

## ΕΞΕΤΑΣΙΣ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΩΝ ΤΟΥ ΜΥΚΗΝΑΪΚΟΥ ΝΕΚΡΟΤΑΦΕΙΟΥ ΤΗΣ ΠΕΡΑΤΗΣ

Τὰ ἐρευνηθέντα δείγματα προέρχονται ἀπὸ τὸ μυκηναϊκὸν νεκροταφεῖον τῆς Περ-  
ρατῆς καὶ ἐδόθησαν εἰς τὸν γράφοντα ὑπὸ τοῦ ἀρχαιολόγου κ. Σπ. Ἰακωβίδου, ὁ ὁποῖος  
διενήργησε τὰς ἀνασκαφὰς καὶ ἐν συνεχείᾳ ἐμελέτησεν ἀπὸ ἀρχαιολογικῆς πλευρᾶς  
τὸ νεκροταφεῖον καὶ τὰ ἐξ αὐτοῦ εὐρήματα <sup>1</sup>.

Τὰ δείγματα διακρίνονται εἰς

- α) κράματα χαλκοῦ
- β) σκωρίαν χαλκοῦ
- καὶ γ) σιδηροῦν ἀντικείμενον.

Δυστυχῶς ὅλα τὰ κράματα τοῦ χαλκοῦ εἶχον πλήρως διαβρωθῆ. Τίποτε δὲν ἐνε-  
θύμιζε τὴν μεταλλικὴν προέλευσιν τῶν δειγμάτων, ἐκτὸς τοῦ προερχομένου ἐκ τοῦ  
τάφου 12, τὸ ὁποῖον διετήρει ἀκόμη τὴν ἐρυθρὰν μεταλλικὴν λάμψιν τοῦ χαλκοῦ, ἀλλὰ  
καὶ τοῦτο ἦτο τόσον διαβρωμένον, ὥστε ν' ἀποκλείῃ τὴν μεταλλογραφικὴν ἐξέτασίν του  
ὑπὸ τὸ μικροσκόπιον.

Ὡς πρὸς τὴν σκωρίαν τοῦ χαλκοῦ αὕτη ὀφείλεται μᾶλλον εἰς ἀποτυχημένον χυτή-  
ριον <sup>2</sup>, περιέχει δὲ σημαντικὰς ποσότητας χαλκοῦ καὶ κασσιτέρου ὑπὸ μορφὴν ὀξειδίων.

Τὸ σιδηροῦν τέλος ἀντικείμενον ἦτο ἐπίσης τελείως ὀξειδωμένον καὶ ἡ ἔρευνα  
περιορίσθη μόνον εἰς τὴν χημικὴν ἐξέτασιν τοῦ δείγματος.

Ἡ μεταλλουργία χαλκοῦ κατὰ τὸν 12<sup>ον</sup> αἰ. π.Χ. ἦ μεταλλουργία  
κατὰ τὸν 12<sup>ον</sup> αἰ. π.Χ. ἦτο πολὺ ἀνεπτυγμένη καὶ ὁ μεταλλουργὸς εἶχεν ἀποκτήσει  
ἀρκετὰς γνώσεις καὶ πείραν εἰς τὸν τομέα αὐτὸν τῆς ἀνθρωπίνης δραστηριότητος.  
Βεβαίως δὲν ἐγνώριζε, ποία ἦτο ἡ χημικὴ σύστασις οὔτε τῶν μεταλλευμάτων, τὰ ὁποῖα  
ἐχρησιμοποιοῦσε ὡς πρώτας ὕλας, οὔτε καὶ τῶν παραγομένων κραμάτων. Ἡ πείρα του  
ὅμως τὸν εἶχε διδάξει, ὅτι ὠρισμένα χαρακτηριστικὰ τῶν χρησιμοποιουμένων μετα-  
λλευμάτων, ὡς π.χ. τὸ χρῶμα καὶ τὸ βῆρος αὐτῶν, ἦσαν συνάρτησις τῆς ποιότητος καὶ  
τοῦ ποσοστοῦ τῶν περιεχομένων μετάλλων. Ἦτο λοιπὸν εἰς θέσιν νὰ κάνῃ ἐπιλογὴν  
τῶν μεταλλευμάτων καὶ νὰ τὰ ἀναμινύῃ ἐκάστοτε εἰς τοιαύτας ἀναλογίας, ὥστε νὰ  
ἐπιτυγχάνῃ τελικῶς ἓνα κράμα, τὸ ὁποῖον διέθετε τὰς ἐπιθυμητὰς μηχανικὰς ιδιότητας.

Οὕτω τὰ ἀρχαῖα κράματα τοῦ χαλκοῦ δὲν περιεῖχον ὅλα τὴν αὐτὴν ποσότητα  
κασσιτέρου.

<sup>1</sup> Σπ. ἸΑΚΩΒΙΔΗΣ, Μυκηναϊκοὶ τάφοι Περρατῆς, ΑΔ 19, 1964, Χρονικά, 87 - 95.

<sup>2</sup> «Χυτήριον» εἰς τὴν μεταλλουργικὴν ὁρολογίαν

σημαίνει τὴν διαδικασίαν τῆς καμινείας καὶ τὴν ἀπό-  
χυσιν τοῦ ἐτοίμου ρευστοῦ μετάλλου ἢ κράματος καὶ  
ὄχι τὴν ἐγκατάστασιν τῆς καμίνου.

Τὰ κράματα ταῦτα τοῦ χαλκοῦ καὶ κασσιτέρου εἶναι γνωστὰ εἰς τὴν μεταλλουργίαν ὡς βροῦνζοι καὶ ὄχι ὡς ὀρείχαλκοι. Ὀρείχαλκος εἶναι τὸ κράμα χαλκοῦ καὶ ψευδαργύρου. Ὁ ψευδάργυρος ἐχρησιμοποιήθη πολὺ ἀργότερον, βιομηχανικῶς δὲ ἤρχισεν εἰς τὴν Εὐρώπην νὰ παράγεται μόλις τὸν 18<sup>ον</sup> αἰῶνα μ. Χ.

Ὁ καθαρὸς χαλκὸς εἶναι, ὡς γνωστόν, ἓνα πολὺ μαλακὸν μέταλλον καὶ ὡς ἐκ τούτου λαμβάνει εὐκόλως διὰ σφυρηλατήσεως τὰ ἐπιθυμητὰ σχήματα. Λόγω ὅμως τῆς ιδιότητός του ταύτης δὲν εἶναι δυνατὸν νὰ χρησιμοποιηθῆ, ὡς ἔχει, διὰ τὴν κατασκευὴν ἐργαλείων ἢ ὄπλων, ὅπου ἀπαιτοῦνται μεγάλη ἀντοχὴ καὶ σκληρότης. Διὰ τοῦτο καὶ δὲν ἠδυνήθη ν' ἀντικαταστήσῃ τὸν λίθον κατὰ τὴν ἐποχὴν τῆς ἀνακαλύψεώς του εἰς τὴν κατασκευὴν μέσων παραγωγῆς καὶ ὄπλων.

Τὸν λίθον ἐξετόπισε βαθμιαίως, ἀλλ' ὄχι τελείως, μόνον ὅταν ὁ προϊστορικὸς ἄνθρωπος ἔμαθε νὰ παράγῃ δι' ἀναγωγῆς μίγματος μεταλλευμάτων χαλκοῦ καὶ ἀρσενικοῦ ἢ ἀργότερον κασσιτέρου κράματα κατὰ πολὺ σκληρότερα τοῦ χαλκοῦ.

Ὁ καθαρὸς ἐπίσης χαλκὸς<sup>1</sup>, ὡς λαμβάνεται κατὰ τὴν καμινεῖαν τῶν μεταλλευμάτων του, παρουσιάζει πολλὰς δυσκολίας κατὰ τὴν χύτευσιν εἰς τύπους, διότι τὰ παραγόμενα χυτὰ εἶναι πορώδη. Τὸ πορῶδες τοῦ χαλκοῦ ὀφείλεται εἰς τὰ ἀέρια καὶ κυρίως εἰς τὸ ὀξυγόνον, τοῦ ὁποῦ ἡ διαλυτότης ἐντὸς τοῦ ρευστοῦ μετάλλου ἐλαττοῦται συνεχῶς κατὰ τὴν στερεοποίησιν, διὰ νὰ γίνῃ ἐλαχίστη κατὰ τὴν ὀλοκλήρωσιν τῆς πήξεως. Μὲ τὴν στερεοποίησιν ὅμως τοῦ μετάλλου τὰ ἀέρια παγιδεύονται ἐντὸς αὐτοῦ καὶ σχηματίζουν τὴν ἀναφερθεῖσαν πορώδη μορφήν. Ἐνα μέρος τοῦ ὀξυγόνου σχηματίζει ὀξειδία χαλκοῦ, τὰ ὁποῖα εὐρίσκονται ὑπὸ μορφήν ἐγκλεισμάτων ἐντὸς τῆς μεταλλικῆς μάζης. Τὰ ἐγκλείσματα ταῦτα, ὡς καὶ οἱ ἀναφερθέντες πόροι, καθιστοῦν δύσκολον τὴν μηχανικὴν κατεργασίαν τοῦ χαλκοῦ, διότι διασποῦν τὴν συνοχὴν τοῦ μετάλλου εἰς βάρους τῆς ἐλατότητος καὶ τῆς δυσθραυστότητός του.

Ὁ προϊστορικὸς μεταλλουργὸς θὰ ἀντιμετώπισεν ἀσφαλῶς τὰς δυσκολίας ταύτας καὶ ἡ λύσις τοῦ προβλήματος θὰ ἐδόθη μόνον, ὅταν θὰ ἐχρησιμοποίησε κατὰ τὴν καμινεῖαν μετάλλευμα ἀρσενικοῦ καὶ ἀργότερον κασσιτέρου, ὥστε νὰ ἐπιτύχῃ τὰ ἀντίστοιχα κράματα μετὰ τοῦ χαλκοῦ. Τόσον τὸ ἀρσενικόν, ὅσον καὶ ὁ κασσίτερος ἔχουν μεγαλύτεραν χημικὴν συγγένειαν πρὸς τὸ ὀξυγόνον καὶ σχηματίζουν μετ' αὐτοῦ ὀξειδία. Τὸ σχηματιζόμενον μάλιστα ὀξειδίου τοῦ ἀρσενικοῦ εἶναι πτητικόν καὶ ἐξαχνούται εἰς τοὺς 457° C, ἀπομακρυνόμενον τοῦ μετάλλου. Ἡ ἀπομάκρυνσις τοῦ ὀξυγόνου διὰ προσθήκης κάποιου στοιχείου καλεῖται ἀποξείδωσις καὶ τὸ προστιθέμενον στοιχεῖον ἀποξειδωτικόν.

Ὡς ἐλέχθη, ἡ παραγωγὴ ἀρσενικούχου βροῦνζου, ἥτοι κράματος χαλκοῦ καὶ ἀρσενικοῦ, προηγήθη τῆς τοῦ κασσιτερούχου. Τοῦτο ἀποδεικνύεται ἐκ τῶν ἐρευνῶν τῶν MARÉCHAL,<sup>2</sup> COLIN RENFREW<sup>3</sup>, J. A. CHARLES<sup>4</sup> κ. ἄ.

<sup>1</sup> Τὰ παραγόμενα μέταλλα οὐδέποτε εἶναι καθαρὰ, ἀλλὰ περιέχουν πάντοτε ξένας ἀκαθαρσίας. Ὁ ὅρος ἐπομένως «καθαρὸν μέταλλον» ἀποτελεῖ ἔννοιαν σχετικὴν.

<sup>2</sup> J. R. MARÉCHAL, L' évolution de la métallurgie aux temps préhistoriques, Revue de Métal-

lurgie, Avril 1964.

<sup>3</sup> COLIN RENFREW, Cycladic Metallurgy and the Aegean Early Bronze Age, AJA 71, 1967, 1-20.

<sup>4</sup> J. A. CHARLES, Early Arsenical Bronzes - A Metallurgical View, AJA 71, 1967, 21-26.

ὉΜ ΑΡΕΣΧΑΙ μάλιστα παρήγαγε κράμα χαλκοῦ καὶ ἀρσενικοῦ, περιεκτικότητος 8% εἰς ἀρσενικόν, καὶ διεπίστωσεν, ὅτι εἶχε τὴν αὐτὴν σκληρότητα μὲ βροῦνζον, περιέχοντα 8% κασσίτερον.

Οἱ RENNREW καὶ CHARLES ἐμελέτησαν τὸ θέμα ὁ εἷς ἀπὸ ἀρχαιολογικῆς καὶ ὁ ἕτερος ἀπὸ μεταλλουργικῆς πλευρᾶς καὶ διεπίστωσαν, ὅτι κατὰ τὴν δευτέραν πρωτοχαλκῆν περίοδον οἱ κάτοικοι τῶν Κυκλάδων ἐχρησιμοποιοῦν βροῦνζους ἐκ χαλκοῦ καὶ ἀρσενικοῦ. Ἀργότερον τὸ ἀρσενικὸν ἀντικατεστάθη ὑπὸ τοῦ κασσιτέρου, διὰ νὰ ἐπικρατήσουν τελικῶς οἱ βροῦνζοι κασσιτέρου.

Οἱ βροῦνζοι κασσιτέρου περιεῖχον ἐπίσης ἀρσενικόν, πολλάκις καὶ μέχρι 1%, ἀλλὰ τοῦτο ἀπετέλει ἀκαθαρσίαν προερχομένην ἐκ τῶν πρώτων ὑλῶν καὶ δὲν ὠφείλετο εἰς προμελετημένην προσθήκην. Ἀντιθέτως οἱ ἀρχαιότεροι βροῦνζοι μὲ ὑψηλὰς περιεκτικότητας ἀρσενικοῦ (3-10%) δὲν περιεῖχον κασσίτερον. Τὸ ὑψηλὸν ἀρσενικὸν τῶν κράματων τούτων πείθει περὶ τῆς χρησιμοποιήσεως κατὰ τὴν καμινεῖαν καὶ ἐνὸς ποσοστοῦ ἀρσενικούχου μεταλλεύματος πρὸς ἐμπλουτισμὸν τοῦ παραγομένου χαλκοῦ εἰς ἀρσενικόν.

Ὡς ἀνεφέρθη, τόσον τὸ ἀρσενικὸν ὅσον καὶ ὁ κασσίτερος προσδίδουν σκληρότητα εἰς τὸ κράμα τοῦ χαλκοῦ ἀναλόγως τῆς περιεκτικότητός των, συγχρόνως δὲ βελτιώνουν τὰς συνθήκας χυτεύσεως.

Ὅλα τὰ ἄλλα στοιχεῖα, τὰ ὁποῖα εὐρίσκονται κατὰ τὴν χημικὴν ἀνάλυσιν, πρέπει νὰ θεωρηθῶν ὡς ἀκαθαρσίαι, προερχόμεναι ἐκ τῶν χρησιμοποιηθέντων μεταλλευμάτων. Εἰς τὴν μεταλλουργίαν μὲ τὸν ὄρον «ἀκαθαρσία» νοεῖται ἡ παρουσία κάποιου στοιχείου, τὸ ὁποῖον συνυπάρχει ἐντὸς δεδομένου μετάλλου ἢ κράματος ἀνεξαρτήτως τῆς θελήσεως τοῦ μεταλλουργοῦ. Οὕτω εἰς τοὺς βροῦνζους κασσιτέρου δυνατὸν νὰ ὑπάρχουν στοιχεῖα, ὡς τὸ ἀρσενικόν, ὁ σίδηρος, τὸ θεῖον, ὁ μόλυβδος, τὸ ἀντιμόνιον, ὁ ψευδάργυρος κ. ἄ., τὰ ὁποῖα συνώδευον ἀρχικῶς τὰ μεταλλεύματα καὶ ἡ παρουσία των δὲν ὀφείλεται εἰς ἐσκαμμένην προσθήκην αὐτῶν.

Ἀπὸ τοῦ 16<sup>ου</sup> αἰ. π. Χ., ὡς γνωστόν, ἤρχισαν νὰ χρησιμοποιοῦνται καὶ τὰ θειοῦχα μεταλλεύματα χαλκοῦ, τὰ κυριώτερα τῶν ὁποίων ἦσαν οἱ χαλκοπυρίται. Ἡ καμινεῖα τῶν πυριτῶν δὲν ἦτο τόσον ἀπλῆ, ὅσον τῆς τοῦ κυπρίτου, ὁ ὁποῖος εἶναι ὀξειδίου τοῦ χαλκοῦ (Cu<sub>2</sub>O). Τὸ ὀξειδίου τοῦ χαλκοῦ ὑφίστατο ἀναγωγὴν ἐντὸς χαμηλῆς καμίνου ὑπὸ τοῦ ἀνθρακος τοῦ καυσίμου, δηλ. τοῦ ξυλάνθρακος, ἡ δὲ ἀναγκαία ὑψηλὴ θερμοκρασία τῶν 1200° C ἐπετυγχάνετο δι' ἐμφυσήσεως ἀέρος ἐντὸς τῆς διαπύρου ἐστίας τῆς καμίνου. Ὁ πυρίτης ὅμως θὰ ἔπρεπε νὰ ὑποστῇ κατ' ἀρχὴν μερικὴν ἢ ὀλικὴν ὀξειδωτικὴν φρῦξιν, διὰ νὰ ὀξειδωθῇ ὁ θειοῦχος χαλκὸς πρὸς ὀξειδίου χαλκοῦ καὶ ἐν συνεχείᾳ νὰ πραγματοποιηθῇ ἐντὸς τῆς χαμηλῆς καμίνου ἡ ἀναγωγή τοῦ ἐκ τῆς φρῦξεως προκύψαντος ὀξειδίου τοῦ χαλκοῦ πρὸς χαλκόν.

Βροῦνζινα ἀντικείμενα τοῦ νεκροταφείου τῆς Περατῆς. Τὰ ἐξετασθέντα δείγματα ἦσαν, ὡς ἀνεφέρθη, πλήρως ὠξειδωμένα, ἐκτὸς τοῦ προερχομένου ἐκ τοῦ τάφου 12. Ἡ διάβρωσις των εἶχε προχωρήσει τόσον, ὥστε νὰ ἐνθυμίζουν δείγματα μεταλλευμάτων μᾶλλον παρὰ μετάλλων.

Ἡ ποσοτικὴ ἀνάλυσις ἐγένετο διὰ τοῦ κλασικοῦ τρόπου, ἡ δὲ ποιοτικὴ ἀνίχνευσις ἐβασίσθη εἰς τὴν μέθοδον τῆς Χρωματογραφίας. Διὰ τῆς μεθόδου ταύτης ἀνιχνεύθησαν ἐπιτυχῶς ὁ σίδηρος καὶ ὁ ψευδάργυρος, τὸ δὲ ἀρσενικὸν διὰ παραλλαγῆς τῆς γνωστῆς εὐαισθητοῦ μεθόδου Gutzeit.

Δυστυχῶς ἡ ποσότης τῶν δειγμάτων ἦτο μικρά, πολλῶν δὲ ἐλαχίστη, καὶ ὥς ἐκ τούτου δὲν κατέστη δυνατόν νὰ ὀλοκληρωθῇ διὰ τὰ πλεῖστα ἐξ αὐτῶν.

Εἰς τὸν παρατιθέμενον πίνακα I ἀναγράφονται τὰ ἀποτελέσματα τῆς χημικῆς ἀναλύσεως τῶν βρουνζίνων δειγμάτων, ὡς ταῦτα εὐρέθησαν. Εἰς τὸν πίνακα II ἐγένετο ἀναγωγή τῶν ἀποτελεσμάτων τοῦ πίνακος I ἐπὶ τοῖς ἑκατόν, ὥστε νὰ δοθῇ ἡ εἰκὼν τῶν ἀρχικῶν ἀναλύσεων τῶν ἀρχαίων χαλκίνων κραμάτων. Ἐπειδὴ αἱ ἀναλύσεις ὠρισμένων δειγμάτων δὲν ὀλοκληρώθησαν, ἐλλεῖπει ἐπαρκοῦς δείγματος, αἱ ἀναφερόμενα εἰς τὸν πίνακα II τιμαὶ ὀφείλουν νὰ θεωρηθοῦν ὡς κατὰ προσέγγισιν ὀρθαί.

Ἐκ τοῦ πίνακος II συνάγεται, ὅτι ἡ περιεκτικότης τῶν ἐξετασθέντων δειγμάτων εἰς κασίτερον δὲν ἦτο ἡ αὐτὴ. Τοῦτο δὲν ἀπετέλει τυχαῖον γεγονός, ἀλλὰ ὀφείλετο εἰς τὴν πρόθεσιν τῶν μεταλλουργῶν τῆς ἐποχῆς ἐκείνης, ὅπως προσδώσουν διαφορετικὴν σκληρότητα, ἀντοχὴν καὶ ἐλατότητα εἰς τὸ παραγόμενον βρουνζίνον ὑλικόν.

## Π Ι Ν Α Κ Ε Ι

		Χαλκός Cu %	Κασσίτερος Sn %	Σίδηρος Fe %	Ἀρσενικόν As %	Θεῖον S %	Ψευδάργυρος Zn %
Τάφος 1	Ἀγγεῖον	66,82	8,63	0,29	ἀνιχνεύθη*		ἀνιχνεύθη
» 5	Τεμ. βελόνης	59,05	11,66	ἀνιχνεύθη	»	0,14	»
» 12	Τεμ. ἄμορφα	93,83	0,36	»	0,30	0,060	»
» 13	» »	64,81	6,81	0,35	0,39		»
» 124	Βραχιόλι	68,14	7,18	ἀνιχνεύθη	0,19		»
» 131	Τεμ. ἐλάσματος ἀγνώστου προε- λεύσεως	65,74	5,64	»	ἀνιχνεύθη		»
» 147	Τεμ. πόρπης	62,44	6,90	»	»		»
» Σ <sub>2</sub>	Πιθανῶς κά- τοπτρον	67,60	6,90	»	0,26		»

\* Ἐλλεῖπει ἐπαρκοῦς δείγματος ἐγένετο ποιοτικὴ μόνον ἀνάλυσις εἰς πολλὰ δείγματα καὶ σημειώ-  
νεται εἰς τοὺς ἀνωτέρω πίνακας διὰ τοῦ χαρακτηρισμοῦ «ἀνιχνεύθη».

## Π Ι Ν Α Ξ Ι Ι

		Cu %	Sn %	Fe %	As %	S %	Zn %
Τάφος	1	Άγγειον	88,22	11,39	0,38	άνιχνεύθη	άνιχνεύθη
»	5	Τεμ. βελόνης	83,35	16,46	άνιχνεύθη	»	0,20
»	12	Τεμ. άμορφα	99,24	0,38	»	0,32	0,063
»	13	»	89,57	9,41	0,48	0,54	»
»	124	Βραχιόλι	90,24	9,51	άνιχνεύθη	0,25	»
»	131	Τεμ. ελάσματος	92,10	7,90	»	άνιχνεύθη	»
»	147	Τεμ. πόρπης	90,04	9,95	»	»	»
»	Σ <sub>2</sub>	Πιθανώς κά- τοπτρον	90,42	9,23	»	0,35	»

Η ύπαρξις του κασιτέρου, ως έλέχθη, καθιστά την χύτευσιν του κράματος εντός των τύπων εύκολωτέρα, μειώνει το πορώδες του μετάλλου, το όποιον προέρχεται εκ των αερίων της καμινείας και τέλος προσδίδει άντοχήν και σκληρότητα ανάλογον προς τον περιεχόμενον κασίτερον. Είναι φυσικόν, ότι άνερχομένης της περιεκτικότητος του κασιτέρου ή σκληρότης και άντοχή του βρούνζου αυξάνονται εις βάρος της ελατότητος και δυσθραυστότητος τούτου.

Κράματα περιέχοντα κασίτερον μέχρι και 13 % ελάσσονται, συρματοποιούνται ή σφυρηλατούνται εν ψυχρῷ. Άνω του ποσοστού τούτου ή εν ψυχρῷ κατεργασία είναι δυσχερής, διότι το κράμα καθίσταται έξαιρετικῶς εύθραυστον και ή σφυρηλάτησις μόνον εν θερμῷ δύναται να έπιτευχθῆ.

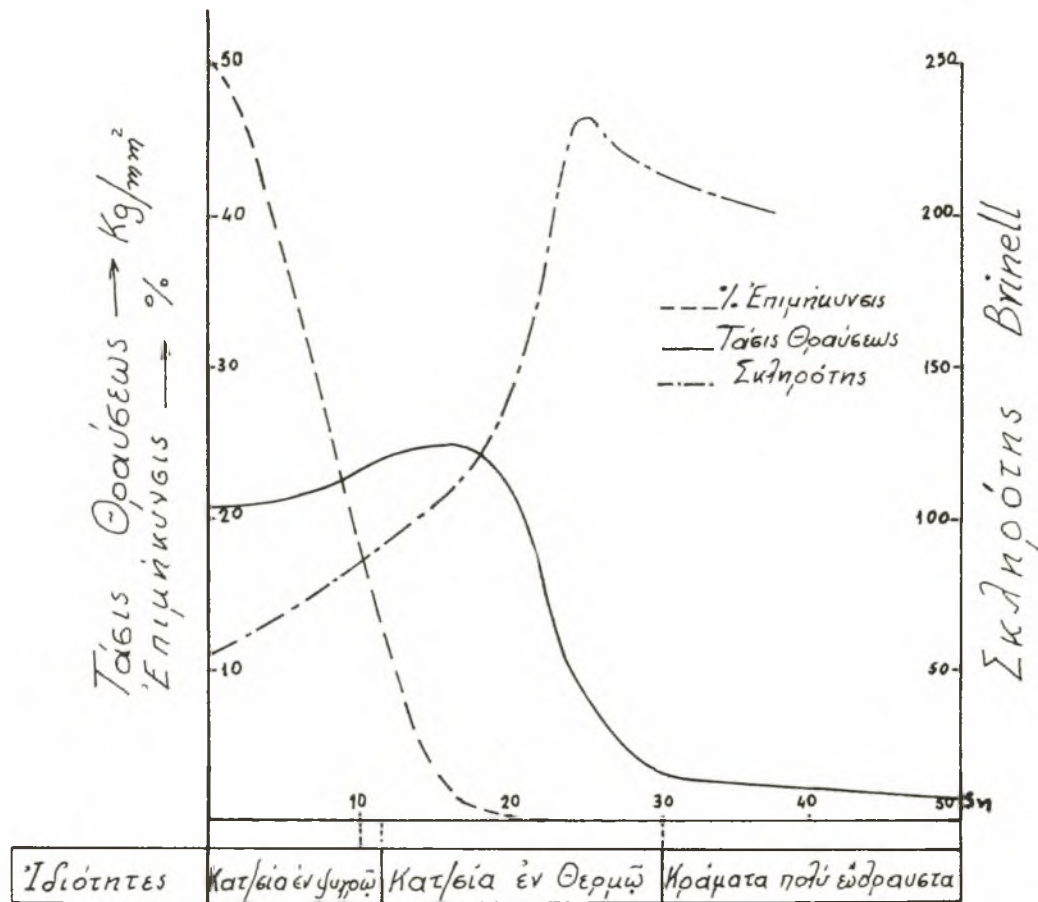
Το διάγραμμα της εικόνας 1 δίδει την σχέση των μηχανικῶν ιδιοτήτων των βρούνζων συναρτήσει της εις κασίτερον περιεκτικότητος. Παρατηρεῖται, ότι ή έπιμήκυνσις μηδενίζεται δια κασίτερον 20 %, ενῶ ή άντοχή εις έφελκυσμόν παρουσιάζει αίχμην και ή σκληρότης άνέρχεται αποτόμως. Είναι φυσικόν λοιπόν να αποκλείεται ή εν ψυχρῷ κατεργασία και να έπιτρέπεται μόνον ή εν θερμῷ. Εἰς το ίδιο διάγραμμα αναφέρονται αἱ περιοχαί της εν ψυχρῷ και εν θερμῷ κατεργασίας των βρούνζων συναρτήσει πάντοτε του % κασιτέρου.

Εἰς την εικόνα 2 απεικονίζεται ή επίδρασις του περιεχομένου κασιτέρου επί του σημείου τήξεως του κράματος.

Όλα τα κράματα χαλκοῦ, όταν σφυρηλατηθῶν εν ψυχρῷ, σκληρύνονται, λόγω

των αναπτυσσομένων εσωτερικών τάσεων, αί όποιαί προέρχονται έκ τής παραμορφώσεως του κρυσταλλικού πλέγματος.

Τήν σκλήρυνσιν του βρούνζου έγνώριζον καλώς οί άρχαιοι τεχνίται. Οί J. RAMIN και J. R. MARÉCHAL αναφέρουν προϊστορικόν ξίφος του 13<sup>ου</sup> αϊ. π. Χ., σκληρυνθέν κατόπιν σφυρηλατήσεως έν ψυχρῷ. Ἡ μετρηθεΐσα σκληρότης έκπεφρασμένη εΐς μονά-



Εικ. 1.

δας Rochwell F ήτο εΐς τὸ κέντρον τής λεπίδος 90 και πλησίον τής κόψεως 130<sup>1</sup>.

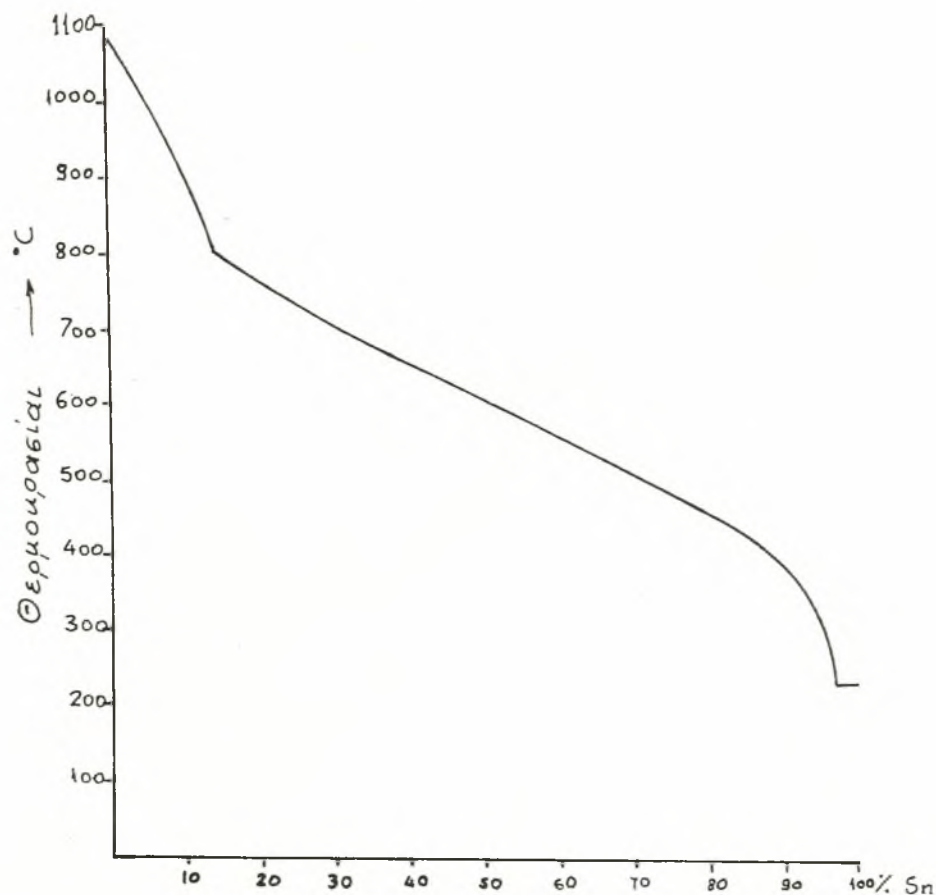
Έκ τών άνωτέρω προκύπτει, ότι τήν επιθυμητήν σκληρότητα οί άρχαιοι έπετύγχανον όχι μόνον δια τής προσθήκης κασιτέρου, αλλά και δια τής αναφερθείσης μηχανικής κατεργασίας.

Τά δοκίμια τών τάφων 1, 13, 124, 131, 147 και Σ<sub>2</sub> περιέχουν κασίτερον κυμαινόμενον μεταξύ 7,90 και 11,39 % (ιδε πίνακα II) και δέον νά θεωρηθοῦν ως κοινοί

<sup>1</sup> J. RAMIN - J. R. MARÉCHAL, L' introduction avant l'ère chrétienne, Revue de Métallurgie, du bronze en France au deuxième millénaire Avril 1965.

βροῦνζοι, οἱ ὁποῖοι δύνανται νὰ σφυρηλατηθοῦν ἐν θερμῷ ἢ ἐν ψυχρῷ. Τοιαύτην κατεργασίαν θὰ ὑπέστησαν ἀσφαλῶς τὰ ἐλάσματα τοῦ τάφου 131, τὸ πιθανολογούμενον κάτοπτρον τοῦ τάφου Σ<sub>2</sub>, τὸ βραχιόλι τοῦ τάφου 124 καὶ ἡ πόρπη τοῦ τάφου 147.

Τὰ ἄμορφα τεμάχια τοῦ τάφου 13 δὲν εἶναι γνωστὸν τί ἀκριβῶς ἦσαν. Ἡ χημικὴ σύνθεσις τοῦ ἀγγείου, τοῦ ἀνήκοντος εἰς τὸν τάφον 1, ἦτο ἡ πλέον κατάλληλος διὰ τὴν



Εἰκ. 2.

ἐξασφάλισιν χαμηλοῦ σημείου τήξεως, καλῆς ρευστότητος κατὰ τὴν χύτευσιν τοῦ ρευστοῦ κράματος καὶ καλῆς μηχανικῆς ἀντοχῆς.

Τὸ δείγμα τοῦ τάφου 12 περιέχει ἐλάχιστον κασσίτερον. Τὸ ὕλικόν τοῦτο θὰ πρέπει νὰ ἦτο πολὺ μαλακὸν καὶ εὐήλατον καὶ θὰ ἐχρησιμοποιήθη διὰ τὴν παραγωγὴν κάποιου ἀντικειμένου κατόπιν ἰσχυρᾶς μηχανικῆς κατεργασίας ἐν ψυχρῷ.

Ἡ βελόνη τοῦ τάφου 5 περιέχει 16% κασσίτερον καὶ ὡς ἐκ τούτου θὰ πρέπει νὰ ἦτο πολὺ σκληρά. Ἡ κατεργασία τῆς θὰ ἔγινε μᾶλλον ἐν θερμῷ, διότι ἐν ψυχρῷ θὰ ἦτο δύσκολος, λόγω τῆς ὑψηλῆς περιεκτικότητος εἰς κασσίτερον. Ὑπῆρχε καὶ ἡ περιπτώσις κατεργασίας ἐν ψυχρῷ κατόπιν ἀποτόμου ψύξεως τοῦ κράματος ἐκ τινος θερμο-

κρασίας, ἀλλὰ δὲν εἶναι βέβαιον, ἐὰν ὁ μεταλλουργὸς τοῦ 12 αἰ. π.Χ. ἐγνώριζε τοιαύτας θερμοκᾶς κατεργασίας<sup>1</sup>.

Τὰ ὑπόλοιπα στοιχεῖα, τὰ ὁποῖα εὐρέθησαν κατὰ τὴν ἀνάλυσιν, ἦτοι ὁ σίδηρος, τὸ ἀρσενικόν, τὸ θειόν καὶ ὁ ψευδάργυρος, ἀπετέλουν ἀκαθαρσίας, αἱ ὁποῖαι προῦπῆρχον ἐντὸς τῶν μεταλλευμάτων. Τὰ στοιχεῖα ταῦτα ἀπαντοῦν ὑπὸ μορφήν ὀξειδίων ἢ θειούχων ἐνώσεων, ἐκ τῶν ὁποίων ἐλευθεροῦνται κατὰ τὴν πορείαν τῆς μεταλλουργικῆς κατεργασίας τῶν μεταλλευμάτων καὶ συνοδεύουν τελικῶς τὸ παραγόμενον μέταλλον ἢ κρᾶμα.

Ἡ σχετικῶς ὑψηλὴ περιεκτικότης εἰς ἀρσενικόν καὶ ἰδίως τοῦ δείγματος τοῦ τάφου 13 (0,54%) ἐνισχύει τὴν ἄποψιν, ὅτι ἡ πρώτη ὕλη θὰ συνίστατο ἐκ χαλκοκυριτῶν, τῶν ὁποίων ἡ χρῆσις, ὡς πρώτων ὑλῶν διὰ τὴν παραγωγὴν χαλκοῦ, εἶχεν ἀρχίσει, ὡς ἀνεφέρθη, ἀπὸ τὸν 16<sup>ον</sup> αἰ. π.Χ.. Ὑπὲρ τῆς ἰδίας ἀπόψεως συνηγορεῖ καὶ ἡ σχετικῶς σημαντικὴ περιεκτικότης τῶν κραμάτων εἰς σίδηρον, ὁ ὁποῖος ἦτο τῆς τάξεως τῶν 0,38-0,50%. Μία ἄλλη ἔνδειξις εἶναι καὶ ἡ ἠϋξημένη περιεκτικότης εἰς θειόν τοῦ δείγματος τοῦ τάφου 5, ἀνερχομένου εἰς 0,2%.

Ὁ ψευδάργυρος συνυπάρχει εἰς ὅλα τὰ κράματα καὶ ἀνιχνεύθη χρωματογραφικῶς.

Ἡ ἀνίχνευσις νικελίου διὰ τῆς χρωματογραφικῆς μεθόδου ἦτο ἀρνητικὴ.

### Σ κ ω ρ ί α Χ α λ κ ο ῦ

#### Π Ι Ν Α Ξ Ι Ι Ι

	Cu Χαλκός	Sn Κασσίτερος	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ὄξειδ. σιδήρου	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ὄξειδ. ἀργιλίου	SiO <sub>2</sub> Διοξειδ. πυριτίου	CaO Ὄξειδ. ἀσβεστ.	MgO Μαγνησία	As Ἀρσενικόν	P Φοσφόρος
Τάφος 137	21,11%	4,76% ἢ SnO <sub>2</sub> 6,04	3,83%	10,89%	38,56%	3,36%	2,75%	0,27%	0,78%

Ἡ παρουσία τοῦ διοξειδίου τοῦ κασσιτέρου ἐντὸς τῆς σκωρίας ἐνισχύει τὴν ἄποψιν, ὅτι ὁ κασίτερος δὲν προσετέθη ὡς μέταλλον ἐκ τῶν ὑστέρων εἰς τὸν ἔτοιμον χαλκόν, ἀλλ' ἀνεμίχθη ὑπὸ μορφήν μεταλλεύματος, πιθανὸν κασσιτερίτου (SnO<sub>2</sub>) μετὰ τοῦ μεταλλεύματος χαλκοῦ καὶ ἐκαμινεύθησαν ταυτόχρονως. Πράγματι, ἐὰν παρήγετο πρῶτον χαλκός διὰ τῆς καμινείας τῶν μεταλλευμάτων του καὶ ἐκ τῶν ὑστέρων ἐτήκοντο ποσότητες χαλκοῦ καὶ κασσιτέρου πρὸς παραγωγὴν βρούνζου, ἡ παρουσία τοῦ διοξειδίου τοῦ κασσιτέρου ἐντὸς τῆς σκωρίας θὰ ἦτο ἀδικοιολόγητος. Τοῦτο ὅμως δὲν ἀποκλείει καὶ τὴν παραγωγὴν χαλκοῦ ἐπιτοπίως ἐξ ἑλληνικῶν μεταλλευμάτων καὶ τὴν ἐκ τῶν ὑστέρων τῆξιν τούτου μετὰ μεταλλικοῦ κασσιτέρου, ὁ ὁποῖος ὁπωσδήποτε θὰ εἰσῆγετο.

<sup>1</sup> Γ. Ι. ΒΑΡΟΥΦΑΚΗΣ, Συμβολὴ εἰς τὴν ἔρευναν τῆς διαβρώσεως ἀρχαίων βρούνζων, διατριβὴ ἐπὶ διδακτορία, Ἀθῆναι 1965, σ. 55, μέρος ΙΙ.



Ἡ εἰσαγωγή μεταλλεύματος ἢ μεταλλικοῦ κασσίτερου πιθανὸν νὰ ἐξηγητᾶτο καὶ ἐκ τοῦ ἐκάστοτε κόστους αὐτῶν. Ἐὰν εἰς κάποιαν περιοχὴν τῆς Ἀσίας ἢ τῆς Εὐρώπης ὑπῆρχεν εἰς ὠρισμένας ἐποχὰς διαθέσιμος κασσίτερος εἰς καλὴν τιμὴν καὶ τὸ κόστος μεταφορᾶς χαμηλόν, τότε θὰ ἦτο συμφερότερον νὰ εἰσάγεται τὸ μέταλλον ἀντὶ νὰ μεταφέρεται τὸ μετάλλευμα τούτου, τὸ ὁποῖον περιέχει τὸν κασσίτερον μόνον κατὰ ἓνα ποσοστόν. Τὸ ὑπόλοιπον ἀποτελεῖ τὸ στεῖρον καὶ ἄχρηστον γαιῶδες ὑλικόν (gangue), διὰ τὸ ὁποῖον ὁ ναῦλος μεταφορᾶς θὰ ἦτο σχεδὸν ὁ ἴδιος, ὡς ἐὰν μετεφέρετο μεταλλικὸς κασσίτερος.

Τέλος αἱ μεγάλαι περιεκτικότητες τῆς σκωρίας εἰς χαλκόν (21,11%) καὶ κασίτερον (4,76%) ὑποδηλοῦν, ὅτι πρόκειται μᾶλλον περὶ ἀποτυχημένου χυτηρίου.

Σιδηροῦν ἀντικείμενον τάφου Σ<sub>2</sub>. Τὸ μέταλλον ἦτο πλήρως ὠξειδωμένον καὶ εἶχεν οὐσιαστικῶς μεταβληθῆ καὶ πάλιν εἰς ὄρυκτόν. Μετὰ τὴν λειοτριβήσιν πρὸς παρασκευὴν τοῦ πρὸς ἀνάλυσιν δείγματος τὸ χρῶμα τῆς κόνεώς του ἦτο κίτρινον.

Ἡ ἀνάλυσις ἀναγράφεται εἰς τὸν πίνακα IV, στήλη Α. Εἰς τὴν στήλην Β ἀναφέρεται ἡ χημικὴ ἀνάλυσις, ὡς θὰ ἦτο πρὸ τῆς ὀξειδώσεως τοῦ σιδήρου.

## Π Ι Ν Α Κ Ε Ι V

Σιδηροῦν ἀντικείμενον τάφου Σ<sub>2</sub>

	Α	Β
Σίδηρος (Fe)	59,57 %	98,41 %
Πυρίτιον (Si)	0,42 %	0,69 %
Θεῖον (S)	0,16 %	0,264 %
Φωσφόρος (P)	0,383 %	0,633 %
Μαγγάνιον (Mn)	—	—
Νικέλιον (Ni)	—	—

Ἡ παντελής ἔλλειψις μαγγανίου, νικελίου καὶ κοβαλτίου ἀποκλείουν τὴν μετεωριτικὴν προέλευσιν τοῦ σιδήρου. Ὡς γνωστόν, ὁ σίδηρος τῶν μετεωριτῶν περιέχει τὰ στοιχεῖα ταῦτα εἰς σημαντικὰς ἐνίοτε ποσότητας. Τὸ νικέλιον ἀνέρχεται πολλάκις μέχρι 8% καὶ εἰς ὠρισμένα σημεῖα τοῦ αὐτοῦ μετεωρίτου ἡ περιεκτικότης του κυμαίνεται μεταξὺ 5 καὶ 16%.

Οἱ μετεωρῖται ἀπετέλεσαν, ὡς γνωστόν, τὰς πρώτας πηγὰς σιδήρου τῶν προϊστορικῶν λαῶν καὶ ἡ οὐράνιος προέλευσίς του ἐδημιούργησε πλῆθος δοξασιῶν.

Τὸν 12<sup>ον</sup> αἰ. π. Χ. ἡ ἀναγωγή τοῦ σιδηρομεταλλεύματος πρὸς παραγωγὴν σιδήρου ἦτο πλέον γνωστή. Τὰ κύρια κέντρα τῆς σιδηρομεταλλουργίας εὐρίσκοντο εἰς τὴν

χώραν τῶν Χιτιτιῶν, ἡ ὁποία κατελάμβανε τὴν σημερινὴν Μ. Ἀσίαν μέχρι τοῦ Καυκάσου.

Ἡ παραγωγή τοῦ σιδήρου ἦτο ἐργασία πολὺ δύσκολος, διότι τὸ μέταλλον τοῦτο τήκεται εἰς τοὺς  $1540^{\circ}$  C, ἐνῶ ὁ χαλκὸς εἰς τοὺς  $1083^{\circ}$  C καὶ τὰ κράματα αὐτοῦ μετὰ τοῦ κασσιτέρου εἰς πολὺ χαμηλοτέρας θερμοκρασίας (εἰκ. 2). Διὰ τοῦτο καὶ καθυστέρησε πολὺ ἡ παραγωγή σιδήρου παρὰ τὴν ὑψηλὴν στάθμην τῶν μεταλλουργικῶν γνώσεων τῶν προϊστορικῶν λαῶν. Ὁ σίδηρος κατὰ τὸν 12<sup>ον</sup> αἰ. π. X. ἐθεωρεῖτο πολύτιμον μέταλλον καὶ δὲν ἐχρησιμοποιεῖτο εἰς μεγάλην κλίμακα διὰ τὴν παραγωγὴν ὄπλων καὶ ἐργαλείων. Ἡ ἱστορία τοῦ σιδήρου ἀρχίζει κυρίως ἀπὸ τὴν ἐποχὴν τῆς ἀνακαλύψεως τῆς  $\chi\alpha\lambda\upsilon\beta\acute{\omega}\sigma\epsilon\omega\varsigma$ , δηλ. τῆς μετατροπῆς τοῦ σιδήρου εἰς σκληρὸν χάλυβα.

Ὁ σίδηρος μετὰ τοῦ ἀνθρακος σχηματίζει μίαν σειρὰν κραμάτων, τὰ ὁποῖα εἶναι γνωστὰ ὡς χάλυβες. Ὁ χάλυψ, δηλ. τὸ κράμα σιδήρου - ἀνθρακος, ὑφίσταται ὠρισμένας μεταβολὰς τῆς κρυσταλλικῆς του δομῆς, ὅταν θερμαίνεται ἢ ψυχόμενος διέρχεται διὰ τινων θερμοκρασιῶν. Αἱ θερμοκρασίαι, εἰς τὰς ὁποίας πραγματοποιοῦνται αἱ μετατροπαὶ αὗται τῆς δομῆς του, ὀνομάζονται κρίσιμα σημεῖα. Διὰ νὰ γίνῃ ὁμοῦς μία ὁποιαδήποτε ἀλλαγὴ ἐντὸς τῆς στερεᾶς μάζης ἀπαιτεῖται χρόνος, διότι τὰ ἄτομα διαχέονται βραδύτατα, ὅταν τὸ μέταλλον εὐρίσκεται εἰς τὴν στερεὰν κατάστασιν. Θὰ πρέπει λοιπὸν ἢ ψῦξις διὰ τῶν κρίσιμων σημείων νὰ εἶναι βραδυτάτη, ὥστε νὰ δοθῇ ὁ ἀπαιτούμενος καιρὸς εἰς τὰ ἄτομα νὰ λάβουν τὰς νέας των θέσεις εἰς τὴν νέαν κρυσταλλικὴν δομὴν. Ἐνα τοιοῦτον κρίσιμον σημεῖον τοῦ χάλυβος εἶναι ἡ θερμοκρασία τὸν  $723^{\circ}$  C.

Ἐὰν δι' οἰονδήποτε λόγον ἢ ψῦξις γίνῃ ταχέως κατὰ τὴν διάβασιν διὰ τοῦ κρίσιμου σημείου τῶν  $723^{\circ}$  C, ἡ διάχυσις τῶν ἀτόμων πρὸς σχηματισμὸν τῆς νέας δομῆς ἀναστέλλεται μερικῶς ἢ ὀλικῶς. Ἡ ἀναστολὴ αὕτη τοῦ μετασχηματισμοῦ εἶναι γνωστὴ ὡς βαφή.

Διὰ τῆς βαφῆς τῶν χάλυβων ἐπιτυγχάνονται ἐξαιρετικαὶ μηχανικαὶ ιδιότητες ὡς πρὸς τὴν σκληρότητα καὶ τὴν ἀντοχὴν των.

Ἡ ἀνακάλυψις ὑπὸ τῶν ἀρχαίων μεταλλουργῶν τῆς τεχνικῆς τῆς παραγωγῆς χάλυβος καὶ τῆς βαφῆς αὐτοῦ ἀπετέλεσεν οὐσιαστικῶς τὴν εἴσοδον εἰς τὴν ἐποχὴν τοῦ σιδήρου. Ἡ μεγάλη σκληρότης τοῦ νέου αὐτοῦ μετάλλου τὸ ἐπέβαλεν ἐφ' ὄλων τῶν μέχρι τότε χρησιμοποιουμένων λιθίνων καὶ μεταλλικῶν ὑλικῶν, τὰ ὁποῖα καὶ ἐξετόπισε ταχέως, λόγῳ τῶν ἐξαιρετικῶν μηχανικῶν του ιδιοτήτων εἰς τὴν κατασκευὴν ὄπλων καὶ ἐργαλείων.

Ἀπὸ τῆς 1<sup>ης</sup> χιλιετηρίδος π. X., ἡ ὁποία θεωρεῖται συμβατικὸν ὁρόσημον τῆς νέας ἐποχῆς τοῦ σιδήρου ἢ καλλίτερον τοῦ χάλυβος, ἡ ἀνάπτυξις τοῦ τεχνικοῦ πολιτισμοῦ ἐξελιίσεται ταχύτατα καὶ ἡ ἱστορία τῆς ἀνθρωπότητος γράφεται πλέον εἰς αἰῶνας καὶ ὄχι εἰς χιλιετηρίδας.

Τὸ σιδηροῦν ἀντικείμενον τῆς Περαιτῆς ἀπετέλει κατὰ τὸν ἀνασκαφέα πιθανῶς τμήμα μαχαιριδίου, τὸ ὁποῖον πρέπει νὰ εἶχεν εἰσαχθῆ ἐκ τῆς περιοχῆς τῆς Ἀν. Μεσογείου. Τοῦτο θὰ ἦτο κατὰ πᾶσαν πιθανότητα χάλυβδινον, διότι, ὡς γνωστόν, οἱ Χιτιτῆται ἐγνώριζον τὴν τεχνικὴν τῆς χάλυβώσεως ἀπὸ τοῦ 13<sup>ου</sup> αἰῶνος π. X. Ἡ ἐργασία

ὅμως τῆς παραγωγῆς τοῦ χάλυβος καὶ τῆς βαφῆς αὐτοῦ ἦτο ἀκόμη πολὺ ἐπίπονος καὶ διὰ τοῦτο ἡ κατασκευὴ χαλυβδίνων ἀντικειμένων ἦτο περιορισμένη.

Ἐκ τῆς χημικῆς ἀναλύσεως τοῦ σιδηροῦ ἀντικειμένου προκύπτει, ὅτι τοῦτο θὰ προῆλθεν ἐκ τῆς ἀναγωγῆς πλουσίου εἰς σίδηρον μεταλλεύματος. Ὡς καύσιμον καὶ συγχρόνως ἀναγωγικὸν θὰ ἐχρησιμοποιήθη τὴν ἐποχὴν ἐκείνην ξυλάνθραξ.

Αἱ εὐρεθεῖσαι σημαντικαὶ ποσότητες θείου (S) καὶ φωσφόρου (P) ἦσαν ἀκαθαρσίαι, αἱ ὁποῖαι θὰ προῆλθον ἐκ τοῦ μεταλλεύματος καὶ τοῦ χρησιμοποιηθέντος καυσίμου.

Τὸ πυρίτιον (Si) ἦτο συστατικὸν κυρίως τοῦ μεταλλεύματος. Ἡ ἐξαγωγικὴ μεταλλουργία τῆς ἐποχῆς ἐκείνης ἐπραγματοποιεῖτο εἰς τοὺς 1200-1300° C καὶ ἐπειδὴ ἡ θερμοκρασία τήξεως τοῦ σιδήρου εἶναι τῆς τάξεως τῶν 1500° C, ἀναλόγως τῶν περιεχομένων ξένων πρὸς αὐτὸν στοιχείων, ἐλαμβάνετο κατὰ τὸ πέρασ τῆς καμινείας μία διάπυρος μάζα, συνισταμένη ἐκ στερεοῦ σιδήρου, ρευστῆς σκωρίας καὶ μὴ ἀναχθέντος μεταλλεύματος. Τὴν μάζαν ταύτην κατειργάζοντο διὰ σφυρηλασίας, προκειμένου νὰ ἀποβληθῇ ἡ ρευστὴ σκωρία καὶ γενικῶς τὸ μὴ μεταλλικὸν ὑλικόν. Παρ' ὅλα ταῦτα ὁ σίδηρος περιεῖχε πάντοτε ὑπὸ μορφήν ἐγκλεισμάτων πυριτικὰς ἐνώσεις, μὴ ἀναχθέντα ὀξειδία σιδήρου καὶ ἄλλας ἐνώσεις, ὡς θειούχους καὶ φωσφορούχους.

Εἶναι ἀπίθανον, ἕνα μικρὸν ποσοστὸν τοῦ εὐρεθέντος κατὰ τὴν χημικὴν ἀνάλυσιν πυριτίου νὰ ἦτο ἐλεύθερον, δεδομένου ὅτι ἡ ἀναγωγή τοῦ διοξειδίου τοῦ πυριτίου (SiO<sub>2</sub>) πρὸς πυρίτιον (Si) εἶναι ἰσχυρῶς ἐνδόθερμος ἀντίδρασις, ἐπιτυγχανομένη μόνον εἰς ὑψηλὰς θερμοκρασίας τῆς τάξεως τῶν 1400-1500° C. Τοῦτο ὅμως ἦτο ἀδύνατον τὴν ἐποχὴν ἐκείνην. Διὰ τοῦτο τὸ εὐρεθὲν πυρίτιον θὰ εὐρίσκετο ἐντὸς τῆς μεταλλικῆς μάζης τοῦ σιδηροῦ ἀντικειμένου ὑπὸ μορφήν κάποιας πυριτικῆς ἐνώσεως.

#### Σ Υ Μ Π Ε Ρ Α Σ Μ Α

I. Τὰ ἐκ κραμάτων χαλκοῦ ἐξετασθέντα ἀντικείμενα τῆς Περαιτῆς θὰ παρήχθησαν κατὰ τοὺς ἐξῆς πιθανοὺς τρόπους:

α) Τῆξις χελωνῶν χαλκοῦ καὶ κασιτέρου, εἰσαγομένων ἐκ τοῦ ἐξωτερικοῦ εἰς ὄρισμένας ἀναλογίας ἀναλόγως τῆς ἐπιθυμητῆς σκληρότητος καὶ ἀντοχῆς τοῦ παραγομένου κράματος.

β) Παραγωγή πρῶτον χαλκοῦ διὰ τῆς καμινείας ἐγχωρίων μεταλλευμάτων χαλκοῦ καὶ κυρίως πυριτῶν, οἱ ὁποῖοι πρὸ τῆς ἀναγωγῆς ὑφίσταντο φρυξίν πρὸς ὀξειδωσίν τῶν θειούχων ἐνώσεων εἰς ὀξειδία χαλκοῦ. Ἐν συνεχείᾳ τῆξις τοῦ, ὡς ἀνωτέρω, ληφθέντος χαλκοῦ μετὰ χελωνῶν εἰσαχθέντος κασιτέρου.

γ) Σύγχρονος καμινεία ἐγχωρίων μεταλλευμάτων χαλκοῦ μετὰ εἰσαγομένων μεταλλευμάτων κασιτέρου.

δ) Ἐπανάτηξις παλαιῶν καὶ ἀχρήστων βρουνζίνων ἀντικειμένων, ἐγχωρίων καὶ ξένων, πρὸς χύτευσιν νέων τοιούτων.

II. Ἡ ἀναλυθεῖσα σκωρία περιεῖχεν 6,04% διοξειδίου τοῦ κασιτέρου (SnO<sub>2</sub>), πρῶγμα, τὸ ὁποῖον συνηγορεῖ ὑπὲρ τῆς τρίτης ἀπόψεως ὡς πρὸς τὴν παραγωγὴν βρουνζῶν, ἥτοι τῆς συγχρόνου καμινείας μεταλλευμάτων χαλκοῦ καὶ εἰσαγομένων μεταλλευ-

μάτων κασσιτέρου. Τοῦτο ὅμως δὲν ἀποκλείει δι' ἄλλας περιπτώσεις καὶ τὴν δευτέραν ἄποψιν, δηλ. τῆς προσθήκης μεταλλικοῦ κασσιτέρου.

Τέλος πολλά ἐκ τῶν βρουνζίνων ἀντικειμένων πιθανὸν νὰ εἰσήγοντο ἐκ τῆς Μέσης Ἀνατολῆς, μετὰ τῆς ὁποίας ὑπῆρχεν ἀρκετὰ ἀνεπτυγμένον ἐμπόριον.

III. Ἡ χημικὴ ἀνάλυσις ἔδειξεν, ὅτι τὸ δοκίμιον τοῦ τάφου 5, τὸ ὁποῖον ἀνήκεν εἰς τεμάχιον βελόνης, ἦτο ἀρκετὰ σκληρόν, καθ' ὅσον περιεῖχε 16,46 % κασσίτερον. Εἶναι βέβαιον, ὅτι ἡ διαμόρφωσις τῆς βελόνης θὰ ἔγινε διὰ μηχανικῆς κατεργασίας ἐν θερμῷ, διότι κρᾶμα τοιαύτης μεγάλης περιεκτικότητος εἰς κασσίτερον καθίσταται εὐθραυστον κατὰ τὴν ἐν ψυχρῷ κατεργασίαν (εἰκ. 1).

Τὰ ἄλλα κρᾶματα εἶναι συνήθεις βρουνζοί, ἐκτὸς τοῦ δείγματος τοῦ τάφου 12, τὸ ὁποῖον περιέχει 99,24 % χαλκόν.

Ἡ σχετικῶς ὑψηλὴ περιεκτικότης εἰς ἀρσενικόν (0,54 %) καὶ σίδηρον (0,48 %) δεικνύει, ὅτι αἱ χρησιμοποιηθεῖσαι πρῶται ὑλαὶ παραγωγῆς χαλκοῦ ἦσαν πυρίται.

IV. Τὸ σιδηροῦν ἀντικείμενον δὲν προέρχεται ἐκ μετεωριτῶν, διότι δὲν περιέχει καθόλου νικέλιον, μαγγάνιον ἢ κοβάλτιον.

Ἡ ἔλλειψις μαγγανίου καὶ ἡ ὑψηλὴ περιεκτικότης εἰς θεῖον καὶ φωσφόρον δεικνύει, ὅτι τοῦτο προῆλθε διὰ τῆς ἀναγωγῆς πλουσίου μεταλλεύματος σιδήρου τῇ βοήθειᾳ ξυλάνθρακος, ὡς καυσίμου καὶ ἀναγωγικοῦ.

Τὸ περιεχόμενον πυρίτιον θὰ ἦτο μᾶλλον πυριτικὸν ἔγκλεισμα, προερχόμενον ἐκ τῆς παγιδεύσεως ὑπὸ τοῦ μετάλλου σκωρίας κατὰ τὴν καμινίαν καὶ ὄχι ἐλεύθερον πυρίτιον. Αἱ χαμηλαὶ θερμοκρασίαι, τὰς ὁποίας ἐπετύγχανον, δὲν ἦσαν ἀρκετὰ νὰ ἐξασφαλίσουν τὴν ἰσχυρῶς ἐνδόθερμον ἀντίδρασιν ἀναγωγῆς τοῦ διοξειδίου τοῦ πυριτίου ( $\text{SiO}_2$ ) πρὸς πυρίτιον (Si), ὅπως γίνεται σήμερον εἰς τὴν ὑψικάμινον.

Γ. Ι. ΒΑΡΟΥΦΑΚΗΣ

## S U M M A R Y

I. The investigation on the tin - bronze objects found in the mycenaean cemetery of Perati (12 century B. C.) leads to the following deductions as far as their manufacture is concerned :

a) Imported copper and tin ingots were melted together in certain proportions depending on the desired hardenability and strengthness of the end product.

b) Copper was manufactured locally by smelting copper ores, mainly pyrites. The latter were first calcined to oxidize the sulphide compounds of copper to oxides.

Copper was finally melted with imported tin ingots.

c) Local copper ores and imported tin ores were smelted together in certain proportions to produce tin bronze.

d) Local or foreign bronze scrap was probably used as raw material, re-melted and cast into new shapes.

II. The analysed copper slag contained 6,04% tin dioxide ( $\text{SnO}_2$ ); this proves that bronze was manufactured according to «c», at least in this particular case. Nevertheless, both «b» and «c» processes might be applied depending on the availability and cost of the imported metallic tin compared with the cost of tin ore.

Finally many bronze objects were probably imported from the Middle East with which commercial relations were highly developed.

III. Sample from tomb 5 belonged to a needle. Chemical analysis showed it to consist of a hard bronze due to the high tin content of 16,46%. This probably was formed under hot working conditions, because cold working would render it very brittle.

The relatively high contents of arsenic (0,54%) and iron (0,48%) indicate that the raw materials used for the manufacture of copper were pyrites. The smelting of pyrites had already started in the 16th century B. C.

IV. The iron object was probably a piece of a knife blade imported according to Sp. Iakovidis from the Near East.

The complete absence of Ni, Mn and Co indicates that the raw material used was not a meteorite. Chemical analysis proved that the iron in question with no manganese and so high sulphur (S) and phosphorous (P) contents was the product of reduction of a rich iron ore realised in prehistoric time.

Silicon was incorporated in the metal as silicate inclusions rather than as silicon dissolved in iron in the form of solid solution. Smelting temperatures were too low at those times to allow the highly endothermic reduction of silica ( $\text{SiO}_2$ ) to silicon (Si), as it happens nowadays in blast furnaces at the temperatures of 1400 - 1500° C.

Chemical analysis of the bronze objects are found in table I. They were completely mineralised except the sample belonging to tomb 12. In table II a picture of their original analysis is given.

Table III gives the copper slag analysis.

Table IV, column A refers to the mineralised iron object, while column B indicates its original analysis.

G. J. V.