

ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΛΙΘΑΡΓΥΡΩΝ ΑΠΟ ΤΗΝ ΘΑΛΑΣΣΙΑ ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΟΥ ΣΙΓΡΙΟΥ ΛΕΣΒΟΥ

Δήμου Ε.

ΙΓΜΕ, Μεσογείων 70, 115 27 Αθήνα, edimou@igme.gr

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στο θαλάσσιο χώρο που ορίζεται από τον κολπίσκο Γιαλάν Μπουγάζι (Ψεύτικο Λιμάνι) στο Σίγρι της δυτικής Λέσβου και σε βάθος 5-8 μέτρα, εντοπίστηκαν συγκεντρώσεις από υλικά αρχαίας μεταλλουργίας. Τα ευρήματα αυτά, που είναι αρχαίοι λιθάργυροι, μελετήθηκαν με οπτική μικροσκοπία, περιθλασιμετρία ακτίνων Χ, ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) σε συνδυασμό με σημειακή μικροανάλυση (EDS). Αποδείχθηκε ότι στη σύστασή τους συμμετέχει εκτός από το PbO και ένα άλλο οξειδίο του μολύβδου με χλώριο, το αλογονούχο ορυκτό Λορεττοΐτης ($Pb_7O_6Cl_2$), το οποίο δημιουργήθηκε εκ των υστέρων λόγω της μακροχρόνιας παραμονής των λιθαργύρων στη θάλασσα. Οι λιθάργυροι είναι «πλακοειδούς» μορφής του πρώτου σταδίου κυπέλλωσης και ανήκουν στον ερυθρό τύπο των χαμηλών θερμοκρασιών και βραδείας ψύξης. Στην παρούσα μελέτη γίνεται μία αναδρομή στην αρχαία μεταλλουργική διαδικασία παραγωγής αργύρου-λιθαργύρου και μολύβδου και τίθενται διάφορα ερωτήματα σχετικά με την ενδεχόμενη μεταφορά των λιθαργύρων στο νησί από άλλο μεταλλευτικό Κέντρο για επιτόπια παραγωγή μολύβδου, ή εάν οι λιθάργυροι χρησίμευαν ως έρμα ενός πλοίου που ναυάγησε στο «Ψεύτικο Λιμάνι».

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στο δυτικό τμήμα της νήσου Λέσβου και καλύπτοντας μία μεγάλη έκταση μεταξύ Σιγρίου και Ερεσού, βρίσκεται ως γνωστό το περίφημο Απολιθωμένο Δάσος Λέσβου το οποίο έχει ανακηρυχθεί «Διατηρητέο Μνημείο της Φύσης». Σύμφωνα με τους ειδικούς επιστήμονες, πριν 20 περίπου εκατομμύρια χρόνια, εκδηλώθηκε έντονη ηφαιστειακή δραστηριότητα με αποτέλεσμα μεγάλες λασποροές από πυροκλαστικά υλικά και ηφαιστειακή τέφρα να κινηθούν από ανατολικά προς δυτικά και να σκεπάσουν (και να απολιθώσουν) το μεγάλο, πυκνό και πλούσιο δάσος που υπήρχε την εποχή εκείνη στη δυτική πλευρά του νησιού (Ζούρος κ.ά. 2000). Σήμερα έχει αποκαλυφθεί ένας εντυπωσιακός αριθμός ιστάμενων και κατακείμενων πυριτιωμένων κορμών στην ενδοχώρα, ο οποίος συμπληρώνεται σταδιακά από αυτούς που ανακαλύπτονται μέσα στον εγγύς θαλάσσιο χώρο.

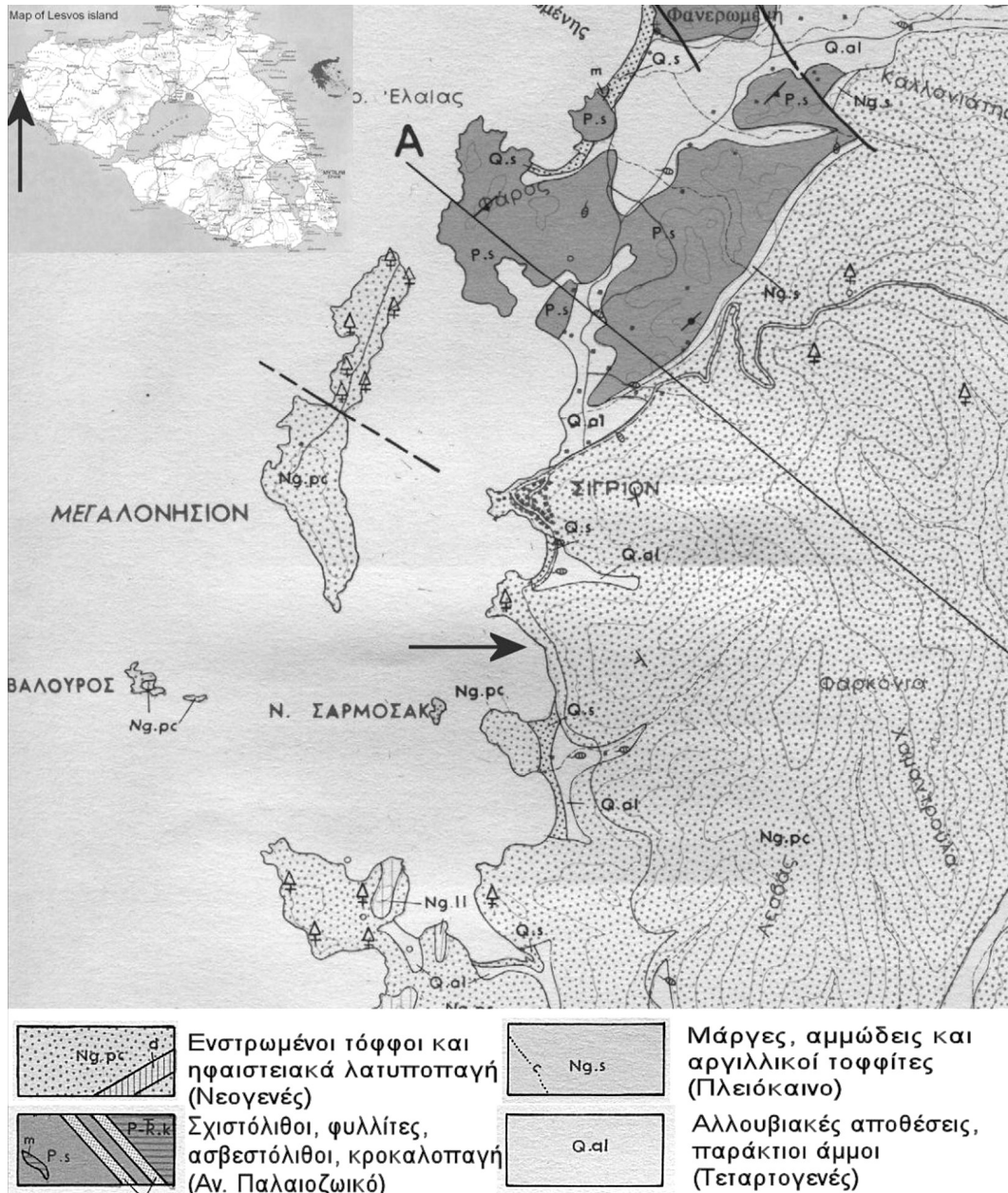
Η συχνή παρατήρηση των βυθισμένων κορμών, οδήγησε τον ερασιτέχνη δύτε και πρώην καπετάνιο Δημήτρη Κομνηνό στην παράλληλη και τυχαία ανακάλυψη στον ίδιο χώρο διαφόρων μεταλλικών ευρημάτων αρχαίας μεταλλουργίας που αποτέλεσαν και το υλικό για την παρούσα μελέτη.

Πιο συγκεκριμένα τα μεταλλικά ευρήματα (λιθάργυροι) εντοπίστηκαν μέσα στον μικρό κόλπο που βρίσκεται αμέσως μετά και νότια του λιμανιού του Σιγρίου στη δυτική ακτή της Λέσβου. Ο κόλπος αυτός φέρει την Τουρκική ονομασία Γιαλάν Μπουγάζι που σημαίνει ψεύτικο λιμάνι (Σχ.1). Οι λιθάργυροι βρέθηκαν σε απόσταση 20 περίπου μέτρα από τη βραχώδη ακτή, σε βάθος 5 με 8μ. και ήταν διασκορπισμένοι σε μία έκταση περίπου 50τ.μ. σε επικλινή βυθό με διαστήματα άμμου, βράχων και λίγης χλωρίδας. Ήταν μία συγκέντρωση από διάφορα τεμάχια λιθαργύρου και λίγα σπασμένα κεραμικά όστρακα. Σύμφωνα δε με την μαρτυρία του, ο Κομνηνός διέκρινε επιπλέον στο βυθό και τα ερείπια μιας κεκλιμένης τοιχοποιίας.

Από τα μεταλλικά ευρήματα ανέλκυσε δειγματοληπτικά ορισμένα μόνο από αυτά προς ταύτιση και εξέταση, χωρίς να διαταράξει την θέση των υπολοίπων στον θαλάσσιο χώρο.

Η μελέτη αυτή δεν αποσκοπεί μόνο στην απλή ταύτιση των λιθαργύρων, αλλά έχει σημασία για το ίδιο το νησί καθώς θέτει ερωτήματα ως προς το ρόλο και τις σχέσεις εμπορίας-συναλλαγών και μεταλλουργίας που είχε η Λέσβος με τον υπόλοιπο Ελλαδικό χώρο.

Λιθαργυροι ως γνωστό, έχουν εντοπιστεί και μελετηθεί σε πολλές θέσεις του Ελλαδικού χώρου, όπως Λαύριο, Μεσόγεια Αττικής, Ρόδος, Κέα, Μέθανα κ.ά. (Κονοφάγος 1980, Κακαβογιάννης 1984, Gale et al. 1984, Papadimitriou & Kordatos 1993, Παπαδημητρίου 1995, Παπαδημητρίου & Κορδάτος 2001, Δήμου et al. 2003) και ανευρίσκονται σε ορίζοντες της πρώιμης Χαλκοκρατίας και εντεύθεν (Κακαβογιάννης 2005).



Σχήμα 1. Απόσπασμα από τον γεωλογικό χάρτη του ΙΓΜΕ. Φύλλο Ερεσσός 1:50.000. Με το βέλος, σημειώνεται η θέση ανεύρεσης των λιθαργύρων.

2 ΓΕΝΙΚΑ ΠΕΡΙ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΛΙΘΑΡΓΥΡΟΥ-ΜΟΛΥΒΔΟΥ

2.1 Λιθάργυρος

Ο λιθάργυρος είναι ένα οξειδίο του μολύβδου (PbO) που παράγεται ως παραπροϊόν κατά την διαδικασία παραγωγής αργύρου από τον αργυρούχο μολύβδο με τη μέθοδο της κυπέλλωσης. Ο λιθάργυρος ως γνωστό, στην Αρχαιότητα παραγόταν κατά το δεύτερο στάδιο της όλης μεταλλουργικής διαδικασίας για την παραγωγή αργύρου.

Πριν από αυτό το στάδιο, της κυπέλλωσης, γινόταν η τήξη του εξορυχθέντος πτωχού μεταλλεύματος (το οποίο συνήθως εμπλουτιζόταν με χειροδιαλογή και βαρυτομετρικά με νερό) μέσα σε φρεατώδη κάμινο μαζί με ξυλοκάρβουνο. Το μονοξειδίο του άνθρακα (CO) από την καύση του ξυλοκάρβουνου προκαλεί την αναγωγή του μεταλλεύματος με συνέπεια την δημιουργία ενός κράματος μολύβδου-αργύρου (αργυρούχος μολύβδος) και μίας συμπαραγόμενης «σκωρίας» η οποία περιέχει τα στερία υλικά του αρχικού μεταλλεύματος. Σκωρίες δεν εντοπίστηκαν στον συγκεκριμένο υποθαλάσσιο χώρο έρευνας στον Σίγρι Λέσβου.

Σύμφωνα με τις περιγραφές των Κονοφάγος 1980, Κακαβογιάννης 1984, Gale et al.1984, Παπαδημητρίου 1995 και Παπαδημητρίου & Κορδάτος 2001, κατά το δεύτερο στάδιο της μεταλλουργικής διαδικασίας, υπέβαλλαν σε νέα τήξη τον αργυρούχο μολύβδο μέσα σε ειδικό κύπελλο (κουπέλλα) από πυρίμαχο πηλό (κυπέλλωση) για να ξεχωρίσουν και να παραλάβουν τον άργυρο, ο οποίος βρίσκεται σε διάλυση μέσα στον αργυρούχο μολύβδο. Αυτό επιτυγχάνεται χάρις στην ιδιότητα που έχει ο μολύβδος (και άλλα μέταλλα) να οξειδώνεται σε υψηλή θερμοκρασία από τον αέρα, ενώ ο άργυρος, ως ευγενές μέταλλο, παραμένει αναλλοίωτος. Οι μεταλλουργοί με τη βοήθεια φυσικών διοχετεύουν αέρα στην επιφάνεια του τήγματος μολύβδου, οπότε ο μολύβδος οξειδώνεται και δίνει λιθάργυρο (PbO), ενώ το υπόλοιπο τήγμα εμπλουτίζεται σταδιακά σε άργυρο. Ο λιθάργυρος ως ελαφρότερος του αργύρου, επιπλέει και απομακρύνεται ρέοντας σε μία λεκάνη, όπου στερεοποιείται αντιγράφοντας το πλακοειδές σχήμα της.

Κατά τον Κονοφάγο, που επιβεβαιώνεται και από το σύγγραμμα του Πλίνιου (αναφορά στους Παπαδημητρίου & Κορδάτος 2001), λόγω του ότι υπήρχε κίνδυνος κατά την υπερχειλίση του λιθαργύρου να παρασυρόταν μαζί του και λίγος άργυρος, γινόταν και ένα συμπληρωματικό στάδιο κυπέλλωσης στον πλούσιο πλέον αργυρούχο μολύβδο του προηγούμενου σταδίου, που έμεινε ημιτελής. Κατά τη δεύτερη αυτή διαδικασία κυπέλλωσης ο παραγόμενος λιθάργυρος δεν απομακρυνόταν με υπερχειλίση, αλλά προσκολλώνταν σε σιδερένιες ράβδους που βυθιζόταν διαδοχικά και επαναληπτικά μέσα στην κουπέλλα. Οι λιθάργυροι απ' αυτήν την διαδικασία της δεύτερης κυπέλλωσης έπαιρναν, όπως είναι φυσικό, το σχήμα του σωλήνα («σωληνωτοί λιθάργυροι») έχοντας μία οπή κατά το μήκος τους.

Η μέθοδος της κυπέλλωσης των αρχαίων συνεχίστηκε δια μέσω των αιώνων έως το 1829 που ανακαλύφθηκε νέα μέθοδος (Παπαδημητρίου & Κορδάτος 2001).

Η κύρια χρήση του λιθαργύρου κατά την αρχαιότητα ήταν η παραγωγή του μολύβδου. Από έρευνες που έγιναν στα αρχαία πλυντήρια της Σούρεζας και συγκεκριμένα στις δεξαμενές νερού, αποδείχθηκε ακόμη μία χρήση, ότι δηλαδή πρόσθεταν στο επίστρωμα του κονιάματος μικρή ποσότητα λειοτριβημένου άμορφου λιθαργύρου για την δημιουργία στεγανωτικών επιχρισμάτων με υδραυλικές ιδιότητες (Paradimitriou & Kordatos 1993, Παπαδημητρίου & Κορδάτος 2001). Επίσης λόγω του υψηλού ειδικού βάρους του (8-9,5) ο λιθάργυρος χρησιμοποιήθηκε ως έρμα στα πλοία της εποχής, όπως αποδείχθηκε από ναυάγια πλοίων που έχουν εντοπιστεί στον Ελλαδικό θαλάσσιο χώρο.

2.2 Μόλυβδος

Η παραγωγή του μολύβδου κατά την αρχαιότητα γινόταν από την αναγωγική τήξη του λιθαργύρου σε μεγάλες φρεατώδεις καμίνους, όμοιες με αυτές που χρησίμευαν για την τήξη του αρχικού μεταλλεύματος (Κονοφάγος 1980), ή ακόμη και σε απλές «ανοικτές εστίες αφού ο λιθάργυρος τήκεται σε θερμοκρασία 880°C περίπου (Κακαβογιάννης 1984).

Σύμφωνα με τον Κονοφάγο (1980), επειδή ο λιθάργυρος, που είναι καθαρό οξειδίο, δεν δημιουργεί σκουριά -η οποία όμως είναι απαραίτητη στην διαδικασία της τήξης- κατά την αρχαιότητα πρόσθεταν και ανακάτευαν σκουριά στο χωνευτήριο τήξης. Από νεώτερες όμως μελέτες που πραγ-

ματοποιήθηκαν σε καμίνους τήξης κοντά στη θάλασσα και σε αρχαίες σκωρίες, διατυπώθηκε η άποψη ότι οι αρχαίοι χρησιμοποιούσαν ως προσθετικό υλικό θαλάσσια άμμο για την εξαγωγή μεταλλικού μολύβδου από τον λιθάργυρο (Augustithis & Vgenopoulos 1996). Επίσης από κάποια πλυνθοποιημένα αντικείμενα («μπρικέτες») αποτελούμενα από ανάμειξη λειοτριβημένου λιθαργύρου με αρχικό μετάλλευμα-κερουσίτη, που βρέθηκαν κοντά στα πλυντήρια Σούρεζας αλλά και σε ανασκαφές στα Μέθανα, εικάζεται ότι χρησιμοποιήθηκαν και αυτά στην μεταλλουργική διαδικασία για παραγωγή μολύβδου (Παπαδημητρίου & Κορδάτος 2001, Δήμου κ.ά. 2003).

Ανεξάρτητα όμως από το υλικό που πρόσθεταν οι αρχαίοι στο χωνευτήριο τήξης, ο παραγόμενος από τον λιθάργυρο μολύβδος, μπορούσε να φθάσει κατά περίπτωση σε επίπεδα απόλυτης καθαρότητας.

Η χρήση του μολύβδου κατά την αρχαιότητα έως την κλασική εποχή ήταν περιορισμένη, καθώς ο μολύβδος ήταν ένα «υποπροϊόν» της παραγωγής αργύρου. Κατά την κλασική περίοδο η σπουδαιότερη χρήση ήταν στην οικοδομική για την στερέωση των χαλύβδινων συνδέσμων και γόμφων που συνέδεαν τα μάρμαρα στα μεγάλα δημόσια κτίρια και ναούς. Ο χυτός μολύβδος, ο οποίος παρεμβάλλονταν μεταξύ μαρμάρου και σιδήρου, προστάτευε τον σίδηρο από την διάβρωση και παράλληλα, ως υλικό μεγάλης πλαστικότητας, απορροφούσε τις τάσεις και τις μικροπαραμορφώσεις που αναπτύσσονταν πάνω στο μάρμαρο από τον σίδηρο κατά τις μετακινήσεις λόγω σεισμών και καθιζήσεων (Παπαδημητρίου & Κορδάτος 2001).

Ο μολύβδος χρησιμοποιήθηκε επίσης ως προσθετικό 5-25% στα κράματα με τα οποία κατασκεύαζαν χυτά μπρούντζινα αγάλματα σαν υποκατάστατο του σπάνιου κασσιτέρου (Κακαβογιάννης 1984), σαν βάρος ζύγισης αγαθών ήδη από τα προϊστορικά χρόνια, ενώ χάρις στο χαμηλό σημείο τήξης και στην μεγάλη του ρευστότητα, χρησιμοποιήθηκε για τις επισκευές σπασμένων αγγείων-αγαλμάτων.

Κατά την Ρωμαϊκή εποχή η κυριότερη χρήση του μολύβδου ήταν οι σωλήνες ύδρευσης, για κατασκευή ελασμάτων, οικιακών συσκευών, βαριδίων για δίχτυα ψαράδων και αργαλειών, βλημάτων κ.ά. Χρησιμοποιήθηκε ακόμη, όπως περιγράφει ο Πλίνιος, και στην ιατρική για θεραπεία πληγών και δερματικών παθήσεων (Παπαδημητρίου & Κορδάτος 2001).

3 ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΛΙΘΑΡΓΥΡΩΝ ΤΟΥ ΣΙΓΡΙΟΥ ΛΕΣΒΟΥ

Η ονομασία λιθάργυρος, που προκύπτει από τις λέξεις λίθος και άργυρος, δόθηκε από τους Αρχαίους Έλληνες για να δηλώσει ότι ο λιθάργυρος είναι το λίθινο (άχρηστο) μέρος του μεταλλεύματος που παράγει το χρήσιμο μέταλλο τον άργυρο. Από τον Πλίνιο τον Πρεσβύτερο αναφέρεται με τις λατινικές λέξεις «*srupna argenti*» δηλαδή «αφρός αργύρου» προσδιορίζοντας εύστοχα ότι ο λιθάργυρος επιπλέει ως αφρός μέσα στο χωνευτήριο τήξης, αλλά και με το όνομα *galena* (που ταυτίζεται με τον γαληνίτη) δηλώνοντας ότι και από αυτόν (τον λιθάργυρο) παράγεται μολύβδος.

Γενικά οι λιθάργυροι απαντώνται σε δύο κρυσταλλικές μορφές: τους κίτρινους ρομβικού συστήματος που είναι υψηλών θερμοκρασιών και δημιουργούνται με ταχεία ψύξη και τους κόκκινους τετραγωνικού συστήματος χαμηλών σχετικά θερμοκρασιών ($\Theta < 540^\circ\text{C}$) που δημιουργούνται με βραδεία ψύξη. Σε περίπτωση ταχύτατης και απότομης ψύξης μετά από υψηλή θερμοκρασία δημιουργείται άμορφος λιθάργυρος με υαλώδη υφή (Παπαδημητρίου & Κορδάτος 2001).

Οι λιθάργυροι εκτός από το μεταλλικό στοιχείο μολύβδος (με θεωρητική σύσταση 92,8 μολύβδο και 7,2% οξυγόνο) περιέχουν και άλλα στοιχεία σε πολύ μικρές περιεκτικότητες όπως Fe, Ca, Si και σπανίως Ag που έχει παρασυρθεί. Ως παράδειγμα αναφέρεται ότι η περιεκτικότητα σε άργυρο στους λιθαργύρους του Λαυρίου δεν ξεπερνά το 0,01% ενώ τα άλλα μεταλλικά στοιχεία δεν ξεπερνούν στο σύνολο το 0,5-2%. Επίσης ότι οι πλακοειδείς λιθάργυροι της Λαυρεωτικής έχουν μικρότερη καθαρότητα από τους αντίστοιχους σωληνοειδείς (Παπαδημητρίου & Κορδάτος 2001).

Θα πρέπει να διευκρινιστεί ότι με τον ίδιο όρο «λιθάργυρος» καλείται η ορυκτή ένωση PbO καθώς και το προϊόν της μεταλλουργικής διαδικασίας το οποίο περιέχει κατά κύριο λόγο PbO αλλά δύναται να περιέχει και μικρές περιεκτικότητες άλλων στοιχείων.

Η μελέτη των λιθαργύρων Σιγρίου βασίστηκε σε διάφορες μεθόδους ανάλυσης, όπως οπτική μικροσκοπία, περιθλασιμετρία ακτίνων Χ. και ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) σε συνδυασμό με σημειακή μικροανάλυση (EDS).

Τα τεμάχια λιθαργύρου που βρέθηκαν στην θαλάσσια περιοχή του κολπίσκου Γιαλάν Μπουγάζι έχουν σχήμα πλακοειδές-επιπεδόκυρτο και παραπέμπουν στους πλακοειδείς λιθαργύρους του

πρώτου σταδίου κυτέλλωσης. Είναι κομμάτια πάχους μερικών εκατοστών (3-5εκ.) και μήκους 6-12εκ., τα οποία εξωτερικά περιβάλλονται από λευκή κρούστα αργιλικών ορυκτών, ασβεστίτη και αλάτων, λόγω της μακροχρόνιας παραμονής τους στη θάλασσα. Στο σχήμα 2 παρουσιάζονται κομμάτια λιθαργύρου, των οποίων η επιφάνεια καλύπτεται από αυτήν ακριβώς την λευκή κρούστα και μόνο στις ρωγμές ή στα θραύσματα του λιθαργύρου αποκαλύπτεται το τυπικό του χρώμα.

Μακροσκοπικά σε τομή το κυρίως σώμα του λιθαργύρου φαίνεται να αποτελείται από αλληπάλληλα μικρά καστανοκόκκινα έως καστανοκίτρινα φυλλάκια που δημιουργούν λεπτές στρώσεις και τα οποία αφήνουν μικρά κενά μεταξύ τους.



Σχήμα 2. Διάφορες μορφές λιθαργύρου. Κυρτή όψη άνω αριστερά και κάτω, ελαφρώς κοίλη όψη άνω δεξιά στην εικόνα.

Η μικροσκοπική παρατήρηση σε πολωτικό μικροσκόπιο διερχομένου φωτός, έδειξε ότι ο λιθαργύρος αποτελείται από επιμήκεις μεμονωμένους ή σε δέσμες κρυστάλλους PbO , οι οποίοι κρύσταλλοι προς την εξωτερική πλευρά του δείγματος δημιουργούν παράλληλες ταινίες, ενώ προς την εσωτερική πλευρά, ως επί το πλείστον, διασταυρώνονται σχηματίζοντας ένα είδος πλέγματος. Το χρώμα των κρυστάλλων αυτών είναι κόκκινο (κόκκινη ποικιλία λιθαργύρου). Σε μεγάλη αναλογία, που πλησιάζει αυτήν του PbO , παρατηρείται επίσης ένα άλλο είδος κρυστάλλων κιτρινοκάστανου χρώματος, οι οποίοι υπό μορφή κόκκων και δοκίδων είτε παρεμβάλλονται μεταξύ των κρυστάλλων του PbO είτε τους επικαλύπτουν κατά ένα μέρος. Στην τελευταία περίπτωση πρόκειται καθαρά για αντικατάσταση έως την πλήρη ψευδομόρφωση των κρυστάλλων PbO (Σχ.3,4).

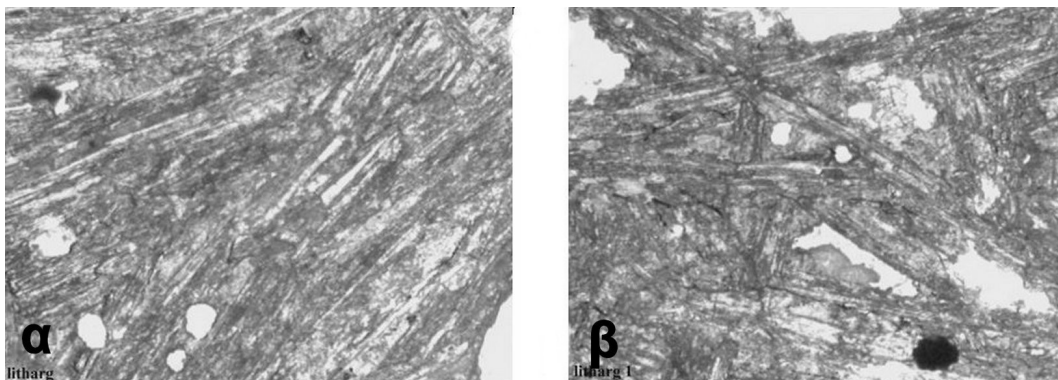
Η οπτική διαφορά μεταξύ των δύο αυτών τύπων κρυστάλλων είναι πιο σαφής, όταν η παρατήρηση γίνεται με τη βοήθεια του μεταλλογραφικού μικροσκοπίου σε παράλληλα πρίσματα. Οι κρύσταλλοι του PbO έχουν λευκό φωτεινό χρώμα και υψηλή ανακλαστική ικανότητα, ενώ οι άλλοι κρύσταλλοι έχουν γκριζό χρώμα, χαμηλή ανακλαστική ικανότητα, εμφανίζουν κάθετες προς την επιμήκυνση των κρυστάλλων ρωγματώσεις και παρουσιάζουν φαινόμενα οξειδωσης και διάβρωσης (Σχ. 4).

Με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ, αποδείχθηκε ότι είναι ένα αλογονούχο ορυκτό και συγκεκριμένα ένα χλωριούχο οξείδιο του μολύβδου με το όνομα Λορεττοΐτης (Lorettoite $Pb_7O_6Cl_2$). Η ημιμοστική ανάλυση σε δείγμα λιθαργύρου έδωσε ποσοστά συμμετοχής για μεν το οξείδιο του μολύβδου 59,2%, για δε το χλωριούχο οξείδιο του μολύβδου 40,8%. Στο σχήμα 5 εικονίζεται το διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ του λιθαργύρου, με τις ημιμοστικές αναλύσεις των δύο αυτών κύριων συστατικών του. Με τη μέθοδο της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) αναλύθηκε σημειακά ο Λορεττοΐτης και έδωσε την εξής χημική σύσταση: $PbO=94,57\%$ $Cl_2O=5,43\%$. (Σχ. 6 α, β).

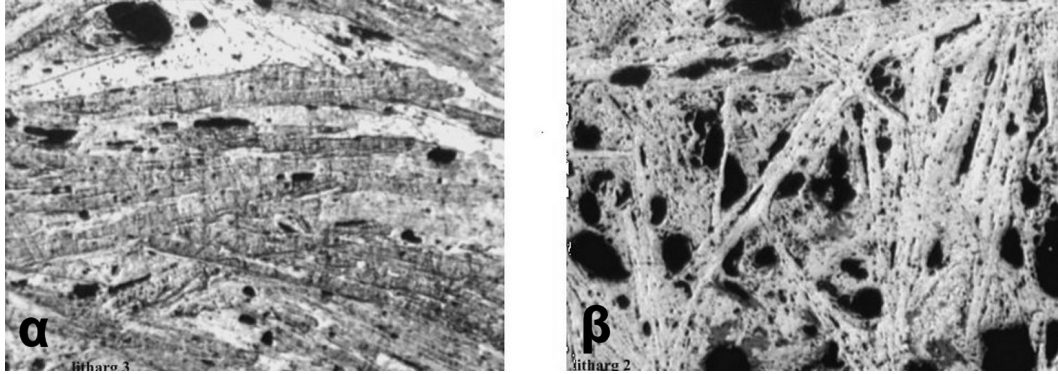
Πρέπει να σημειωθεί ότι κρύσταλλοι όπως ο Λορεττοΐτης, από πολλούς δεν θεωρούνται ορυκτά, καθώς σχηματίζονται με γεωλογικές μεν διεργασίες, αλλά πάνω σε υλικά που έχουν παραχθεί ή αποτεθεί από τον άνθρωπο. Εντούτοις το 1995 η «Επιτροπή Νέων Ορυκτών και Ονομασίας Ορυκτών» (CNMMN) της IMA, αποφάσισε ότι οι ενώσεις που είχαν αναγνωρισθεί μέχρι τότε (όπως ο Λορεττοΐτης και τα ορυκτά των σκωριών του Λαυρίου) αναγνωρίζονται ως ορυκτά (συνθετικά) και περιλαμβάνονται στις αντίστοιχες βάσεις δεδομένων για ορυκτά.

Η συμμετοχή του Λορεττοΐτη στους λιθαργύρους προφανώς οφείλεται στην παραμονή τους στη θάλασσα και δημιουργήθηκε εκ των υστέρων μετά από αντίδραση του PbO με το θαλασσινό νερό. Η περιεκτικότητά του δεν φαίνεται να διαφοροποιείται αισθητά από την εξωτερική επιφάνεια προς το κέντρο του λιθαργύρου. Σ' αυτό, αποτελεσματικό ρόλο, εκτός από τον μεγάλο χρόνο παραμονής στη θάλασσα, έπαιξε το πορώδες που υπάρχει μεταξύ των κρυστάλλων του PbO και το οποίο αποτέλεσε τις διαύλους εισόδου του υγρού στοιχείου έως το κέντρο του λιθαργύρου. Η δε οξειδωσιδιάβρωση του εν λόγω αλογονούχου ορυκτού μάλλον οφείλεται στην αλλαγή των συνθηκών που υπέστη βγαίνοντας από τον θαλάσσιο χώρο στον αέρα και στο φως. Η μεγάλη αναλογία του αλογονούχου αυτού ορυκτού, που πλησιάζει αυτήν του PbO , είναι μία έμμεση απόδειξη της πολύ μεγάλης παραμονής του λιθαργύρου στη θάλασσα και επομένως της αρχαίας του προέλευσης.

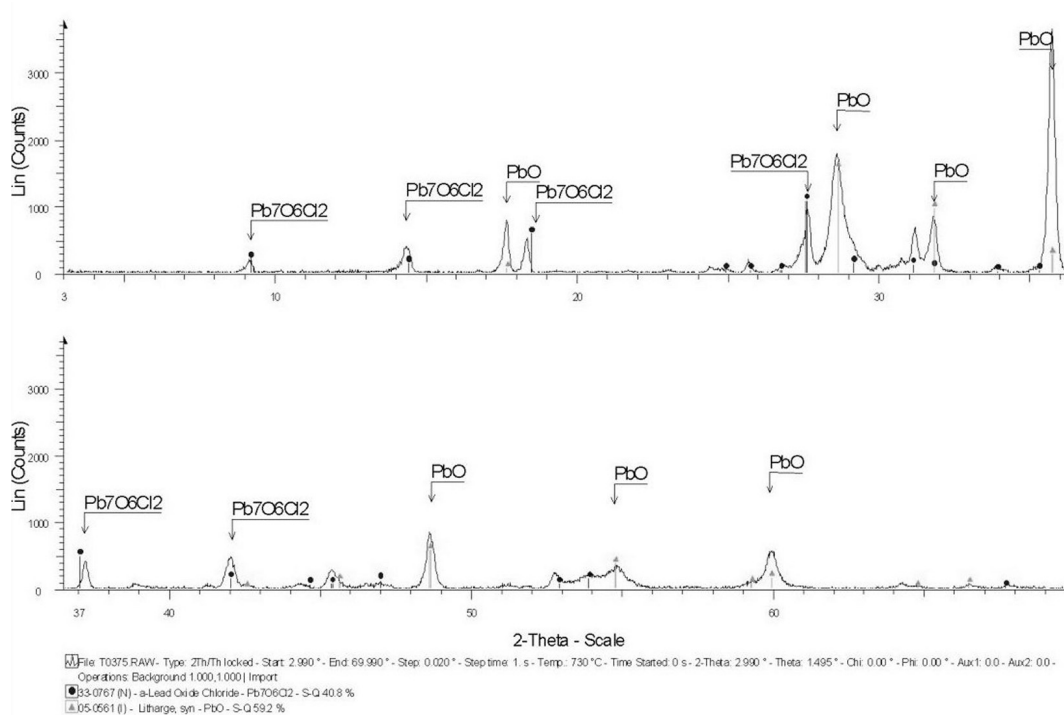
Απ' όσον γνωρίζουμε είναι η πρώτη φορά που εντοπίζεται ο Λορεττοΐτης ως κύριο συστατικό των λιθαργύρων, αν και αυτό δεν πρέπει να αποτελεί σπανιότητα γι' αυτούς τους λιθαργύρους που παρέμειναν επί μακρόν στη θάλασσα. Παραδείγματα δημιουργίας αλογονούχων «ορυκτών» από αντίδραση του Pb με θαλασσινό νερό, υπάρχουν πολλά πάνω σε σκωρίες που εγκαταλήφθηκαν από τους αρχαίους, ως άχρηστα υλικά, μέσα στη Λαυρεωτική θάλασσα (Gelaide et al. 1996). Τα συνθετικά όμως ορυκτά που αναπτύσσονται δευτερογενώς στους λιθαργύρους, είναι πολύ λίγα, αφενός γιατί οι λιθαργύροι περιέχουν μικρότερο αριθμό χημικών στοιχείων από τις σκωρίες και αφετέρου γιατί οι λιθαργύροι ως χρήσιμα υλικά για την παραγωγή μολύβδου, δεν ριχνόταν από τους αρχαίους στην θάλασσα.



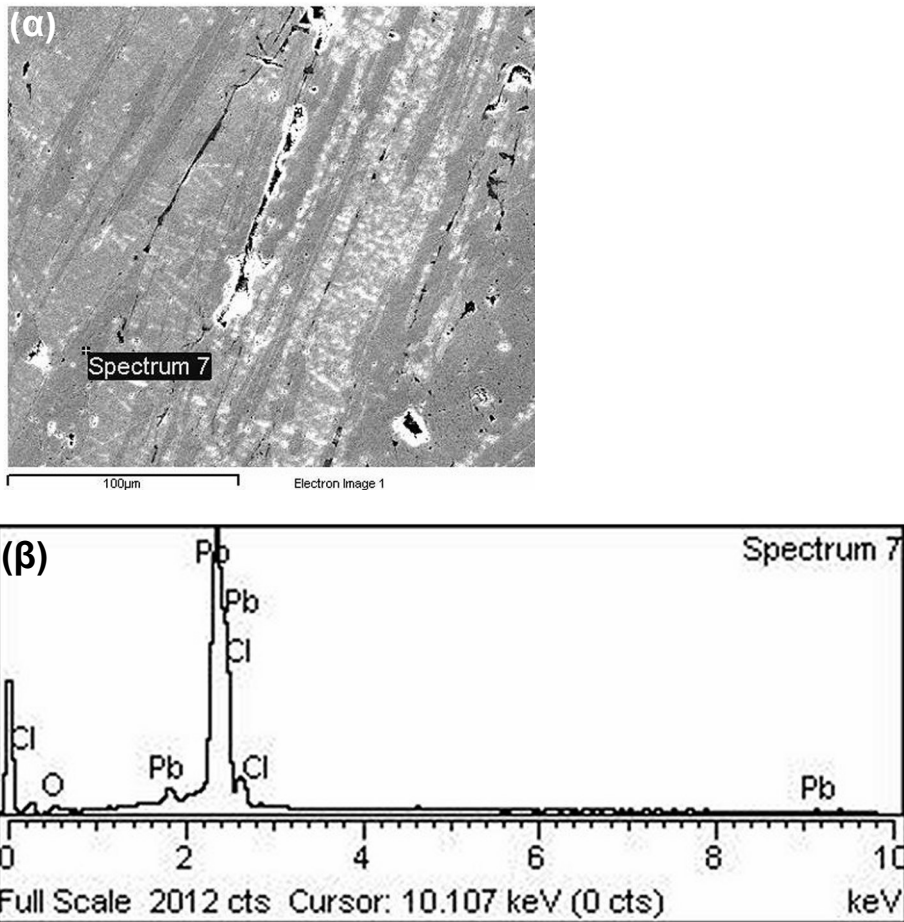
Σχήμα 3 (α,β). Μικροσκοπικές φωτογραφίες λεπτής τομής λιθαργύρου. Παράλληλες (α) και διασταυρωμένες (β) δοκίδες PbO , στα διάκενα των οποίων αναπτύσσονται μικρότερες δοκίδες από $Pb_7O_6Cl_2$. Παράλληλα πρίσματα $\times 100$.



Σχήμα 4 (α,β). Μικροσκοπικές φωτογραφίες σιλιπνής τομής λιθαργύρου. Αριστερά αντικατάσταση δοκίδων PbO από Pb₇O₆Cl₂ στις οποίες διακρίνεται η κάθετη ρωγμάτωση των δοκίδων και η διάβρωση (α). Δεξιά διασταυρωμένες δοκίδες PbO (λευκό), στα διάκενα των οποίων βρίσκεται Pb₇O₆Cl₂ (γκρι). Παράλληλα πρίσματα X150.



Σχήμα 5. Διάγραμμα Περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ το οποίο δείχνει τη συμμετοχή και περιεκτικότητα των δύο κύριων συστατικών του λιθαργύρου: PbO=59,2%, Pb₇O₆Cl₂=40,8% (ημιποσοτική ανάλυση).



Σχήμα 6. (α) Εικόνα τομής λιθαργύρου από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) και η θέση ανάλυσης, (β) Φάσμα ανάλυσης (EDS) στο οποίο φαίνεται η παρουσία του Λορεττοίτη ($Pb_7O_6Cl_2$).

4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΣΚΕΨΕΙΣ

Από την μελέτη των λιθαργύρων Σιγρίου Λέσβου συνάγονται μερικά συμπεράσματα και γίνονται κάποιες σκέψεις σχετικά με την παρουσία τους στην συγκεκριμένη περιοχή.

Οι λιθαργυροί που εξετάστηκαν ανήκουν σ' έναν μόνο τύπο, αυτόν των πλακοειδών κόκκινων χαμηλών θερμοκρασιών, του πρώτου σταδίου κυτέλλωσης. Σωληνοειδείς λιθαργυροί σύμφωνα με την μαρτυρία του συλλέκτη Κομνηνού, δεν εντοπίστηκαν στην συγκεκριμένη θαλάσσια περιοχή.

Λόγω της μακροχρόνιας παραμονής τους στην θάλασσα, σχηματίστηκε ένα αλογονούχο ορυκτό ο Λορεττοίτης ($Pb_7O_6Cl_2$) μετά από αντίδραση του PbO με το χλώριο της θάλασσας.

Ο εντοπισμός των λιθαργύρων στον θαλάσσιο χώρο Σιγρίου παρουσιάζει ιδιαίτερη σημασία, όχι τόσο για τα υλικά αυτά καθ' αυτά, αλλά για την ιστορία της Νήσου. Και το ερώτημα που τίθεται είναι πως αυτά βρέθηκαν εκεί και για ποιο λόγο.

Κατά τους αρχαίους χρόνους, η μεταλλουργία παραγωγής αργύρου και τουλάχιστον το «πρώτο στάδιο» πραγματοποιούνταν στους τόπους που γινόταν και η εξόρυξη του μεταλλεύματος. Βέβαια υπήρχαν και περιπτώσεις όπου ο λιθαργυρος-ως πρώτη ύλη παραγωγής μολύβδου- μεταφερόταν για τήξη σε άλλες περιοχές, όπου εκεί πραγματοποιούσε πλέον ο μεταλλοτέχνης και το «δεύτερο στάδιο μεταλλουργίας» όπως π.χ. στη Ρόδο, στα Μέθανα κ.α. (Κακαβογιάννης 1984, Δήμου κ.ά. 2003). Μάλιστα σύμφωνα πάντα με τον Κακαβογιάννη η διαδικασία της τήξης του λιθαργύρου ήταν

απλή υπόθεση, αφού μπορούσε να γίνει σε μικρής κλίμακας εργαστήριο ακόμη και σε ανοικτή εστία καθ' ότι ο λιθάργυρος τήκεται στους 880°C.

Σύμφωνα με τα γεωλογικά στοιχεία της περιοχής (γεωλογικός χάρτης, κοιτασματολογικές μελέτες), δεν προκύπτει παρουσία εκμεταλλεύσιμων μεταλλευμάτων μολύβδου στο νησί, εκτός από κάποιες συγκεντρώσεις μαγγανίου. Αποκλείοντας λοιπόν την επιτόπια εξόρυξη μεταλλεύματος, θεωρούμε ως πιθανή την περίπτωση μεταφοράς στο νησί της πρώτης ύλης δηλαδή των λιθαργύρων, από ένα άλλο μακρινό μεταλλευτικό Κέντρο όπως π.χ. ήταν το Λαύριο. Σύμφωνα με βιβλιογραφικά δεδομένα (Gale et al. 1984, Οικονομάκου 1991) το Λαύριο, το γνωστότερο κέντρο παραγωγής αργύρου και λιθαργύρου-μολύβδου, λειτουργούσε στο Θορικό τουλάχιστον από το τέλος της Μέσης Εποχής του Χαλκού (ενώ η εξόρυξη γαληνίτη είχε αρχίσει τουλάχιστον από την αρχή της τελικής φάσης της Πρώιμης Εποχής του Χαλκού) και αποτέλεσε την κύρια πηγή τροφοδοσίας μολύβδου-αργύρου στο Αιγαίο. Ισοτοπικές και γεωχημικές αναλύσεις ενδεχομένως θα έδιναν μία απάντηση για τον τόπο προέλευσης των λιθαργύρων Λέσβου.

Στο ερώτημα πως βρέθηκαν αυτοί οι λιθάργυροι μέσα στον θαλάσσιο χώρο του Γιαλάν Μπουγαζί πιθανολογούνται δύο σενάρια.

Κατά το πρώτο, να υπήρχε μικρής κλίμακας εργαστήριο μεταλλουργίας παραγωγής μολύβδου από λιθάργυρο στην παράκτια ζώνη η οποία καταποντίστηκε. Υπέρ αυτού συνηγορεί η μαρτυρία του συλλέκτη Κομνηνού για την παρουσία στον ίδιο θαλάσσιο χώρο ενός τοιχείου, ίσως από ερείπια ενός οικοδομήματος, που παρατήρησε στον βυθό, καθώς και οι απολιθωμένοι κορμοί δένδρων που δύο από αυτούς φαίνονται να ίστανται ακόμη όρθιοι.

Κατά το δεύτερο και πιο πιθανό σενάριο, να πρόκειται για ένα πλοίο που ναυάγησε στην προσπάθειά του ενδεχομένως να προσαράξει σ' έναν όχι κατάλληλο χώρο όπως είναι το Γιαλάν Μπουγάζι (Ψεύτικο Λιμάνι). Υπέρ αυτής της υπόθεσης συνηγορούν τα λίγα διασκορπισμένα και σπασμένα κεραμικά όστρακα που βρίσκονται στον ίδιο χώρο. Στην περίπτωση αυτή δεν αποκλείεται επίσης ο μεταφερόμενος λιθάργυρος να μην προορίζονταν για επιτόπια παραγωγή μολύβδου αλλά να αποτελούσε το έρμα του πλοίου.

Παρ' όλο που δεν βρέθηκαν ίχνη από ναυάγιο, η υπόθεση αυτή φαίνεται πιο πιθανή ανεξάρτητα από το αν ο λιθάργυρος αποτελούσε το έρμα του πλοίου, ή μετέφερε την πρώτη ύλη παραγωγής μολύβδου για επιτόπια χρήση στη Λέσβο. Οπωσδήποτε όμως μόνο με υποθαλάσσιες έρευνες που θα μπορούσαν να αναληφθούν από έναν κατάλληλο φορέα (π.χ. Ινστιτούτο Εναλίων Αρχαιολογικών Ερευνών Ι.Ε.Ν.Α.Ε., εφορεία Εναλίων) θα ήταν δυνατόν να δωθεί μία πιο τεκμηριωμένη απάντηση σ' αυτό το ερώτημα.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η συγγραφέας θα ήθελε να ευχαριστήσει τον κ. Δ. Κομνηνό για την προσφορά των λιθαργύρων που αποτέλεσαν το υλικό αυτής της μελέτης, καθώς και τον Δρ. Γ. Οικονόμου για την ανάλυση που πραγματοποίησε στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- Δήμου Ε., Περδικάτης Β., Οικονόμου Γ. & Κονσολάκη-Γιαννοπούλου Ε. 2003. ΑΡΓΟΣΑΡΩΝΙΚΟΣ. Πρακτικά 1^{ου} Διεθνούς Συνεδρίου Ιστορίας και Αρχαιολογίας του Αργοσαρωνικού. Τόμος Α, 229-248.
- Ζούρος Ν., Κοντής Β, Σεραϊδής Π., Κράλης Φ. & Βελιτζέλος Ε. 2000. Οδηγός πάρκου απολιθωμένου δάσους Λέσβου. Έκδοση Μουσείου Φυσικής Ιστορίας απολιθωμένου δάσους Λέσβου.
- Κακαβογιάννης Ε. 1984. Παραγωγή μολύβδου από λιθαργύρους στην ελληνιστική Ρόδο. AAA XVII, τεύχος 1-2, 124-140.
- Κακαβογιάννης Ε. 2005. Εργαστήριο μεταλλουργίας αργύρου της Πρωτοελλαδικής Ι Εποχής στα Λαμπρικά Κορρωπίου. Αρχαιολογία & Τέχνες 94, 45-48.
- Κονοφάγος Κ. 1980. Το Αρχαίο Λαύριο και η Ελληνική τεχνική παραγωγή του αργύρου. Εκδοτική Αθηνών, 223-246.
- Οικονομάκου Μ. 1991. Λαυρεωτική. Β' Εφορεία Προϊστορικών και Κλασικών Αρχαιοτήτων (Ανάπτυξη από τα χρονικά του Αρχαιολ. Δελτίου. Τόμος 46, Αθήνα 1996).
- Παπαδημητρίου Γ.Δ. 1995. Λιθάργυρος, ένα χρήσιμο παραπροϊόν της μεταλλουργίας Αργύρου στο Αρχαίο Λαύριο. Πρακτικά ΣΤ' Επιστ. Συνάντησης Νοτιοανατολικής Αττικής. Πνευματικό Κέντρο Δήμου Μαρκοπούλου, 235.

- Παπαδημητρίου Γ.Δ. & Κορδάτος Ι. 2001. Μεταλλουργική μελέτη Αρχαίων λιθαργύρων από την περιοχή του Λαυρίου. Αρχαιομετρικές μελέτες για την Ελληνική Προϊστορία και Αρχαιότητα. Έκδοση Ελλην. Αρχαιομετρικής Εταιρείας – Εταιρείας Μεσσηνιακών Αρχαιολογικών Σπουδών. Αθήνα Κεφ. 6 679-697.
- Augustithis S.S. & Vgenopoulos A. 1996. Mineralogical and analytical studies on ancient slugs from Lavrio and interferences on the metallurgical techniques applied from Ag Extraction. Mineral Wealth N. 99, 29-38.
- Hey M.H. 1950. Chemical index of Minerals Brit. Mus. (Nat. Hist).
- Gale N. H., Stos-Gale Z. A., Davis I. I. 1984. The provenance of lead used at Ayia Irini Keos. Hesperia 53, 389-406.
- Gelaude P., Kalmthout P. & Rewitzer C. 1996. Laurion, the minerals in the ancient slags. Printed Janssen Print, The Netherlands.
- Papadimitriou G. & Kordatos J. 1993. The brown waterproofing plaster of the ancient cisterns in Lauvion and its weathering and degradation. ASMOSIA, 3rd International Conference.

ABSTRACT

MINERALOGICAL STUDY OF LITHARGES FROM THE MARINE AREA OF SIGRI IN THE ISLAND OF LESVOS

Dimou E.

IGME, 70, Mesoghion st., Athens, 11527, edimou@igme.gr

Accumulations consisting of ancient metallurgy materials were located in 5-8 m. depth at the marine area from the small gulf of Gialan Bougazi (Pseftiko Limani) in Sigri, Western Lesvos. These findings, which are ancient litharges, have been studied by various analytical methods such as optical microscopy, X-Ray Diffraction, scanning electronic microscopy (SEM) combined to point microanalysis (EDS). It was proven that in their composition, apart from PbO, participates also another lead oxide with chlorine, the halogenide Lorettoite ($Pb_7O_6Cl_2$), which was created subsequently, due to the long-term remaining of litharges into the sea. The litharges are of platy form of the first stage cup-shaping and belong to the red type of low temperatures and slow cooling. The ancient metallurgical procedure of silver-litharge and lead production is described in the present paper and various questions come up for discussion relating to the potential transportation of litharges in the island from other mining center in order to support the local lead production, or if the litharges were used as a ballast of a shipwreck in the Pseftiko Limani.