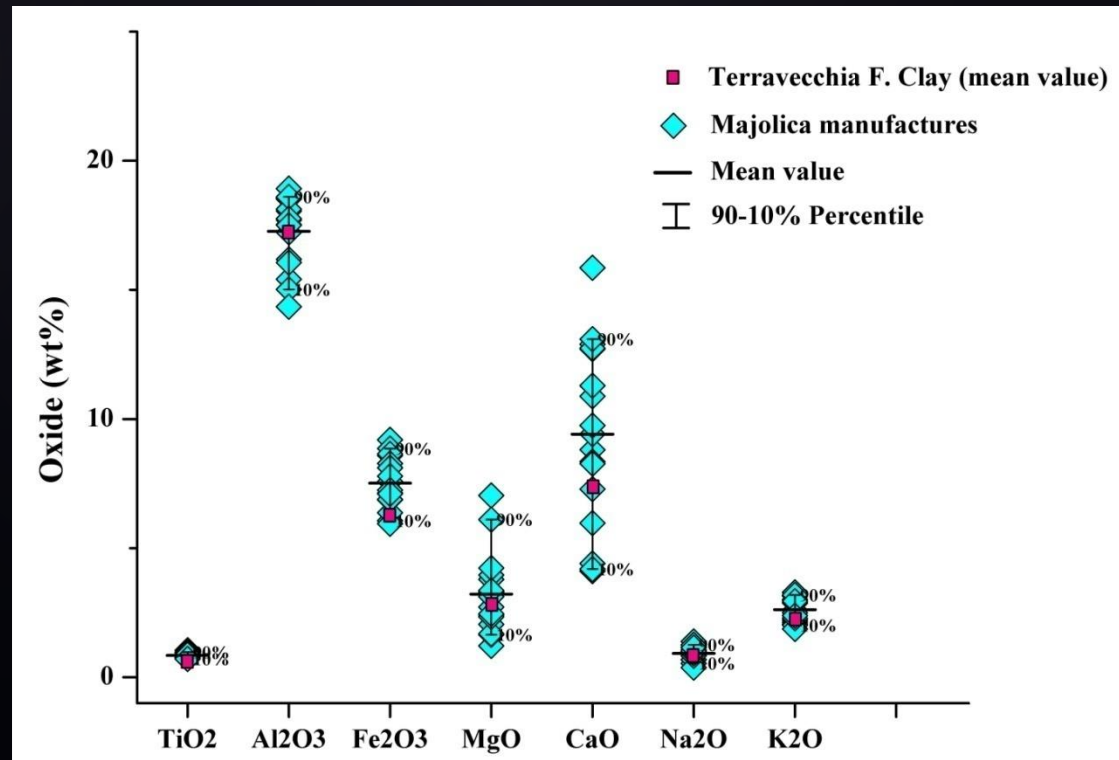
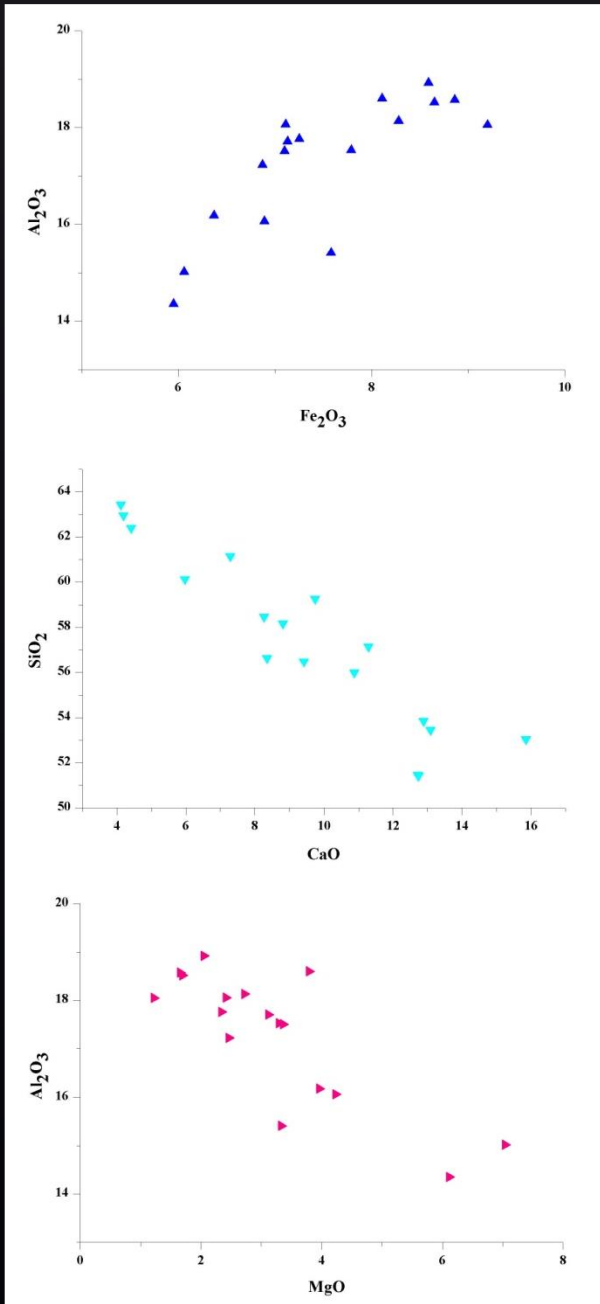
Majolica manufactures

XRF analysis

Majolica samples - Clays (Terravecchia F.)



Chemically compatible



Συνεισφορά Εθνογραφίας – Πειραματικής αρχαιολογίας

- Πολλές φορές η απουσία πηγών δυσχεραίνει την ερμηνεία των αναλυτικών δεδομένων και, κυρίως, την κατανόηση των τεχνολογικών επιλογών και συμπεριφορών.
- Πολύτιμη η συνεισφορά της εθνογραφίας και της πειραματικής αρχαιολογίας.
- Οι μέθοδοι αυτές, αν και φαινομενικά δεν σχετίζονται με την αρχαιομετρία, παρέχουν πληροφορίες για την τεχνολογία κατασκευής των αγγείων και ιδέες για την ερμηνεία των αναλυτικών δεδομένων.

Συνεισφορά Εθνογραφίας

- Πολύτιμος σύμβουλος όσων μελετούν αρχαία κεραμική και έχει χρησιμοποιηθεί σαν οδηγός για την ερμηνεία συμπεριφορών και τεχνολογικών επιλογών του παρελθόντος.
- Arnold (1985), Κεντρική Αμερική: η μέση απόσταση που ταξιδεύουν οι κεραμείς για την εξασφάλιση της πρώτης ύλης είναι 1-2 χλμ. για την άργιλο και ως 5 χλμ. για υλικά πρόσμιξης.
- Αντίθετα, η προμήθεια πρώτης ύλης για επιχρίσματα μπορεί να αποτελέσει αντικείμενο εμπορικής συναλλαγής, ιδιαίτερα αν δεν υπάρχουν τέτοιες ύλες στην ευρύτερη περιοχή του εργαστηρίου.

Συνεισφορά Εθνογραφίας

- Μοναδική πηγή πληροφοριών και για πτυχές της κεραμικής που είναι δύσκολο ή αδύνατο να διαγνωστούν αρχαιολογικά:
 - ✓ η οργάνωση και ιεραρχία του εργαστηρίου,
 - ✓ ο συντονισμός και η εξειδίκευση της παραγωγής,
 - ✓ η εμπορεία και διακίνηση του τελικού προϊόντος,
 - ✓ η οικονομική και κοινωνική διάσταση της κεραμικής, αλλά και
 - ✓ η θέση των κεραμέων στον κοινωνικό ιστό.

Συνεισφορά Εθνογραφίας

- Σημαντική η συνεισφορά της και σε θέματα συμβολισμού, όπως οι τεχνολογικές παραδόσεις τις οποίες οι κεραμείς ενίοτε ακολουθούν πιστά ακόμα κι αν αντιβαίνουν στις λειτουργικές πρακτικές ή οι δεισιδαιμονίες που περιβάλλουν κλειστά επαγγέλματα και που έχουν σχέση με τη μεταμόρφωση της ύλης (ο πηλός μετασχηματίζεται μέσω της φωτιάς) (Lemonnier 1992, Chilton 1999).

Συνεισφορά Πειραματικής Αρχαιολογίας

- Με αντίστοιχο τρόπο λειτουργεί και η πειραματική αρχαιολογία.
- Αποτελεί αναπόσπαστο τμήμα ενός προγράμματος ανάλυσης αρχαίας κεραμικής.
- Η πιο συνηθισμένη εφαρμογή είναι
 - η γεωλογική επισκόπηση,
 - η συλλογή πρώτων υλών και
 - η κατασκευή πειραματικών δοκιμίων στο εργαστήριο.

Συνεισφορά Πειραματικής Αρχαιολογίας

- Στόχος δεν είναι ο ακριβής εντοπισμός των αρχαίων πηγών αργίλου αλλά η διερεύνηση της δυναμικής του περιβάλλοντος σε σχέση με το κεραμικό σύνολο μιας θέσης.
- Οι αρχαίες πηγές αργίλου είτε έχουν εξαντληθεί, είτε έχουν μετατοπιστεί από φυσικά (σεισμοί, κατολισθήσεις, διάβρωση), ή ανθρωπογενή (διάνοιξη δρόμων, οικοδόμηση) αίτια.
- Ωστόσο η σύστασή τους παραμένει αναλλοίωτη, αφού το γεωλογικό υπόβαθρο (τα μητρικά πετρώματα) παραμένει το ίδιο.

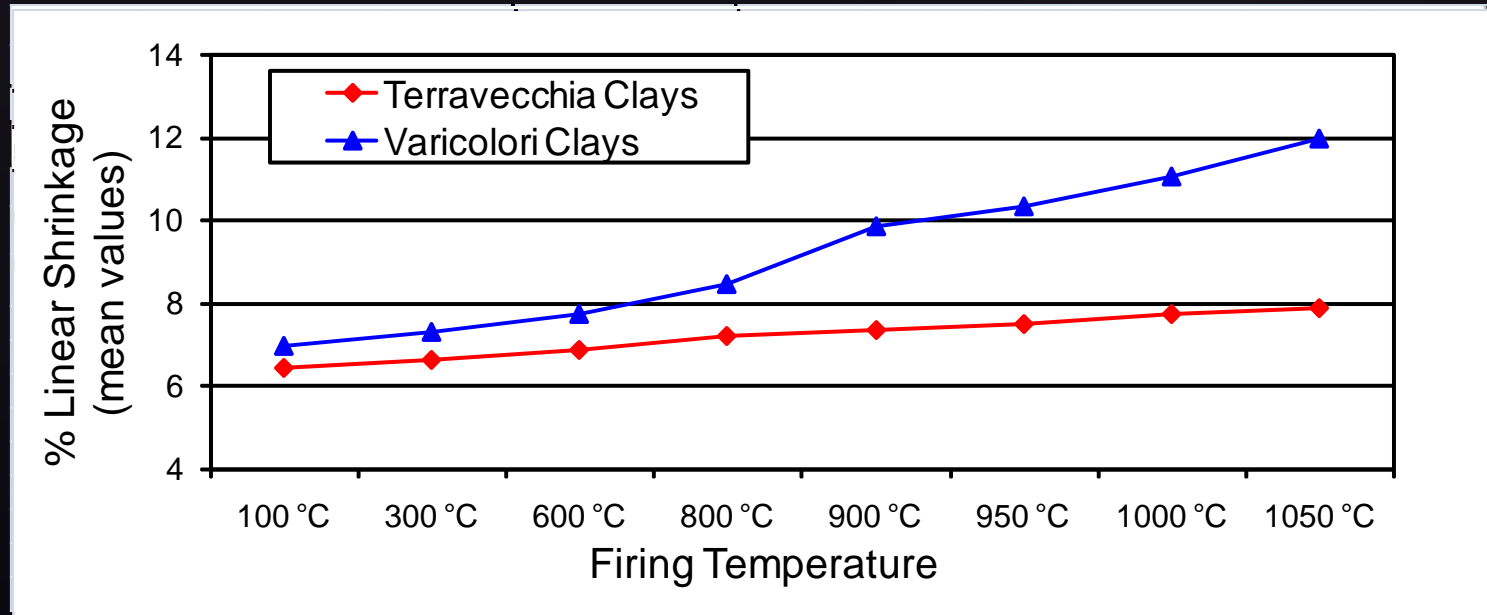
Συνεισφορά Πειραματικής Αρχαιολογίας

- Για το λόγο αυτό στα αναλυτικά προγράμματα περιλαμβάνεται και ανάλυση κεραμικών δοκιμίων ώστε να συγκριθούν τα αποτελέσματα με αυτά της αρχαίας κεραμικής.
- Έτσι γίνεται ασφαλέστερη ανασύνθεση της τεχνολογίας κατασκευής της κεραμικής και επιτυγχάνεται πληρέστερη κατανόηση των επιλογών των αρχαίων κεραμέων.

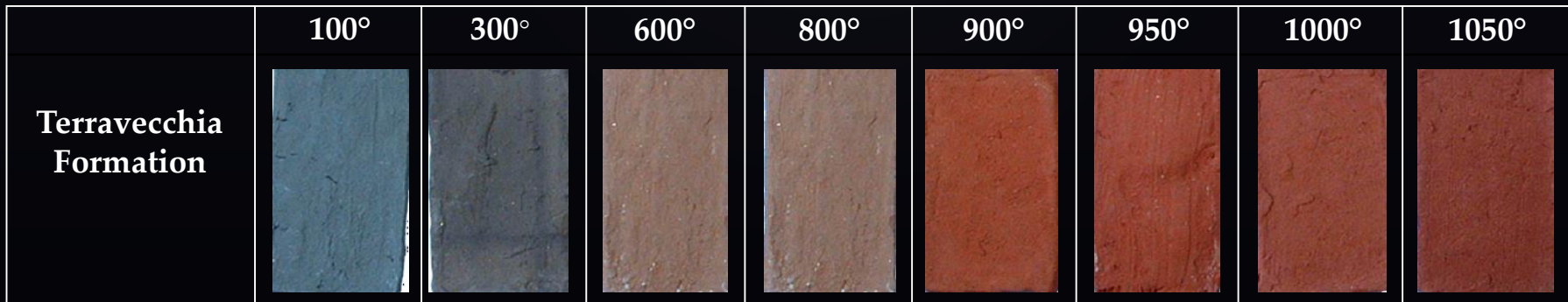
"Terravecchia Formation" Clay

EXPERIMENTAL BRIQUETTES

Linear Shrinkage

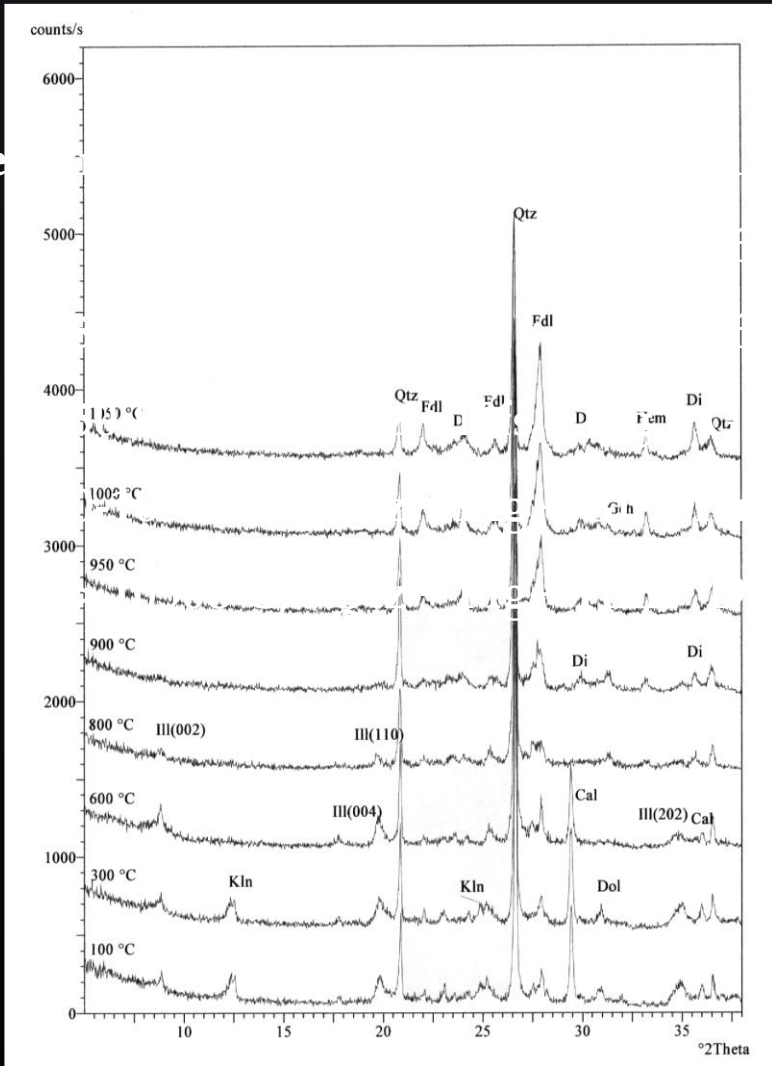


Colour variation according to T (°C) changes

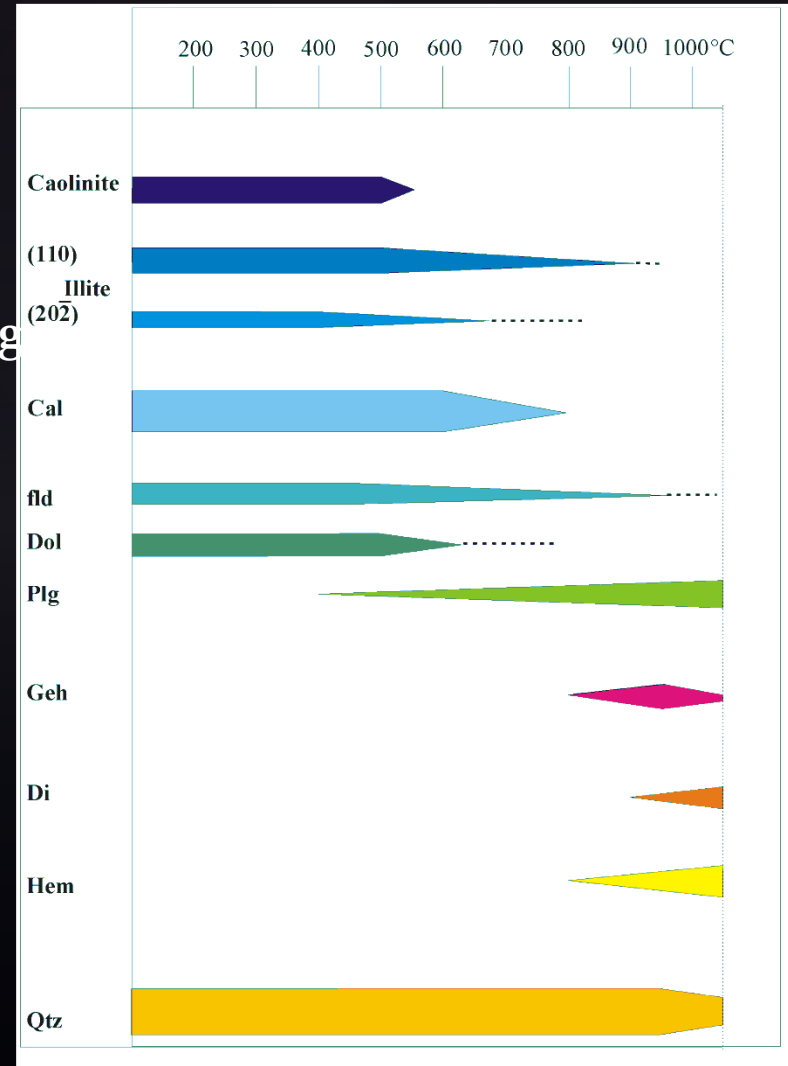


Associations and thermal stability of the mineral phases developed during the experimental firings (Terravecchia Form.)

- Five
- i)
- ii)
- iii)
- iv)
- v)

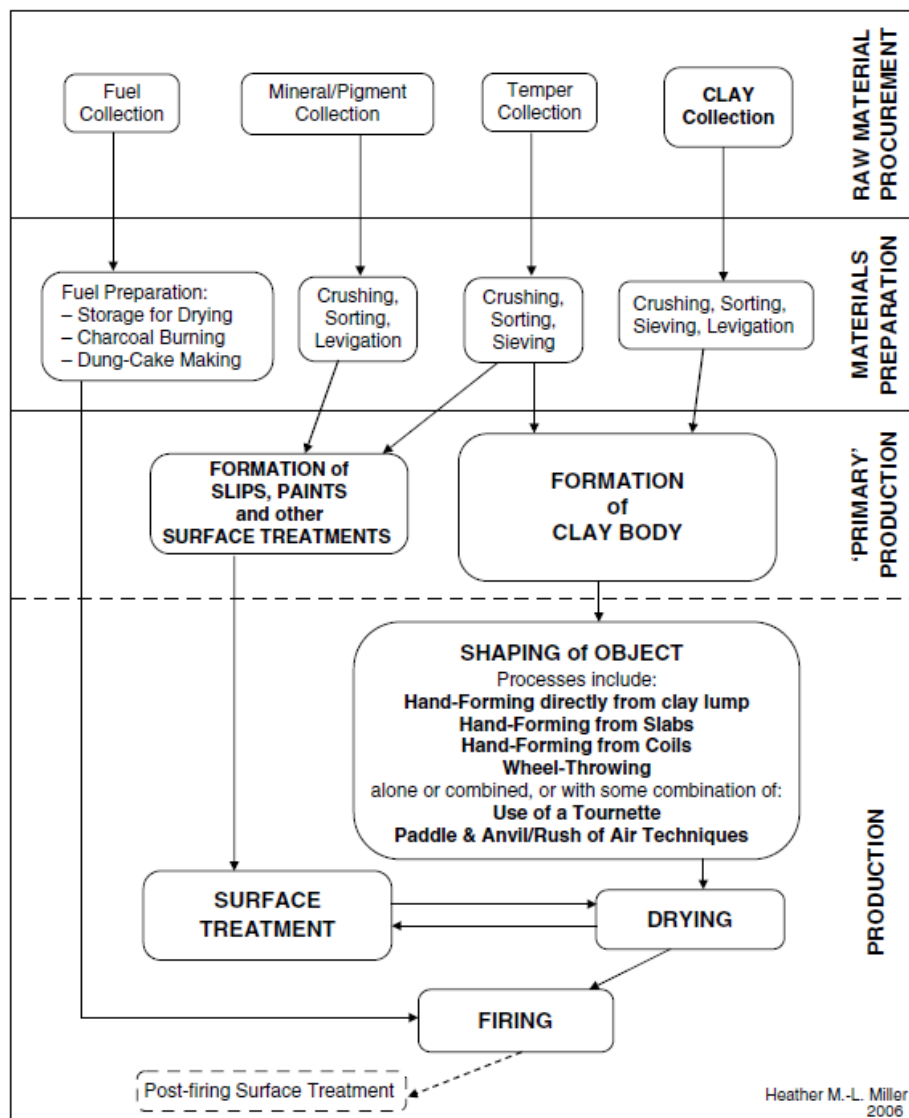


ned:
 + I + K
 + I ± Plg
 ± Hm
 ± Di



Βιβλιογραφία

- Λυριτζής Ι. & Ν. Ζαχαριάς (Επ. Επιμέλεια), 2010, «Αρχαιο-υλικά: αρχαιολογικές, αρχαιομετρικές και πολιτισμικές προσεγγίσεις», Εκδ. Παπαζήση.
- Λυριτζής Ι. & Ζαχαριάς Ν. 2010, Σύντομη επισκόπηση στα αρχαιουλικά και τέχνηρα. Στο Ι. Λυριτζής και Ν. Ζαχαριάς (επιμ.) ΑρχαιοΥλικά: 17-38. Εκδ. Παπαζήση
- **Λυριτζής, Ι., 2005. Φυσικές Επιστήμες στην Αρχαιολογία. Αθήνα: Εκδόσεις Τυπωθήτω-Γιώργος Δαρδάνος, Σελ. 703.**
- Νοδάρου, Ε. 2010. Ανάλυση Αρχαίας Κεραμικής: Χαρακτηρισμός, Προέλευση, Τεχνολογία. Στο Ι. Λυριτζής και Ν. Ζαχαριάς (επιμ.) ΑρχαιοΥλικά: 63-101. Εκδ. Παπαζήση
- Lara, C., (2016). Traditions céramiques et occupation précolombienne du piémont oriental des Andes équatoriennes : le cas de la vallée du fleuve Cuyes, PhD Thesis,



PRODUCTION PROCESS DIAGRAM FOR FIRED CLAY (pottery)

FIGURE 4.3 Generalized production process diagram for fired clay, focused on pottery (greatly simplified).



(a)



(b)

FIGURE 4.4 (a) Collecting clay and (b) processing dry clay by sorting out unwanted inclusions and breaking down lumps.

survived. - Updated about 9 months ago - Taken at University of Exeter Penryn Campus



Like · Comment · Get Notifications

