



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ
ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ

**ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ ΤΟΥ
ΜΑΡΜΑΡΟΥ ΑΡΧΑΙΩΝ ΜΝΗΜΕΙΩΝ ΜΕ ΦΥΣΙΚΕΣ
ΜΕΘΟΔΟΥΣ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΛΑΡΙΟΥ ΕΙΡΗΝΗ

Επιβλέπων Ερευνητής: Ι. Μανιάτης, ΕΚΚΕΦΕ «Δημόκριτος»

Υπεύθυνη Καθηγήτρια: Ρ. Βλαστού-Ζάννη, ΕΜΠ

ΑΘΗΝΑ, ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2011

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η διπλωματική αυτή εργασία υποβλήθηκε στον Τομέα Φυσικής της Σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου και εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Αρχαιομετρίας του Ινστιτούτου Επιστήμης Υλικών του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος».

Το αντικείμενο της, με γοήτεψε από την αρχή καθώς μέσω της επιστήμης που σπούδασα - της φυσικής - μπόρεσα να έρθω σε άμεση επαφή και να επεξεργαστώ, αρχαιολογικά αντικείμενα που υπό διαφορετικές συνθήκες δε θα μου επιτρέπονταν καν να αγγίξω! Παράλληλα μέσα από την έρευνα αυτή, κατανόησα βαθύτερα φυσικές έννοιες που πρωτύτερα μόνο σε θεωρητικό επίπεδο είχα μελετήσει. Έτσι, οι γνώσεις που αποκόμισα από το προπτυχιακό επίπεδο σπουδών μου εμπλουτίστηκαν με τον καλύτερο δυνατό τρόπο.

Στόχος της έρευνας, ήταν να μελετήσουμε το μάρμαρο, ένα υλικό που επεξεργάζεται με συνδυασμό επιστημονικών μεθόδων και μπορεί να μας προσφέρει εξαιρετικές πληροφορίες.

Η παρούσα εργασία, εκπονήθηκε κάτω από την επίβλεψη του Δρα. Γ. Μανιάτη, διευθυντή του Εργαστηρίου Αρχαιομετρίας τον οποίο οφείλω πρώτα και κύρια να ευχαριστήσω για την καθοδήγηση του, τις χρήσιμες υποδείξεις του, τον πολύτιμο χρόνο που αφιέρωσε σε μένα εξηγώντας μου με υπομονή κάποιες έννοιες καθώς και για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε.

Θα ήθελα επιπλέον να ευχαριστήσω όλους εκείνους που συνέβαλλαν στην έναρξη, την πορεία και την ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας. Ευχαριστώ θερμά τον υποψήφιο διδάκτορα Δημήτρη Ταμπακόπουλο για όλη του τη βοήθεια στο πειραματικό κομμάτι της εργασίας και την προθυμία του. Επίσης ευχαριστώ την Καθηγήτρια του Τομέα Φυσικής κα Ρ. Βλαστού-Ζάννη που με έφερε σε επαφή με τον κόσμο της αρχαιομετρίας, για την προθυμία της να με βοηθήσει, τις χρήσιμες συμβουλές και για την τελική αξιολόγηση της διπλωματικής αυτής εργασίας. Τέλος οφείλω να ευχαριστήσω τον Επίκουρο Καθηγητή του Τομέα Φυσικής κο Μ. Κόκκορη που δέχτηκε να αφιερώσει χρόνο προκειμένου να μελετήσει και να αξιολογήσει την εργασία αυτή.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διπλωματική, διερευνούμε την προέλευση του μαρμάρου αρχαίων μνημείων. Η προσπάθεια αυτή ξεκίνησε έπειτα από εκλύσεις αρχαιολόγων, συλλεκτών και ιστορικών τέχνης, για τους οποίους είναι εξαιρετικά σημαντική αυτή η γνώση για την εξαγωγή ιστορικών συμπερασμάτων. Ο προσδιορισμός της προέλευσης θα επιτευχθεί με συνδυασμό φυσικοχημικών τεχνικών και έχοντας στη διάθεση μας τη βάση δεδομένων του Εργαστηρίου Αρχαιομετρίας του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» (Μαντή 1993, Πολυκρέτη 1999, Βάκουλης 2000, Ταμπακόπουλος 2011) η οποία περιλαμβάνει δείγματα από τα περισσότερα γνωστά αρχαία λατομεία. Στα πλαίσια της εργασίας αυτής, αναζητούμε την προέλευση αρχαίων μαρμαρίνων έργων τέχνης που βρίσκονται στο Αρχαιολογικό Μουσείο της Σπάρτης. Πολλά από τα δείγματα μάλιστα είναι τμήματα που προέρχονται από το Αμυκλαίο, (κτίσμα προς τιμήν του θεού Απόλλωνα που χρονολογείται στο 500 π.Χ. περίπου). Για το σκοπό αυτό ήταν απαραίτητο να εμπλουτιστεί η βάση δεδομένων του εργαστηρίου, με δείγματα από δυο αρχαία λατομεία της περιοχής που είχαν εντοπιστεί από ομάδα του Πανεπιστημίου Αθηνών υπό την καθγήτρια Αρχαιολογίας κα Γεωργία Αλευρά. Τα λατομεία αυτά βρίσκονται στον Ταΰγετο και ονομάζονται «Γυναίκα» και «Πλατυβούνι». Επιπλέον, αναζητήσαμε την προέλευση δειγμάτων από μια αρχαία ρωμαϊκή βίλα που βρίσκεται στο Άργος Ορεστικό.

Από τη σκοπιά της φυσικής, μπορούμε να απαντήσουμε σε μεγάλο ποσοστό με απόλυτη βεβαιότητα στο ερώτημα “από πού προέρχεται ένα αρχαίο μάρμαρο;”. Αυτό τα τελευταία χρόνια επιτυγχάνεται με το συνδυασμό τριών πειραματικών μεθόδων (Maniatis et al 2010):

- Τον προσδιορισμό του μεγέθους μέγιστου κόκκου του μαρμάρου.
- Την φασματοσκοπία ηλεκτρονικού παραμαγνητικού συντονισμού (EPR)
- Τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του λόγου των σταθερών ισotόπων άνθρακα και οξυγόνου.

Έπειτα από την εξαγωγή των αποτελεσμάτων του πειράματος, αυτό που θα μας οδηγήσει τελικά στον στόχο μας είναι η στατιστική τους επεξεργασία. Το μέγεθος μέγιστου κόκκου κάθε δείγματος, και παράμετροι που λήφθηκαν από το EPR εισάγονται σε προγράμματα στατιστικών διαδικασιών ταξινόμησης και ομαδοποίησης. Με αυτό τον τρόπο αποκλείονται περιοχές προέλευσης που τα χαρακτηριστικά του μαρμάρου δεν ταιριάζουν με το εξεταζόμενο και έτσι ταυτίζεται με την περιοχή από όπου προήλθε.

Το πειραματικό μέρος της εργασίας αυτής, περιλαμβάνει τη συνδυαστική χρήση δύο εκ των παραπάνω τεχνικών και συγκεκριμένα τη μέτρηση του μέγιστου κόκκου των δειγμάτων και την μελέτη τους με φασματοσκοπία ηλεκτρονικού παραμαγνητικού συντονισμού και στην συνέχεια τη στατιστική επεξεργασία των δεδομένων. Στην πορεία της ανάγνωσης θα γίνει σαφής η πορεία του πειράματος και θα παρατεθεί όλο το απαραίτητο θεωρητικό υπόβαθρο ώστε να γίνουν κατανοητά όλα τα στάδια που μας οδήγησαν στο στόχο μας.

ABSTRACT

The aim of this project is to determine the origin of ancient marble objects and works of art. This research started because such information is of great importance to archaeologists in order to conclude about some historical events. The determination of origin will be achieved by combination of physical methods. While processing the results we use the data base of the Laboratory of Archaeometry which includes marble samples from most of the archaeological quarries. At this project, we try to determine the origin of works of art which are at Sparta's Archaeological Museum and samples from a roman building at Argos Orestiko. Many of the samples from Sparta are parts of the "Amicleo" (temple in honor of god Apollo which dates from 500 b.C.) We also processing samples from two quarries at Taygetos mountain in order to enrich the data base of the Laboratory of Archaeometry and also to see if any of the archaeological samples is identical to samples of these quarries.

From physic's point of view, we are able to answer successfully to the question "What is the origin of an ancient marble?". The last few years we success this by combination of three experimental methods (Maniatis et al 2010):

- Determination of maximum grain size of marble (MGS)
- Electron Paramagnetic Resonance spectroscopy (EPR)
- Stable Isotope Analysis

After getting the results of the experiment, we will finally answer questions of origin by statistical processing. We insert parameters such as MGS or EPR results to a statistical processing program and in this way we find ancient quarries from the data base, samples from which are very similar to the samples we examine.

In conclusion, the experimental part of this project includes two out of the three methods mentioned above: Determination of maximum grain size and Electron Paramagnetic Resonance spectroscopy. Our final results are a combination of statistical processing and careful observation in optical microscope.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

A.ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	1
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	1
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
1.1 ΓΙΑΤΙ ΔΙΕΡΕΥΝΑΤΑΙ Η ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΤΟΥ ΜΑΡΜΑΡΟΥ;	1
1.2 ΜΕΤΑΚΙΝΗΣΗ ΤΟΥ ΜΑΡΜΑΡΟΥ ΣΤΗΝ ΑΡΧΑΙΟΤΗΤΑ.....	2
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	5
ΤΟ ΜΑΡΜΑΡΟ	5
2.1 ΟΡΙΣΜΟΣ	5
2.2 ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΜΑΡΜΑΡΟΥ	5
2.3 ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ.....	7
2.4 ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗ ΔΟΜΗ ΤΟΥ ΜΑΡΜΑΡΟΥ-ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑ ΑΤΕΛΕΙΩΝ	12
2.5 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΤΟΥ ΜΑΡΜΑΡΟΥ	13
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3	17
ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΟΥ ΕΧΟΥΝ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΕΙ ΓΙΑ ΤΟΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΤΗΣ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ ΤΟΥ ΜΑΡΜΑΡΟΥ.....	17
3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	17
3.2 ΑΝΑΛΥΣΗ ΣΤΑΘΕΡΩΝ ΙΣΟΤΟΠΩΝ	17
3.3 ΚΑΘΟΔΟΦΩΤΑΥΓΕΙΑ.....	19
3.4 ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΕ ΝΕΤΡΟΝΙΚΗ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗ.....	20
3.5 ΠΕΤΡΟΓΡΑΦΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ.....	22
3.6 ΜΕΘΟΔΟΙ ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ	23
3.7. ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΕ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ-X (XRD)	23
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4	27
ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟΥ ΠΑΡΑΜΑΓΝΗΤΙΚΟΥ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΥ (EPR).....	27
4.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	27
4.2 ΓΕΝΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ.....	28
4.2.1 ΜΑΓΝΗΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΟΥ.....	28
4.2.2 Η ΧΑΜΙΛΤΟΝΙΑΝΗ ΤΟΥ SPIN.....	28
4.2.3 ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ SPIN ΜΕ ΣΤΑΤΙΚΟ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟ ΠΕΔΙΟ (ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΖΕΕΜΑΝ).....	29
4.2.4 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟΣ ΠΑΡΑΜΑΓΝΗΤΙΚΟΣ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΣ (EPR)	30
4.3 ΑΛΛΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ.....	32
4.4 ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ EPR	33
4.5 ΧΡΗΣΗ ΤΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ EPR ΣΤΟ ΜΑΡΜΑΡΟ.....	36

4.6 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΕΝΤΑΣΗ ΤΩΝ ΚΟΡΥΦΩΝ	41
B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	43
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5	43
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ.....	43
5.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	43
5.2 ΑΡΧΑΙΑ ΛΑΤΟΜΕΙΑ ΣΤΗ ΓΥΝΑΙΚΑ ΚΑΙ ΤΟ ΠΛΑΤΥΒΟΥΝΙ ΤΑΥΓΕΤΟΥ	44
5.3 ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΜΑΡΜΑΡΩΝ ΑΠΟ ΤΟ ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΙΚΟ ΜΟΥΣΕΙΟ ΤΗΣ ΣΠΑΡΤΗΣ	45
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6	49
ΟΡΓΑΝΑ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ	49
6.1 ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ ΠΟΥ ΑΠΑΙΤΗΘΗΚΕ	49
6.2 ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΗ ΣΤΟ ΟΠΤΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ	49
6.3 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΓΙΑ ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ EPR	55
6.4 ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΟ EPR ΚΑΙ ΡΥΘΜΙΣΕΙΣ ΤΟΥ	56
6.5 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ EPR.....	58
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7	65
ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΙΚΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΣΠΑΡΤΗΣ	65
7.1 ΜΕΛΕΤΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣ ΚΕΝΤΡΙΚΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ	65
7.2 ΜΕΛΕΤΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣ ΧΑΜΗΛΩΝ ΠΕΔΙΩΝ	72
7.3 ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ EPR.....	75
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8	81
ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΙΚΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΑΠΟ ΤΟ ΑΡΓΟΣ ΟΡΕΣΤΙΚΟ.....	81
8.1 ΜΕΛΕΤΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣ ΚΕΝΤΡΙΚΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ	81
8.2 ΜΕΛΕΤΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣ ΧΑΜΗΛΩΝ ΠΕΔΙΩΝ	82
8.3 ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ EPR.....	83
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9	85
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	85
9.1 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΓΙΑ ΤΑ ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΤΟΥ ΜΟΥΣΕΙΟΥ ΤΗΣ ΣΠΑΡΤΗΣ	85
9.2 ΠΕΡΕΤΑΙΡΩ ΜΕΛΕΤΗ.....	87
9.3 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΓΙΑ ΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΠΟ ΤΗ ΡΩΜΑΙΚΗ ΒΙΛΑ ΣΤΟ ΑΡΓΟΣ ΟΡΕΣΤΙΚΟ	88
9.4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ	91

A.ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 ΓΙΑΤΙ ΔΙΕΡΕΥΝΑΤΑΙ Η ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΤΟΥ ΜΑΡΜΑΡΟΥ;

Το μάρμαρο, είναι ένα πέτρωμα που χρησιμοποιείται ευρέως από την αρχαιότητα έως σήμερα. Ξεκίνησε να χρησιμοποιείται για θρησκευτικούς λόγους και στην τέχνη μέσω των γλυπτών και αργότερα επεκτάθηκε η χρήση του στην αρχιτεκτονική ως οικοδομικό και διακοσμητικό υλικό (Maniatis 2004). Η σχέση του ανθρώπου με το μάρμαρο αρχίζει ουσιαστικά στις Κυκλάδες κατά την πρώιμη εποχή του χαλκού (περίπου στα 3.000 π.Χ) με τα περίφημα Κυκλαδικά ειδώλια, αν και σποραδικά μαρμάρινα αγγεία και ειδώλια υπάρχουν στο Αιγαίο από τη Νεολιθική Εποχή (5300-3200 π.Χ.) (Maniatis 2004; Maniatis et al 2002). Αργότερα κατά την αρχαϊκή εποχή, η χρήση του μαρμάρου έγινε πολύ μαζικότερη και επεκτάθηκε στην δημιουργία μνημείων και αρχιτεκτονικών οικοδομημάτων. Στη χώρα μας υπάρχουν χιλιάδες μαρμάρινα μνημεία και όλη μας η ιστορία είναι άμεσα συνυφασμένη με αυτά.

Η ταυτοποίηση της προέλευσης αρχαιολογικών ευρημάτων είναι εξαιρετικά σημαντική για τη γνώση και προστασία της πολιτιστικής μας κληρονομιάς. Φωτίζει τις «σιωπηλές» περιόδους της ιστορίας αλλά και πληροφορεί για τις εποχές έντονων μετακινήσεων και συναλλαγών. Η γνώση της προέλευσης μαρτυρά πολλά για τις σχέσεις των πληθυσμών στην αρχαιότητα, τις ανταλλαγές πρώτων υλών, την ανάπτυξη του εμπορίου και των μεταφορών (Herz and Doumas 1991). Ενδιαφέρον έχει επίσης να μελετηθούν μέσω αυτού, οι αισθητικές προτιμήσεις και τεχνολογικές γνώσεις κάθε εποχής.

Στον τομέα της συντήρησης των μνημείων επίσης διευκολύνει η γνώση της προέλευσής τους. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες του μαρμάρου, είναι χαρακτηριστικές της περιοχής προέλευσης και με βάση αυτό σχεδιάζονται τα στάδια συντήρησης. Ακόμη, στον τομέα της αποκατάστασης, η γνώση είναι απαραίτητη. Συχνά η συγκόλληση θραυσμάτων αποδεικνύεται λανθασμένη, όταν η προέλευση είναι διαφορετική για τα διάφορα κομμάτια (Herz and Wenner 1978).

Ένας τρίτος τομέας που έμμεσα υποβοηθείται από τη γνώση προέλευσης του μαρμάρου είναι η χρονολόγηση του (Herz 1985). Για παράδειγμα, στους ερευνητές είναι γνωστό (Μαντή 1993) από χρονολογημένα μνημεία και έργα τέχνης των οποίων το μάρμαρο έχει ταυτιστεί με συγκεκριμένα λατομεία, ότι τον 7^ο αιώνα π.Χ. το

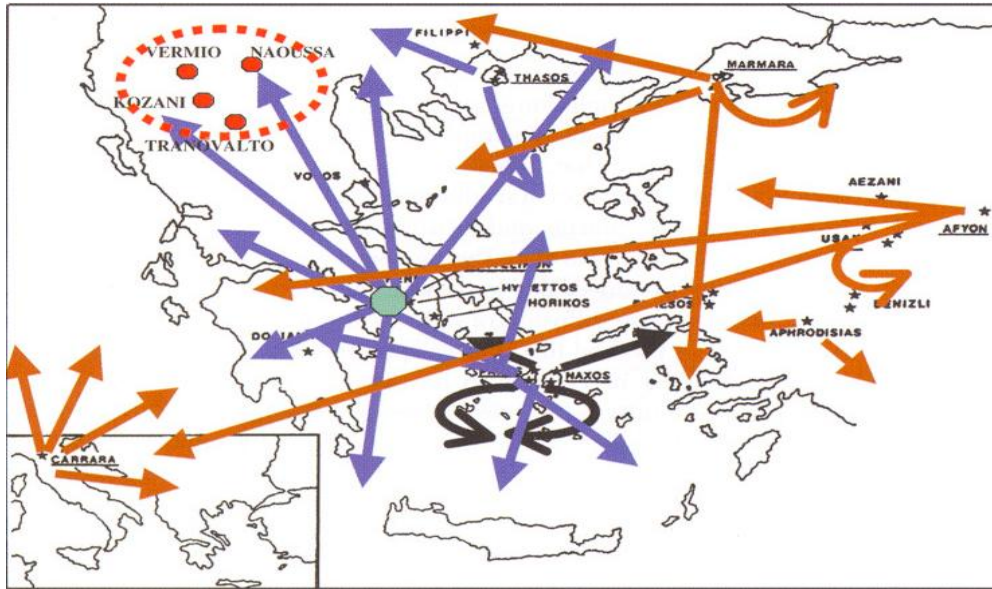
ναξιακό μάρμαρο είχε ευρεία χρήση, αργότερα αντικαταστάθηκε από την ευρεία χρήση του παριανού. Τον 6^ο αιώνα π.Χ. εμφανίζεται στην Αττική το λευκό υμήττειο μάρμαρο, ενώ τον 5^ο αιώνα π.Χ. πεντελικό μάρμαρο και αργότερα το γκρί υμήττειο (Μαντή 1993). Με αυτόν τον τρόπο όντας σίγουροι για την προέλευση των μαρμάρων μπορούμε να εντάξουμε το ξεκίνημα και τη χρήση των λατομείων σε συγκεκριμένες ιστορικές περιόδους.

Τέλος, γνωρίζοντας την προέλευση, συνδυαστικά και με άλλα στοιχεία συμβάλλουμε στο να απαντηθούν ερωτήματα σχετικά με την αυθεντικότητα των μαρμάρων (Μαντή 1993).

1.2 ΜΕΤΑΚΙΝΗΣΗ ΤΟΥ ΜΑΡΜΑΡΟΥ ΣΤΗΝ ΑΡΧΑΙΟΤΗΤΑ

Η εφαρμογή επιστημονικών μεθόδων επί σειρά ετών στον τομέα της ανίχνευσης προέλευσης του μαρμάρου ενός πολύ μεγάλου αριθμού μνημείων, ήδη έχει συμβάλει σημαντικά στη γνώση μας σχετικά με τη χρήση και μετακίνηση του μαρμάρου στις διάφορες περιόδους της αρχαιότητας.

Από τα μέχρι σήμερα αποτελέσματα, είναι φανερό ότι η ιστορία του μαρμάρου ξεκινά επίσης από τα νησιά των Κυκλάδων (Πάρο και Νάξο) (Μανιάτις 2004) κατά την Πρώιμη εποχή του Χαλκού, όπου οι τότε κάτοικοι σκάλιζαν το τοπικό μάρμαρο κατασκευάζοντας τα ειδώλια –εξαιρετικής τεχνοτροπίας για την εποχή– για θρησκευτικούς σκοπούς. Κατά την πρώιμη αυτή περίοδο η μετακίνηση του μαρμάρου ήταν περιορισμένη, μόνο γύρω από τις Κυκλάδες. Κατά την διάρκεια της Αρχαϊκής περιόδου, αυξήθηκε η ζήτηση του μαρμάρου για κατασκευή μεγάλων γλυπτών και οικοδομημάτων, με συνέπεια να οργανωθούν καλύτερα τα λατομεία της Πάρου και της Νάξου, τα οποία πλέον εξήγαγαν μάρμαρα αρκετά μακριά από τις Κυκλάδες. Οι μετακινήσεις αυτές συνεχίστηκαν και εντατικοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια της Κλασικής περιόδου. Την ίδια περίοδο, άρχισαν να ενεργοποιούνται και τα λατομεία της Πεντέλης και του Υμηττού στην Αττική όπως και της Θάσου. Αργότερα, κατά την Ελληνιστική και Ρωμαϊκή περίοδο αρχίζει η εκμετάλλευση του μαρμάρου της Μικράς Ασίας, το οποίο μεταφέρεται σε πολύ μακρινές αποστάσεις, ιδιαίτερα κατά τη Ρωμαϊκή εποχή που πλέον το εμπόριο μαρμάρου ήταν πολύ οργανωμένο. Το μάρμαρο της Προκοννήσου, γίνεται ιδιαίτερα δημοφιλές κατά τα Βυζαντινά χρόνια. Στη δυτική Μακεδονία, κατά την Ελληνιστική περίοδο, όταν οι βασιλείς της Μακεδονίας που έμεναν στα παλάτια της Πέλλας και της Βεργίνας, εκμεταλλεύτηκαν μάρμαρα από τα κοντινά βουνά σε περιοχές όπως το Βέρμιο, η Νάουσσα, η Κοζάνη και το Τρανόβαλο (Μανιάτις 2004). Όμως, πρόσφατες έρευνες δείχνουν ότι τα μάρμαρα αυτά χρησιμοποιούνταν μόνο για αρχιτεκτονικά στοιχεία και οικοδομικά υλικά, ενώ τα μάρμαρα των γλυπτών εισάγονταν από την Πεντέλη (Βάκουλης, 2000).



Σχήμα 1.1: Λατομεία μαρμάρου και μετακινήσεις σε διαφορετικές αρχαιολογικές περιόδους. Μαύρα βέλη: προϊστορική περίοδος. Μπλε βέλη: αρχαϊκή και κλασική περίοδος. Καφέ βέλη: Ελληνιστική και Ρωμαϊκή περίοδος. Κόκκινος διακεκομμένος κύκλος: λατομεία μαρμάρου κατά την μακεδονική αυτοκρατορία. (Maniatis 2004).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΤΟ ΜΑΡΜΑΡΟ

2.1 ΟΡΙΣΜΟΣ

Η λέξη ετυμολογείται από την αρχαιοελληνική *μάρμαρος*, δηλαδή «λαμπιρίζων λίθος» (μαρμαριγή = λαμπίρισμα). Στη γεωλογία μάρμαρο είναι ένα μεταμορφωμένο ανθρακικό πέτρωμα. Προέρχεται από την ανακρυστάλλωση χωρίς τήξη, ιζηματογενών πετρωμάτων υπό συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας και πίεσης σε μεγάλα βάθη στο στερεό φλοιό της γης. Το χρώμα του κυμαίνεται από λευκό έως τεφρό, ενώ σπανιότερα ερυθρωπό η κιτρινωπό. Τα μάρμαρα χωρίζονται σε δυο βασικές κατηγορίες: τα ασβεστιτικά και τα δολομιτικά. Αν έχουν θεμελιώδες ορυκτό τον ασβεστίτη, χαρακτηρίζονται ως ασβεστιτικά και έχουν τη χημική σύνθεση του ανθρακικού ασβεστίου (CaCO_3). Αν έχουν σημαντική περιεκτικότητα (>50%) σε δολομίτη, ένα σύμπλοκο ανθρακικό άλας του ασβεστίου και μαγνησίου $[(\text{Ca},\text{Mg})(\text{CO}_3)_2]$, τότε χαρακτηρίζονται ως δολομιτικά, ή μπορεί να εμφανίζουν το συνδυασμό και των δύο ορυκτών. Οι διαφορετικές ποικιλίες του μαρμάρου διαφέρουν μεταξύ ως προς το χρώμα, τη σύσταση και τη χημική σύνθεση καθώς είναι προϊόντα ιζηματογένεσης του ασβεστίτη και η διαδικασία αυτή διαφέρει ανάλογα με την περιοχή. Το μάρμαρο επίσης εμφανίζει πολύ-κρυσταλλικότητα η οποία προσδίδει ζωηρές ανακλάσεις του φωτός από τους κρυσταλλίτες σε θραυσμένη επιφάνεια τη χαρακτηριστική “μαρμαρυγή” (Πολυκρέτη 1999) .

Στη βιομηχανία η έννοια του μαρμάρου είναι ευρύτερη. Ως μάρμαρο χαρακτηρίζεται κάθε συμπαγές πέτρωμα που μπορεί να κοπεί και να λειανθεί (Conti et al 1992). Σε αυτή την κατηγορία δηλαδή μπορεί να ενταχθούν οι ασβεστόλιθοι, οι γρανίτες, οι όνυχες κ.α. (Ρήγας 1989) εμάς όμως στην εργασία θα μας απασχολήσουν μόνο τα μεταμορφωμένα ασβεστιτικά και δολομιτικά πετρώματα.

2.2 ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΜΑΡΜΑΡΟΥ

Γενικά τα πετρώματα, σχηματίζονται σε συγκεκριμένες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης, έπειτα εκτίθενται σε άλλες, με αποτέλεσμα σε μερικές περιπτώσεις να υπάρχουν χημικές και δομικές μεταβολές χωρίς όμως να προκαλείται τήξη. Η διαδικασία της ανακρυστάλλωσης ενός πετρώματος χωρίς τήξη ονομάζεται μεταμόρφωση [5]. Η μεταμόρφωση προκαλείται από τη συνδυασμένη δράση τριών

παραμέτρων: υψηλής θερμοκρασίας, μεγάλων υδροστατικών πιέσεων και μιας υγρής-αέριας φάσης που δρα σαν καταλύτης και διαλύτης για μεγάλο χρονικό διάστημα (Δημητριάδης 1985). Τα κύρια συστατικά της φάσης αυτής είναι: υδρατμοί, CO₂, HCl, HF, O₂, Cl₂, Br₂ κ.α.

Όσον αφορά στο μάρμαρο, μπορούμε να πούμε ότι σχηματίζεται με την εξής διαδικασία: Ασβεστολιθικά και δολομιτικά ιζηματογενή πετρώματα, σχηματίστηκαν από κατακάθιση αιωρήματος στον βυθό μιας λίμνης ή θάλασσας. Στη συνέχεια, εξαιτίας τεκτονικών φαινομένων μεταφέρθηκαν σε μεγάλα βάθη όπου εκτέθηκαν σε μεγάλες πιέσεις από υπερκείμενα πετρώματα και υψηλές θερμοκρασίες, υπέστησαν την διαδικασία της μεταμόρφωσης και μετατράπηκαν σε μάρμαρο. Κατόπιν, πάλι με τεκτονικές μεταβολές με την διαδικασία της ορογένεσης κινήθηκαν πάλι προς την επιφάνεια και εμφανίστηκαν στα βουνά και τους λόφους. Οι μεταβολές αυτές απαιτούν χρόνο γεωλογικών αιώνων (αρκετά εκατομμύρια χρόνια) για να ολοκληρωθούν και είναι πιο έντονες, δηλαδή ο βαθμός μεταμόρφωσης του πετρώματος είναι εντονότερος, στις περιπτώσεις που το μητρικό πέτρωμα βρίσκεται για περισσότερο χρόνο υπό την επίδραση αυτών των μεταμορφωγενετικών παραγόντων. Οι ηλικίες των μαρμάρων της Πεντέλης για παράδειγμα είναι 350 εκατομμυρίων ετών.

Η μεταμόρφωση των πετρωμάτων μπορεί να διακριθεί σε τρεις κατηγορίες: υψηλού, μεσαίου και χαμηλού βαθμού μεταμόρφωσης (Winkler 1979), ανάλογα με τις συνθήκες που επικρατούσαν στο ζενίθ της μεταμόρφωσης. Μπορούμε να ανιχνεύσουμε τον βαθμό μεταμόρφωσης στα μάρμαρα από την παρουσία συγκεκριμένων ορυκτών που καλούνται ορυκτά-δείκτες. Στα μεταμορφωμένα αργιλλοπηριτικά πετρώματα τα ορυκτά αυτά είναι τα παρακάτω ξεκινώντας από το ορυκτό που υποδηλώνει χαμηλότερο βαθμό μεταμόρφωσης και τέλος τον υψηλότερο (Blackburn and Dennen 1990):

Χλωρίτης – βιοτίτης – γρανάτης – σταυρόλιθος – κυανίτης – σιλλιμανίτης .

Ενώ στα ασβεστίτικα μεταμορφωμένα αντίστοιχη διαδοχή είναι:

Δολομίτης - τρεμολίτης - διοψίδιος – βολλαστονίτης.

Τα ορυκτά-δείκτες υποδεικνύουν επίσης τη διαδοχή των μεταμορφικών ζωνών και τη γεωθερμική βαθμίδα (μεταβολή ανά μονάδα βάθους).

Την κύρια μεταμόρφωση ακολουθούν συχνά διεργασίες που συνεχίζουν να μεταβάλλουν άλλοτε τον ιστό και άλλοτε τη χημική σύσταση του πετρώματος όπως είναι η μυλονιτίωση και η κατακλαστική μεταμόρφωση. Τα δύο αυτά φαινόμενα παραμορφώνουν το μάρμαρο είτε δημιουργώντας ρωγμές είτε ελαττώνοντας το μέγεθος των κρυστάλλων του. Όλες αυτές οι μεταβολές λαμβάνουν χώρα σε βαθύτερα σημεία του φλοιού της γης. Μετά από όλα αυτά, το μάρμαρο πλέον ανέρχεται στην επιφάνεια και εκεί πάλι υπόκειται σε επιφανειακή διάβρωση.

2.3 ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ

Α.ΘΕΜΕΛΙΩΔΗ ΟΡΥΚΤΑ ΤΟΥ ΜΑΡΜΑΡΟΥ

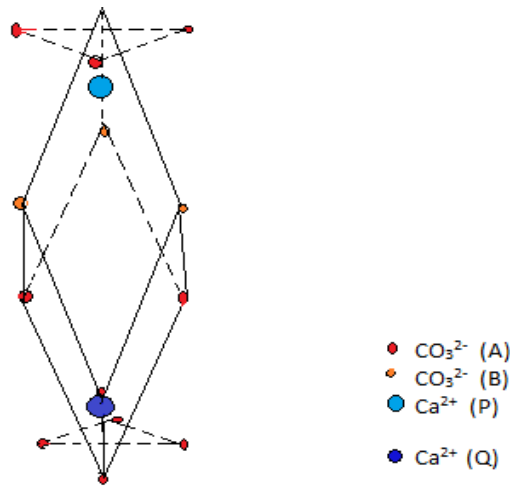
ΑΣΒΕΣΤΙΤΗΣ

Εικόνα 2.1: Αυτοτελείς πρισματικοί κρύσταλλοι ασβεστίτη.

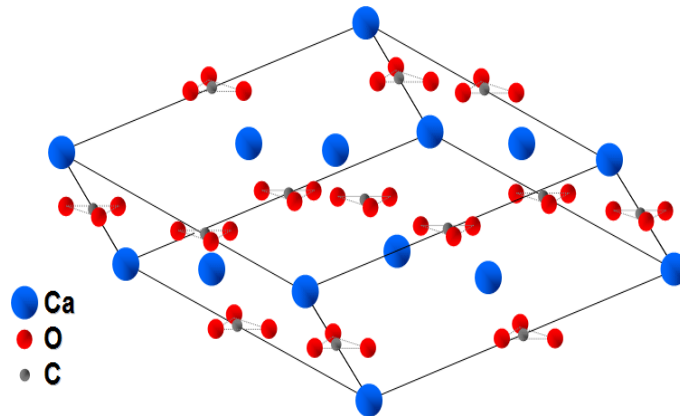


Ο ασβεστίτης είναι η σταθερότερη μορφή του ανθρακικού ασβεστίου CaCO_3 στη φύση, σε θερμοκρασία δωματίου και σε ατμοσφαιρική πίεση. Η ονομασία "calcite" προέρχεται από το Λατινικό "calx", που σημαίνει "ασβέστης", λέξη η οποία αποτελεί αντιδάνειο του αρχαίου ελληνικού "χάλιζ". Αποτελεί το κύριο συστατικό των περιβλημάτων των ωών (αυγών) των ερπετών και των πτηνών και των σκελετών των περισσότερων σπονδυλωτών ενώ με την κρυσταλλική μορφή του αραγωνίτη εμφανίζεται στα κελύφη πολλών οργανισμών (Εχινόδερμων, μαλακίων, κοραλιών κτλ.) ., Ανευρίσκεται παγκοσμίως και αποτελεί το βασικό συστατικό των ασβεστολίθων, των μαρμάρων καθώς και των σταλακτιτών / σταλαγματιτών των σπηλαίων. Λόγω των ποικίλων τρόπων σχηματισμού του - είναι ιζηματογενούς προελεύσεως - έχουν περιγραφεί πάνω από 800 διαφορετικές μορφές του.

ΔΟΜΗ: Ο ασβεστίτης κρυσταλλώνεται στο τριγωνικό σύστημα. Η στοιχειώδης κυψελίδα του είναι ρομβόεδρο με πλευρά $a=6.37 \text{ \AA}$, γωνία $\alpha=46^\circ 05'$ και αντιστοιχεί σε δυο μόρια CaCO_3 . Η επανάληψη της κυψελίδας στο χώρο δημιουργεί μια δομή που αποτελείται από αλληπάλληλες στοιβάδες ιόντων Ca^{2+} και CO_3^{2-} . Κάθε ιόν Ca^{2+} βρίσκεται στο κέντρο οκταέδρου που στις κορυφές του βρίσκονται οξυγόνα από διαφορετικές ανθρακικές ρίζες CO_3^{2-} (Πολυκρέτη 1999). Όπως βλέπουμε και στο παρακάτω σχήμα, οι ανθρακικές ρίζες στη μοναδιαία κυψελίδα έχουν διαφορετικούς προσανατολισμούς. Το γεγονός αυτό, όπως θα δούμε και αργότερα αποτυπώνεται και στα φάσματα του μαρμάρου που θα πάρουμε, με τη μορφή διπλέτας.



Σχήμα 2.1α): Η μοναδιαία κυψελίδα του ασβεστίτη με σημειωμένες τις θέσεις των Ca^{2+} και CO_3^{2-} .

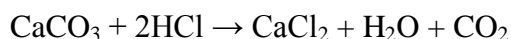


Σχήμα 2.1β): Κρυσταλλική δομή ασβεστίτη [4].

Φυσικές ιδιότητες: Ο στοιχειώδης κρύσταλλος του ασβεστίτη είναι ρομβοεδρικός με σχισμό κατά $\{101\ 1\}$ (η θραύση του κρυστάλλου δηλαδή γίνεται κατά μήκος αυτού του επιπέδου όπου διασπάται ο ελάχιστος αριθμός δεσμών μεταξύ ατόμων), έχει ισχυρή διπλοδιαθλαστικότητα (δείκτες διαθλάσεως $n=1,658$ και $n=1,486$) και είναι άχρωμος ή λευκός. Η πυκνότητα του είναι $2,71\text{ g/cm}^3$. (σε θερμοκρασία δωματίου) και η σκληρότητα του είναι 3 στην κλίμακα Mohs. Ο κρύσταλλος είναι ιοντικός με ένα μεγάλο ποσοστό δεσμών ομοιοπολικού χαρακτήρα (Μαντή 1993).

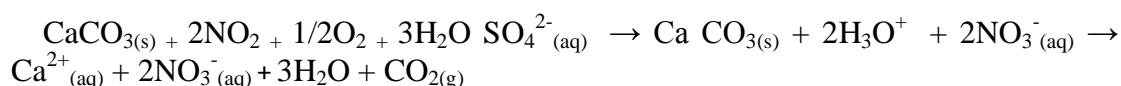
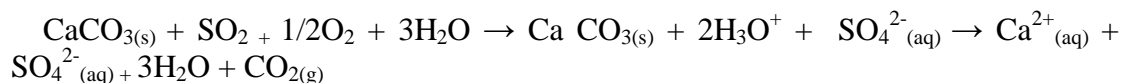
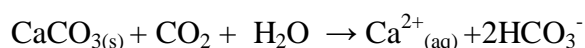
Χημικές ιδιότητες: Στο πλέγμα του ανθρακικού ασβεστίου τα ιόντα Ca^{2+} αντικαθίστανται συχνά από ιόντα παραπλήσιας ακτίνας: Mn^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Sr^{2+} κ.α. Η διαλυτότητα του ασβεστίτη στο νερό στους 25°C είναι πολύ μικρή:

0,015 g/l, διαλύεται όμως εύκολα σε αραιά οξέα με χαρακτηριστικό αναβρασμό εξαιτίας της απελευθέρωσης του CO_2 . Για παράδειγμα, αναβράζει έντονα με την επίδραση υδροχλωρικού οξέως:



και η αντίδραση αυτή όπως θα δούμε αργότερα είναι ένας από τους τρόπους διαχωρισμού του από τον δολομίτη (Πολυκρέτη 1999). Με θέρμανση στην ατμόσφαιρα αρχίζει να διασπάται από του 750°C και η αντίδραση ολοκληρώνεται στους $850\text{-}900^\circ\text{C}$ ανάλογα το μέγεθος κόκκου. Τα προϊόντα είναι $\text{CaO} + \text{CO}_2$.

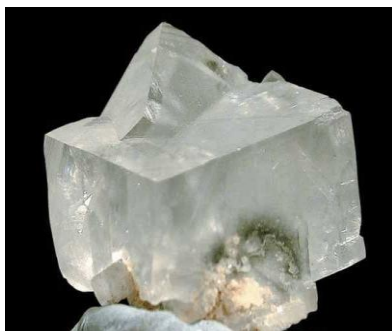
Στη φύση τώρα, πολύ συχνά έρχεται σε επαφή με αραιά όξινα διαλύματα όπως είναι το νερό της βροχής, που περιέχει το φυσικό CO_2 και στις πόλεις περιέχει επίσης τους ρύπους NO_2 και SO_2 (Καλιφατίδου 1990):



Οι μηχανισμοί διαλυτοποίησης του έχουν μεγάλη σημασία για τη διάβρωση και έχουν μελετηθεί εκτενώς προκειμένου να βρεθούν τρόποι προστασίας των ασβεστιτικών πετρωμάτων -κατ' επέκταση μνημείων- από τις κλιματικές συνθήκες. Έχει βρεθεί ότι σε χαμηλές τιμές pH η ταχύτητα διαλυτοποίησης ελέγχεται κυρίως από τη διάχυση των H^+ στη μάζα του ασβεστίτη, ενώ σε υψηλότερα pH, καθορίζεται από τις επιφανειακές αντιδράσεις. Στην πρώτη περίπτωση η διάλυση εξομαλύνει την επιφάνεια των κόκκων, ενώ αντίθετα στη δεύτερη εμβαθύνει τις επιφανειακές ρωγμές και ατέλειες (Μαντή 1993).

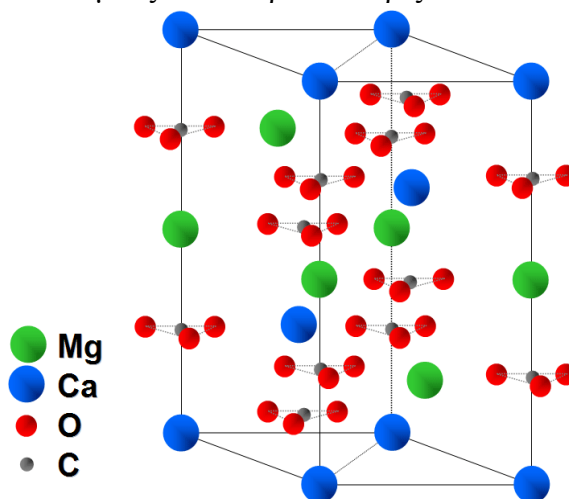
ΔΟΛΟΜΙΤΗΣ

Εικόνα 2.2: ρομβόεδρα δολομίτη, Eugui, Navarra Ισπανία.



Ο δολομίτης (αγγλ. dolomite [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$]) είναι ανθρακικό ορυκτό του ασβεστίου και του μαγνησίου. Οφείλει το όνομά του στον Γάλλο φυσιοδίφη και γεωλόγο Ντεοντά Ντολομιέ (Déodat Sylvain Guy Tancred de Gratet de Dolomieu, 1750–1801), ο οποίος ήταν από τους πρώτους που προέβη σε περιγραφή του βασικού συστατικού του πετρώματος με το ίδιο όνομα. Είναι ένα από τα βασικότερα μη πυριτικά πετρογενετικά ορυκτά. Αποτελεί κυρίαρχο συστατικό του ομώνυμου πετρώματος, το οποίο είναι ιζηματογενούς προελεύσεως και ιδιαίτερα διαδεδομένο, σχηματίζοντας ολόκληρα τμήματα ορέων (π.χ οι Δολομιτικές Άλπεις στην Κεντρική Ευρώπη). Το παράδοξο αυτού του ορυκτού (και συνακόλουθα του πετρώματος που σχηματίζει) αποκαλείται «πρόβλημα του δολομίτη»: Ενώ και σήμερα παρατηρούνται σχηματισμοί ψαμμιτών, σχιστολίθων και ασβεστολίθων, ο δολομίτης δεν σχηματίζεται πλέον, απαντώντας μόνο σε αποθέσεις προηγούμενων γεωλογικών περιόδων. Συνεπώς, για τη διαδικασία σχηματισμού του στη φύση δεν υπάρχει κάποια ευρέως αποδεκτή θεωρία.

ΔΟΜΗ: Όμοια με τον ασβεστίτη, ο δολομίτης κρυσταλλώνεται στο τριγωνικό σύστημα. Έχει ακριβώς την ίδια δομή με τον ασβεστίτη, με μόνη διαφορά την παρουσία του Mg^{2+} , που έχει αντικαταστήσει το ένα στα δύο ιόντα Ca^{2+} . Μπορούμε να φανταστούμε τον δολομίτη να αποτελείται από στοιβάδες CaCO_3 , Mg^{2+} διατεταγμένες εναλλάξ. Το Mg^{2+} οδηγεί σε ελάττωση της συμμετρίας και έτσι ο δολομίτης έχει μόνο ένα τριπλό άξονα και ένα κέντρο συμμετρίας. Οι διαστάσεις του ρομβόεδρου του δολομίτη είναι: $\alpha=47^\circ 07'$, $a=6.015 \text{ \AA}$. Το ρομβόεδρο του δολομίτη έχει επίσης τέλει σχισμό {1011} (Μαντή 1993). Παρακάτω βλέπουμε τη σχηματική αναπαράσταση της δομής του, όπου και εδώ αξίζει να παρατηρήσουμε τις μη ισοδύναμες θέσεις του ασβεστίου και μαγνησίου, που προκύπτουν από τους διαφορετικούς προσανατολισμούς των ανθρακικών ριζών.



Σχήμα 2.2: Κρυσταλλική δομή δολομίτη [3].

Φυσικές ιδιότητες: Είναι άχρωμος ή λευκός και παρουσιάζει διπλοδιαθλαστικότητα. (δείκτες διάθλασης: $n=1,658$ και $n=1,486$). Η σκληρότητά του στην κλίμακα Mohs είναι 3,5-4,0 και έχει πυκνότητα $2,8 \text{ gr/cm}^3$.

Χημικές ιδιότητες: Τα ιόντα του Mg^{2+} στο δολομίτη αντικαθίστανται κυρίως από Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , και Co^{2+} ενώ τα ιόντα του Ca^{2+} από Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ba^{2+} και Pb^{2+} . Ο δολομίτης διασπάται σε χαμηλότερη θερμοκρασία από ότι ο ασβεστίτης, δηλαδή κάτω από $730-760^\circ\text{C}$ (ο ασβεστίτης διασπάται στους $850-900^\circ\text{C}$ περίπου) κατά την αντίδραση :



Ο δολομίτης αντιδρά και με άλλα ορυκτά σε κατάλληλες συνθήκες όπως για παράδειγμα τον χαλαζία και δίνει τον τάλκη. Η διαλυτότητα του στο νερό είναι $0,32 \text{ g/l}$ στους 18°C . Τέλος, η διαφορετική χημική συμπεριφορά του δολομίτη σε σχέση με τον ασβεστίτη βασίζεται κυρίως στο μικρότερο μέγεθος του ιόντος Mg^{2+} , που δημιουργεί μεγαλύτερη συγκέντρωση φορτίου στο ιόν αυτό απ' ότι έχει το ιόν του Ca^{2+} (Μαντή 1993).

ΔΙΑΚΡΙΣΗ ΑΣΒΕΣΤΙΤΗ-ΔΟΛΟΜΙΤΗ

Πέραν των διαφορετικών φυσικών ιδιοτήτων όπως η πυκνότητα και οι δείκτες διάθλασης, τα δυο αυτά ορυκτά διακρίνονται πολύ εύκολα και πειραματικά. Για παράδειγμα ο δολομίτης δεν αντιδρά με ψυχρά διαλύματα οξέων όπως ο ασβεστίτης. Επιπλέον, διακρίνονται με μικροχημική αντίδραση: Ο δολομίτης παραμένει άχρωμος με την επίδραση υδροχλωρικού διαλύματος αλιζαρίνης-S, ενώ ο ασβεστίτης χρωματίζεται ρόδινος. Άλλο χαρακτηριστικό του δολομίτη είναι ότι δεν αλλάζει χρώμα μετά από βρασμό με $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ για 5 min ενώ ο ασβεστίτης χρωματίζεται μπλε (Πολυκρέτη 1993). Τέλος όπως θα δούμε και αργότερα παίρνοντας τα φάσματα των μαρμάρων από το φασματόμετρο EPR τα δυο ορυκτά έχουν πολύ σαφή διαχωρισμό.

Β.ΔΕΥΤΕΡΕΥΟΝΤΑ ΟΡΥΚΤΑ ΤΟΥ ΜΑΡΜΑΡΟΥ

Τα ορυκτά πέραν του ασβεστίτη και του δολομίτη στο μάρμαρο αποτελούν ένα πολύ μικρό μέρος του (<1%), είναι όμως αρκετά σημαντικά καθώς παρέχουν πληροφορίες σχετικά με τις συνθήκες που επικρατούσαν κατά τη διεργασία της μεταμόρφωσης και τα φαινόμενα που συνέβησαν μετά από αυτή. Τα ορυκτά που εντοπίζουμε συχνότερα είναι τα εξής:

Πυριτικά: Χαλαζίας $[\text{SiO}_2]$, διοψίδιος $[\text{Ca}(\text{Mg,Fe})\text{Si}_2\text{O}_6]$, μοσχοβίτης $[\text{KAl}_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_{10}]$, χλωρίτης $[(\text{Mg,Fe,Al})_6(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8]$, σερπεντίτης $[\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$, κ.α.

Μη πυριτικά: γραφίτης [C], αιματίτης [α - Fe_2O_3], μαγνητίτης [$\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$], σιδηροπυρίτης [FeS_2], λειμωνίτης [$2\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$], απατίτης [$\text{Ca}_5(\text{OH},\text{F},\text{Cl})(\text{PO}_4)_3$] κ.α.

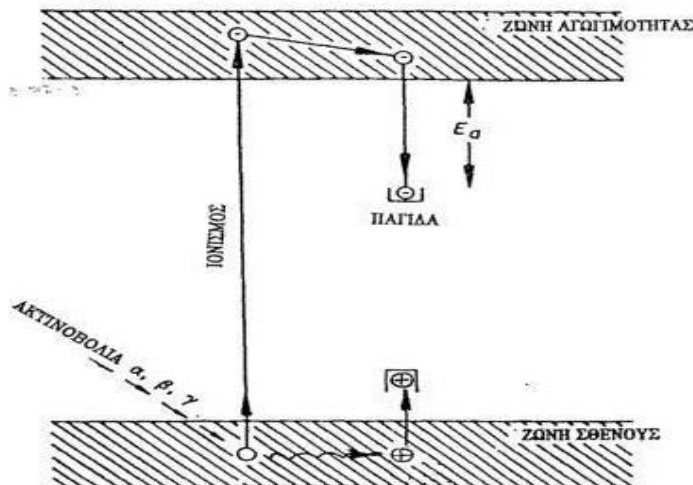
(Παπαγεωργάκης 1967; Δημητριάδης 1985).

2.4 ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗ ΔΟΜΗ ΤΟΥ ΜΑΡΜΑΡΟΥ- ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑ ΑΤΕΛΕΙΩΝ

Μπορούμε να φανταστούμε το μάρμαρο ως ένα «αραιό» στερεό ανθρακικό διάλυμα καθώς πρόκειται για ένα πολυκρυσταλλικό στερεό που κυριαρχεί η ανθρακική φάση. Στον κρύσταλλο του μαρμάρου δημιουργούνται ατέλειες και μικρές παραμορφώσεις στο κρυσταλλικό πλέγμα του ανιχνεύσιμες και ενδιαφέροντες εξαιτίας των παρακάτω φαινομένων:

Μέσα στο μάρμαρο όπως είδαμε και προηγουμένως συνυπάρχουν διάφορα ιόντα σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις. Τα κατιόντα αντικαθιστούν κυρίως τις θέσεις του Ca^{2+} , ενώ ορισμένα ανιόντα πιθανώς αντικαθιστούν ρίζες CO_3^{2-} . Οι αντικαταστάσεις αυτές δημιουργούν ατέλειες, που μπορεί να είναι εντονότερες όταν ιόντα με διαφορετικό φορτίο αντικαθιστούν ιόντα Ca^{2+} (π.χ. Fe^{3+}) οπότε τα γειτονικά ανιόντα πλησιάζουν για να εξουδετερώσουν το πλεόνασμα του φορτίου.

Πλεγματικές ατέλειες δημιουργούνται και από την ακτινοβολία του περιβάλλοντος και τη φυσική εσωτερική ραδιενέργεια του μαρμάρου. Σε διάρκεια εκατομμυρίων ετών, το πέτρωμα δέχεται την επίδραση ακτίνων α , β , γ και νετρονίων (φυσική σχάση και από τις μεταπτώσεις των ραδιενεργών σειρών ουρανίου και κοσμική ακτινοβολία). Οι ακτινοβολίες αυτές προκαλούν ιονισμό επομένως δημιουργία ελεύθερων ηλεκτρονίων και θετικών οπών στον κρύσταλλο. Τα ελεύθερα ηλεκτρόνια ή οπές όπως μπορούμε να δούμε και στο σχήμα που ακολουθεί, παγιδεύονται σε θέσεις του πλέγματος (παγίδες) με έλλειμμα θετικού ή αρνητικού φορτίου αντίστοιχα. Επιπλέον, τα σωμάτια α και τα νετρόνια μπορούν να προκαλέσουν σπάσιμο δεσμών και δημιουργία ελεύθερων ριζών.



Σχήμα 2.3: Ενεργειακό διάγραμμα του κρυσταλλικού πλέγματος του μαρμάρου (Henning and Grun 1983).

Τέλος δομικές αταξίες δημιουργούνται και από τα βασικά συστατικά κατά την κρυστάλλωση του πετρώματος κατά τις δραστικές συνθήκες της μεταμόρφωσης. Το μάρμαρο όμως, μπορούμε να πούμε ότι χαρακτηρίζεται από ενεργειακή σταθερότητα που οφείλεται στην ηλικία του πετρώματος και αυτό επιτρέπει την πολύπλευρη μελέτη του (Μαντή 1993).

2.5 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΤΟΥ ΜΑΡΜΑΡΟΥ

Ο πλούτος των αρχαίων ιστορικών και παραδοσιακών μνημείων στην Ελλάδα είναι τεράστιος. Παρόλα αυτά τα περισσότερα είναι εκτεθειμένα στις περιβαλλοντολογικές συνθήκες που όπως θα δούμε στην ενότητα αυτή, μόνο αλλοιώσεις μπορεί να επιφέρουν καθώς τα μέσα συντήρησης είναι ακόμα περιορισμένα.

Στα μάρμαρα που εκτίθενται σε εξωτερικούς χώρους αλλοιώνεται η επιφάνεια τους (διαβρώνεται). Διάβρωση είναι η αναπροσαρμογή σε μια νέα κατάσταση ισορροπίας των ορυκτών και πετρωμάτων από το πρωταρχικό μέρος της δημιουργίας τους, δηλαδή κάτω από την επιφάνεια της γης και στο εσωτερικό ενός μαρμαρίνου όγκου, στη σημερινή τους θέση, δηλαδή εκτεθειμένα στην ατμόσφαιρα. Η διάβρωση μπορεί είναι χημική ή μηχανική και μπορεί να οφείλεται σε ατμοσφαιρικούς ή βιολογικούς παράγοντες.

Η χημική διάβρωση είναι το αποτέλεσμα τριών χημικών αντιδράσεων: της διάλυσης, οξείδωσης και της υδρόλυσης. Διάλυση ονομάζεται η επίδραση ενός δυνατού ή αδύνατου οργανικού ή ανόργανου οξέως στο μάρμαρο με συνέπεια τη δημιουργία αλάτων ανάλογων της φύσης του οξέως. Η οξείδωση αναφέρεται στο μετασχηματισμό ορισμένων οξειδίων του σιδήρου μέσα στο μάρμαρο σε άλλα

διαφορετικής κρυσταλλικής δομής με συνέπεια την αλλαγή του χρώματος του και η υδρόλυση αφορά στην μετατροπή ορισμένων ορυκτών που σχηματίζουν πετρώματα σε πηλούς. Από τα τρία είδη χημικής διάβρωσης η διάλυση, είναι κυρίως υπεύθυνη για την καταστροφή των αρχαίων μαρμάρων. Ο κυριότερος εχθρός των μαρμάρων των πόλεων είναι το SO₂ προερχόμενο κυρίως από τα καύσιμα. Το SO₂ μετατρέπεται σε SO₃ από το οξυγόνο της ατμόσφαιρας. Η οξείδωση γίνεται με τη βοήθεια ενός καταλύτη, δηλαδή μιας χημικής ουσίας που επιταχύνει την αντίδραση, όπως το πεντοξειδίο του βαναδίου από τους κυλίνδρους του αυτοκινήτου. Με τη δημιουργία του τριοξειδίου του θείου και την παρουσία της υγρασίας δημιουργείται θειικό οξύ (H₂SO₄). Μεγάλη περιεκτικότητα σε θειώδες (H₂SO₃) και θειικό οξύ μέσα στο βρόχινο νερό δημιουργεί τη λεγόμενη «όξινη βροχή». Όταν το θειικό οξύ αντιδράσει με το διανθρακικό ασβέστιο (Ca(HCO₃)₂) που έχει σχηματισθεί κατόπιν μιας φυσικής επίδρασης CO₂ στο μάρμαρο, δηλαδή αφού έχει πρώτα σχηματισθεί θειώδες οξύ (H₂SO₃), δημιουργείται στρώμα γύψου (CaSO₄·2H₂O) στην επιφάνεια του μαρμάρου το οποίο διατηρεί όλες τις λεπτομέρειες της κατασκευής του γλυπτού. Αν όμως το στρώμα αυτό βρεθεί εκτεθειμένο στο όξινο βρόχινο νερό τότε διαλύεται από αυτό με αποτέλεσμα την παραμόρφωση των γλυπτών [6]. Το νερό της βροχής προκαλεί επίσης «ζαχαροειδή» ή περικρυσταλλική φθορά. Η φθορά αυτή εκδηλώνεται με την προσβολή των κόκκων του μαρμάρου, που οδηγεί στην απώλεια της συνοχής τους και την τελική πτώση τους.



Εικόνα 2.3: Περικρυσταλλική φθορά.

Επιπλέον, το μάρμαρο υπόκειται σε μηχανική διάβρωση (δηλαδή του ασκούνται μηχανικές τάσεις) κυρίως λόγω των θερμοκρασιακών μεταβολών. Με την έκθεση σε επαναλαμβανόμενους θερμικούς κύκλους χάνει τη συνοχή του καθώς οι κρύσταλλοι αποκολλώνται ο ένας από τον άλλο (Sage 1988). Σε συνθήκες παγετού επίσης το νερό που βρίσκεται στους πόρους των μαρμάρων μετατρέπεται σε πάγο ο οποίος έχει μεγαλύτερο όγκο. Η διαστολή αυτή προκαλεί εσωτερικές τάσεις με αποτέλεσμα εμφανείς ρωγμές στην επιφάνεια του. Οι μεταβολές στην υγρασία της ατμόσφαιρας επίσης δημιουργούν αυξημένη πίεση που προκαλεί ρήγματα. Τα άλατα που βρίσκονται στο νερό των πόρων του μαρμάρου κρυσταλλώνονται και διαλύονται διαδοχικά, μεταβάλλεται ο όγκος και έτσι αυξάνονται πάλι οι πιέσεις (Arnold 1983; Lehmann 1970).



Εικόνα 2.4: Αιολική διάβρωση και μηχανικές τάσεις. Ναός του Ποσειδώνα, Σούνιο.

Σε διάβρωση όπως είπαμε εκτός από τους ατμοσφαιρικούς παράγοντες οδηγούν και βιολογικοί. Τέτοιοι μπορεί να είναι τα βακτήρια τα οποία είτε οξειδώνουν το S σε H_2SO_4 (θειοβακτήρια) είτε το N σε HNO_3 (νιτροβακτήρια). Επίσης οι μύκητες εκκρίνουν σημαντικές ποσότητες οξέων ενώ τα φύκη και οι λειχήνες προκαλούν αλλοιώσεις στο χρώμα, είτε ως λεκέδες είτε σε μορφή πράσινης κρούστας όπως στην περίπτωση χλωροφυκών.



Εικόνα 2.5: Βιολογική φθορά.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΟΥ ΕΧΟΥΝ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΕΙ ΓΙΑ ΤΟΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΤΗΣ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ ΤΟΥ ΜΑΡΜΑΡΟΥ

3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το πρόβλημα του προσδιορισμού της προέλευσης, αφορά κυρίως το λευκό μάρμαρο το οποίο στην όψη δεν παρουσιάζει σημαντικές διαφορές από περιοχή σε περιοχή. Τα χρωματιστά μάρμαρα, έχουν κάποια χαρακτηριστικά που μπορούμε να αναγνωρίσουμε ακόμα και με γυμνό μάτι. Για τα λευκά μάρμαρα λοιπόν, έχουν στο παρελθόν, χρησιμοποιηθεί διάφορες επιστημονικές τεχνικές για τον προσδιορισμό της προέλευσης του λευκού μαρμάρου άλλες περισσότερο και άλλες λιγότερο αποτελεσματικές. Οι συχνότερα εφαρμοζόμενες τεχνικές είναι οι παρακάτω και η σειρά με την οποία αναφέρονται είναι με βάση το πόσο σημαντικές είναι.

1. Φασματοσκοπία ηλεκτρονικού παραμαγνητικού συντονισμού (Electron Paramagnetic Resonance - EPR) σε συνδυασμό με μέτρηση του μεγέθους μέγιστου κόκκου στο μάρμαρο από οπτικό μικροσκόπιο (MGS).
2. Ανάλυση των σταθερών ισοτόπων (Stable isotope analysis) με φασματοσκοπία μάζας που προσδιορίζει την σχετική συγκέντρωση του άνθρακα 13 προς τον άνθρακα 12 ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) και του οξυγόνου 18 προς το οξυγόνο 16 ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$).
3. Καθοδοφωταύγεια (Cathodoluminescence - CL), η οποία μετρά την ένταση του φωτός που εκπέμπει το μάρμαρο όταν εκτίθεται σε δέσμη ηλεκτρονίων.
4. Ανάλυση νετρονικής ενεργοποίησης (Neutron Activation Analysis - NAA) η οποία απαιτεί τη χρήση πυρηνικού αντιδραστήρα και εντοπίζει ίχνη στοιχείων που βρίσκονται σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις στο μάρμαρο.
5. Πετρογραφική ανάλυση, η οποία απαιτεί την τομή του μαρμάρου σε λεπτό διαφανές στρώμα και την εξέταση αυτού σε πετρογραφικό οπτικό μικροσκόπιο.

Ας δούμε τώρα τις αρχές στις οποίες βασίζονται οι μέθοδοι αυτές (Maniatis 2004; Attanasio 2006) πλην της φασματοσκοπίας ηλεκτρονικού παραμαγνητικού συντονισμού την οποία θα αναλύσουμε εκτενώς σε επόμενο κεφάλαιο καθώς το πειραματικό μας μέρος βασίζεται κυρίως σε αυτήν.

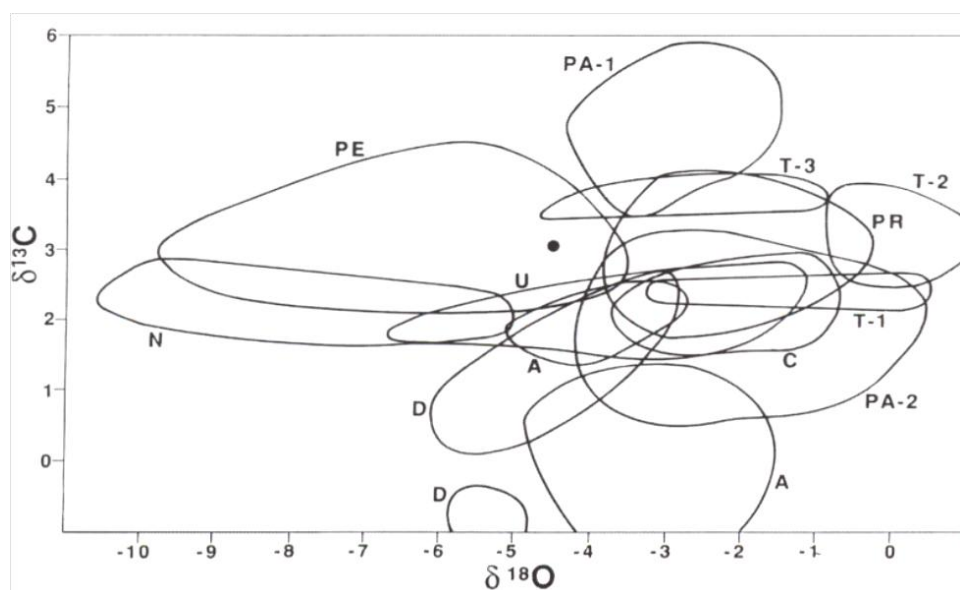
3.2 ΑΝΑΛΥΣΗ ΣΤΑΘΕΡΩΝ ΙΣΟΤΟΠΩΝ

Οι ισοτοπικές μέθοδοι χρησιμοποιήθηκαν πρώτη φορά στην μελέτη του μαρμάρου από τους Craig και Craig (1972) δημιουργώντας μια σημαντική τράπεζα δεδομένων. Η ανάλυση του λόγου των ισοτόπων του άνθρακα και του οξυγόνου είναι μία από τις αποτελεσματικότερες και πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες μεθόδους για τον προσδιορισμό της προέλευσης του μαρμάρου. Αυτό δεν προκύπτει μόνο από

ικανότητα διάκρισης των δύο εξεταζόμενων μεταβλητών αλλά και από την απλότητα στην χρήση της μεθόδου.

Η τεχνική της ανάλυσης των σταθερών ισοτόπων περιλαμβάνει τη διάλυση μιας μικρής ποσότητας δείγματος (5 mg) σε μορφή σκόνης με φωσφορικό οξύ (H_3PO_4) και τη μετατροπή του σε αέριο (CO_2). Το αέριο έπειτα περνά από ένα φασματόμετρο μάζας και έτσι μετράται ο λόγος του $^{13}C/^{12}C$ και του $^{18}O/^{16}O$. Τα αποτελέσματα δίνονται σε χλιοστιαίες αποκλίσεις των λόγων αυτών του δείγματος από τους λόγους της ουσίας αναφοράς PDB (Κρητιδικό απολίθωμα Belemnite από το Peedee της Νότιας Καρολίνας, ΗΠΑ) και συμβολίζονται με $\delta^{13}C$ και $\delta^{18}O$ για τις αποκλίσεις των λόγων των ισοτόπων του άνθρακα και του οξυγόνου αντίστοιχα. Η αρχή στην οποία βασίζεται ο διαχωρισμός των μαρμάρων είναι η εξής: Όταν το μάρμαρο σχηματίζεται κάτω από το φλοιό της γης, ασκούνται υψηλές πιέσεις και θερμοκρασίες (διαδικασία μεταμόρφωσης). Οι επικρατούσες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας είναι διαφορετικές σε κάθε περίπτωση και αυτό επηρεάζει τους λόγους $^{13}C/^{12}C$ και $^{18}O/^{16}O$ με τους οποίους τα στοιχεία αυτά συμμετέχουν στον σχηματισμό του κρυστάλλου του μαρμάρου. Έτσι διευκολύνεται η διάκριση μεταξύ των διάφορων περιοχών που υπάρχουν ή υπήρχαν λατομεία στην αρχαιότητα. Ο άνθρακας αποτελείται από τα ισότοπα ^{12}C και ^{13}C με αναλογία περίπου 98.89% και 1.11% ενώ το οξυγόνο έχει τρία ισότοπα ^{16}O , ^{17}O , ^{18}O , με αναλογίες 99.76%, 0.037% και 0.204%. Τα ραδιενεργά ισότοπα, υπάρχουν παράλληλα με τα σταθερά ισότοπα με τον ^{14}C να είναι το πιο γνωστό παράδειγμα. Έχουν διαφορετικούς χρόνους ημιζωής και συγκεντρώσεις που εξαρτώνται με έναν πολύπλοκο τρόπο από τις διεργασίες πυρηνικού σχηματισμού και την ηλικία του υλικού. Τα ραδιενεργά ισότοπα είναι η βάση πολλών μεθόδων χρονολόγησης αλλά δεν έχουν εφαρμογή στην προέλευση των πετρωμάτων.

Ας δούμε τώρα ένα παράδειγμα αποτελεσμάτων αυτής της μεθόδου.



Σχήμα 3.1: Τιμές ισοτοπικών λόγων $\delta^{13}C$ και $\delta^{18}O$ σε σχέση με το πρότυπο PDB για τα γνωστά αρχαία λατομεία (Moens et al 1992). Οι κλειστές καμπύλες περικλείουν τα σημεία από κάθε λατομείο και ορίζουν το πεδίο τιμών για κάθε λατομείο ή περιοχής λατομείων. PE = Πεντέλη, N = Νάξος, T=Θάσος, PA=Πάρος, A=Αφίον, PR=Προκόννησος, C=Carrara, D=Δολιανά U=Υμηττός.

Το παραπάνω διάγραμμα μας δείχνει τις αποκλίσεις των λόγων $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ και $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ από το πρότυπο και όπως εξηγήθηκε παραπάνω για ευκολία συμβολίζεται $\delta^{13}\text{C}$ και $\delta^{18}\text{O}$, από τα πιο γνωστά αρχαία λατομεία. Οι κλειστές καμπύλες εσωκλείουν τις τιμές των ισοτόπων αυτών για κάθε λατομείο και προσδιορίζουν το «πεδίο των παραμέτρων» για κάθε ένα από αυτά. Για παράδειγμα στο διάγραμμα μπορούμε να δούμε το πεδίο των παραμέτρων του όρους της Πεντέλης στην Αττική (PE), το πεδίο της Νάξου (N) και άλλων λατομείων από την Ελλάδα, την Μικρά Ασία και την Ιταλία. Το πεδίο της Πάρου έχει δύο διαφορετικές καμπύλες (PA-1, PA-2) επειδή στην Πάρο υπάρχουν δύο περιοχές με λατομεία με διαφορετικές συγκεντρώσεις ισοτόπων το καθένα. Το ίδιο συμβαίνει και με άλλες περιοχές όπως η Θάσος (T-1, T-2 και T-3). Οι καμπύλες T-1 και T-2 περιλαμβάνουν ασβεστιτικό μάρμαρο ενώ το T-3 συμβολίζει τα λατομεία στο Βαθύ όπου το μάρμαρο είναι δολομιτικό. Οι διαφορές αυτές μεταξύ λατομείων στην ίδια ευρύτερη περιοχή διευκολύνουν τον ακριβέστερο εντοπισμό μέσα σ' αυτήν, όπως π.χ. σε ένα νησί.

Παρόλα αυτά, υπάρχουν περιορισμοί στη χρησιμοποίηση των ισοτόπων. Όπως μπορούμε να δούμε στο διάγραμμα υπάρχουν αρκετές περιοχές επικάλυψης μεταξύ των πεδίων των διαφόρων λατομείων. Αν οι τιμές των ισοτόπων ενός δείγματος άγνωστης προέλευσης πέφτουν σε πεδίο όπου δεν υπάρχει επικάλυψη όπως η τελεία στο σχήμα, τότε μπορούμε να πούμε με σιγουριά ότι προέρχεται από το λατομείο της Πεντέλης. Αν το άγνωστο δείγμα πέσει πάνω σε περιοχή επικάλυψης τότε μπορούμε να προσδιορίσουμε την προέλευσή του δια της ατόπου απαγωγής, αποκλείοντας δηλαδή κάποιες περιοχές προέλευσης σε περίπτωση που υπάρχουν ιστορικά στοιχεία. Αν τέτοια στοιχεία δεν υπάρχουν και επειδή υπάρχει μεγάλος αριθμός επικαλυπτόμενων λατομείων, τότε είναι αδύνατο να προσδιορίσουμε την προέλευση με μόνον αυτήν τη μέθοδο.

Τέλος, παρόλα τα μειονεκτήματα, είναι μια αρκετά αξιόπιστη μέθοδος καθώς υπάρχει ήδη μια τεράστια τράπεζα δεδομένων που ακόμη και στις περίπλοκες περιπτώσεις είναι χρήσιμη στον αποκλεισμό περιοχών προέλευσης και με το συνδυασμό της μέτρησης μέγιστου κόκκου, μπορεί να δώσει ικανοποιητικά αποτελέσματα.

3.3 ΚΑΘΟΔΟΦΩΤΑΥΓΕΙΑ

Μέθοδοι φωταύγειας χρησιμοποιούνται για τη μελέτη γεωλογικών υλικών. Σχετικά πρόσφατα έχουν χρησιμοποιηθεί και για τον προσδιορισμό της προέλευσης μαρμάρων (Barbin et al. 1989; Barbin et al. 1992a and 1992b.) Ο όρος φωταύγεια γενικά αναφέρεται στην ενεργοποίηση φορέων φορτίου (ηλεκτρονίων η οπών) και την επανασύνδεσή τους με εκπομπή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας στο ορατό ή το κοντινό υπεριώδες φάσμα από υλικά τα οποία διεγείρονται μετά από έκθεση τους σε θερμική, χημική, ηλεκτρική ή άλλα είδη ενέργειας. Η διέγερση στην περίπτωση της καθοδοφωταύγειας γίνεται από την ακτινοβόληση του δείγματος με δέσμη ηλεκτρονίων κατάλληλης ενέργειας. Το φυσικό αυτό φαινόμενο λαμβάνει χώρα

εξαιτίας της παρουσίας προσμίξεων και ενδεχόμενων ατελειών στη δομή του κρυστάλλου οι οποίες δρουν ενεργοποιώντας το [9].

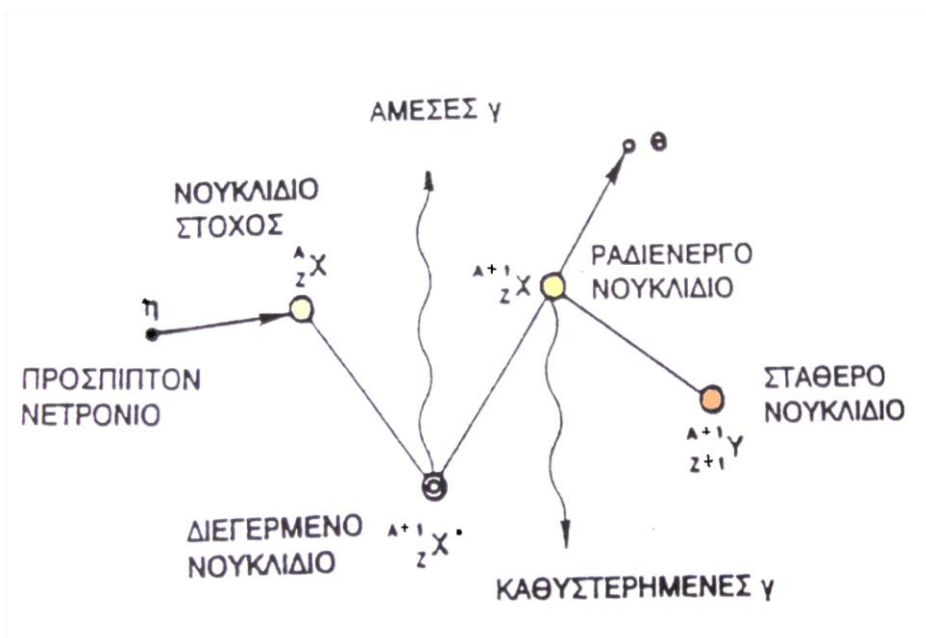
Μια δέσμη ηλεκτρονίων από καθοδική λυχνία, κατευθύνεται προς το δείγμα το οποίο μπορεί να είναι είτε σε μορφή σκόνης είτε κομμένο σε πολύ λεπτό στρώμα. Η ενέργεια του ηλεκτρονίου απορροφάται από τους κρυστάλλους του δείγματος και εκπέμπονται πίσω φωτόνια στην ορατή περιοχή του φάσματος. Η συχνότητα των φωτονίων αυτών (δηλαδή το χρώμα τους) εξαρτάται από τις προσμίξεις και τις ατέλειες του κρυστάλλου. Έτσι, οι πληροφορίες που παίρνουμε αφορούν περισσότερο στη δομή του κρυστάλλου και στις προσμίξεις και όχι τόσο στη συνολική χημική σύσταση. Αν παρατηρήσουμε μια πλευρά του μαρμάρου στο μικροσκόπιο κατά τη διάρκεια της ακτινοβολήσης με τη δέσμη ηλεκτρονίων, το βλέπουμε χρωματισμένο. Το χρώμα ποικίλει από κίτρινο σε κόκκινο, πορτοκαλί ή μωβ. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων δίνονται υπό μορφή φωτογραφιών, χρωματικών διαγραμμάτων και φασμάτων εκπομπής. Το μήκος κύματος του φωτός που εκπέμπεται (χρώμα) πιο συγκεκριμένα εξαρτάται από τη συγκέντρωση μαγγανίου Mn^{2+} σε συνδυασμό με τις συγκεντρώσεις Fe^{2+} και Fe^{3+} . Για παράδειγμα, υψηλή συγκέντρωση μαγγανίου εκπέμπει έντονα πορτοκαλί χρώματα κατά τη διάρκεια του πειράματος αυτού ενώ χαμηλή συγκέντρωση Mn^{2+} σε συνδυασμό με υψηλή συγκέντρωση Fe^{3+} δίνουν μπλε χρώματα. Η βασική συσκευή της καθοδοφωταύγειας συνδυάζεται με πετρογραφικό ή με σαρωτικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, οπότε μελετάται ταυτόχρονα η λεπτή τομή του υλικού και η καθοδοφωταύγεια στις επιμέρους περιοχές του ιστού του. (Barbin et al 1992)

Συμπερασματικά, η μέθοδος της φωταύγειας στο λευκό μάρμαρο, παρόλο που είναι ακόμα σε στάδιο ανάπτυξης, εξελίσσεται πολύ γρήγορα καθώς πρόκειται για μια απλή και οικονομική μέθοδο. Τα αποτελέσματά της μπορούν να δώσουν μια πρώτη εικόνα και να αποτελέσουν χρήσιμη υποστήριξη (σε περιοχές επικάλυψης λατομείων) σε συνδυασμό με άλλες μεθόδους όπως την ισοτοπική ανάλυση. Όμως τα τελευταία χρόνια η μέθοδος της Καθοδοφωταύγειας έχει επισκιαστεί πλήρως από την μέθοδο του EPR (θα αναλυθεί διεξοδικά παρακάτω) με την οποία παίρνει κανείς άμεσες πληροφορίες για την παρουσία και συγκέντρωση των ιόντων Mn^{2+} και Fe^{3+} και επιπλέον πληροφορίες για την παρουσία και συγκέντρωση δολομίτη και για την παρουσία άλλων ιόντων, ριζών και ατελειών.

3.4 ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΕ ΝΕΤΡΟΝΙΚΗ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗ

Για πρώτη φορά το 1965 οι Rybach και Nissen (Rybach and Nissen 1965) χρησιμοποίησαν τη νετρονική ενεργοποίηση για τον προσδιορισμό προέλευσης μαρμάρων. Από τότε η μέθοδος χρησιμοποιήθηκε ευρέως (Moens 1988; Grimanis and Vassiliki Grimanis 1988; Mandi 1993). Πρόκειται για μια μέθοδο, που προσδιορίζει τις συγκεντρώσεις πάνω από 25 ιχνοστοιχείων όπως Na, K, Sc, Fe, Co, Zn κ.α., χαρακτηριστικών των συνθηκών γένεσης του πετρώματος.

Η διαδικασία του πειράματος έχει ως εξής: Μικρή ποσότητα δείγματος (50-500 mg) σε μορφή σκόνης τοποθετείται στην καρδιά πυρηνικού αντιδραστήρα και ακτινοβολείται με θερμικά (χαμηλής ταχύτητας) νετρόνια. Οι πυρήνες ορισμένων ισότοπων συλλαμβάνουν ένα νετρόνιο, γίνονται ραδιενεργοί και αποδιεγείρονται εκπέμποντας ακτινοβολία-γ. Η ενέργεια της ακτινοβολίας αυτής είναι χαρακτηριστική για κάθε ισότοπο και ο αριθμός των φωτονίων-γ είναι ανάλογος της περιεκτικότητας του στοιχείου στο υλικό (Μαντή 1993). Στο σχεδιάγραμμα που ακολουθεί περιγράφεται τι συμβαίνει στο νουκλίδιο A_ZX που μετατρέπεται στο ${}^{A+1}_{Z+1}X$ αφού βομβαρδιστεί με ένα νετρόνιο.



Σχήμα 3.2: Διαδικασία βομβαρδισμού νουκλιδίου με νετρόνιο (Μαντή 1993, με στοιχεία από τον Glascock 1992).

Απαραίτητη προϋπόθεση για να μελετηθεί το φαινόμενο αυτό είναι το νουκλίδιο που ακτινοβολείται να έχει μεγάλη ενεργό διατομή για την αντίδραση αυτή. Μετά τη σύλληψη του νετρονίου ο πυρήνας βρίσκεται για ελάχιστο χρόνο (περίπου 10^{-14} s) σε μια εξαιρετικά ασταθή και διεγερμένη κατάσταση απ' όπου μεταπίπτει σε σταθερότερη εκπέμποντας άμεση γ-ακτινοβολία την οποία δε χρειάζεται να μετρήσουμε στο πείραμα μας. Συνήθως οι τελικοί πυρήνες είναι ραδιενεργοί και κατά την αποδιέγερσή τους εκπέμπουν ακτινοβολία-γ ή και β χαρακτηριστικής ενέργειας. Αυτή η τελευταία ακτινοβολία ονομάζεται καθυστερημένη και είναι αυτή που μετράται στην ανάλυση με νετρονική ενεργοποίηση.

Συνήθως η μέτρηση γίνεται σε δύο στάδια. Στο πρώτο, το δείγμα ακτινοβολείται με θερμικά νετρόνια και παράγονται οι ραδιενεργοί πυρήνες. Στο δεύτερο, το δείγμα απομακρύνεται από τον αντιδραστήρα και μετριέται το φάσμα της γ-ακτινοβολίας που εκπέμπει το ραδιενεργό προϊόν.

Το μειονέκτημα της μεθόδου πέρα από την υποδομή η οποία απαιτείται (αντιδραστήρας), είναι ότι οι συγκεντρώσεις των διαφόρων ιχνοστοιχείων παρουσιάζουν μεγάλη διακύμανση ακόμη και στο ίδιο λατομείο γεγονός που δημιουργεί μεγάλες επικαλύψεις στις συγκεντρώσεις. Έτσι θα μπορούσαμε να πούμε ότι η νετρονική ενεργοποίηση είναι αποτελεσματική μέθοδος στον προσδιορισμό της προέλευσης όταν εξετάζουμε λατομεία ανά ζεύγη και κάθε φορά επιλέγουμε εμείς τα καταλληλότερα στοιχεία από το σύνολο στοιχείων που αναλύονται (Μαντή 1993).

3.5 ΠΕΤΡΟΓΡΑΦΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ

Οι πετρογραφικές μελέτες περιλαμβάνουν τον προσδιορισμό και την ταξινόμηση των πετρωμάτων. Μελετώνται τα δείγματα ώστε να προσδιοριστεί η διαδικασία σχηματισμού, τα δομικά χαρακτηριστικά και η υφή των κρυστάλλων δηλαδή μελετώνται μικροσκοπικά. Ως εκ τούτου, οι πετρογραφικές μελέτες με την ευρεία έννοια, περιλαμβάνουν παρατήρηση του εδάφους, τη μελέτη των δειγμάτων στο μικροσκόπιο, τη μικροσκοπική ανάλυση ενός λεπτού στρώματος σε απλό και πολωμένο φως και σε κάποιες περιπτώσεις την εξέταση του φάσματος περίθλασης ακτίνων-X και κλασσική χημική ανάλυση. Κάποιες πετρογραφικές πληροφορίες γνωρίζουμε εκ των προτέρων για το μάρμαρο καθώς πρόκειται για ένα μεταμορφωμένο πέτρωμα που συχνά (αλλά όχι πάντα) αποτελείται από καθαρό ασβεστίτη. Παρόλα αυτά η πετρογραφική μελέτη παραμένει θεμελιώδης στον τομέα αυτό γιατί είναι ικανή να παρέχει αναλυτικές πληροφορίες που αφορούν στον τύπο και τον βαθμό της μεταμόρφωσης, την υφή και κρυστάλλωση των δειγμάτων και την παρουσία και τη φύση προσμείξεων. Το φάσμα περίθλασης ακτίνων-X είναι σημαντικό καθώς με αυτή τη μέθοδο μπορούμε εύκολα να διερευνήσουμε την ποσότητα του δολομίτη.

Η διαδικασία της πετρογραφικής ανάλυσης συνήθως είναι η εξής: Το μάρμαρο κόβεται και λειανίνεται σε ένα πολύ λεπτό στρώμα. Το στρώμα αυτό εξετάζεται σε πετρογραφικό πολωτικό μικροσκόπιο σε διερχόμενο λευκό φως. Έτσι μετράμε τα μεγέθη των κόκκων και παρατηρούμε τη κρυσταλλική δομή του μαρμάρου. Κατ'έπекταση μπορούμε να κάνουμε στατιστική ανάλυση του μεγέθους των κόκκων.

Κλείνοντας, ένα σοβαρό μειονέκτημα της μεθόδου είναι ότι το μέγεθος των δειγμάτων που εξετάζουμε μερικές φορές απαιτείται να είναι μεγάλο. Προκειμένου να εξάγουμε μέσο όρο μεγέθους κόκκων πρέπει να έχουμε εντοπίσει τουλάχιστον 6-7 από τους μεγαλύτερους κόκκους. Λαμβάνοντας υπόψη ότι το μέγεθος μέγιστου κόκκου σε κάποια μάρμαρα μπορεί να είναι 4-5 m.m. χρειαζόμαστε τουλάχιστον 2 cm μέγεθος δείγματος, δηλαδή πολύ μεγάλο αν σκεφτούμε ότι τα δείγματα από ένα αρχαιολογικό αντικείμενο είναι σπάνια διαθέσιμα σε τέτοιες ποσότητες (Attanasio 2003).

3.6 ΜΕΘΟΔΟΙ ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

Στο παρελθόν έχουν χρησιμοποιηθεί για την προέλευση και άλλες μέθοδοι προσδιορισμού της σύστασης του μαρμάρου κυρίως υποστηρικτικά. Για να προσδιορίσουμε λοιπόν την περιεκτικότητα σε Mn, Fe, Al, Si, Mg, Sr και άλλων στοιχείων χρησιμοποιούνται οι εξής τεχνικές:

- Φασματοσκοπία ακτίνων-Χ προκαλούμενη από εξωτερική δέσμη πρωτονίων (PIXE)
- Φασματομετρία πλάσματος επαγωγικής σύζευξης (ICP)
- Φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων-Χ (XRF)

Οι τεχνικές XRF και PIXE βασίζονται στη δευτερογενή εκπομπή ακτίνων-Χ που προκαλείται όταν στο δείγμα προσπέσουν πρωτογενείς ακτίνες-Χ όπως στην περίπτωση του XRF ή πρωτόνια όπως στο PIXE. Βρίσκουν μεγάλη εφαρμογή στην Αρχαιομετρία λόγω του γεγονότος ότι είναι μη καταστροφική μέθοδος (Lazzarini et al 1980; Cabral et al 1992; Tite 1972; Grill et al 1988). Στο μάρμαρο όμως δεν έχουν αποδειχτεί ικανές να διακρίνουν τα λατομεία μεταξύ τους αφού οι κυμάνσεις των στοιχείων που μπορούν να ανιχνεύσουν είναι τόσο μεγάλες ώστε τα λατομεία επικαλύπτονται.

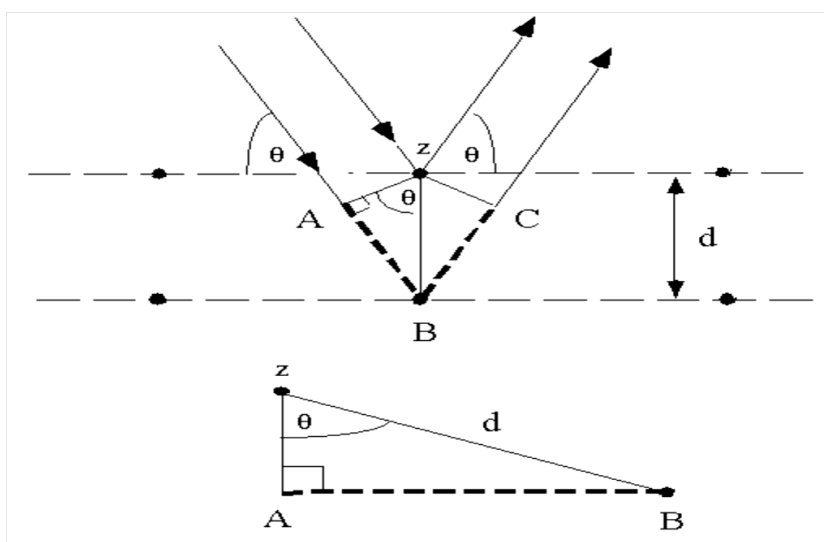
Στην τεχνική ICP, η ουσία είναι σε υγρή μορφή, εξαερώνεται και στη συνέχεια ατμοποιείται σε μορφή πλάσματος. Στη συνέχεια τα άτομα διεγείρονται οπότε λαμβάνεται γραμμικό φάσμα εκπομπής. Για την ανάλυση αυτή απαιτείται διάλυση του μαρμάρου με αραιό διάλυμα HCl για ανάλυση της ανθρακικής φάσης ή με μίγμα HF, HClO₄ για ανάλυση όλου του δείγματος (Χατζηιωάννου και Κουμπάρης 1990; Conforto et al 1975; Jones 1986; Jongste et al 1992). Η τεχνική αυτή μπορεί να μετρήσει την συγκέντρωση μεγάλου αριθμού ιχνοστοιχείων και εν δυνάμει μπορεί να αντικαταστήσει την ανάλυση με νετρονική ενεργοποίηση στην περίπτωση που δεν υπάρχει διαθέσιμος πυρηνικός αντιδραστήρας. Κατά τα άλλα οι δυνατότητες διάκρισης λατομείων υπόκεινται στους περιορισμούς που έχει και η ανάλυση με νετρονική ενεργοποίηση όπως συζητήθηκε παραπάνω.

3.7. ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΕ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ (XRD)

Στο πείραμά μας, χρησιμοποιήθηκε και η τεχνική XRD, καθώς βρέθηκε κάποιο δείγμα που τελικά δεν ήταν μάρμαρο (όπως έδειξαν τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας EPR) και θέλαμε να διαπιστώσουμε τη σύνθεσή του. Το XRD, είναι μια τεχνική που μας πληροφορεί σχετικά με την ορυκτολογική σύστασή και τη δομή των μορίων κάποιου υλικού και βασίζεται στην ελαστική σκέδαση των ακτίνων Χ, από τα ηλεκτρόνια του κάθε ατόμου στον κρύσταλλο. XRD χρησιμοποιούμε για:

- προσδιορισμό των μέσων αποστάσεων μεταξύ σειρών ατόμων
- προσδιορισμό του προσανατολισμού ενός κρυστάλλου
- προσδιορισμό της κρυσταλλικής δομής άγνωστου υλικού
- προσδιορισμό της έκτασης, μορφής και εσωτερικών τάσεων περιοχών κρυστάλλων

Η πιο ολοκληρωμένη περιγραφή της σκέδασης στους κρυστάλλους δίνεται από την δυναμική θεωρία της περίθλασης. Η δυναμική θεωρία της περίθλασης περιγράφει την αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με το κρυσταλλικό πλέγμα [2]. Η εξίσωση Bragg: $n\lambda = 2d\sin\theta$ (όπου n : ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος, λ : μήκος κύματος, και d : οι ατομικές αποστάσεις) καθορίζει τις κατευθύνσεις στις οποίες σκεδάζεται σημαντική ποσότητα ακτινοβολίας [1]. Θέλουμε να βρούμε την απόσταση d που χαρακτηρίζει ατομικές αποστάσεις και άρα το είδος του κρυστάλλου και περιγράφεται σχηματικά παρακάτω:



Σχήμα 3.3: Σχηματική αναπαράσταση της εξίσωσης Bragg. Ενισχυτική συμβολή έχουμε όταν: $n\lambda = AB + BC$, $AB=BC$, $n\lambda = 2AB$, $\sin\theta = AB/d$, $AB = d\sin\theta$ [8].

Λόγω της κρυσταλλικής δομής, υπάρχουν αρκετά διαφορετικά επίπεδα σκέδασης, και συνεπώς αποστάσεις d . Θέλουμε να βρούμε όσο το δυνατόν περισσότερες, έτσι ώστε να μπορέσουμε να καθορίσουμε τον τύπο πλέγματος και τις αποστάσεις. Επιπλέον, η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας εξαρτάται από τα συστατικά του πλέγματος. Οι παράμετροι στην διάθεση του πειραματικού είναι το μήκος κύματος λ της ακτινοβολίας και η γωνία θ και το ζητούμενο είναι τα διαφορετικά d . Έτσι τυπικά μπορεί κανείς να μεταβάλλει είτε το μήκος κύματος της ακτινοβολίας με σταθερή γωνία, είτε τη γωνία με σταθερό μήκος κύματος, ώσπου να πάρει σύμφωνη σκέδαση.

Στην μέθοδο αυτή ο κρύσταλλος αλέθεται σε σκόνη που αποτελείται από μικρά μεν για το μάτι, μεγάλα δε ως προς την ατομική κλίμακα κομμάτια με τυχαίους προσανατολισμούς. Αυτό σημαίνει ότι για μονοχρωματική ακτινοβολία που χρησιμοποιούμε εδώ, κάθε τέτοιο κομμάτι θα δώσει σύμφωνη σκέδαση για

συγκεκριμένες γωνίες. Αν έχουμε μια μονοχρωματική δέσμη, ανεξάρτητα από την γωνία με την οποία προσπίπτει στο δείγμα, πάντα θα υπάρχουν ορισμένα κομμάτια με τον κατάλληλο προσανατολισμό ώστε να ικανοποιούν τη συνθήκη Bragg και να δώσουν έτσι σύμφωνη σκέδαση, ενώ αν είχαμε ένα κρύσταλλο με συγκεκριμένο προσανατολισμό, πιθανόν να μην είχαμε τον σωστό προσανατολισμό για να ικανοποιείται η συνθήκη Bragg. Η μέθοδος χρησιμοποιείται για ταυτοποίηση δειγμάτων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟΥ ΠΑΡΑΜΑΓΝΗΤΙΚΟΥ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΥ (EPR)

4.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Paramagnetic Resonance ή Electron Spin Resonance spectroscopy) είναι μια φασματοσκοπική τεχνική που ανιχνεύει και χαρακτηρίζει τα παραμαγνητικά κέντρα (κέντρα με περιττό αριθμό ηλεκτρονίων) σε πολλά διαφορετικά υλικά. Παλιότερα ονομάζονταν και Electron Spin Resonance (φασματοσκοπία συντονισμού της ηλεκτρονικής στροφορμής) αλλά ο όρος αυτός έχει καταργηθεί ως μη απολύτως σωστός για όλες τις εφαρμογές. Τα παραμαγνητικά κέντρα που ανιχνεύονται με την τεχνική αυτή μπορεί να είναι: ιόντα, μόρια, σημειακές ατέλειες (δότες και δέκτες σε ημιαγωγούς, κέντρα χρώματος σε μονωτές, προσμίξεις ιόντων των σειρών μετάβασης, ασύζευκτα ηλεκτρόνια, ελεύθερες ρίζες κ.α.) τα οποία συμπεριφέρονται σαν μικροσκοπικοί μαγνήτες ικανοί να πάρουν διαφορετικούς προσανατολισμούς στο χώρο. Οι προσανατολισμοί των ασύζευκτων ηλεκτρονίων είναι τυχαίοι και συνήθως η ενέργεια τους δε διαφέρει (εκφυλισμένες στάθμες).

Με την παρουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου οι μαγνητικές ροπές των παραμαγνητικών κέντρων προσανατολίζονται ταλαντούμενες γύρω από την διεύθυνση του μαγνητικού πεδίου. Το ασύζευκτο ηλεκτρόνιο μπορεί να πάρει δύο πιθανούς προσανατολισμούς: παράλληλα και αντιπαράλληλα στο πεδίο και η ενέργεια τους διαφέρει κατά μια ποσότητα ανάλογη της έντασης του πεδίου. Με την επίδραση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας κατάλληλης συχνότητας στο δείγμα είναι πιθανό να γίνει μετάβαση σε διαφορετικές ενεργειακές στάθμες, δημιουργώντας ένα φάσμα που είναι χαρακτηριστικό του υπό εξέταση υλικού [10].

Η μεθοδολογία και οι φυσικές αρχές που διέπουν τον παραμαγνητικό συντονισμό είναι αρκετά όμοιες με εκείνες που ισχύουν στον πυρηνικό μαγνητικό συντονισμό (NMR), μια μορφή φασματοσκοπίας σημαντική στον τομέα της διαγνωστικής ιατρικής. Οι δύο αυτές τεχνικές εμπεριέχουν την αλληλεπίδραση ακτινοβολίας και μαγνητικής ροπής (ηλεκτρονική στην μία περίπτωση και πυρηνική στην άλλη) και επιπλέον ανακαλύφθηκαν σχεδόν ταυτόχρονα: Το EPR στη Ρωσία από τον Zavoisky (1945) και το NMR από τους Bloch και Purcell (1946) στις Ηνωμένες Πολιτείες.

4.2 ΓΕΝΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ

4.2.1 ΜΑΓΝΗΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΟΥ

Οι μαγνητικές ιδιότητες του ηλεκτρονίου καθορίζονται από την τροχιακή στροφορμή L και την παρουσία της ιδιοπεριστροφής (σπίν) S , μέτρου $h\sqrt{l(l+1)}$ και $h\sqrt{s(s+1)}$ ($s=1/2$) αντίστοιχα. Συμπεριφέρεται δηλαδή ως μαγνητικό δίπολο. Η μαγνητική ροπή μ συστήματος ηλεκτρονίων λόγω του σπίν S , αν παραβλέψουμε την τροχιακή τους κίνηση είναι:

$$\mu_s = -g_s \mu_B S$$

όπου $\mu_B = eh/2m_e$ η μαγνητόνη του Bohr (περίπου ίση με 1,4MHz/G). Το g_s είναι ο παράγοντας Landé, ο οποίος στην περίπτωση του ελεύθερου ηλεκτρονίου είναι ίσος με 2.00232. Όπως θα δούμε αργότερα ο παράγοντας αυτός παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στην φασματοσκοπία EPR. Οι τιμές μαγνητικής ροπής μ_s προκύπτουν από τις ιδιοτιμές της συνιστώσας z της τροχιακής στροφορμής $S_z = hm_s$, όπου $m_s = -1/2, +1/2$.

4.2.2 Η ΧΑΜΙΛΤΟΝΙΑΝΗ ΤΟΥ SPIN

Οι στάθμες που συμμετέχουν στις μεταβάσεις EPR προσδιορίζονται από τη Χαμιλτονιανή του σπιν που προτάθηκε από τους Abragam και Price (1951). Πρόκειται για μια Χαμιλτονιανή διαταραχής και η απλούστερη μορφή της είναι η εξής:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{ZEE} + \mathcal{H}_{ZF} + \mathcal{H}_{HFS}$$

Όπου:

\mathcal{H}_{ZEE} : η ενέργεια Zeeman = $g_s \mu_B B_0 S$ (την αναλύουμε παρακάτω). Εκφράζει την αλληλεπίδραση της μαγνητικής ροπής του ιόντος με το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο και προκαλεί άρση του εκφυλισμού μιας στάθμης με σπιν S σε $2S+1$ στάθμες.

\mathcal{H}_{ZF} : ο όρος λεπτής υφής SDS , όπου D σταθερά λεπτής υφής, ο οποίος εκφράζει την spin-spin αλληλεπίδραση μεταξύ των ηλεκτρονίων του ιόντος.

\mathcal{H}_{HFS} : η υπέρλεπτη υφή, η οποία εκφράζει αλληλεπίδραση πυρηνικών και ηλεκτρονικών σπιν και προκαλεί επιπλέον άρση του εκφυλισμού των σταθμών σε $2J+1$ επίπεδα. Είναι ίση με AIS , όπου A σταθερά υπέρλεπτου διαχωρισμού, I το πυρηνικό σπιν και S το ηλεκτρονικό σπιν.

Στη φασματοσκοπία EPR παρατηρείται ουσιαστικά η ενέργεια Zeeman και η διατάραξή της από τους υπόλοιπους Χαμιλτονιανούς όρους.

ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗ	ΣΥΜΒΟΛΟ	ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ
Ηλεκτρόνιο-μαγνητικό πεδίο (φαινόμενο Zeeman)	g	Προκαλείται από την αλληλεπίδραση εξωτερικού μαγνητικού πεδίου και ασύζευκτων ηλεκτρονίων, καθορίζει την ακριβή θέση του φάσματος.
Ηλεκτρόνιο-ηλεκτρόνιο (διάσπαση μηδενικού πεδίου ή λεπτή υφή).	D	Οι αλληλεπιδράσεις ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου προκαλούν μερικό διαχωρισμό των ενεργειακών σταθμών ακόμη και με την απουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου. Έτσι γίνονται δυνατές περισσότερες ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις.
Ηλεκτρόνιο πυρήνας (υπέρλεπτη υφή)	A	Κάθε στάθμη διασπάται σε $2I+1$ στάθμες, όπου I, η τιμή του πυρηνικού σπιν.
Τετραπολική αλληλεπίδραση	P	Η αλληλεπίδραση προκαλεί μικρές αλλαγές των σταθμών του φάσματος και μπορεί να συμβάλλει στην ένταση των απαγορευμένων σταθμών.
Πυρήνας-μαγνητικό πεδίο (NMR η Nuclear Zeeman effect)	γ	Αντίστοιχο του φαινομένου Zeeman αλλά για τον πυρήνα. Όπως ο όρος P, προκαλεί αλλαγές των φασματικών γραμμών.

Πίνακας 4.1: Βασικές μαγνητικές αλληλεπιδράσεις που καθορίζουν τη δομή ενός φάσματος EPR.

4.2.3 ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ SPIN ΜΕ ΣΤΑΤΙΚΟ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟ ΠΕΔΙΟ (ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ZEEMAN)

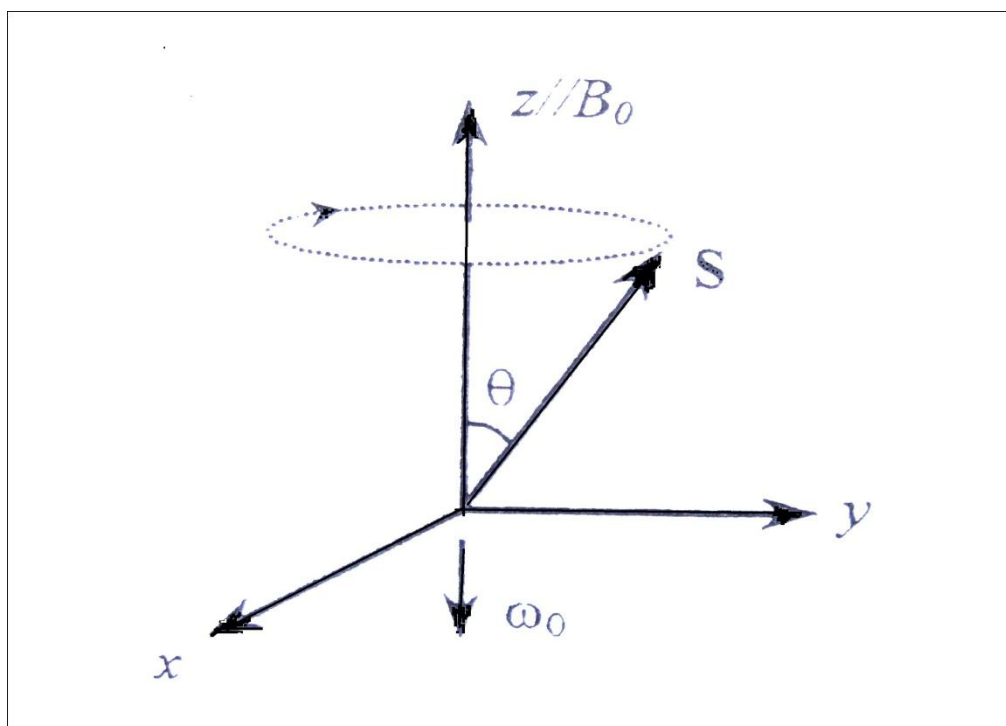
Η ενέργεια αλληλεπίδρασης ενός ηλεκτρονίου μηδενικής τροχιακής στροφορμής ($l=0$) με ένα σταθερό μαγνητικό πεδίο \mathbf{B}_0 που εφαρμόζεται κατά τον άξονα z ($\mathbf{B}_0=B_0z$) είναι:

$$U = -\mu_s \mathbf{B}_0 = g_s \mu_B \mathbf{S} \mathbf{B}_0 = g_s \mu_B B_0 m_s$$

Από την οποία προκύπτουν οι ιδιοτιμές ενέργειας $E_{+1/2} = +1/2 g_s \mu_B B_0$ και $E_{-1/2} = -1/2 g_s \mu_B B_0$ στη βάση των ιδιοκαταστάσεων $|\psi_1\rangle = |1/2, -1/2\rangle$ και $|\psi_2\rangle = |1/2, +1/2\rangle$ του ηλεκτρονικού σπιν $s=1/2$. (σχήμα) Δηλαδή στην απλή περίπτωση του ενός ηλεκτρονίου οι δυο καταστάσεις του σπιν θα αποκτήσουν μια ενεργειακή διαφορά (ενέργεια Zeeman) εξαιτίας του μαγνητικού πεδίου ίση με:

$$\Delta E = E_{+1/2} - E_{-1/2} = g_s \mu_B B_0$$

Από την επίλυση της αντίστοιχης χρονοεξαρτημένης εξίσωσης Schrödinger, προκύπτει ότι η πιθανότητα να βρεθεί το ηλεκτρόνιο στην κατάσταση με προβολή $m_s = +1/2$ ή $m_s = -1/2$ είναι $P_{+1/2}(t) = \cos^2(\omega t/2)$ και $P_{-1/2}(t) = \sin^2(\omega t/2)$, αντίστοιχα, δείχνοντας ότι το ηλεκτρόνιο κινείται περιοδικά μεταξύ των δυο καταστάσεων με γωνιακή συχνότητα $\omega_0 = \Delta E/\hbar = g_s \mu_B B_0$ (γύρω από τον άξονα του πεδίου B_0 η οποία ονομάζεται συχνότητα μετάπτωσης Larmor).



Σχήμα 4.1: Η κλασική μεταπτωτική κίνηση της στροφορμής S σε σταθερό μαγνητικό πεδίο B_0 .

4.2.4 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟΣ ΠΑΡΑΜΑΓΝΗΤΙΚΟΣ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΣ (EPR)

Όταν ένα σύστημα δεχθεί φωτόνιο :

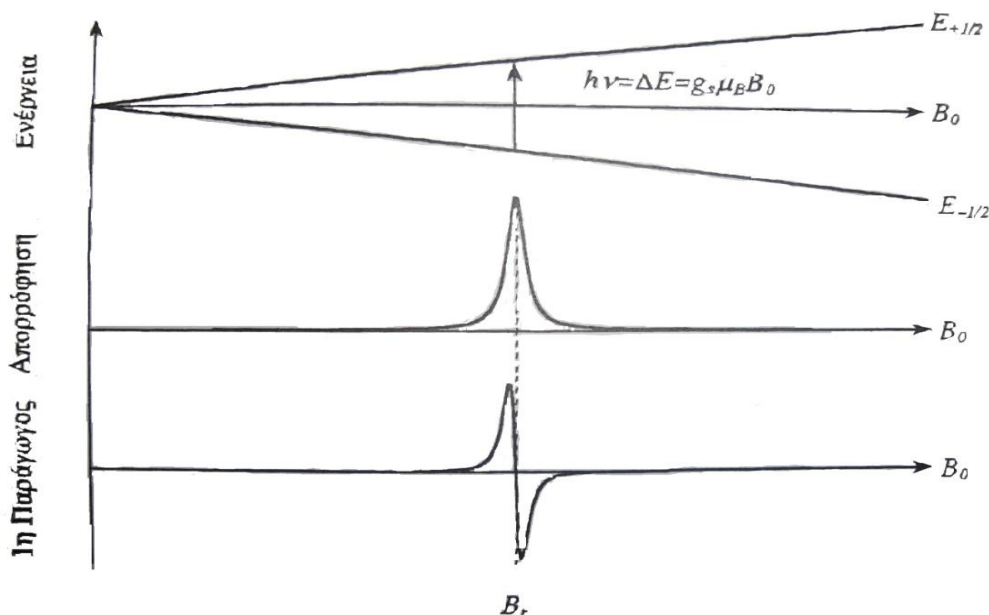
$$h\nu = g_s \mu_B B_0, (1)$$

το ηλεκτρόνιο με σπιν $-1/2$ θα διεγερθεί στην κατάσταση $+1/2$ απορροφώντας την προσπίπτουσα ακτινοβολία. Το φαινόμενο αυτό καλείται ηλεκτρονικός παραμαγνητικός συντονισμός και η εξίσωση αυτή είναι θεμελιώδης για την φασματοσκοπία EPR. Η συχνότητα μέτρησης είναι στην περιοχή των μικροκυμάτων και διατηρείται σταθερή, ενώ οι τιμές του μαγνητικού πεδίου μεταβάλλονται, ώστε να επιτευχθεί ο συντονισμός. Το δίπολο συντονίζεται μόνο όταν η συχνότητα των μικροκυμάτων συμπίπτει με την ιδιοσυχνότητα Larmor που αναφέραμε προηγουμένως.

Ο βασικότερος ίσως παράγοντας στη φασματοσκοπία EPR είναι το g . Είναι καθαρός αριθμός και προσδιορίζει τη θέση της γραμμής του φάσματος ως συνάρτηση του μαγνητικού πεδίου από τη σχέση (1). Στην περίπτωση ενός δέσμιου ηλεκτρονίου (μαγνητικό κέντρο) η τιμή του g διαφέρει από την $g_e=2.00232$. Μεγάλες διαφορές στην τιμή του g συναντάμε ανάλογα με το είδος της κρυσταλλικής ατέλειας. Οι διαφορές αυτές εξαρτώνται από τη φύση των παραμαγνητικών κέντρων και τη συμμετρία του περιβάλλοντος των παραμαγνητικών κέντρων (οκταεδρική, κυβική κ.λ.π).

Δυο ακόμη σημαντικές παράμετροι στα φαινόμενα ηλεκτρονικού παραμαγνητικού συντονισμού είναι οι χρόνοι χαλάρωσης T_1 και T_2 . Ο T_1 καλείται χρόνος χαλάρωσης σπιν-πλέγματος, εκφράζει το χρόνο που το ηλεκτρόνιο παραμένει στη σπιν διεγερμένη κατάσταση και είναι αντιστρόφως ανάλογος με το εύρος των κορυφών απορρόφησης. Όσο μάλιστα μικρότερος είναι ο χρόνος αυτός, τόσο ισχυρότερη είναι η σύνδεση ηλεκτρονίων-πλέγματος και τόσο μεγαλύτερη είναι η ισχύς της μικροκυματικής ακτινοβολίας στην οποία το σύστημα παρουσιάζει συντονισμό. Ο T_2 καλείται χρόνος χαλάρωσης σπιν-σπιν και είναι ανάλογος με το εύρος των κορυφών απορρόφησης. Εκφράζει τις αλληλεπιδράσεις των ηλεκτρονικών και πυρηνικών σπιν των γειτονικών ατόμων, συχνά δε, είναι ιδιαίτερα ισχυρές, διευρύνουν πολύ τις κύριες κορυφές απορρόφησης και καλούνται υπέρλεπτες αλληλεπιδράσεις (Μαντή 1993).

Οι κορυφές απορρόφησης σε ένα φάσμα EPR είναι συνήθως καμπύλες Gauss ή Lorentz. Το σήμα που καταγράφεται σε ένα φασματόμετρο EPR είναι η παράγωγος της καμπύλης επειδή έτσι πετυχαίνουμε καλύτερη διακριτική ικανότητα. (Wertz and Bolton 1972; Poole 1982; Pilbrow 1990).



Σχήμα 4.2: Ηλεκτρονικός παραμαγνητικός συντονισμός σε σύστημα $S=1/2$. Παρουσιάζονται διαδοχικά οι ενεργειακές στάθμες $E_{-1/2}$ και $E_{+1/2}$ σαν συνάρτηση του πεδίου B_0 , η απορρόφηση

H/M ακτινοβολίας σταθερής συχνότητας ν σε πεδίο συντονισμού B , και η πρώτη παράγωγος ως προς το μαγνητικό πεδίο.

Συμπερασματικά λοιπόν, από ένα φάσμα EPR μπορούμε να συνάγουμε πληροφορίες σχετικά με τη φύση των παραμαγνητικών κέντρων, τη θέση τους σε σχέση με τους κύριους άξονες του κρυστάλλου, τη συμμετρία του περιβάλλοντος των παραμαγνητικών κέντρων και την συγκέντρωσή τους (από την ένταση των κορυφών σε σύγκριση με την ένταση των κορυφών γνωστής συγκέντρωσης).

Η εφαρμογή του EPR για τον προσδιορισμό προέλευσης αρχαίων μαρμάρων, προτάθηκε στη Ρώμη από τους Cordischi et al. (1983), αλλά η πλήρης μεθοδολογία και μια τεράστια βάση δεδομένων μαρμάρου αναπτύχθηκε με συστηματική έρευνα για πάνω από 20 χρόνια στο Εργαστήριο Αρχαιομετρίας του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» (Μαντή 1993; Πολυκρέτη 1999; Βάκουλης 2000; Ταμπακόπουλος 2011).

4.3 ΑΛΛΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

Στη μέθοδο ηλεκτρονικού παραμαγνητικού συντονισμού EPR όπως είπαμε ανιχνεύουμε κέντρα με περιττό αριθμό ηλεκτρονίων. Η μελέτη με αυτή την μέθοδο σε πολλούς τομείς της καθημερινότητας έχει προσφέρει σημαντικές πληροφορίες στην επιστήμη όπως:

- Επιβεβαίωσε την ύπαρξη της τριπλέτας παρατηρώντας στο φάσμα ορισμένων μορίων, να δημιουργούνται νέες ζώνες απορρόφησης έπειτα από διέγερση τους με ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Αυτό το φαινόμενο προέκυψε από τα σπιν των ασύζευκτων ηλεκτρονίων.
- Συνέβαλλε στην κατανόηση του μηχανισμού της φωτοσύνθεσης στα φυτά. Εντόπισε ότι ρίζες της χλωροφύλλης είναι ο βασικός χορηγός στη διαδικασία της φωτοσύνθεσης και μελέτησε άλλες ουσίες καθοριστικής σημασίας για την αντίδραση αυτή.
- Διευκρίνισε τη δομή και τη λειτουργία διάφορων συστημάτων βιοϊατρικού ενδιαφέροντος όπως φορείς οξυγόνου και διάφορα ένζυμα.
- Εντόπισε παραμαγνητικά κέντρα σε μονωτές και ημιαγωγούς και περιέγραψε το περιβάλλον τους.

- Διευκόλυνε τους χημικούς στην έρευνα των μηχανισμών διαφόρων αντιδράσεων.

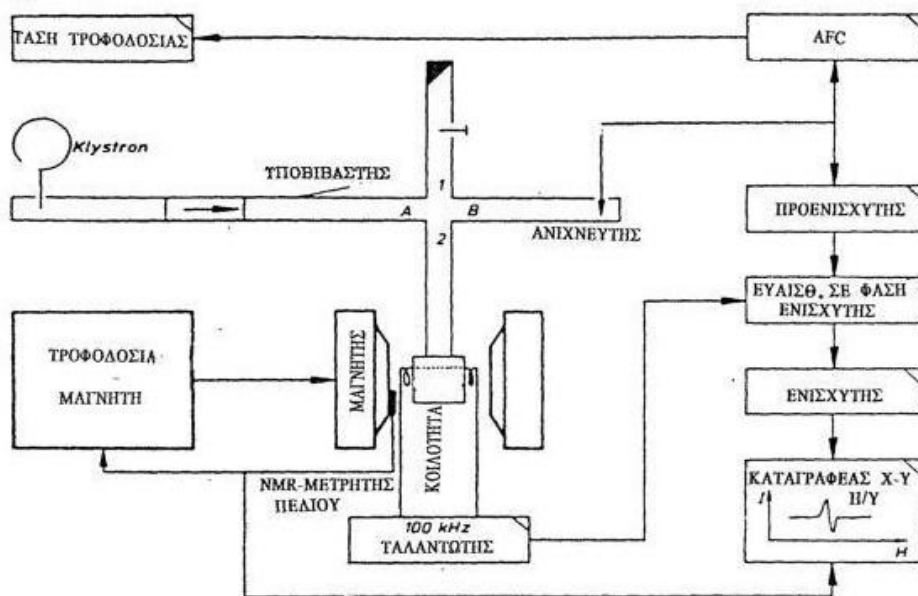
Εκτός από την προέλευση του μαρμάρου οι άλλες βασικές εφαρμογές του παραμαγνητικού συντονισμού στην Αρχαιομετρία περιλαμβάνουν χαρακτηρισμό γυαλιού, κεραμικών, ξύλινων εκθεμάτων, χρωστικών, ιστών, οργανικών κατάλοιπων και πολλών άλλων ειδών δείγματος που να περιέχουν όμως παραμαγνητικά κέντρα ώστε να είναι μετρήσιμα στη φασματοσκοπία EPR. Επιπλέον, το EPR μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για χρονολόγηση υλικών όπως ανθρακικά ιζήματα. Συγκεκριμένες προσμίξεις και ατέλειες σε διάφορα υλικά, όπως ανθρακικά ιζήματα κ.α., μπορούν να παγιδεύσουν μονήρη ηλεκτρόνια ή ρίζες που προέρχονται από φυσικό ιονισμό λόγω της ακτινοβολίας του περιβάλλοντος, τα οποία λειτουργούν σαν παραμαγνητικά κέντρα και μετρώνται με το EPR. Ο αριθμός των παγιδευμένων αυτών ηλεκτρονίων και ριζών αυξάνει σταθερά με τον χρόνο και επομένως η συγκέντρωσή τους είναι ανάλογος της ηλικίας σχηματισμού του ιζήματος. Άλλες πιθανές εφαρμογές σχετίζονται με το γεγονός ότι οι παραμαγνητικές προσμίξεις εξελίσσονται με το χρόνο και συμπεριφέρονται σαν ενεργά κέντρα για διάφορες χημικές διεργασίες. Η μελέτη τους μπορεί να παρέχει πληροφορίες που σχετίζονται με την ιστορία των δειγμάτων και να προσδιορίσει το βαθμό διατήρησής τους με ποσοτικό τρόπο. Με αυτές τις πληροφορίες μπορούμε να σχεδιάσουμε την πορεία αναστύλωσης ή να αποτρέψουμε επιδείνωση της αλλοίωσης.

4.4 ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ EPR

Για την παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε φασματόμετρο BRUKER. Το φασματόμετρο EPR αποτελείται από :

- Την γεννήτρια μικροκυμάτων
- Την κοιλότητα συντονισμού
- Τον ηλεκτρομαγνήτη
- Το σύστημα ανίχνευσης καταγραφής

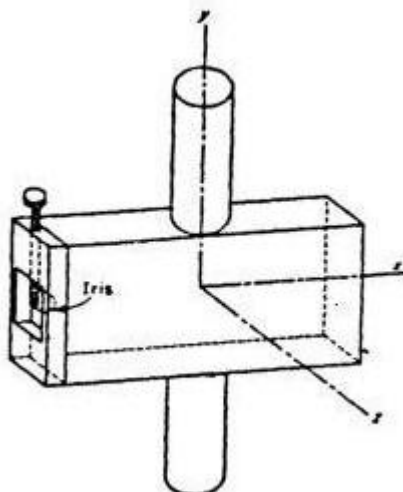
Σχηματικά η διάταξη φαίνεται παρακάτω.



Σχήμα 4.3: Γενικό σχεδιάγραμμα του φασματομέτρου EPR. (Μαντή 1993).

Αναλυτικότερα, για την παραγωγή μικροκυμάτων χρησιμοποιείται μια [Klystron] (παράγονται από μία δέσμη ηλεκτρονίων σε κενό, με την εφαρμογή ενός RF ηλεκτρικού πεδίου) που εκπέμπει μικροκυματική ακτινοβολία στα 9,5MHz (X περιοχή). Η συχνότητα επιλέγεται αρχικά από την κυματομορφή της κλύστρον και σταθεροποιείται από τον αυτόματο ρυθμιστή συχνότητας (AFC). Η επιθυμητή ισχύς ακτινοβολίας που θα δεχτεί το δείγμα ρυθμίζεται από έναν υποβιβαστή ισχύος. Η ευποβίβαση δίνεται σε decibels (dB) από τον τύπο: $A=10\log P1/P2$, όπου P1 και P2 η αρχική και τελική ισχύς αντίστοιχα. Τα μικροκύματα που παράγονται τέλος, οδηγούνται στην κοιλότητα συντονισμού με έναν κυματοδηγό κατάλληλων διαστάσεων.

Η κοιλότητα συντονισμού είναι ο υποδοχέας του δείγματος και το σημείο σύμπτωσης μαγνητικών γραμμών και μικροκυματικής ακτινοβολίας. Ουσιαστικά λειτουργεί ως αντηχείο για τα μικροκύματα, εξασφαλίζοντας μέγιστη πυκνότητα ενέργειας. Το δείγμα (υπό μορφή σκόνης) τοποθετείται σε σωλήνα διαμέτρου 3 mm ο οποίος τοποθετείται σε ειδική υποδοχή, στο σημείο όπου το μεταβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο (της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας των μικροκυμάτων) γίνεται μέγιστο και το στατικό είναι εντελώς ομοιογενές. Στο σημείο σύζευξης κυματοδηγού-κοιλότητας υπάρχει μια μικρή βίδα (ίριδα) η οποία μπορεί να εισχωρεί περισσότερο ή λιγότερο στην κοιλότητα επιτρέποντας μικρές μεταβολές στις διαστάσεις της έτσι ώστε να μπορεί να γίνει ακριβής ρύθμιση της ιδιοσυχνότητάς της. Με τη σωστή επιλογή των διαστάσεων της κοιλότητας δημιουργούνται στάσιμα κύματα και η κοιλότητα με το δείγμα βρίσκεται σε κατάσταση συντονισμού.



Σχήμα 4.4: Κοιλότητα συντονισμού με την ίριδα και τον υποδοχέα δείγματος (Μαντή 1993).

Ο ηλεκτρομαγνήτης παράγει ομογενές στατικό μαγνητικό πεδίο στο χώρο μέσα στην κοιλότητα συντονισμού και σαρώνεται από 0 έως 6000 Gauss για την ανίχνευση των σημείων συντονισμένης απορρόφησης της μικροκυματικής ακτινοβολίας από το δείγμα.

Το σύστημα ανίχνευσης είναι συνήθως ένας ανορθωτής κρυστάλλου πυριτίου (δίοδος) ο οποίος μετατρέπει την μικροκυματική ακτινοβολία σε ρεύμα. Κατά την μέτρηση, το δείγμα δέχεται διαρκώς τα μικροκύματα ενώ το μαγνητικό πεδίο σαρώνεται στην επιθυμητή περιοχή. Η κοιλότητα μαζί με το δείγμα ρυθμίζονται με την ίριδα ώστε να είναι σε κατάσταση συντονισμού όπως είπαμε προηγουμένως και κάτω από αυτές τις συνθήκες μπορεί να γίνει απορρόφηση μικροκυμάτων από το δείγμα όταν η συχνότητα ταλάντωσης κάποιου παραμαγνητικού κέντρου γύρω από το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο συμπέσει με την συχνότητα των μικροκυμάτων. Στη συνέχεια, με τη βοήθεια των κατάλληλων ηλεκτρονικών συστημάτων το φάσμα καταγράφεται ως ένταση σήματος συναρτήσεως του μαγνητικού πεδίου για δεδομένη σταθερή συχνότητα μικροκυμάτων (λαμβάνεται η πρώτη παράγωγος του σήματος για καλύτερη διακριτική ικανότητα).

Για την μείωση του θορύβου, έχει καθιερωθεί η διαμόρφωση του σήματος με συχνότητα 100kHz με χρήση πηνίων Helmholtz. Μαζί με το στατικό μαγνητικό πεδίο, στο δείγμα εφαρμόζεται ένα πεδίο ταλαντούμενο με συχνότητα 100kHz και πλάτος ρυθμιζόμενο από 0.02-100 Gauss. Επιπλέον το σήμα ενισχύεται μόνο στην περιοχή των 100kHz και έτσι πετυχαίνουμε επιπλέον μείωση του θορύβου. Τέλος μετά τη διαμόρφωση το σήμα περνά και από φίλτρο RC με σταθερά χρόνου που επιλέγεται κατάλληλα (Μαντή 1993).

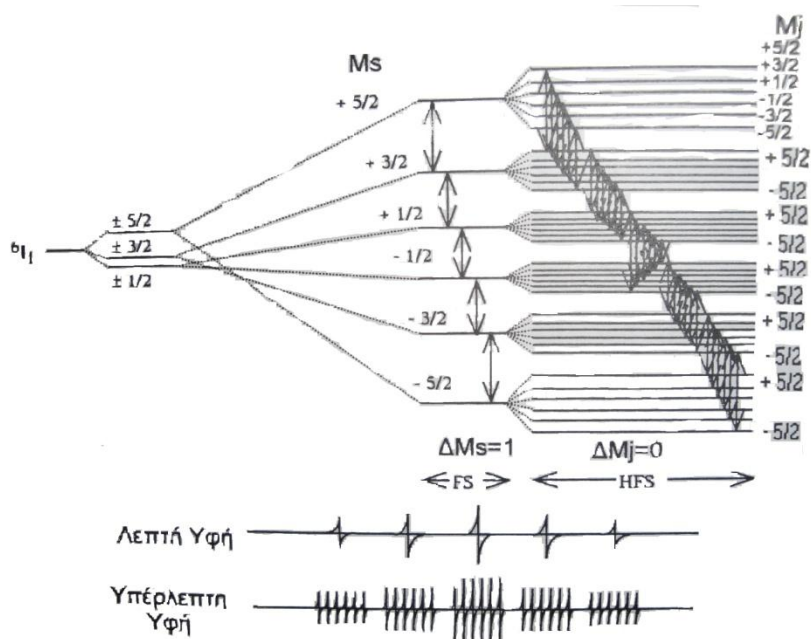
Τέλος το φάσμα καταγράφεται σε ηλεκτρονικό υπολογιστή όπου οι δυνατότητες επεξεργασίας του είναι μεγαλύτερες συμπεριλαμβανομένης της περαιτέρω μείωσης του θορύβου, λόγω της καταγραφής πολλαπλών σαρώσεων οπότε και υπολογίζεται το μέσο σήμα.

4.5 ΧΡΗΣΗ ΤΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ EPR ΣΤΟ ΜΑΡΜΑΡΟ

Στο μάρμαρο, οι Cordischi et al (1983,1988) και Lloyd et al (1985,1988) μελέτησαν κύρια το φάσμα του μαγγανίου Mn^{+2} σε δείγματα από αρχαία λατομεία. Εκτός από τις κορυφές του Mn^{+2} οι Maniatis et al (1988) ανιχνεύουν για πρώτη φορά ορισμένες κορυφές στην περιοχή όπου ανιχνεύονται γενικά οι ρίζες και οι κρυσταλλικές ατέλειες και τις χρησιμοποιούν για να χαρακτηρίσουν το μάρμαρο διάφορων περιοχών. Την ύπαρξη των κορυφών αυτών διαπιστώνουν και οι Lloyd et al (1988). Σήμερα έχει καθιερωθεί να μελετάμε τα εξής φάσματα:

- Κύρια εξάδα του Mn^{+2}

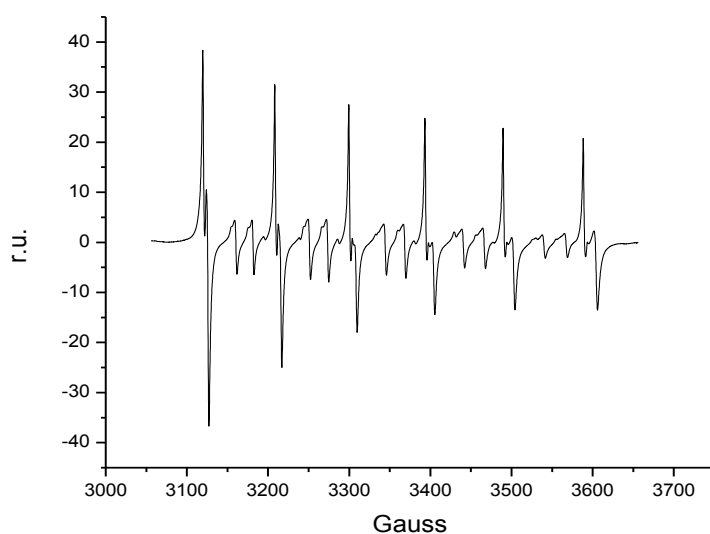
Στα ασβεστιτικά μάρμαρα το φάσμα του Mn^{+2} είναι όμοιο με αυτό σε συνθετικό ασβεστίτη. Το ιόν Mn^{+2} έχει ηλεκτρονικό σπιν $S=5/2$ συνεπώς προβλέπονται 6 ($2 \times 5 + 1 = 6$) στάθμες λόγω φαινομένου Zeeman, με κανόνες επιλογής $\Delta S_z = +1$ (5 μεταβάσεις). Κάθε μια από τις 6 στάθμες διαχωρίζεται σε 6 νέες λόγω πυρηνικού σπιν ($J=5/2$) οπότε έχουμε συνολικά 36 στάθμες με $5 \times 6 = 30$ επιτρεπτές μεταβάσεις. Η ενεργειακή διαφορά όμως παρουσιάζει μεγάλη κύμανση με τη γωνία θ για όλες τις μεταβάσεις εκτός της ($1/2 \rightarrow -1/2$) στην οποία μηδενίζεται (Misra and Upreti 1987, Shepherd and Graham 1984). Γι αυτό η μετάβαση ($1/2 \rightarrow -1/2$) είναι η πιο έντονη απ όλες, διαχωρίζεται σε 6 στάθμες λόγω του πυρηνικού σπιν και έτσι δημιουργείται η χαρακτηριστική εξάδα του Mn^{+2} . Παρακάτω βλέπουμε σχηματικά τις μεταβάσεις που περιγράφηκαν.



Σχήμα 4.5: Λεπτή (FS) και υπέρλεπτη (HFS) υφή στο φάσμα E.P.R. του Mn^{2+} σε κυβική συμμετρία (Πολυκρέτη 1999)..

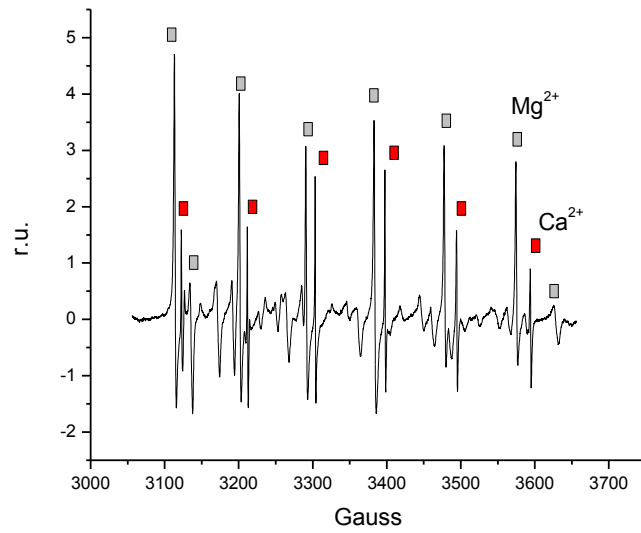
Η εικόνα της εξάδας που τελικά παίρνουμε από την φασματοσκοπία EPR φαίνεται παρακάτω (σχ. 4.6). Παρατηρούμε ότι κάθε κορυφή της εξάδας είναι διπλή. Αυτό

συμβαίνει εξαιτίας της αλληλεπίδρασης κρυσταλλικού πεδίου δηλαδή τις δύο μη ισοδύναμες θέσεις του ασβεστίου στη μοναδιαία κυψελίδα του ανθρακικού ασβεστίου (CaCO_3) (βλ. σχήμα 2.1α σελ.11). Επίσης ενδιάμεσα της εξάδας υπάρχουν δέκα επιπλέον μικρότερες κορυφές. Πρόκειται για τις μεταπτώσεις με $S=-1/2 \rightarrow 1/2$, $\Delta m_j = \pm 1$ (Bleaney and Rubins 1961; Mankowitz and Low 1970). Αυτές αν και απαγορευμένες λόγω πυρηνικού σπιν, πραγματοποιούνται λόγω των τετραπολικών επιδράσεων και των επιδράσεων κρυσταλλικού πεδίου. Μικρές κορυφές («ώμοι») που εμφανίζονται ανάμεσα επάνω στις 10 κορυφές οφείλονται στην υπέρλεπτη υφή των υπόλοιπων τεσσάρων μεταπτώσεων (Beltran-Lopez and Castro-Tello 1980). Τέλος η εκθετική μείωση της έντασης των έξι κορυφών, εξηγείται από την αξονική συμμετρία του κρυσταλλικού πεδίου (Eidels-Dubovois and Beltran-Lopez 1978).



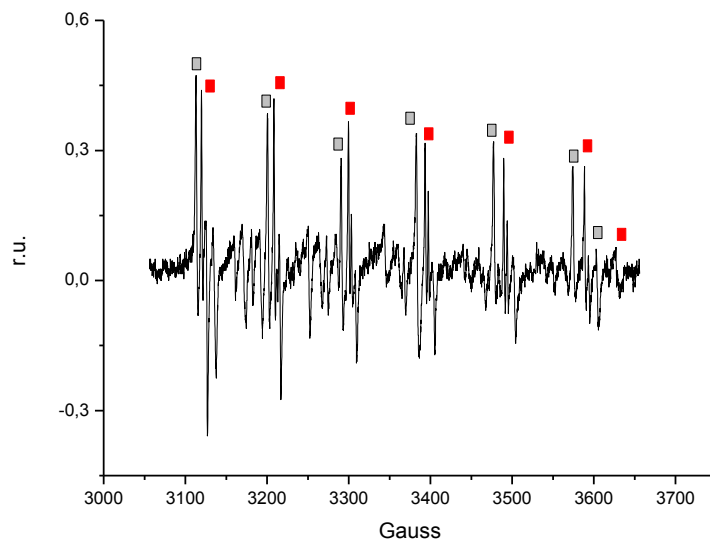
Σχήμα 4.6: Ασβεστιτικό μάρμαρο, φάσμα Mn^{2+} .

Στα δολομιτικά μάρμαρα (όπως δολομίτη), υπάρχουν τέσσερις δυνατές θέσεις για το Mn^{2+} , δύο σε θέσεις Mg^{2+} και δύο σε θέσεις Ca^{2+} . Έτσι αναμένονται δυο διπλέτες στο φάσμα, όμως η διάσχιση λόγω κρυσταλλικού πεδίου (D) είναι μικρή για τις δύο θέσεις Ca^{2+} , επομένως τελικά στο φάσμα εμφανίζεται μια κορυφή για τις θέσεις Ca^{2+} , και δύο για τις θέσεις Mg^{2+} .



Σχήμα 4.7: Φάσμα κύριας εξάδας σε δολομιτικό μάρμαρο (κόκκινο χρώμα: κορυφές ασβεστίτη, γκρι χρώμα: κορυφές δολομίτη).

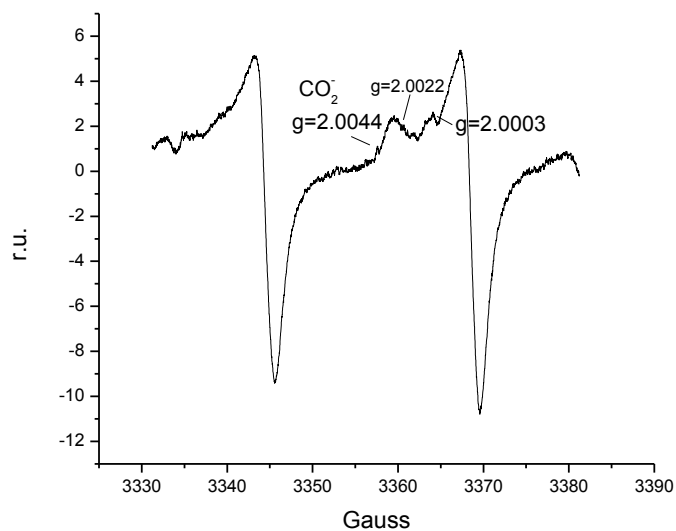
Στα ασβεστιτικά μάρμαρα που περιέχουν δολομίτη, το φάσμα του Mg^{2+} είναι η υπέρθεση των δυο φασμάτων.



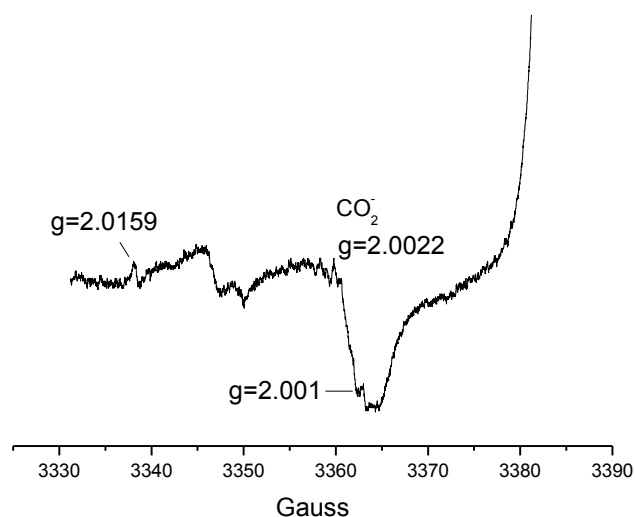
Σχήμα 4.8: Φάσμα κύριας εξάδας σε μάρμαρο που περιέχει δολομίτη (κόκκινο χρώμα: κορυφές ασβεστίτη, γκρι χρώμα: κορυφές δολομίτη).

- Κεντρική περιοχή (3340-3390 Gauss)

Η μελέτη της περιοχής γύρω στο $g=2.000$, οδήγησε στον εντοπισμό πολλών κορυφών που οφείλονται κυρίως σε ανόργανες ή οργανικές ρίζες (Μαντή 1993). Το φάσμα της περιοχής αυτής είναι εξαιρετικά ευαίσθητο σε μηχανική καταπόνηση, καθώς παρατηρείται αλλοίωση του φάσματος. Η εικόνα που παίρνουμε για τα ασβεστιτικά και δολομιτικά μάρμαρα είναι της παρακάτω μορφής.



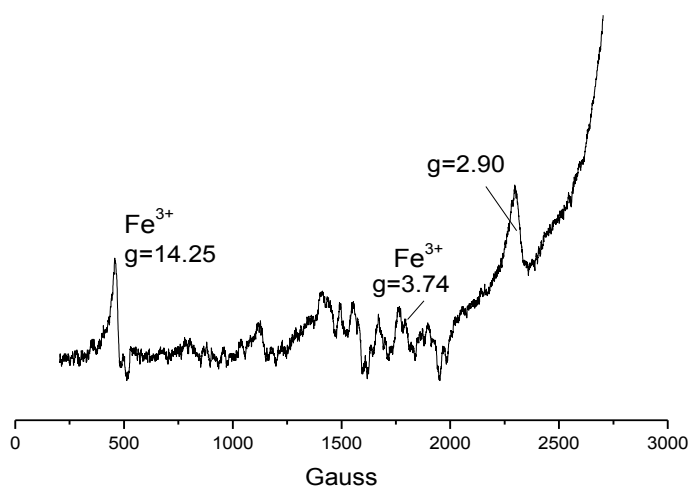
Σχήμα 4.9: Φάσμα κεντρικής περιοχής ασβεστιτικού μαρμάρου. Στο συγκεκριμένο, βλέπουμε κορυφές από ανόργανες και οργανικές ρίζες που μπορεί να οφείλονται σε προσμίξεις και ατέλειες από μηχανική καταπόνηση, ακτινοβόληση κα.



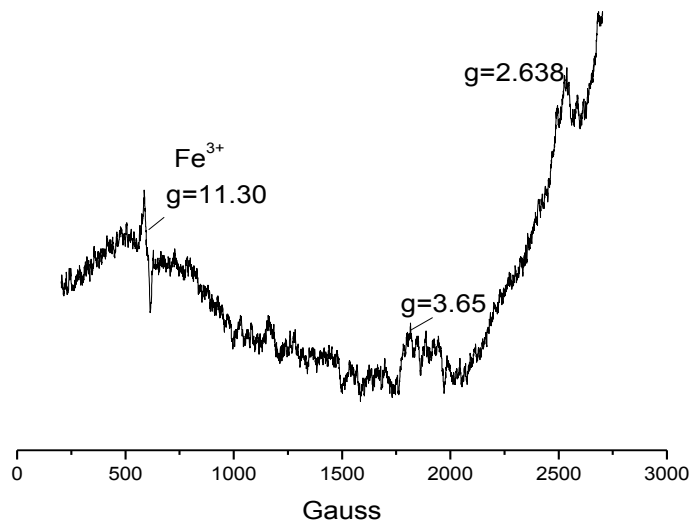
Σχήμα 4.10: Φάσμα κεντρικής περιοχής δολομιτικού μαρμάρου που διακρίνονται κάποιες από τις χαρακτηριστικές κορυφές.

- Χαμηλά πεδία (200-2700 Gauss)

Μελετάται επίσης αυτή η περιοχή καθώς έχουν ανιχνευθεί πολλές ενδιαφέρουσες κορυφές που οφείλονται σε ιόντα Fe^{3+} , Mn^{2+} ή Cu^{2+} είτε στο πλέγμα του CaCO_3 είτε σε δευτερεύοντα ορυκτά. Η εικόνα που παίρνουμε είναι της παρακάτω μορφής.



Σχήμα 4.11: Φάσμα χαμηλών πεδίων ασβεστιτικού μαρμάρου με ορισμένες χαρακτηριστικές κορυφές.



Σχήμα 4.12: Φάσμα χαμηλών πεδίων δολομιτικού μαρμάρου με ορισμένες χαρακτηριστικές κορυφές.

4.6 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΕΝΤΑΣΗ ΤΩΝ ΚΟΡΥΦΩΝ

Έχει γίνει μεγάλος αριθμός πειραμάτων προκειμένου να βελτιστοποιήσουμε τις συνθήκες μέτρησης στη φασματοσκοπία EPR. Οι παράγοντες που έως τώρα φαίνεται να επηρεάζουν το φάσμα είναι οι εξής:

Μηχανική καταπόνηση: Κατά τη διερεύνηση του φάσματος των ασβεστιτικών μαρμάρων, διαπιστώθηκε ότι στα φάσματα που έχουν ληφθεί με τρυπάνι εμφανίζονται δυο κορυφές ($g=2,00028$ και $g=1,99972$) που δεν παρατηρούνται ποτέ στα φυσικά μάρμαρα όπου έχουν μετρηθεί έπειτα από κονιοποίηση σε γουδί. Ταυτόχρονα με την εμφάνιση αυτών παρατηρείται σημαντική μείωση του Mn^{2+} . Το φαινόμενο μελετήθηκε εκτενώς από πολλούς ερευνητές, ενώ οι Maniatis and Mandi (1992) κατέληξαν στο εξής: Στο μάρμαρο πιθανότατα υφίστανται ατέλειες που έχουν παγιδεύσει στη διάρκεια του γεωλογικού χρόνου ηλεκτρόνια και που δεν είναι ανιχνεύσιμες με το EPR. Κατά την έντονη μηχανική καταπόνηση του δείγματος, οι παγίδες αυτές ενεργοποιούνται εξαιτίας πιεζοηλεκτρικών φαινομένων ή τριβοφωταύγειας και μεταφέρουν τα ηλεκτρόνια τους στις κρυσταλλικές ατέλειες που έχουν μόλις σχηματιστεί. Η μείωση της έντασης φαίνεται να οφείλεται στην μηχανική

πίεση που μπορεί να εξασκηθεί στους κόκκους του μαρμάρου είτε με το τρυπάνι κατά τη διάρκεια δειγματοληψίας είτε με την κονιοποίηση σε μηχανικό γουδί. Έχει διαπιστωθεί ότι η ένταση του Mn^{2+} ελαττώνεται στο 54% της αρχικής της τιμής με την επίδραση στατικής πίεσης 13 Kbar (Maniatis and Mandi 1992). Η ακτινοβολία περιβάλλοντος δε φαίνεται να έχει καμία επίδραση ενώ μόνο με θέρμανση στους 700°C παρατηρείται δραστική αλλαγή του φάσματος. Για το λόγο αυτό έχει εγκαταλειφθεί η χρήση τρυπανιού για τη δειγματοληψία καθώς και μηχανικού γουδιού για την κονιοποίηση.

Θέρμανση: Το σήμα των κορυφών κρυσταλλικών ατελειών και ανόργανων ριζών μειώνεται σε δείγματα που έχουν υποστεί θέρμανση. Αυτό συμβαίνει γιατί στη θέρμανση απομακρύνονται τα ασύζευκτα ηλεκτρόνια των παραμαγνητικών κέντρων και διαχέονται στον κρύσταλλο ώσπου να επανασυνδεθούν με οπές (Μαντή 1993).

Ιονίζουσες ακτινοβολίες: Το σήμα των κορυφών κρυσταλλικών ατελειών ενισχύεται στην ακτινοβολήση των δειγμάτων με ιονίζουσες ακτινοβολίες επειδή περισσότερα ηλεκτρόνια διεγείρονται στη ζώνη αγωγιμότητας και παγιδεύονται. Η αύξηση της έντασης I των κορυφών ακολουθεί την εξίσωση $I = I_0(1 - e^{-cD})$, όπου I_0 η τιμή κορεσμού, D η δόση και c η σταθερά ευαισθησίας του δείγματος. Μένει σχεδόν γραμμική για μικρές δόσεις μέχρι που φτάνει σε μια σταθερή τιμή. Στην τιμή κορεσμού, όλες οι παγίδες του υλικού έχουν κορεστεί με ηλεκτρόνια. Εξίσου ευαίσθητες στην ακτινοβολήση είναι οι περισσότερες ανόργανες ρίζες (Μαντή 1993).

B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

5.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Αφού παρουσιάσαμε κάποιες βασικές έννοιες σχετικά με το μάρμαρο και τους τρόπους που το μελετάμε, μπορούμε τώρα να περάσουμε στην εφαρμογή των μεθόδων αυτών προκειμένου να βρούμε την προέλευση μαρμάρων από αρχαία μνημεία. Στην παρούσα εργασία μας ενδιαφέρει να βρούμε την προέλευση δεκατεσσάρων δειγμάτων που πάρθηκαν από το μουσείο της Σπάρτης. Θα μιλήσουμε για την απαραίτητη προετοιμασία των δειγμάτων πριν από το πείραμα, την πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε, τα αποτελέσματα του πειράματος και την επεξεργασία τους. Θα παραθέσουμε επίσης ορισμένες αρχαιολογικές πληροφορίες που είναι ήδη γνωστές για αυτά και οφείλουμε να συνυπολογίσουμε προκειμένου να φτάσουμε στο στόχο μας.

Επιπλέον, μελετάμε γεωλογικά δείγματα από την ευρύτερη περιοχή της Σπάρτης και συγκεκριμένα από δύο λατομεία της περιοχής που υπάρχουν ίχνη αρχαίας λατόμησης: το λατομείο της «Γυναίκας» και το «Πλατυβούνι» αμφότερα στους πρόποδες του Ταΰγετου. Ο σκοπός της μελέτης αυτής, εκτός από την διεύρυνση της βάσης δεδομένων του Εργαστηρίου Αρχαιομετρίας του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος είναι να δούμε αν τελικά κάποια από τα αρχαιολογικά δείγματα του μουσείου της Σπάρτης ταυτίζονται με δείγματα από τα δυο αυτά λατομεία.

Τέλος, ανιχνεύουμε την προέλευση 12 επιπλέον αρχαιολογικών δειγμάτων από το Άργος Ορεστικό. Πρόκειται για μια κομόπολη του νομού Καστοριάς με εξαιρετικό αρχαιολογικό ενδιαφέρον για τα κλασικά και ρωμαϊκά της ευρήματα που θεωρείται κοιτίδα του αρχαίου Μακεδονικού κράτους. Τα δείγματα που εξετάζουμε προέρχονται από ανασκαφές στη θέση Παραβέλα, δυο χιλιόμετρα βόρεια της πόλης.

5.2 ΑΡΧΑΙΑ ΛΑΤΟΜΕΙΑ ΣΤΗ ΓΥΝΑΙΚΑ ΚΑΙ ΤΟ ΠΛΑΤΥΒΟΥΝΙ ΤΑΥΓΕΤΟΥ

Ίχνη συστηματικής αρχαίας εκμετάλλευσης του μαρμάρου έχουν βρεθεί σε διάφορες μαρμαροφόρες περιοχές του ελληνικού χώρου, καθώς επίσης και στις αρχαίες αποικίες της Ιταλίας, του Πόντου και της Μικράς Ασίας. Από τα ευρήματα αυτά και από ιστορικές μαρτυρίες γνωρίζουμε ότι η λατόμηση και η διακίνηση μαρμάρων ήταν οργανωμένη σε θαυμαστό βαθμό από την αρχαιότητα. (Κοκκορού-Αλευρά 1992; Lambraki 1978; Dworakowska 1975)

Για τις ανάγκες της διερεύνησης της προέλευσης αρχαίων μαρμάρινων αντικειμένων από το μουσείο της Σπάρτης, αρχαιολογικές πληροφορίες (Κοκκορού-Αλευρά 2006) μας οδήγησαν σε δύο αρχαία λατομεία στην περιοχή του Ταυγέτου. Το λατομείο της «Γυναίκας» και το «Πλατυβούνι».

“Γυναίκα”: Στον Ταυγέτο, δυτικά του σύγχρονου χωριού Γοράνοι στη θέση «Γυναίκα» (συντεταγμένες από google earth: N36°55'9.45", E22°25'10.33"), είναι ορατά από μακριά, μέτωπα εξορύξεως μαρμάρου. Πρόκειται για πολύ ψηλά κατακόρυφα μέτωπα εξορύξεως, που εκτείνονται σε μήκος 400 περίπου μέτρων και έχουν στο κεντρικό μέτωπο ύψος 20 μέτρα. Στο λατομείο αυτό εξορυσσόταν ένα σκούρο γκρίζο μάρμαρο. Σε όλα τα μέτωπα του λατομείου είναι εμφανή ίχνη αρχαίας λατόμησης, δηλαδή, παράλληλες μεταξύ τους αυλακώσεις, ελαφρώς καμπυλωτές που οφείλονται στη χρήση ενός λατομικού εργαλείου, του τύκου των αρχαίων (περίπου σαν τον κασμά αλλά μυτερός και από τα δύο μέρη). Τα ίχνη αυτά χρονολογούνται σε ρωμαϊκούς και χριστιανικούς χρόνους. Στο εγκάρσιο μέτωπο όμως διασώζεται και μια σειρά οπών σε κατακόρυφη φορά που πιθανόν να υποδηλώνει λατομικές εργασίες ήδη και από την αρχαϊκή εποχή. Εξ άλλου η ανάλυση με την μέθοδο των σταθερών ισοτόπων (βλέπε παράγραφο 3.2) μικρού αριθμού δειγμάτων του γκρίζου μαρμάρου που εξορυσσόταν από το λατομείο αυτό καθώς και δειγμάτων μαρμάρου από τα γνωστά αρχαϊκά περιρραντήρια του 7^{ου} αιώνα π.Χ., οδήγησαν στην υπόθεση ότι το μάρμαρο των περιρραντηρίων προέρχονταν από τη «Γυναίκα». Την υπόθεση ότι το λατομείο αυτό λειτουργεί από τους αρχαϊκούς χρόνους ενισχύει η παρουσία ημίεργων γλυπτών στην περιοχή. Ο Παναγιώτης Δούκας στο βιβλίο του «Η Σπάρτη δια μέσου των αιώνων» (1922) αναφέρει την ύπαρξη ημίεργων κιόνων και κιονόκρανων στο λατομείο που βρίσκεται σε απόσταση μισής ώρας δυτικά των Γοράνων (προφανώς αναφέρεται στη «Γυναίκα»), που όμως δεν υπάρχουν πλέον εκτός από ένα ημίεργο αρχιτεκτονικό μέλος, πιθανόν κορινθιακό κιονόκρανο. Δυστυχώς το στάδιο λαξεύσεώς του δεν επιτρέπει τη ακριβή χρονολόγηση του, κατά τους αρχαιολόγους όμως, η χρήση αυτού του τύπου κιονόκρανου καθιερώνεται ήδη από τον 4^ο αιώνα π.Χ. και συνεχίζεται ως τους χριστιανικούς χρόνους. Σώζεται επίσης κατά χώραν μια ημίεργη λιθόπλινθος.

Παρόλα αυτά, οι ενδείξεις δεν είναι ικανές για να είμαστε βέβαιοι ότι το λατομείο της «Γυναίκας» λειτουργούσε από την αρχαϊκή εποχή (Κοκκορού-Αλευρά 2006). Εκκρεμεί λοιπόν περεταίρω μελέτη του λατομείου και με αφορμή τα δείγματα από το αρχαιολογικό μουσείο της Σπάρτης των οποίων την προέλευση αναζητούμε, συλλέχθηκαν νέα δείγματα συστηματικά από το λατομείο για ανάλυση. Η συλλογή των δειγμάτων έγινε με προσοχή, ώστε να καλυφθούν όλες οι ιδιαιτερότητες και ποικιλίες μαρμάρου της περιοχής. Στο οπτικό μικροσκόπιο, εξετάστηκαν 22 δείγματα και σε 12 από αυτά έγινε και ανάλυση φασματοσκοπίας ηλεκτρονικού παραμαγνητικού συντονισμού. Έτσι εμπλουτίστηκε η βάση δεδομένων του

Εργαστηρίου Αρχαιομετρίας και παράλληλα δόθηκε η δυνατότητα διερεύνησης της πιθανής προέλευση του μαρμάρου κάποιων από τα καλά χρονολογημένα μαρμάρινα έργα του Μουσείου της Σπάρτης και κατά συνέπεια της χρονολόγησης της πρώτης χρήσης του λατομείου.

“Πλατυβούνι”: Το άλλο πολύ μεγάλο σε έκταση αρχαίο λατομείο του Ταυγέτου βρίσκεται στις παρειές του βουνού «Πλατυβούνι» ανάμεσα στα χωριά Σοχά και Ανώγεια (συντεταγμένες: N36°59'59.69'', E22°24'54.02''). Είναι από καιρό γνωστά στην έρευνα ως «Λατομεία της Σοχάς». Παρουσιάστηκαν για πρώτη φορά από την Jawueline Christien και Mario della Santa (2000) με σύντομη περιγραφή και μερικές φωτογραφίες στο 6^ο Διεθνές Συνέδριο των Πελοποννησιακών Σπουδών. Οι ερευνητές αυτοί παραπέμπουν στον Frederick A. Cooper, που αναφέρθηκε πολύ σύντομα σε μελέτη του το 1988, σε αυτά τα λατομεία (Cooper 1988). Μάλιστα σε υποσημείωση τους αναφέρονται σε ένα λατομείο της ίδιας περιοχής που χρονολογείται στους κλασικούς χρόνους και από το οποίο πρέπει να αντλήθηκε το υλικό για τα γλυπτά του Ελευσίνιου και των Αμυκλών. Πρόκειται για δύο ιερά που λατρεύονταν από τον 7^ο αιώνα π.Χ. Στην επιτόπια έρευνα στο λατομείο, αν και σώζονται ίχνη σφηνών δεν εντοπίστηκε μέτωπο λάξευσης που να μπορεί να αναχθεί με βεβαιότητα στην κλασική εποχή. Εντοπίστηκαν ωστόσο κάποια αξιοσημείωτα ημίεργα αρχιτεκτονικών μελών και γλυπτών: ένα τμήμα μεγάλου γείσου που προοριζόταν για κάποιο μνημειώδες κτίριο αλλά για άγνωστο λόγο παρέμεινε στο λατομείο, ένας σπόνδυλος λεπτού αρραβδωτού κίονα που πρέπει να προοριζόταν για μικρών διαστάσεων κτίριο και δύο ακόμη σφονδύλους παρόμοιων κίωνων σε διαφορετικές θέσεις. Το εντυπωσιακότερο εύρημα ήταν ένα ημιτελές γλυπτό, πιθανόν προτομή ρωμαϊκών χρόνων στην οποία διακρίνουμε καθαρά τα χαρακτηριστικά του προσώπου σε χοντροειδή ακόμα μορφή. Επίσης βρέθηκαν εργαλεία λατόμησης μεγάλου ενδιαφέροντος όπως για παράδειγμα μια σπάνια σιδερένια σφήνα για την απόσπαση του όγκου του μαρμάρου από το πέτρωμα που μάλλον όμως ανήκει σε νεότερους χρόνους παρόλο που είναι πανομοιότυπη με εκείνη των αρχαίων σφηνών (Κοκκόρου-Αλευρά 2006).

Ως τόσο, μόνο με δειγματοληψία και ανάλυση στο εργαστήριο ίσως μπορέσουμε να τεκμηριώσουμε κάποιες από τις υποθέσεις χρονολόγησης και χρήσης του λατομείου αυτού. Στην παρούσα εργασία εξετάζονται στο οπτικό μικροσκόπιο 17 δείγματα από το λατομείο αυτό και προχωράμε σε φασματοσκοπία ηλεκτρονικού παραμαγνητικού συντονισμού σε 12 από αυτά.

5.3 ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΜΑΡΜΑΡΩΝ ΑΠΟ ΤΟ ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΙΚΟ ΜΟΥΣΕΙΟ ΤΗΣ ΣΠΑΡΤΗΣ

Τα μαρμάρινα αρχαία έργα που καλούμαστε να μελετήσουμε, είναι εκτεθημένα στο Αρχαιολογικό Μουσείο της Σπάρτης. Πολλά από αυτά, προέρχονται από τον αρχαιολογικό χώρο του Αμυκλαίου. Πρόκειται για ένα κολοσσιαίο θρόνο προς τιμήν του θεού Απόλλωνα, του οποίου το λατρευτικό άγαλμα βρισκόταν στο κέντρο του και έφτανε τα 14,5 μέτρα! Ήταν ένα επιβλητικό, μαρμάρινο μνημείο του 6^{ου} αιώνα π.Χ. δημιουργήμα του φημισμένου γλύπτη και αρχιτέκτονα Βαθυκλή. Τέσσερις βασικές αρχιτεκτονικές μονάδες υπήρχαν στο τέμενος του Αμυκλαίου. Ήταν ο θρόνος με το κολοσσιαίο ξύλινο ξόανο του Απόλλωνα, ο τάφος του Υακίνθου, ο κυκλικός κλιμακωτός βωμός και, τέλος, ο περίβολος. Θεωρείται όμως πιθανόν ότι υπήρχαν και

άλλα οικοδομήματα, συγκεκριμένα μία στοά αλλά και ένα πρόπυλο, όπως υποδεικνύουν τα ως τώρα ευρήματα. Σήμερα στην περιοχή υπάρχουν ερείπια που δε θυμίζουν σε τίποτε το εντυπωσιακό αυτό μνημείο, ωστόσο γίνονται προσπάθειες αποκατάστασης και αναστύλωσης του.

Οι αρχαιολογικές πληροφορίες για τα υπό διερεύνηση αρχαία έργα τα οποία περιλαμβάνουν γλυπτά και αρχιτεκτονικά μέλη και από τα οποία πάρθηκαν δείγματα μαρμάρου, συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα.

ΔΕΙΓΜΑ	ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ
ΣΠ.2008.Δ.1	Κεφάλι Καρυάτιδας. 7ος π.Χ. αιώνας (πρώιμη αρχαϊκή εποχή)
ΣΠ.2008.Δ.2	Κεφάλι Αθλητή~500 π.Χ. (ύστερη αρχαϊκή εποχή)). Το δείγμα λήφθηκε κοντά στην γύψινη βάση του.
ΣΠ.2008.Δ.3	Τμήμα μεικτού κιονόκρανου του Αμυκλαίου. Τέλος 6ου αιώνα π.Χ.
ΣΠ.2008.Δ.4	Δωρικό κιονόκρανο Αμυκλαίου. Αρχαϊκό.
ΣΠ.2008.Δ.5	"Σίμη" (κορνίζα)από Αμυκλαίο. Αρχαϊκό.
ΣΠ.2008.Δ.6	Βάση "Σίμης" Αμυκλαίου. Αρχαϊκό.
ΣΠ.2008.Δ.7	Βάσεις σε σχήμα Λεοντοπόδαρου. Στην Αυλή του Μουσείου.
ΣΠ.2008.Δ.8	Επίκρανο. Στην Αυλή του Μουσείου.
ΣΠ.2008.Δ.9	Τμήμα επιστηλίου. Στην Αυλή του Μουσείου.
ΣΠ.2008.Δ.10	Κατώφλι
ΣΠ.2008.Δ.11	Δωρικός κίονας
ΣΠ.2008.Δ.12	Αρχιτεκτονικό μέλος (επιστήλιο?)
ΣΠ.2008.Δ.13	Τμήμα διαζώματος με τρίγλυφα και μετώπη. Ενδείξεις για παράλληλους επιμήκεις κρυστάλλους/κόκκους, ίσως μερικών

	εκατοστών, αλλά λεπτοί.
ΣΠ.2008.Δ.14	κίονας με ρωμαϊκή επιγραφή (ρωμαϊκό)

Πίνακας 5.1: Περιγραφή των αρχαιολογικών δειγμάτων.

Η πρώτη στήλη του πίνακα, είναι ο κωδικός του εργαστηρίου που έχουμε χρησιμοποιήσει τα δείγματα. Έχοντας υπ' όψιν μας τα στοιχεία αυτά, προχωράμε στην πειραματική διαδικασία.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΟΡΓΑΝΑ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ

6.1 ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ ΠΟΥ ΑΠΑΙΤΗΘΗΚΕ

Προκειμένου να φέρουμε εις πέρα το πείραμα, χρειάστηκαν:

- Οπτικό μικροσκόπιο και κλίμακα υψηλής ακρίβειας προκειμένου να παρατηρήσουμε και να καταγράψουμε τα μεγέθη των κόκκων.
- Εργαλεία όπως νυστέρι καθώς και διάλυμα υδροχλωρικού οξέος (HCl- 0,1N) για τον καθαρισμό του δείγματος.
- Αχάτινο γουδί για την κονιοποίηση του δείγματος.
- Κόσκινο με τρύπες διαμέτρου 180 μm που είναι η μέγιστη απαιτούμενη διάμετρος κόκκου για μέτρηση στο φασματόμετρο EPR.
- Ζυγαριά ακριβείας
- Σωλήνες χαλαζία εξωτερικής διαμέτρου 2,4 mm όπου τοποθετείται το δείγμα
- Και τέλος το φασματόμετρο EPR. Χρησιμοποιήθηκε φασματόμετρο EPR BRUKER ER-200.

6.2 ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΗ ΣΤΟ ΟΠΤΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ

Το πρώτο βήμα του πειράματος, απαιτεί εξέταση των δειγμάτων στο οπτικό μικροσκόπιο. Εκεί βλέπουμε τα φυσικά χαρακτηριστικά του μαρμάρου. Καταγράφουμε το χρώμα του, παρατηρούμε την υφή του, τον βαθμό κρυστάλλωσης, κάποια ιδιαίτερα χαρακτηριστικά αν υπάρχουν (όπως εγκλείσματα, ίχνη ορυκτών κλπ) και μετράμε με την κλίμακα το μήκος των κόκκων του. Η παράμετρος που μας ενδιαφέρει να καταγράψουμε και έως τώρα φαίνεται να συμβάλλει σημαντικά στην εύρεση της προέλευσης είναι το μέγεθος μέγιστου κόκκου (Maximum Grain Size MGS) δηλαδή τη μεγαλύτερη διάσταση του μέγιστου κόκκου που υπάρχει στο δείγμα. Το μέγεθος αυτό φαίνεται να είναι χαρακτηριστικό κάθε περιοχής και συνυπολογίζεται αργότερα με τις παραμέτρους που θα μετρήσουμε στο EPR. Τα αποτελέσματα της παρατήρησης όλων των δειγμάτων (από μουσείο Σπάρτης, λατομεία Σπάρτης και Άργους Ορεστικού) στο οπτικό μικροσκόπιο συνοψίζονται στους παρακάτω πίνακες.

ΔΕΙΓΜΑ	ΧΡΩΜΑ	ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ	MGS (mm)($\pm 0,1$ m.m.)
ΣΠ.2008.Δ.1	λευκογκρί	λεπτόκοκκο περίπου 0,7mm	2,00
ΣΠ.2008.Δ.2	λευκογκρί	λεπτόκοκκο περίπου 0,7mm	1,40

ΣΠ.2008.Δ.3	τεφρογκρί	λεπτόκοκκο , αμεταμόρφωτο ίζημα, κόκκοι <0,6mm	0,80
ΣΠ.2008.Δ.4	τεφρογκρί	λεπτόκοκκο (<0,5mm) και αμεταμόρφωτο ίζημα	0,85
ΣΠ.2008.Δ.5	λευκογκρί	ασάφεια κόκκων <0,8mm γενικά& μερικοί 1,5mm	2,00
ΣΠ.2008.Δ.6	τεφρογκρί	λεπτόκοκκο περίπου 0,6mm,αμεταμόρφωτο ίζημα& εγκλείσματα διαλυμένων οξειδίων σιδήρου	1,00
ΣΠ.2008.Δ.7	τεφρογκρί	λεπτόκοκκο περίπου 0,6mm και αμεταμόρφωτο ίζημα	1,40
ΣΠ.2008.Δ.8	τεφρογκρί σκούρο	λεπτόκοκκο περίπου 0,8mm	1,20
ΣΠ.2008.Δ.9	λευκογκρί	ασάφεια κόκκων, γενικά λεπτόκοκκο	1,40
ΣΠ.2008.Δ.10	λευκό	ασάφεια κόκκων ,περίπου 0,6mm γενικά	1,50
ΣΠ.2008.Δ.11	τεφρογκρί	λεπτόκοκκο ,κόκκοι <0,5mm	0,90
ΣΠ.2008.Δ.12	τεφρογκρί	λεπτόκοκκο ,κόκκοι <0,6mm	1,30
ΣΠ.2008.Δ.13	λευκό	λεπτόκοκκο περίπου 0,6mm	3,00
ΣΠ.2008.Δ.14	τεφρογκρί	λεπτόκοκκο περίπου 0,6mm και αμεταμόρφωτο ίζημα	1,20

Πίνακας 6.1: Αποτελέσματα οπτικής παρατήρησης για αρχαιολογικά δείγματα Σπάρτης.

ΔΕΙΓΜΑ	ΧΡΩΜΑ	ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ	MGS (mm) (±0,1 m.m.)
ΣΠ_ΓΥ_ΑΔ1	τεφρογκρί	γενικά οι κόκκοι κοντά στο 1mm(ασάφεια κόκκων), αμεταμόρφωτο ίζημα	3,5
ΣΠ_ΓΥ_ΑΔ2	τεφρογκρί ανοιχτό	λεπτόκοκκο(<0,7mm),με εγκλείσματα διαλυμένων οξειδίων σιδήρου &αμεταμόρφωτο ίζημα	2,5
ΣΠ_ΓΥ_K1.Δ1	τεφρογκρί	λεπτόκοκκο (<0,6mm)	1,5
ΣΠ_ΓΥ_K1.Δ2	τεφρογκρί	κόκκοι <1,0mm &αμεταμόρφωτο ίζημα	4,5
ΣΠ_ΓΥ_K2.Δ1	τεφρογκρί	λεπτόκοκκο, με ανομοιογένεια κόκκων, εγκλείσματα διαλυμένων οξειδίων σιδήρου &αμεταμόρφωτο ίζημα	1,2
ΣΠ_ΓΥ_K2.Δ2	τεφρογκρί ανοιχτό	κόκκοι κοντά στα 0,8mm,ασαφείς &αμεταμόρφωτο ίζημα	3,0

ΣΠ_ΓΥ_K2.Δ3	τεφρογκρί σκούρο	ασαφείς κόκκοι κοντά στα 1,2mm&αμεταμόρφωτο ίζημα	3,0
ΣΠ_ΓΥ_K3.Δ1	τεφρογκρί ανοιχτό	γενικά οι κόκκοι κοντά στο 1mm,ασάφεια, αμεταμόρφωτο ίζημα, εγκλείσματα διαλυμένων οξειδίων σιδήρου	3,0
ΣΠ_ΓΥ_K3.Δ2	τεφρογκρί	λεπτόκοκκο, με ασάφεια &αμεταμόρφωτο ίζημα	2,5
ΣΠ_ΓΥ_K3.Δ3	τεφρογκρί	λεπτόκοκκο(<0,6mm),με αμεταμόρφωτο ίζημα	4,3
ΣΠ_ΓΥ_K3.Δ4	τεφρογκρί	λεπτόκοκκο(0,5mm), ασάφειες	1,5
ΣΠ_ΓΥ_K3.Δ5	τεφρογκρί	λεπτόκοκκο(<0,6mm)και εγκλείσματα διαλυμένων οξειδίων σιδήρου	1,5
ΣΠ_ΓΥ_K3Λ	τεφρογκρί σκούρο	πολύ λεπτόκοκκο(<0,3mm)με αμεταμόρφωτο ίζημα& διαλυμένα οξείδια σιδήρου	0,8
ΣΠ_ΓΥ_K4.Δ1	τεφρογκρί	λεπτόκοκκο(<0,6mm) &αμεταμόρφωτο ίζημα	1,1
ΣΠ_ΓΥ_K4.Δ2	τεφρογκρί ανοιχτό	ασαφείς κόκκοι κοντά στο 1,0mm με διάκενα από διαλυμένα οξείδια σιδήρου	4,0
ΣΠ_ΓΥ_K4.Δ4	τεφρογκρί σκούρο	λεπτόκοκκο, με ανομοιογένεια κόκκων, εγκλείσματα διαλυμένων οξειδίων σιδήρου &αμεταμόρφωτο ίζημα	2,0
ΣΠ_ΓΥ_K4.Δ5	τεφρογκρί	κόκκοι ασαφείς γύρω στο 1mm,άσπρα τμήματα αμεταμόρφωτου ιζήματος	4,2
ΣΠ_ΓΥ_K4.Δ6	τεφρογκρί σκούρο	λεπτόκοκκο με φλέβα από διαλυμένα εγκλείσματα σιδήρου &αμεταμόρφωτο ίζημα	1,9
ΣΠ_ΓΥ_K4Λ	τεφρογκρί σκούρο	λεπτόκοκκο <0,4mm	0,6
ΣΠ_ΓΥ_Λ	τεφρογκρί πολύ σκούρο	λεπτόκοκκο <0,4mm	1,1
ΣΠ_ΓΥ_Δ2	τεφρογκρί σκούρο	με σκούρες, λεπτές, γκρι, οριζόντιες φλεβώσεις, πολύ λεπτόκοκκο	0,5
ΣΠ_ΓΥ_Δ1	λεύκο	μονοκρύσταλλος, λευκή φλέβα σε γκρι	40
ΣΠ_ΠΛ_Λ2.Δ1	τεφρογκρί	ανοιχτός φόντος, λεπτόκοκκο γύρω στα 0,6 mm	1,4
ΣΠ_ΠΛ_Λ2.Δ2	τεφρογκρί	λεπτόκοκκο (<0,5mm)	0,9
ΣΠ_ΠΛ_Λ3L	τεφρογκρί	λεπτόκοκκο (περίπου 0,8mm)	1,2
ΣΠ_ΠΛ_Λ3.Δ1	τεφρογκρί	λεπτόκοκκο (<0,5mm)	0,7
ΣΠ_ΠΛ_Λ3.Δ1A	τεφρογκρί	λεπτόκοκκο με διαλυμένα εγκλείσματα σιδήρου &αμεταμόρφωτο ίζημα	0,9
ΣΠ_ΠΛ_Λ3.Δ2	τεφρογκρί(ανοιχτό φόντο)	λεπτόκοκκο περίπου 0,5mm γενικά	1,4
ΣΠ_ΠΛ_Λ3.Δ3	τεφρογκρί	λεπτόκοκκο περίπου 0,5mm γενικά	1,1
ΣΠ_ΠΛ_Λ3.Δ5	τεφρογκρί	λεπτόκοκκο (<0,5mm)&αμεταμόρφωτο ίζημα	0,8
ΣΠ_ΠΛ_Λ3.Δ6	τεφρογκρί	λεπτόκοκκο περίπου 0,6mm γενικά	1,3

ΣΠ_ΠΛ_Λ3.Δ7	τεφρογκρί	λεπτόκοκκο περίπου 0,5mm γενικά	1,2
ΣΠ_ΠΛ_Λ3.Δ9	τεφρογκρί	λεπτόκοκκο περίπου 0,5mm γενικά & σκούρες φλέβες	1,0
ΣΠ_ΠΛ_ΣΤ.Δ3	τεφρογκρί	λεπτόκοκκο (<0,5mm), ανοιχτές φλέβες και αμεταμόρφωτο ίζημα	1,0
ΣΠ_ΠΛ_ΣΤ.Δ1Α	τεφρογκρί	λεπτόκοκκο περίπου 0,8mm γενικά, με ασάφειες	2,9
ΣΠ_ΠΛ_ΣΤ.Δ2	τεφρογκρί	λεπτόκοκκο με αμεταμόρφωτο ίζημα	2,0
ΣΠ_ΠΛ_ΣΤ.Δ4	τεφρογκρί	λεπτόκοκκο περίπου 0,5mm γενικά	0,8
ΣΠ_ΠΛ_ΣΤ.Δ5	γκριζόλευκο	λεπτόκοκκο περίπου 0,6mm γενικά & αμεταμόρφωτο ίζημα	5,0
ΑΝΩΝΥΜΟ	τεφρογκρί ανοιχτό	λεπτόκοκκο (<0,5mm)	1,1
ΣΠ_ΠΛ_Λ2	τεφρογκρί	λεπτόκοκκο περίπου 0,6mm γενικά	1,4

Πίνακας 6.2: Αποτελέσματα παρατήρησης γεωλογικών δειγμάτων από τα λατομεία «Γυναίκα» και «Πλατυβούνι». (το πρώτο συνθετικό του κωδικού δείχνει την προέλευση (Σπάρτη), το δεύτερο δείχνει το λατομείο («ΓΥ» για τη γυναίκα και «ΠΛ» για το πλατυβούνι) και το υπόλοιπο είναι σειρά αρίθμησης).

Τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά που καταγράψαμε στα δυο αυτά λατομεία της Σπάρτης και φαίνεται να αποτελούν σήμα κατατεθέν τους είναι τα εγκλείσματα διαλυμένων οξειδίων του σιδήρου και το αμεταμόρφωτο ίζημα. Πρόκειται για στοιχεία που εντοπίζονται έντονα μόνο στην περιοχή αυτή και αναμένεται να μας βοηθήσουν πολύ με την ταυτοποίηση των αγνώστου προελεύσεως δειγμάτων.



Εικόνα 6.1: Το βέλος δείχνει χαρακτηριστικό εγκλείσμα διαλυμένων οξειδίων σιδήρου (φωτογραφία από οπτικό μικροσκόπιο).



Εικόνα 6.2: Το βέλος δείχνει την εικόνα αμεταμόρφωτου ιζήματος, χαρακτηριστικό των λατομείων της Σπάρτης (φωτογραφία από οπτικό μικροσκόπιο).

ΔΕΙΓΜΑ	Παρατηρήσεις	Οξύ 1N HCL στο αρχικό δείγμα	MGS(mm) (±0,1m.m.)
A/A.13	Χιονόλευκο, γενικά οι κόκκοι γύρω στα 1,5mm, μέγιστος:3,0mm	δεν αφρίζει:δολομιτικό	3,0
A/A.7	Χιονόλευκο, γενικά οι κόκκοι γύρω στα 1,5mm, μέγιστος:2,5mm	δεν αφρίζει:δολομιτικό	2,5
A/A.9	Χιονόλευκο, γενικά οι κόκκοι γύρω στα 1,5mm, μέγιστος:2,0mm	δεν αφρίζει:δολομιτικό	2,0
A/A.14	Χιονόλευκο, γενικά οι κόκκοι γύρω στα 1,8mm, μέγιστος:2,3mm	δεν αφρίζει:δολομιτικό	2,3
A/A.8	Χιονόλευκο, γενικά οι κόκκοι γύρω στα 1,5mm, μέγιστος:2,0mm	δεν αφρίζει:δολομιτικό	2,0
A/A.11	Χιονόλευκο ,γενικά οι κόκκοι γύρω στα 1,5mm, μέγιστος:2,1mm	δεν αφρίζει:δολομιτικό	2,1
A/A.15	Χιονόλευκο, γενικά οι κόκκοι γύρω στα 1,5mm, μέγιστος:2,1mm	δεν αφρίζει:δολομιτικό	2,1

A/A.6	Χιονόλευκο, γενικά οι κόκκοι γύρω στα 1,3mm, μέγιστος: 2,2mm	δεν αφρίζει: δολομιτικό	2,2
AP2-12-13	Χιονόλευκο, γενικά οι κόκκοι γύρω στα 1,3mm, μέγιστος: 2,3mm	δεν αφρίζει: δολομιτικό	2,3
A/A.16	Λευκογκρί ανοιχτό, λεπτόκοκκο (<0,5mm) με μέγιστο κόκκο 0,9mm	Αφρίζει : ασβεστικό	0,9
A/A.10	Λευκογκρί ανοιχτό, λεπτόκοκκο (<0,5mm) με μέγιστο κόκκο 0,6mm	Αφρίζει : ασβεστικό	0,6
AP1-8	Γκριζόλευκο ανοιχτό, λεπτόκοκκο (<0,6mm) με μέγιστο κόκκο 0,9mm	Αφρίζει : ασβεστικό	0,9
AP1-9	Γκριζόλευκο ανοιχτό, λεπτόκοκκο (<0,4mm) με μέγιστο κόκκο 0,4mm	Αφρίζει : ασβεστικό	0,4
AP1 2,3,4,5	Γκρίζο ανοιχτό, με ωχρή φλέβα & σκούρα γκρίζα νερά στο εξωτερικό το, λεπτόκοκκο (<0,5mm) με μέγιστο κόκκο 1,3mm	Αφρίζει : ασβεστικό	1,3
A/A.4	Λευκότεφρο, με γκρίζα νερά στο εξωτερικό του, γενικά λεπτόκοκκο (<0,5mm) με μέγιστο κόκκο 0,8mm	Αφρίζει : ασβεστικό	0,8
AP2-11	χιονόλευκο με κόκκινη φλέβα στη μέση, λεπτόκοκκο (<0,5mm) και μέγιστος 0,3mm	Αφρίζει : ασβεστικό	0,3
A/A.20	χιονόλευκο με απαλές κόκκινες φλέβες στη μέση, λεπτόκοκκο (<0,4mm) και μέγιστος 0,8mm	Αφρίζει : ασβεστικό	0,8
AP2-10	λευκό, λεπτόκοκκο (<0,6mm) με μέγιστο κόκκο 0,5mm	Αφρίζει : ασβεστικό	0,5

A/A.21	λευκό με γκρι φόντο & κόκκινη φλέβα στη μέση (όχι έντονη), λεπτόκοκκο (<0,5mm) και μέγιστος 0,4mm	Αφρίζει :ασβεστιτικό	0,4
A/A.17	τεφρόλευκο με ώδη & καφέ φλέβες & γωνιώδη λευκά εγκλείσματα διαφορετικού μεγέθους, γενικά λεπτόκοκκο(0,6mm) με μέγιστο κόκκο 0,6mm	Αφρίζει :ασβεστιτικό	0,6
A/A.19	χιονόλευκο, λεπτόκοκκο(<0,6mm) με μέγιστο κόκκο 0,7mm	δεν αφρίζει: δολομιτικό	0,7

Πίνακας 6.3: Αποτελέσματα οπτικής παρατήρησης στα δείγματα από το Άργος ορεστικό.

Στον τελευταίο πίνακα βλέπουμε μια ακόμη στήλη. Πρόκειται για ένα επιπλέον πείραμα προκειμένου να δούμε αν το δείγμα είναι ασβεστιτικό η δολομιτικό. Βυθίσαμε το δείγμα σε διάλυμα υδροχλωρικού οξέως (HCl 1N) και αν παρατηρούσαμε αφρούς, σήμαινε ότι το δείγμα αντιδρά με το συγκεκριμένο οξύ, επομένως είναι ασβεστιτικό. Αντίθετα αν δεν αντιδρούσε ήταν δολομιτικό. Στα δείγματα από τη Σπάρτη δε κρίθηκε απαραίτητη αυτή η διαδικασία καθώς δεν υπήρξε κανένα δολομιτικό καθαρά δείγμα.

6.3 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΓΙΑ ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ EPR

Έχοντας καταγράψει τις απαραίτητες πληροφορίες για τα δείγματα μας ιδιαίτερα το μέγεθος μέγιστου κόκκου (M.G.S.), (και φωτογραφήσει στο μικροσκόπιο τα μικρότερα από αυτά που αναμένεται να κονιοποιηθούν) είμαστε έτοιμοι να τα κονιοποιήσουμε προκειμένου να μετρήσουμε τις παραμέτρους που μας ενδιαφέρουν στο EPR. Θα μετρήσουμε όλα τα αρχαιολογικά δείγματα και θα γίνει μια επιλογή δειγμάτων από τα λατομεία προκειμένου να μπορέσουμε να έχουμε σαφή εικόνα της περιοχής.

Απαιτείται ένα μικρό μέρος του δείγματος μήκους δυο-τριών εκατοστών προκειμένου να λάβουμε 220 mg σκόνης που θα μετρήσουμε. Το δείγμα αυτό πρέπει να είναι καθαρό, δηλαδή, απαλλαγμένο από ίχνη χώματος, διάβρωσης και οποιασδήποτε ουσίας που θα μπορούσε να αλλοιώσει τα αποτελέσματα. Αυτό γίνεται είτε με τη χρήση νυστεριού που απομακρύνει τις ατέλειες, είτε με χρήση διαλύματος υδροχλωρικού οξέος (HCl 1N) στο οποίο βυθίζουμε το δείγμα για λίγα δευτερόλεπτα. Επιπλέον πρέπει να είναι όσο το δυνατόν λιγότερο μηχανικά καταπονημένο καθώς

έχει αποδειχθεί ότι ο τρυπανισμός επηρεάζει τα αποτελέσματα που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό προέλευσης (Maniatis and Mandi 1992, Mandi 1993). Η ευγενική μεταχείριση επιβάλλεται και στη χρήση του αχάτινου γουδιού για την κονιοποίηση. Αφού θρυμματίσουμε το δείγμα, το κοσκινίζουμε προκειμένου να πετύχουμε την επιθυμητή διάμετρο κόκκου, που είναι 63-180 μm . και το ζυγίζουμε. 220 mg δείγματος σε μορφή σκόνης τοποθετούμε στους σωλήνες εξωτερικής διαμέτρου 2,4 m.m. οι οποίοι με τη σειρά τους τοποθετούνται στην ειδική υποδοχή του EPR για μέτρηση.

6.4 ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΟ EPR ΚΑΙ ΡΥΘΜΙΣΕΙΣ ΤΟΥ

Όλες οι μετρήσεις έγιναν σε φασματόμετρο EPR BRUKER ER-200. Η συχνότητα μικροκυμάτων είναι $\nu=9,42$ GHz (X- band) και μετράται από μετρητή Anritsu MF76A. Το μαγνητικό πεδίο μετράται σε NMR μετρητή ER-035M. Η κοιλότητα συντονισμού είναι τύπου T_{102} με κρυοστάτη. Όλες οι μετρήσεις έγιναν σε θερμοκρασία δωματίου.

Το πρώτο πράγμα που πρέπει να ρυθμίσουμε είναι η θέση του δείγματος στην κοιλότητα συντονισμού. Η απόσταση του άκρου του σωλήνα από τα τοιχώματα της κοιλότητας καθορίζει και τη μάζα του δείγματος. Αντίστροφα, άμα η μάζα του δείγματος είναι μικρότερη από 220 mg, φαινόμενο συχνό στα αρχαιολογικά δείγματα, καθορίζουμε εμείς τη θέση μέσα στην κοιλότητα, προκειμένου για τη δεδομένη μάζα, να πετύχουμε τη μέγιστη ένταση σήματος. Για μάζα 220 mg έχει βρεθεί (Μαντή 1993) ότι πρέπει να βάλουμε το δείγμα στην υποδοχή σε βάθος 16,2 cm. Όσο μικρότερη μάζα μικραίνουμε και το βάθος που το τοποθετούμε. Πριν από κάθε σειρά μετρήσεων, μετράται το δείγμα αναφοράς Re9 (κωδικός) από λευκό πεντελικό μάρμαρο. Αυτό συμβαίνει για να δούμε αν όλα λειτουργούν καλά (το φάσμα είναι ίδιο με τις προηγούμενες μετρήσεις). Στην περίπτωση που παρατηρήσουμε διαφορές με προηγούμενες μετρήσεις, ελέγχουμε αν λειτουργεί σωστά το μηχάνημα. Στην περίπτωση που αντικατασταθεί η κοιλότητα συντονισμού, πρέπει να ανακατασκευαστεί η καμπύλη μάζας-έντασης.

Οι περιοχές του μαγνητικού πεδίου που μελετώνται, με τις αντίστοιχες τιμές ισχύος μικροκυμάτων, του πλάτους διαμόρφωσης πεδίου, της σταθεράς χρόνου και του χρόνου σάρωσης πεδίου ρυθμίζονται σύμφωνα με τον παρακάτω πίνακα.

ΠΕΡΙΟΧΗ:	6άδα Mn ²⁺	Κεντρική περιοχή	Χαμηλά πεδία
Modulation (Gpp) (πλάτος ταλάντωσης πεδίου)	0,4	0,4	10
Time Constant (ms) (σταθερά χρόνου)	100	300	100
Sensitivity (mV) (ευαισθησία)	500	500	500
Center Field (Gauss) (κεντρικό πεδίο)	3350	3350	1450
Sweep Time (s) (χρόνος σάρωσης)	100	200	100
Power (mW) (ισχύς μικροκυμάτων)	15 db (8 mW)	25 db (0,8 mW)	8db (50mW)

Πίνακας 6.4: παράμετροι που ρυθμίζουμε στο σύστημα πριν από κάθε μέτρηση.

Πιο αναλυτικά, **το πλάτος ταλάντωσης πεδίου**, είναι πολύ σημαντικός παράγοντας για την διακριτική ικανότητα της μέτρησης αλλά και την ευαισθησία της. Στο φάσμα της κεντρικής περιοχής οι κορυφές είναι οξείες, μικρότερες από 1 Gauss και πολύ κοντά η μια στην άλλη. Γι αυτό είναι απαραίτητο το πλάτος του πεδίου να διατηρηθεί μικρό. Έτσι, για την εξάδα και την κεντρική περιοχή επιλέχθηκε πλάτος 0,4 Gpp (Gauss ανα σημείο). Στην περιοχή όμως των χαμηλών πεδίων οι κορυφές είναι τόσο ασθενείς, που με μικρά πλάτη ταλάντωσης δεν ανιχνεύονται. Για να ενισχυθεί λοιπόν το σήμα, το πλάτος ταλάντωσης αυξήθηκε σε 10 Gpp (Μαντή,1993).

Η ευαισθησία, έχει επιλεγεί 500mV επειδή εκεί πετυχαίνουμε ελάχιστο θόρυβο, υπάρχουν όμως περιπτώσεις που χρειάστηκε να μειώσουμε την ευαισθησία (σε 100mV) επειδή ο θόρυβος ήταν έντονος ακόμα και στα 500mV.

Ο χρόνος σάρωσης και η σταθερά του χρόνου, απαιτείται να συνδυαστούν σωστά προκειμένου να μην υπάρξουν παραμορφώσεις στις κορυφές του φάσματος. Ο κανόνας που προτείνεται από τον οδηγό χειρισμού του EPR-Bruker 1982 είναι ότι οι τιμές να είναι τέτοιες ώστε η σάρωση κάθε κορυφής του φάσματος να διαρκεί χρόνο τουλάχιστον δεκαπλάσιο της σταθεράς χρόνου που χρησιμοποιείται. Πέρα από το όριο αυτό οι χρόνοι καθορίζονται από τις εντάσεις των κορυφών που ενδιαφέρουν και προτιμώνται βέβαια για συντομία αλλά κ να εξασφαλιστεί η σταθερότητα της συχνότητας οι μικρότεροι δυνατοί χρόνοι (Μαντή,1993).

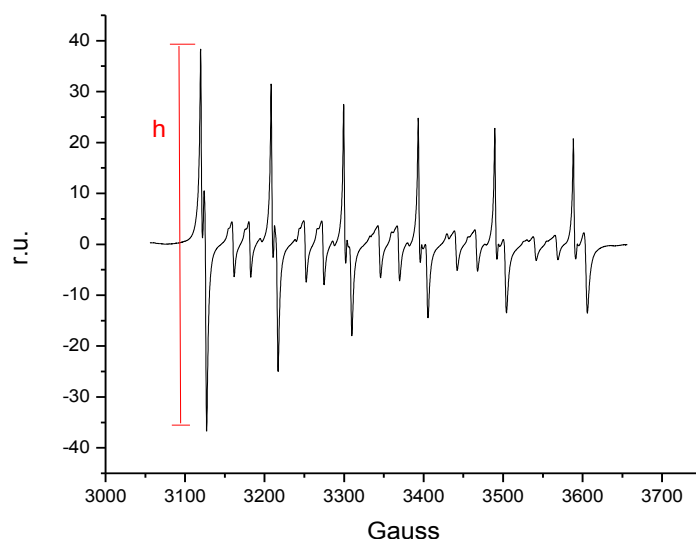
Τέλος, για να έχουμε μέγιστη ευαισθησία επιδιώκεται η καταγραφή του φάσματος κάθε κορυφής με **ισχύ μικροκυμάτων** κοντά στην τιμή κορεσμού που δίνει τη μέγιστη ένταση του σήματος (Poole 1982). Η καμπύλη μεταβολής της έντασης των κορυφών με την ισχύ των μικροκυμάτων διαφέρει από κορυφή σε κορυφή, ανάλογα

με την φύση του παραμαγνητικού κέντρου που την προκαλεί για το λόγο αυτό ήταν δύσκολη η επιλογή τιμών ισχύος επειδή είναι αδύνατο να ανιχνευθούν ταυτόχρονα όλες οι κορυφές με την καλύτερη δυνατή ευαισθησία (Μαντή,1993).

6.5 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ EPR

Τελειώνοντας το πείραμα, λάβαμε από τον ηλεκτρονικό υπολογιστή τρία φάσματα για κάθε δείγμα. Όπως αναφέραμε και προηγουμένως, το φάσμα της εξαάδας του μαγγανίου Mn^{2+} , το φάσμα της κεντρικής περιοχής ($g=2,00$) και το φάσμα των χαμηλών πεδίων. Τα φάσματα αυτά επεξεργάστηκαν έπειτα στο πρόγραμμα Origin Pro 8. Εκεί για τα **ασβεστιτικά μάρμαρα** μας ενδιέφερε να καταγράψουμε τα εξής:

- Ένταση της $1^{ης}$ κορυφής του Mn^{2+} στο φάσμα της εξαάδας.

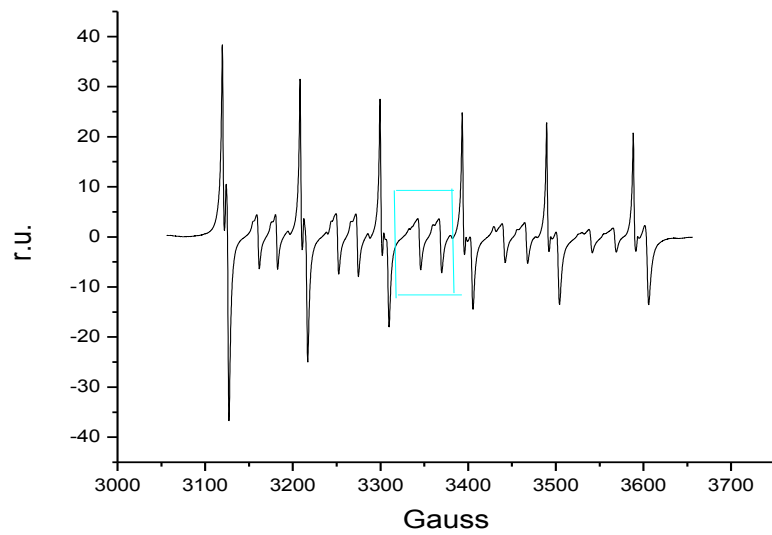


Σχήμα 6.1: Φάσμα εξαάδας του Mn^{2+} ασβεστιτικού μαρμάρου.

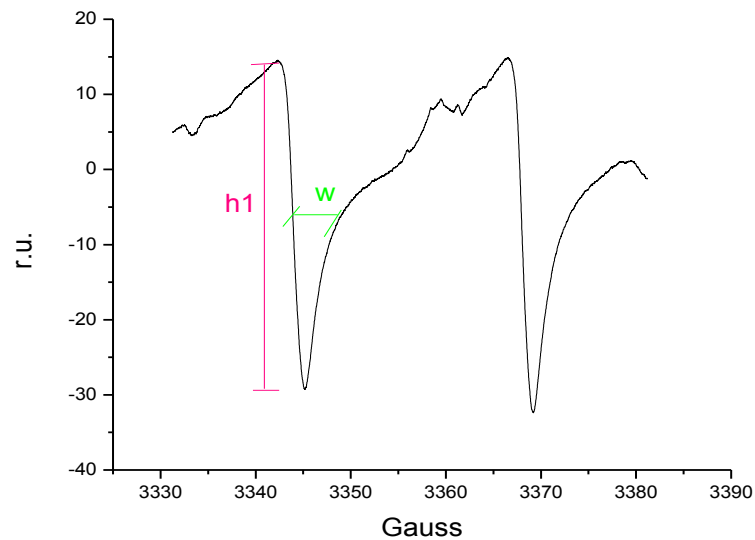
Μετράμε όπως βλέπουμε και στο σχήμα το ύψος h της πρώτης κορυφής. Τα αποτελέσματα δίνονται σε μονάδες έντασης (relative units).

- Το HWHM (Half Width at Half Maximum) από την $5^{η}$ απαγορευμένη περιοχή του Mn^{2+} . (κεντρική περιοχή)

Η κεντρική περιοχή που σαρώνουμε το φάσμα είναι αυτή που περιέχεται στο τετράγωνο στην παρακάτω εικόνα:



Σχήμα 6.2: 6δα Mn^{2+} ασβεστιτικού μαρμάρου με σημειωμένη την κεντρική περιοχή.
 Παρακάτω βλέπουμε το αποτέλεσμα που παίρνουμε από το φάσμα στην κεντρική περιοχή:

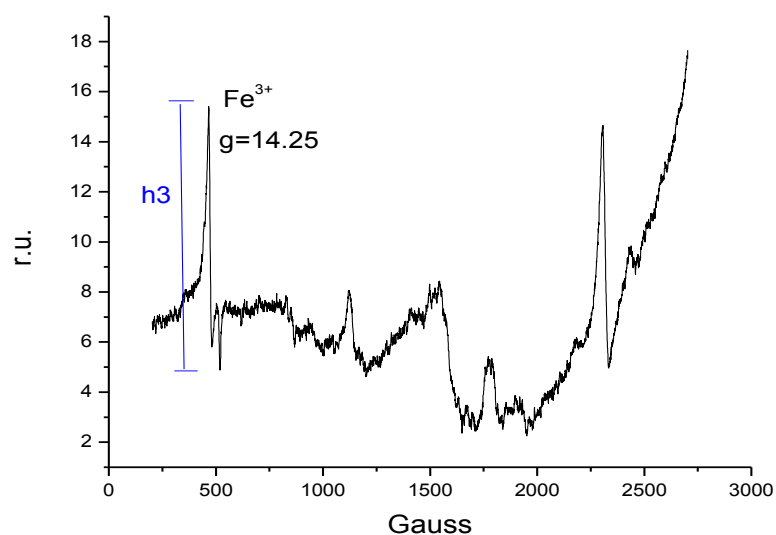


Σχήμα 6.3: Φάσμα κεντρικής περιοχής ασβεστιτικού μαρμάρου.

Όπως γνωρίζουμε το HWHM είναι στο ήμισυ του ύψους h_1 να μετρήσουμε το ήμισυ του εύρους w (από σχήμα). Το μετράμε σε Gauss.

- Την ένταση της κορυφής του Fe^{3+} ($g=14,25$)

Στα χαμηλά πεδία, μετράμε την ένταση της κορυφής με $g=14,25$.

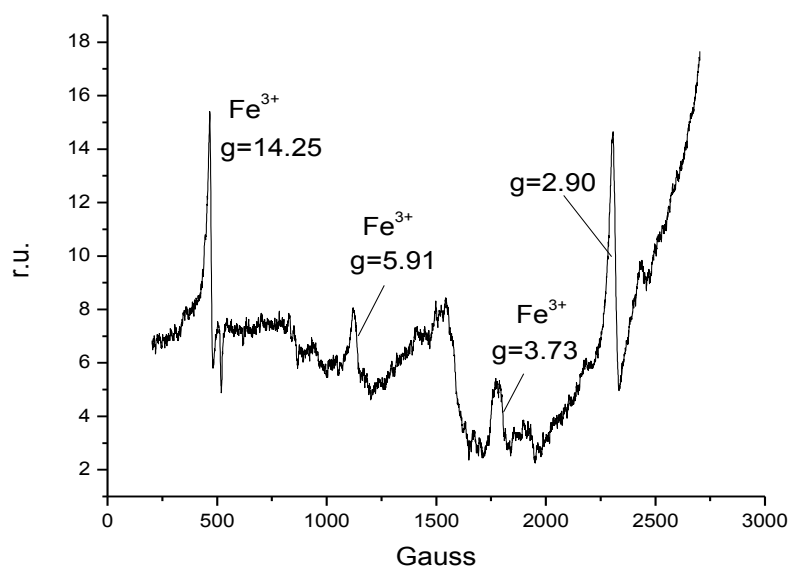


Σχήμα 6.4: Φάσμα χαμηλών πεδίων ασβεστίτικού μαρμάρου.

Όπως βλέπουμε και στο σχήμα, μετράμε το ύψος h_3 (ένταση) σε relative units.

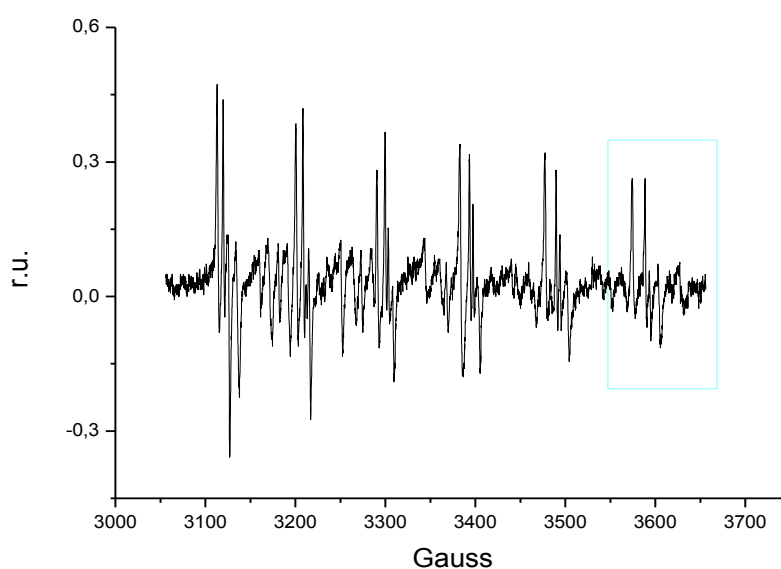
- Τέλος σημειώνουμε τα g (παράγοντας Landé) στις διάφορες κορυφές της κεντρικής περιοχής και των χαμηλών πεδίων.

Κάποιες τιμές του g είναι πολύ χαρακτηριστικές για τα μάρμαρα, δηλώνουν τη φύση των παραμαγνητικών κέντρων και βοηθά πολύ η γνώση τους στην εύρεση της προέλευσης. Τις μετράμε από το κέντρο της κάθε κορυφής και η τιμή υπολογίζεται από το πρόγραμμα.



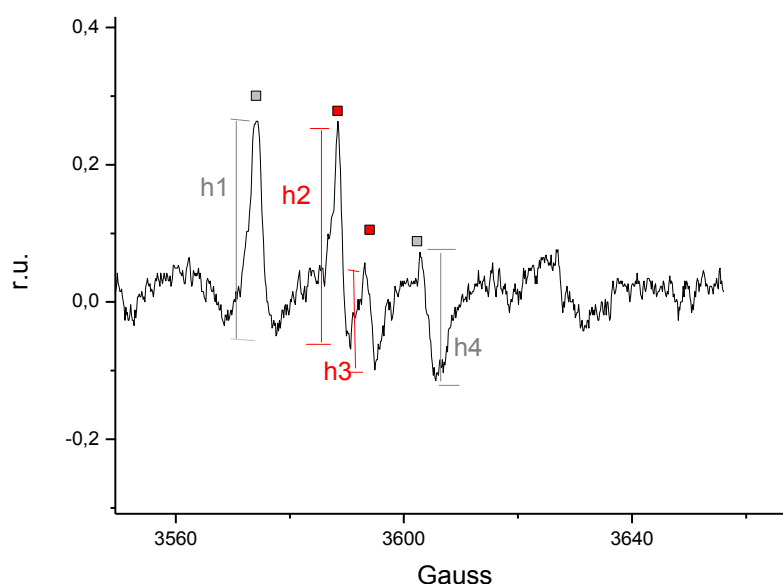
Σχήμα 6.5: Φάσμα χαμηλών πεδίων ασβεστιτικού μαρμάρου με επισημασμένες τις τιμές χαρακτηριστικών g.

Στα **ασβεστιτικά μάρμαρα που περιέχουν δολομίτη**, αυτό που καταγράφουμε συνήθως είναι το ποσοστό δολομίτη που περιέχουν. Αυτό το μετράμε από το φάσμα της εξάδας του Mn^{2+} .



Σχήμα 6.6: φάσμα δδας ασβεστιτικού μαρμάρου που περιέχει δολομίτη.

Σε μεγέθυνση στο παρακάτω διάγραμμα έχουμε την έκτη ομάδα κορυφών (τελευταία στο σχήμα), από την οποία θα μετρήσουμε το ποσοστό. Θα τα μετράμε από εκεί διότι η τελευταία αυτή ομάδα προέρχεται από μια μόνο μετάπτωση και έχουμε πιο καθαρή εικόνα.



Σχήμα 6.7: Μεγέθυνση προηγούμενης εικόνας στο σημείο της 6^{ης} ομάδας κορυφών (κόκκινα τετράγωνα: κορυφές ασβεστίτη, γκρι τετράγωνα: κορυφές δολομίτη).

Όπως βλέπουμε και στο σχήμα μετράμε την ένταση των κορυφών του ασβεστίτη και του δολομίτη (ύψη h2,h3 και h1,h4 αντίστοιχα). Το ποσοστό μας το δίνει η σχέση: $\frac{h2+h3}{h1+h2+h3+h4}100\%$.

Τέλος, στα **δολομιτικά μάρμαρα** (ποσοστό >50% σε δολομίτη) σημειώνουμε απλώς την τιμή του g για κάποιες χαρακτηριστικές κορυφές και δε μετράμε κάτι άλλο στο φάσμα τους.

Παρακάτω, παρατίθενται οι πίνακες των αποτελεσμάτων επεξεργασίας των φασμάτων για τα λατομεία της Σπάρτης, τα αρχαιολογικά δείγματα και τα δείγματα από το Άργος Ορεστικού που μελετήθηκαν στο EPR.

ΔΕΙΓΜΑ	ΛΑΤΟΜΕΙΟ	ΕΝΤΑΣΗ Mn ²⁺ (r.u)	width (gauss)	Fe(r.u)
ΣΠ_ΓΥ_ΑΔ1	γυναίκα	573,1	1,83	8,45
ΣΠ_ΓΥ_ΑΔ2	γυναίκα	660,6	1,74	3,34
ΣΠ_ΓΥ_Κ1.Δ1	γυναίκα	985,0	1,92	2,25
ΣΠ_ΓΥ_Κ1.Δ2	γυναίκα	764,9	1,80	5,25
ΣΠ_ΓΥ_Κ2.Δ1	γυναίκα	706,8	1,99	3,59
ΣΠ_ΓΥ_Κ2.Δ2	γυναίκα	593,6	1,72	1,67
ΣΠ_ΓΥ_Κ3.Δ1	γυναίκα	673,9	1,79	3,86
ΣΠ_ΓΥ_Κ3.Δ2	γυναίκα	692,2	1,51	11,31
ΣΠ_ΓΥ_Κ3.Δ5	γυναίκα	665,9	1,96	2,22
ΣΠ_ΓΥ_Κ3Λ	γυναίκα	3709,4	3,00	28,75
ΣΠ_ΓΥ_Κ4.Δ2	γυναίκα	898,6	1,76	10,29
ΣΠ_ΓΥ_Κ4.Δ4	γυναίκα	1300,4	1,95	5,86

ΣΠ_ΓΥ_Κ4.Δ6	γυναίκα	564,3	1,70	1,16
ΣΠ_ΓΥ_Κ4Λ	γυναίκα	3888,0	2,42	26,49
ΣΠ_ΓΥ_Δ2	γυναίκα	3672,9	2,78	31,39
ΣΠ_ΓΥ_Δ1	γυναίκα	1042,0	1,94	1,14
ΣΠ_ΠΛ_Λ2.Δ1	πλατυβούνι	822,0	2,01	1,83
ΣΠ_ΠΛ_Λ2.Δ2	πλατυβούνι	810,4	2,08	1,64
ΣΠ_ΠΛ_Λ3L	πλατυβούνι	1411,2	2,23	3,50
ΣΠ_ΠΛ_Λ3.Δ1	πλατυβούνι	915,3	2,16	2,22
ΣΠ_ΠΛ_Λ3.Δ1A	πλατυβούνι	721,4	2,01	1,92
ΣΠ_ΠΛ_Λ3.Δ2	πλατυβούνι	1163,5	2,03	4,03
ΣΠ_ΠΛ_Λ3.Δ3	πλατυβούνι	772,0	1,98	5,19
ΣΠ_ΠΛ_Λ3.Δ6	πλατυβούνι	799,8	1,98	2,20
ΣΠ_ΠΛ_Λ3.Δ7	πλατυβούνι	1189,0	2,14	10,21
ΣΠ_ΠΛ_Λ3.Δ9	πλατυβούνι	1210,6	2,34	5,70
ΣΠ_ΠΛ_ΣΤ.Δ3	πλατυβούνι	625,0	1,94	2,46
ΣΠ_ΠΛ_ΣΤ.Δ1A	πλατυβούνι	670,8	1,73	10,70
ΣΠ_ΠΛ_ΣΤ.Δ2	πλατυβούνι	799,2	1,72	17,00
ΣΠ_ΠΛ_ΣΤ.Δ4	πλατυβούνι	826,6	1,87	2,14
ΣΠ_ΠΛ_ΣΤ.Δ5	πλατυβούνι	507,2	1,64	3,61
ΑΝΩΝΥΜΟ	πλατυβούνι	834,9	1,92	2,59

Πίνακας 6.5: Αποτελέσματα γεωλογικών δειγμάτων Σπάρτης.

ΔΕΙΓΜΑ	ΕΝΤΑΣΗ Mn ²⁺ (r.u)	width (gauss)	Fe(r.u)
ΣΠ.2008.Δ.1	548,3	2,37	7,30
ΣΠ.2008.Δ.2	74,8	1,83	2,00
ΣΠ.2008.Δ.3	2033,3	2,04	6,01
ΣΠ.2008.Δ.4	2748,7	2,37	8,80
ΣΠ.2008.Δ.5	50% δολομίτης		
ΣΠ.2008.Δ.6	1683,3	2,17	8,85
ΣΠ.2008.Δ.7	3938,2	2,50	15,15
ΣΠ.2008.Δ.8	2155,4	2,26	28,91
ΣΠ.2008.Δ.9	128,0	2,24	1,67
ΣΠ.2008.Δ.10	63,4	2,42	1,20
ΣΠ.2008.Δ.11	4213,7	2,30	13,06
ΣΠ.2008.Δ.12	1574,5	2,07	6,31
ΣΠ.2008.Δ.13	51% δολομίτης		
ΣΠ.2008.Δ.14	571,7	1,72	2,81

Πίνακας 6.6: Αποτελέσματα αρχαιολογικών δειγμάτων Σπάρτης.

ΔΕΙΓΜΑ	ΕΝΤΑΣΗ Mn ²⁺ (r.u)	width (gauss)	Fe(r.u)
A/A.4	1658,88	3,1	34,3052
A/A.13	δολομιτικό		
A/A.15	δολομιτικό		
A/A.16	466,272	2,945	10,703
A/A.17	472,032	2,45	25,9652
A/A.19	δολομιτικό		
A/A.20	511,2	2,42	15,8182
A/A.21	522,72	2,47	18,9318
AP1-9	363,168	2,319	33,9438
AP1 2,3,4,5	604,0512	2,54	31,3584
AP2-10	400,032	2,679	17,514
AP2-11	κόκκινη φλέβα: 403,5, άσπρο τμήμα:431,1	κόκκινη φλέβα:2,63, άσπρο τμήμα:2,48	κόκκινη φλέβα: 13,66, άσπρο τμήμα:11,70

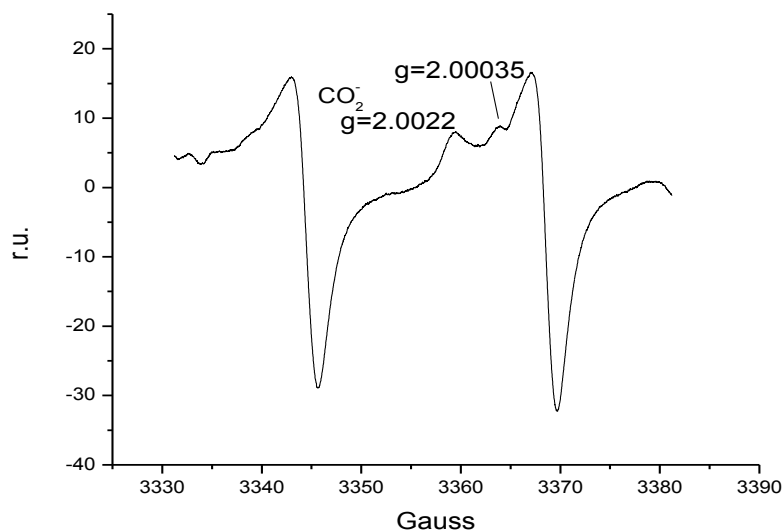
Πίνακας 6.7: Αποτελέσματα αρχαιολογικών δειγμάτων από Άργος Όρεστικό.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

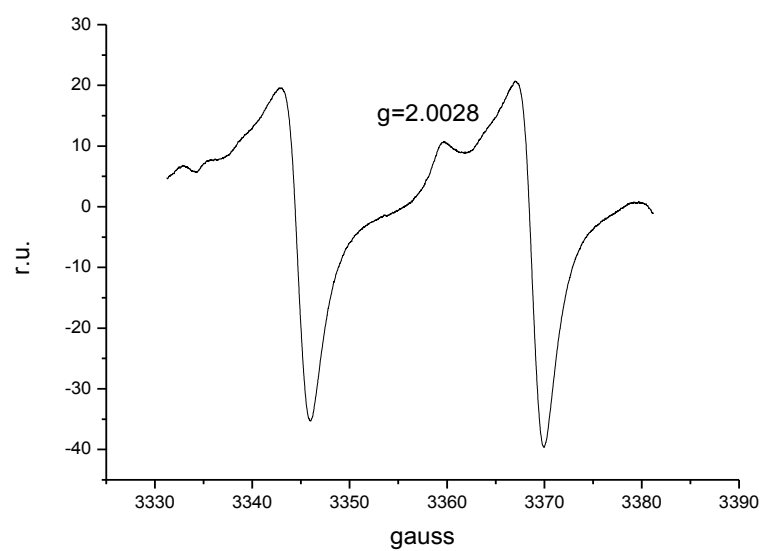
ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΙΚΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΣΠΑΡΤΗΣ

7.1 ΜΕΛΕΤΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣ ΚΕΝΤΡΙΚΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ

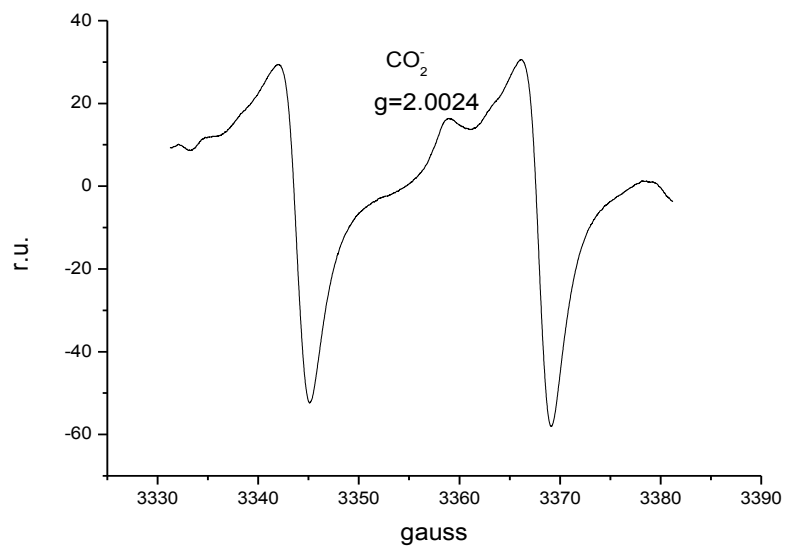
Έχουμε πλέον στα χέρια μας τα αποτελέσματα και μελετώντας τα φάσματα κυρίως, προσπαθούμε να εξάγουμε κάποια πρώτα συμπεράσματα. Επειδή ο στόχος μας είναι η ταυτοποίηση της προέλευσης, τα φάσματα στα οποία θα επικεντρωθούμε είναι εκείνα των αρχαιολογικών δειγμάτων της Σπάρτης. Παρακάτω βλέπουμε μια πρώτη ομαδοποίηση, εντοπίζουμε κάποια κοινά χαρακτηριστικά τα οποία και θα αναλύσουμε παρακάτω.



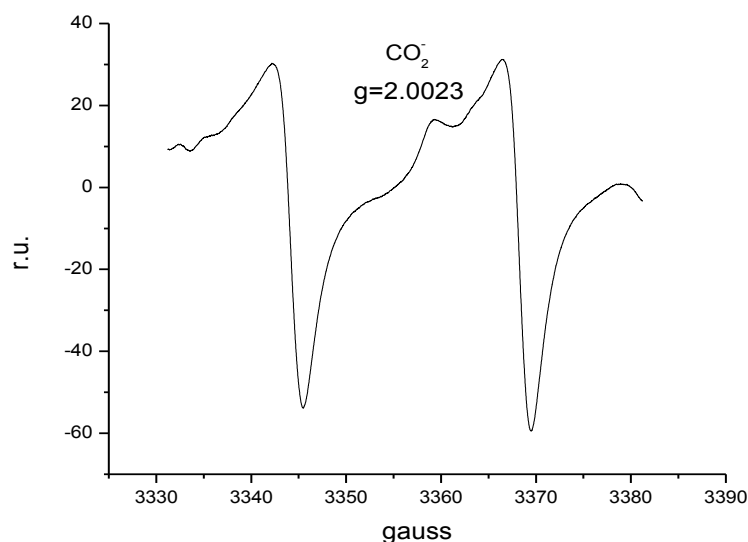
Σχήμα 7.1: ΣΠ.Δ3. αρχαιολογικά-κεντρική περιοχή.



Σχήμα 7.2: ΣΠ.Δ5.αρχαιολογικά-κεντρική περιοχή.



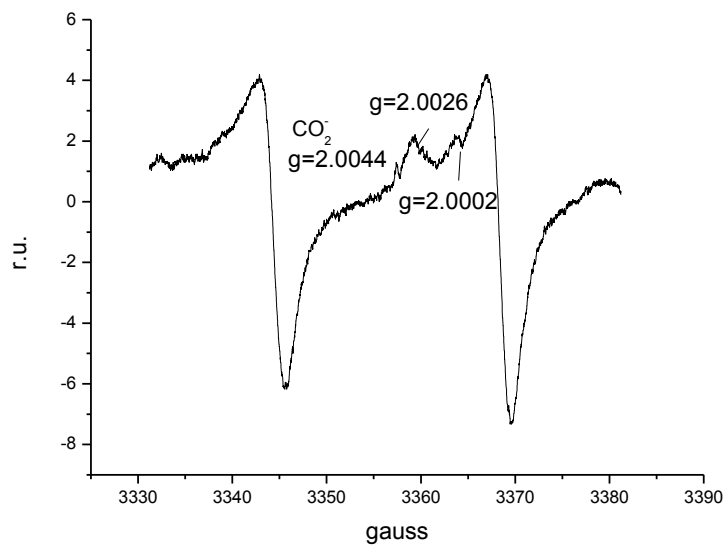
Σχήμα 7.3: ΣΠ.Δ7.αρχαιολογικά-κεντρική περιοχή.



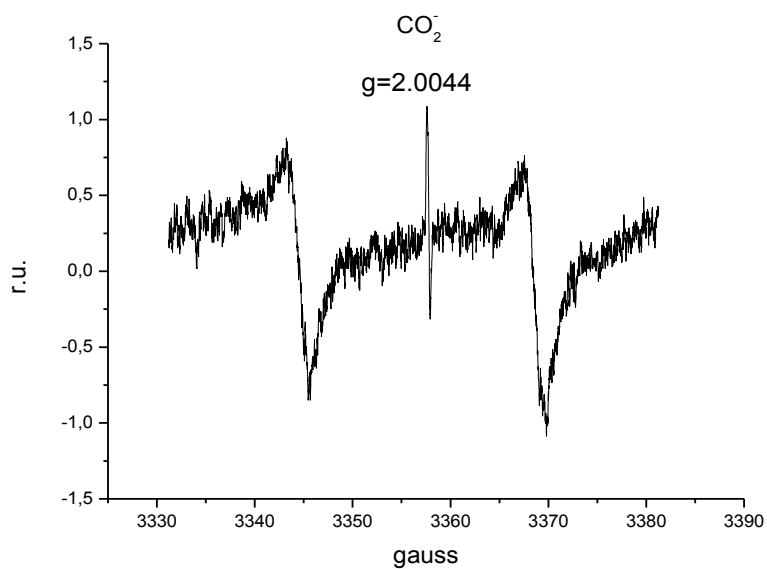
Σχήμα 7.4: ΣΠ.Δ11.αρχαιολογικά-κεντρική περιοχή.

Όπως βλέπουμε, σε όλα τα παραπάνω φάσματα της κεντρικής περιοχής εντοπίζουμε μια κορυφή με g κοντά στο 2,0022. Η κορυφή αυτή, όπως και οι κορυφές με $g=2,0044$, $g=2,0029$ και $g=2,0014$ είναι μια ομάδα λεπτών κορυφών που εμφανίζονται συχνά στα ασβεστιτικά μάρμαρα. Οι κορυφές αυτές, έπειτα από σειρά πειραμάτων αποδείχθηκε ότι έχουν κοινή συμπεριφορά στη θέρμανση, την ακτινοβολήση και την ισχύ. Αυτό οδήγησε στο συμπέρασμα ότι ανήκουν στο ίδιο παραμαγνητικό κέντρο (Μαντή, 1993). Η θερμική συμπεριφορά των κορυφών αυτών και η ευαισθησία τους στην ακτινοβολία- γ είναι χαρακτηριστικές για κέντρα ανόργανων ριζών η ατελειών. Ομάδα κορυφών με τα ίδια g έχει ανιχνευτεί και στον συνθετικό ασβεστίτη και αποδίδεται από τους Debuyst et al (1990,1991) στην ορθορομβική ρίζα CO_2^- . Η ύπαρξη ανθρακικών ριζών είναι πράγματι πιθανή στο μάρμαρο το οποίο είναι ανθρακικό πέτρωμα μεγάλης γεωλογικής ηλικίας. Τέλος, το γεγονός ότι η ομάδα αυτή των κορυφών παρουσιάζει μεγάλη θερμική σταθερότητα σε αντίθεση με τις κορυφές του συνθετικού ασβεστίτη των Debuyst et al (οι οποίες χαρακτηρίζονται ως σχετικά ασταθείς και μειώνονται στους 100°C) μπορεί να ερμηνευτεί στο ότι η ρίζα αυτή σταθεροποιείται από την παρουσία προσμίξεων θετικών ιόντων, που απουσίαζαν από τον συνθετικό ασβεστίτη.

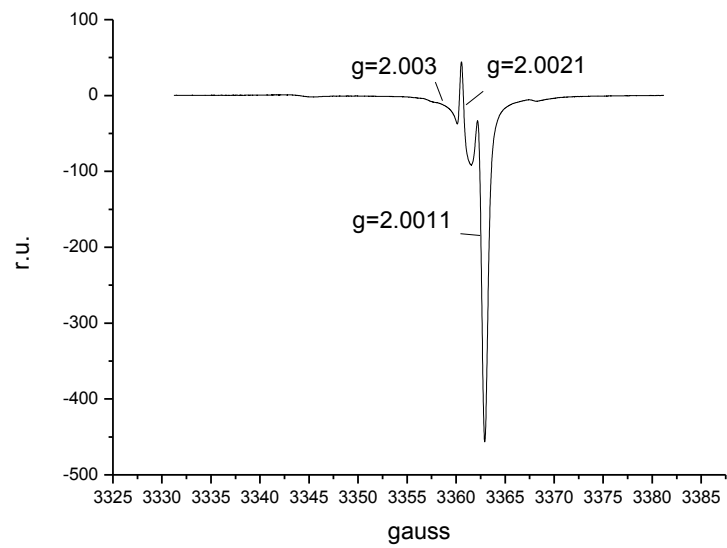
Μια δεύτερη ομάδα αρχαιολογικών δειγμάτων όπως βλέπουμε παρακάτω εμφανίζουν μια μεγαλύτερη ποικιλία κορυφών.



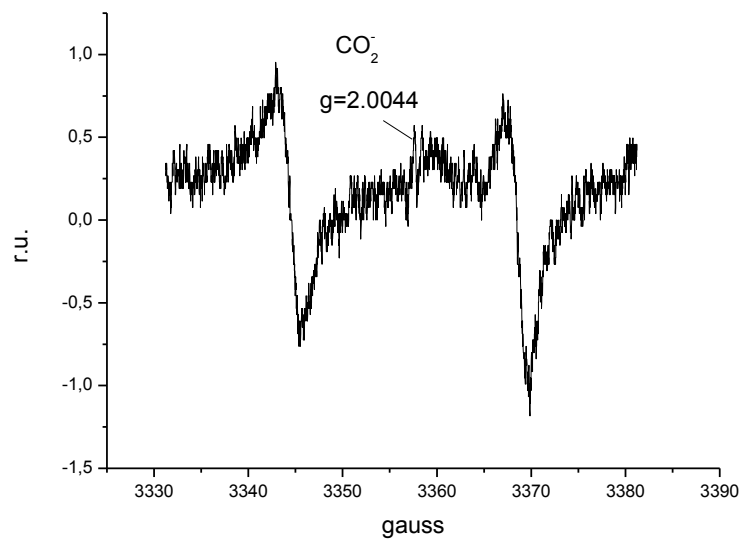
Σχήμα 7.5: ΣΠ.Δ1 αρχαιολογικά-κεντρική περιοχή.



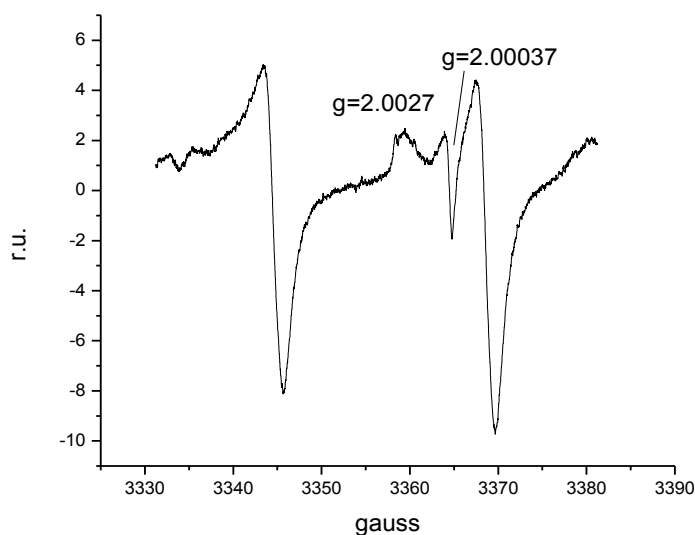
Σχήμα 7.6: ΣΠ.Δ2 αρχαιολογικά-κεντρική περιοχή.



Σχήμα 7.7: ΣΠ.Δ9 αρχαιολογικά-κεντρική περιοχή.



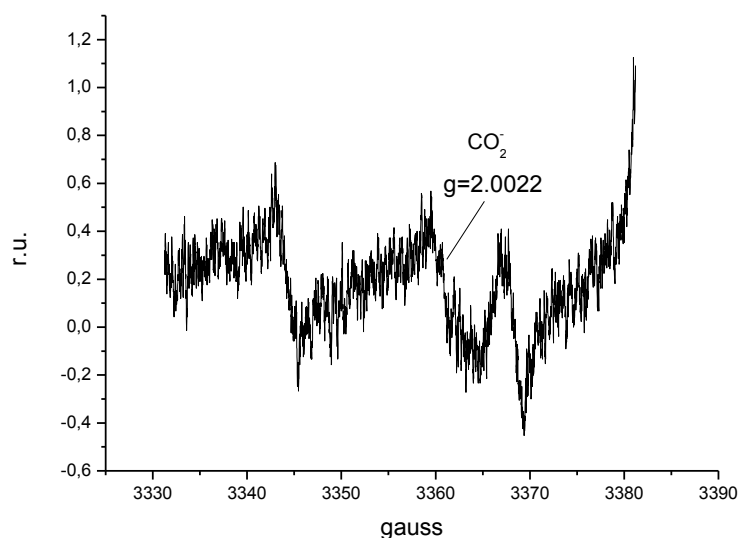
Σχήμα 7.8: ΣΠ.Δ10 αρχαιολογικά-κεντρική περιοχή.



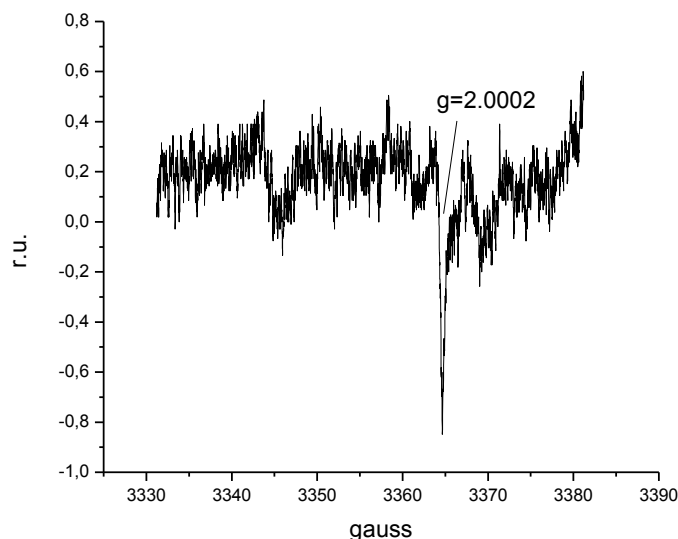
Σχήμα 7.9: ΣΠ. Δ14 αρχαιολογικά-κεντρική περιοχή.

Όπως παρατηρούμε στα παραπάνω φάσματα, δεν έχουν την ίδια ομοιομορφία με την πρώτη ομάδα. Εμφανίζονται κορυφές όπως η $g=2,0044$, $g=2,00037$, $g=2,0011$ και άλλες. Η $g=2,0044$ πιθανόν οφείλεται στο ίδιο παραμαγνητικό κέντρο που αναλύσαμε πριν. Για τις υπόλοιπες δεν μπορούμε να είμαστε σίγουροι σε τι οφείλονται καθώς εμφανίζονται σπανιότερα, αποτελούν όμως ένα σημαντικό μέτρο σύγκρισης με τις κορυφές που συναντάμε στα φάσματα των λατομείων της Σπάρτης.

Μια τρίτη ομάδα που συναντάμε στο φάσμα κεντρικής περιοχής των αρχαιολογικών δειγμάτων είναι η παρακάτω.



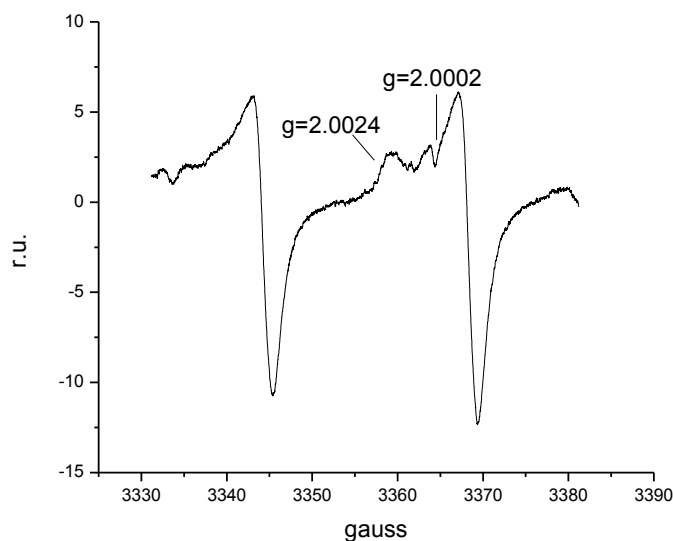
Σχήμα 7.10: ΣΠ.Δ5 αρχαιολογικά-κεντρική περιοχή.



Σχήμα 7.11: ΣΠ.Δ13 αρχαιολογικά-κεντρική περιοχή.

Τα δύο παραπάνω φάσματα προέρχονται από μάρμαρα που είναι 50% δολομιτικά. Για την κορυφή $g=2,0022$ υποθέτουμε ότι οφείλεται στην ορθορομβική ρίζα CO_2^- , (Debuyst et al 1990,1991) όπου αναφερθήκαμε και προηγουμένως. Το γεγονός όμως ότι έχουν τόσο μεγάλη περιεκτικότητα σε δολομίτη, καθιστά τα δυο αυτά μάρμαρα ξεχωριστή κατηγορία και μας κάνει σε πρώτη φάση να αποκλείουμε την ταύτιση τους με τα μάρμαρα των λατομείων που μελετήσαμε, διότι σε κανένα από αυτά δεν έχει εμφανιστεί παρόμοιο φάσμα.

Σε πρώτη φάση λοιπόν, αναλύσαμε τα φάσματα της κεντρικής περιοχής για όλα τα δείγματα που μελετήσαμε. Τα αρχαιολογικά δείγματα της Σπάρτης τα συγκρίναμε με τα φάσματα των λατομείων ώστε να έχουμε μια πρώτη εικόνα. Αυτό που παρατηρήσαμε είναι ότι η πρώτη ομάδα δειγμάτων με $g=2,0022$ παρουσιάζει μεγάλη ομοιότητα με τα φάσματα των λατομείων, ιδιαίτερα με εκείνου της «Γυναίκας».

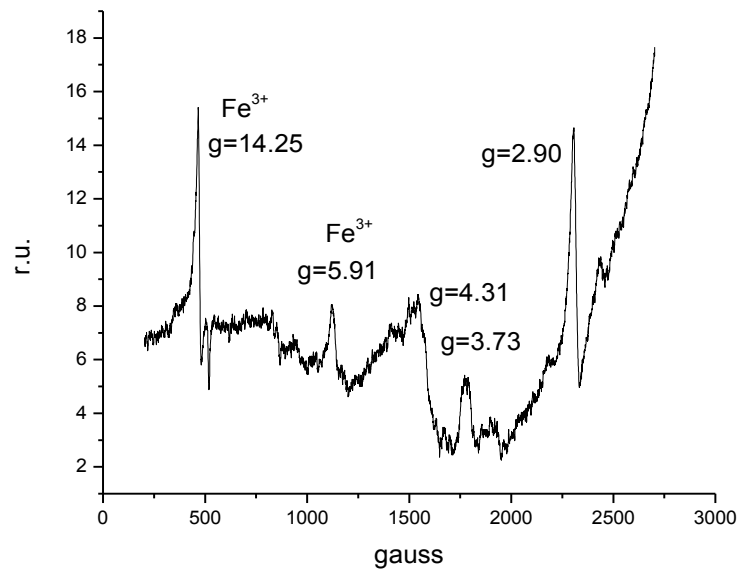


Σχήμα 7.12: ΣΠ.Κ1Α2 λατομείο γυναίκας-κεντρική περιοχή.

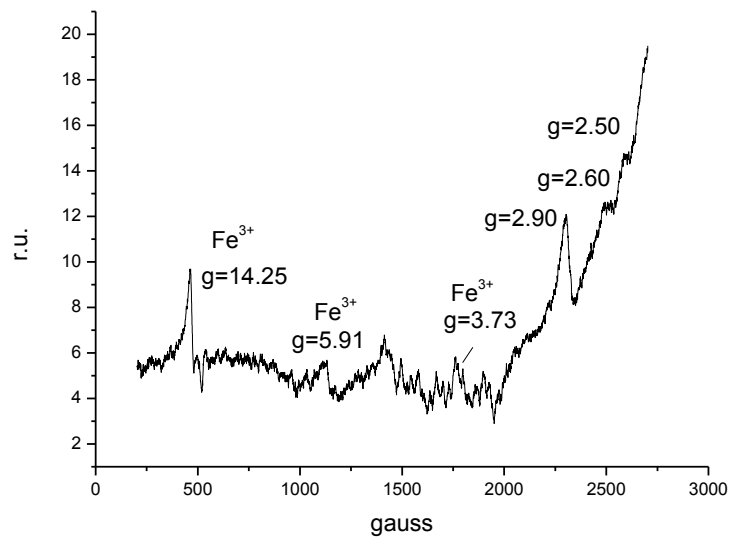
Ακόμη όμως είναι νωρίς για συμπεράσματα. Εκκρεμεί η μελέτη των φασμάτων των χαμηλών πεδίων και η στατιστική επεξεργασία.

7.2 ΜΕΛΕΤΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣ ΧΑΜΗΛΩΝ ΠΕΔΙΩΝ

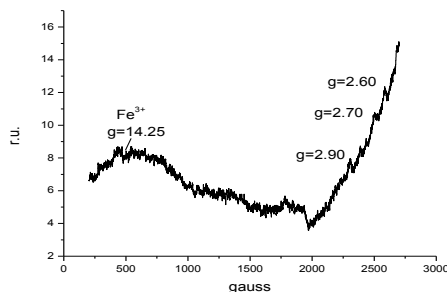
Στην περιοχή αυτή, λόγω της απουσίας των έντονων κορυφών του Mn^{2+} μπορούμε να επικεντρωθούμε σε ασθενέστερες κορυφές που θα μας βοηθήσουν πολύ στον προσδιορισμό των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών κάθε δείγματος. Μερικά χαρακτηριστικά φάσματα των αρχαιολογικών δειγμάτων είναι τα εξής:



Σχήμα 7.13: ΣΠ.Δ8 αρχαιολογικά-χαμηλά πεδία.



Σχήμα 7.14: ΣΠ.Δ7 αρχαιολογικά-χαμηλά πεδία.



Σχήμα 7.15: ΣΠ.Δ14 αρχαιολογικά-χαμηλά πεδία.

Όπως παρατηρούμε, σε όλα τα φάσματα, άλλοτε ασθενέστερη και άλλοτε εντονότερη υπάρχει η κορυφή με $g=14,25$. Αυτή όπως και οι κορυφές με $g=2,90$, $g=5,91$ και $g=3,73$ εμφανίζονται σαν ομάδα αν δεν επικαλύπτονται από άλλες κορυφές. Από τη θερμική τους συμπεριφορά αποδίδονται σε κάποιο παραμαγνητικό ιόν της ανθρακικής φάσης (Μαντή 1993). Η μοναδική προηγούμενη αναφορά των κορυφών αυτών από τη βιβλιογραφία ήταν από τους Khasanova et al (1988) και τις αποδίδουν στο Fe^{3+} της ανθρακικής φάσης. Όσον αφορά την κορυφή με $g=4,31$, επιβεβαιώσαμε σε προηγούμενα πειράματα (Μαντή 1993) ότι οφείλεται στο Fe^{3+} του ανθρακικού κρυσταλλικού πλέγματος. Είναι η γνωστή κορυφή του ρομβοεδρικού Fe^{3+} . Τέλος συναντάμε και τις κορυφές με $g=2,70$, $g=2,60$ και $g=2,50$ οι οποίες οφείλονται σε ένα παραμαγνητικό ιόν όπως έδειξε η μη ευαισθησία τους στην ακτινοβολία και η καμπύλη κορεσμού (Μαντή 1993).

Αυτό που μετράμε συχνότερα είναι η ένταση της κορυφής $g=14,25$. Στα δείγματα από τα λατομεία και σε κάποια αρχαιολογικά παρατηρούμε αρκετά μικρή ένταση της κορυφής αυτής. Το γεγονός αυτό αποτελεί επίσης μια βοηθητική παράμετρο στην αναζήτησή μας. Παρακάτω παρατίθεται ένας συγκεντρωτικός πίνακας των κορυφών που ανιχνεύονται στα φάσματα EPR των μαρμάρων στη κεντρική περιοχή και στην περιοχή των χαμηλών πεδίων και έχει προκύψει από πειράματα που έχουν πραγματοποιηθεί στο παρελθόν (Μαντή 1993).

ΑΣΒΕΣΤΙΤΙΚΑ ΜΑΡΜΑΡΑ-ΚΕΝΤΡΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ			ΑΣΒΕΣΤΙΤΙΚΑ ΜΑΡΜΑΡΑ-ΧΑΜΗΛΑ ΠΕΔΙΑ		
ΠΑΡΑΜΑΓΝΗΤΙΚΟ ΚΕΝΤΡΟ	g	ΔΗ (Gauss)	ΠΑΡΑΜΑΓΝΗΤΙΚΟ ΚΕΝΤΡΟ	g	ΔΗ (Gauss)
CO ₂ ⁻ ορθορομβική	2,0044	0,4	Fe ³⁺ στον ασβεστίτη	14,25	40
	2,0029	0,4		5,91	100
	2,0022	0,4		3,73	60
	2,0014	0,4		2,90	70
CO ₂ ⁻ ανισοτροπική	2,0032	0,4	Fe ³⁺ στον ασβεστίτη & πυριτικά	4,31	60
	2,0016	0,4			
CO ₃ ⁻	2,0055	4,0	Mn ²⁺ στον ασβεστίτη, απαγορευμένες	4,70, 4,51	50
	2,0171	0,6			

CO ₂ ⁻ αξονική	2,0000	0,8	Cu ²⁺ σε ορυκτό του πηλού (;)	2,70.2,60.2,50.2,42	35
Ανόργανη ρίζα	2,0037	0,5	Fe ³⁺ σε πυριτικό ορυκτό	3,84	70
Ανόργανη ρίζα	2,0053	0,5	Fe ³⁺ σε διάφορα πυριτικά ορυκτά	6,35	60
Χουμικά οξέα	2,0020	4,2			
Ανόργανη ρίζα	2,0140	0,6			
	2,0128	0,6			
	1,9926	0,6			
	1,9912	0,6			
Κρυσταλλική παραμόρφωση	2,0003	0,3			
	1,9997	0,4			
Επιφανειακή παραμόρφωση	2,0059	1			
	2,0069	1			

Πίνακας 7.1: Συγκεντρωτικός πίνακας των κορυφών που ανιχνεύονται στα φάσματα EPR των μαρμάρων στη κεντρική περιοχή και στην περιοχή των χαμηλών πεδίων.

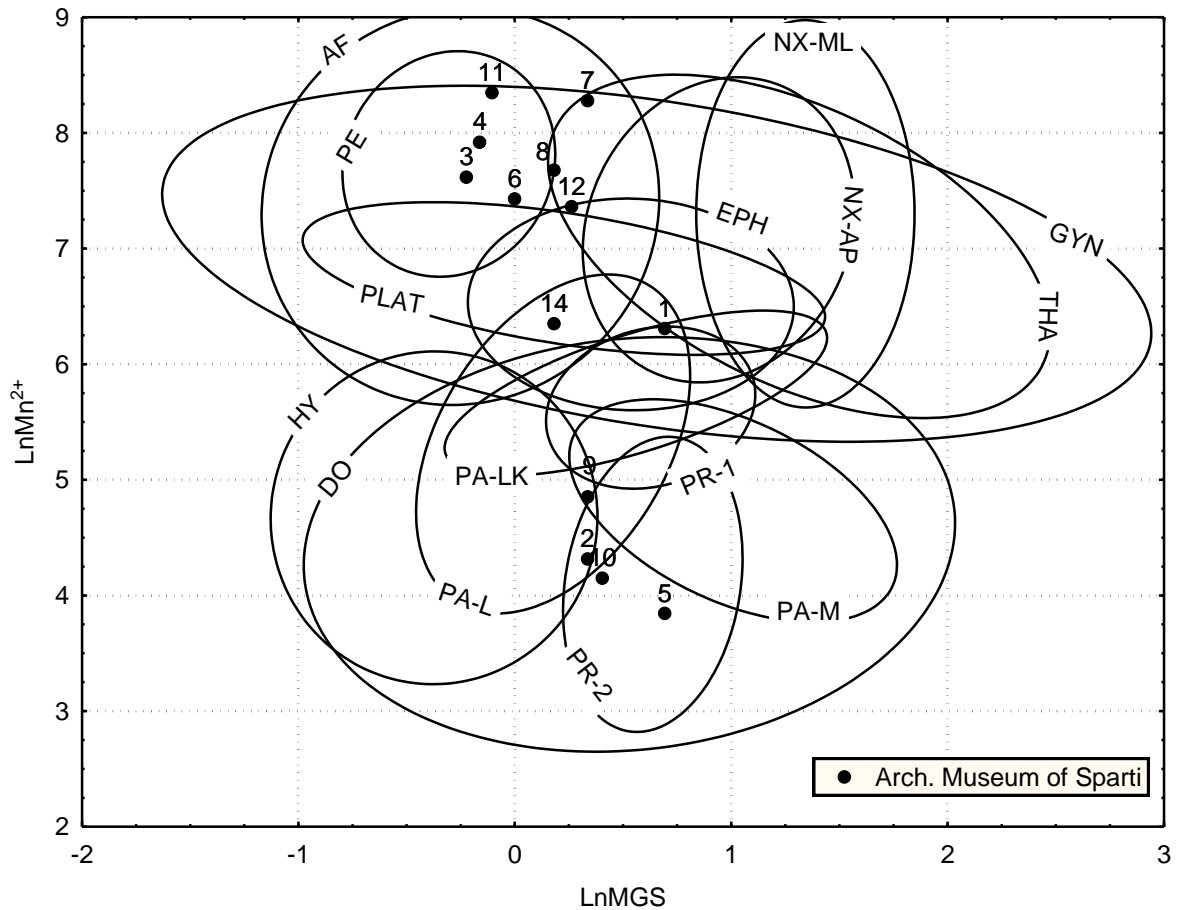
7.3 ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ EPR

Στο σημείο αυτό, θα ασχοληθούμε με την ανάλυση και την ταξινόμηση των αποτελεσμάτων με τη βοήθεια στατιστικών μεθόδων.

Συχνά, αναγνωρίζουμε αντικείμενα η κατανοούμε κάποιες έννοιες, απλά συσχετίζοντας τες με άλλες ήδη γνωστές. Τον ίδιο μηχανισμό θα ακολουθήσουμε και στην διερεύνηση της προέλευσης των δειγμάτων που μελετήσαμε. Αυτό το στηρίζουμε στο ότι οι πετρογραφικές παράμετροι όπως το Μέγιστο Μέγεθος Κόκκου (MGS) ακολουθούν λογαριθμική κατανομή (Marsal 1987) και άρα εξασφαλίζεται η δυνατότητα στατιστικής επεξεργασίας ομαδοποίησης.

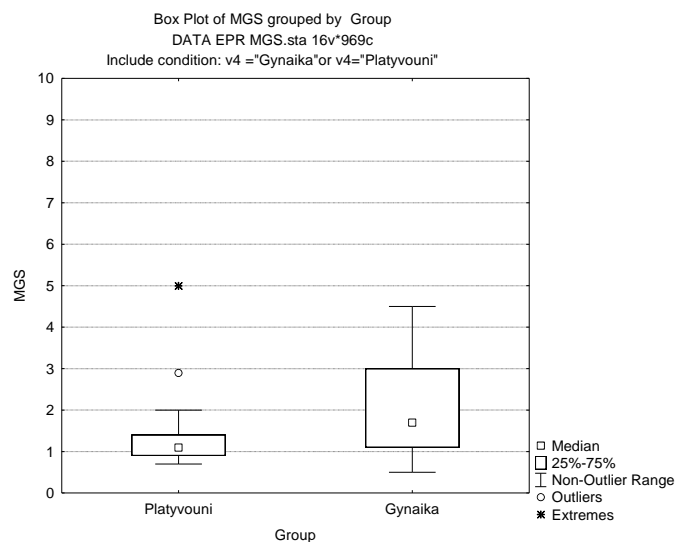
Το Εργαστήριο Αρχαιομετρίας του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος διαθέτει μια βάση δεδομένων που αποτελείται πλέον από περίπου 1000 δείγματα μαρμάρων. Σε αυτή περιλαμβάνονται τα αποτελέσματα όλων των μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν σε δείγματα μαρμάρων από τα πιο γνωστά λατομεία της αρχαιότητας στην Ελλάδα, την Μικρά Ασία και την Ιταλία. Η λίστα αυτή των αποτελεσμάτων είναι αποθηκευμένη

στο πρόγραμμα STATISTICA for Windows 5.0 σε μορφή πίνακα όπου τις σειρές αποτελούν τα διάφορα δείγματα και τις στήλες οι πληροφορίες για αυτά όπως το λατομείο προέλευσης, η περιοχή και οι διάφορες παράμετροι που μετρήθηκαν και θα αναφερθούμε στη συνέχεια. Ένας βολικός τρόπος οπτικοποίησης της στατιστικής επεξεργασίας που πραγματοποιείται από το πρόγραμμα είναι οι γραφικές παραστάσεις. Σ' αυτές, πετυχαίνουμε διαχωρισμό λατομείων με βάση χαρακτηριστικές παραμέτρους. Με κατάλληλη επιλογή δυο παραμέτρων επιτυγχάνουμε τη βέλτιστη διαφοροποίηση των ομάδων δειγμάτων σε διάγραμμα δύο διαστάσεων. Το Μέγεθος Μέγιστου Κόκκου (MGS) κρυστάλλου είναι μια κλασσική παράμετρος διαχωρισμού σε συνδυασμό με την ένταση του Mn^{2+} στο διάγραμμα όμως στους άξονες θα έχουμε το λογάριθμο των παραμέτρων αυτών εφόσον ακολουθούν κανονική κατανομή. Όπως θα δούμε στο διάγραμμα παρακάτω, τα αποτελέσματα δίνονται ως εξής: Κάθε λατομείο αποτελεί ένα στατιστικό χώρο που συμβολίζεται με μια έλλειψη και τα σημεία που περιέχει είναι τα δείγματα του λατομείου αυτού (σε ποσοστό 95% περίπου). Στο διάγραμμα πρέπει να συμπεριλάβουμε τα σημαντικότερα λατομεία τα οποία είναι: της Πεντέλης (συμβολίζεται με PE στο διάγραμμα), του Αφύον (AF), του Υμηττού (HY), των Δολιανών (DO), της Πάρου (PA-LK, PA-L, PA-M), της Νάξου (NX-AP, NX-ML), της Προκονήσου (PR1, PR2), της Θάσσου (THA), της Εφέσου (EPH) και τέλος των δύο λατομείων της Σπάρτης «Γυναίκα» (GY) και «Πλατυβούνι» (PL), όπου έχουμε ενδείξεις ότι κάποια από τα αρχαιολογικά μας δείγματα προέρχονται από κει. Τέλος, θέλουμε να μας εμφανίσει και τα σημεία των αρχαιολογικών δειγμάτων (χωρίς έλλειψη) προκειμένου να δούμε με ποιο η ποία λατομεία ταυτίζονται. Η εικόνα που παίρνουμε από το πρόγραμμα είναι η εξής:



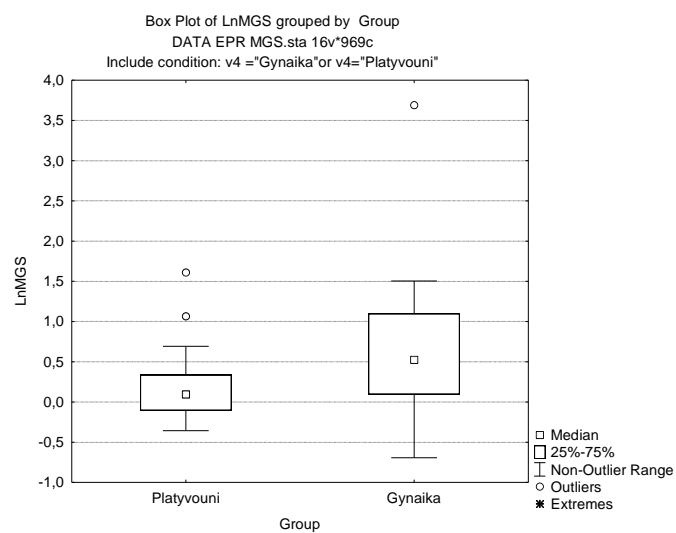
Σχήμα 7.16: Θέση αρχαιολογικών δειγμάτων του μουσείου της Σπάρτης στο διάγραμμα Mn^{2+} - MGS .

Τα σημεία που επιλέξαμε να εμφανίζονται στο διάγραμμα είναι μόνο τα αρχαιολογικά δείγματα. Όπως παρατηρούμε με μια πρώτη ματιά, υπάρχουν πολλές περιοχές επικάλυψης και τα αρχαιολογικά δείγματα που μας ενδιαφέρουν παρουσιάζουν μια διασπορά που μας αποκλείει το ενδεχόμενο να προέρχονται όλα από το ίδιο λατομείο. Η έλλειψη του λατομείου της «Γυναίκας» βλέπουμε ότι είναι αρκετά μεγάλη και επικαλύπτεται με αρκετά άλλα λατομεία. Μας ενδιαφέρει ιδιαίτερα όμως να τη διαχωρίσουμε από το «Πλατυβούνι» στο οποίο υπάρχουν αυξημένες πιθανότητες να προέρχονται τα δείγματα 1 και 14. Βλέπουμε λοιπόν, ότι είναι αναγκαίο να περάσουμε σε νέο στάδιο διαχωρισμού εφόσον δεν μας καλύπτει το παραπάνω διάγραμμα. Με τη βοήθεια της στατιστικής πάλι θα δημιουργήσουμε box plots αυτή τη φορά μεταξύ των δύο λατομείων της Σπάρτης χρησιμοποιώντας κάθε φορά διαφορετικές παραμέτρους.



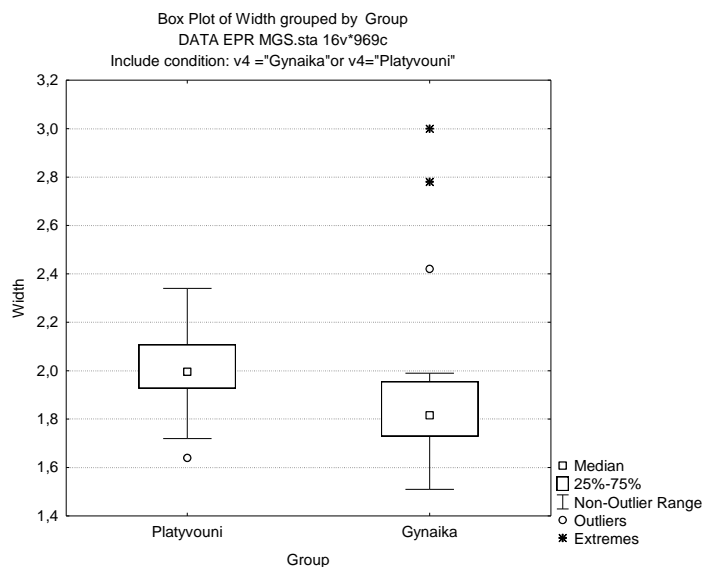
Σχήμα 7.17: Box plot του MGS των δειγμάτων από τα λατομεία «Γυναίκα» και «Πλατυβούνι».

Όπως παρατηρούμε στο διάγραμμα, στο «Πλατυβούνι» τα δείγματα έχουν σαφώς μικρότερο MGS κατά μέσο όρο σε σχέση με τη «Γυναίκα».



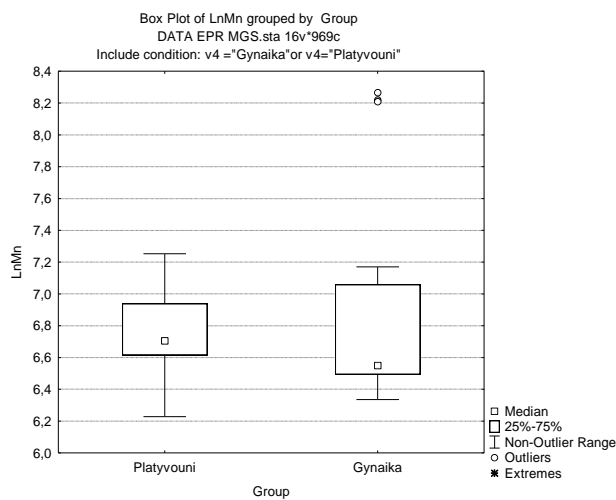
Σχήμα 7.18: Box plot του LnMGS των δειγμάτων από τα λατομεία «Γυναίκα» και «Πλατυβούνι».

Αντίστοιχη συμπεριφορά παρουσιάζει και ο λογάριθμος του MGS. Αξιοσημείωτη είναι και η διασπορά της «Γυναίκας» σε σχέση με το «Πλατυβούνι».

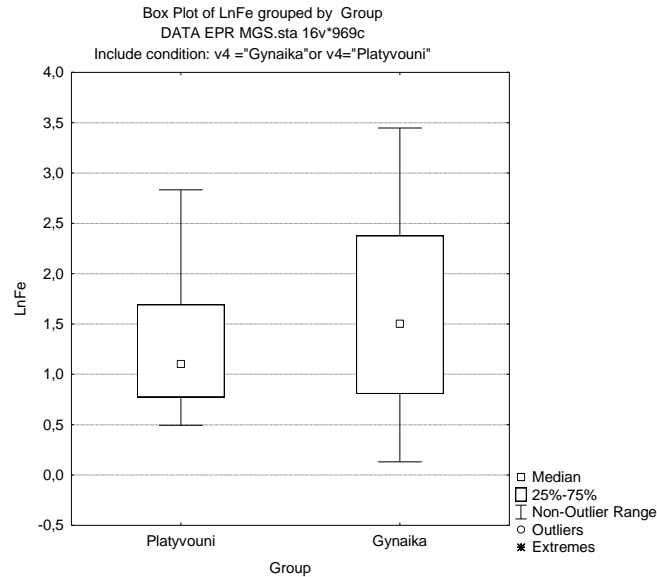


Σχήμα 7.19: Box plot του HWHM των δειγμάτων από τα λατομεία «Γυναίκα» και «Πλατυβούνι».

Εδώ βλέπουμε ότι τα δείγματα από το «Πλατυβούνι» κατά μέσο όρο έχουν μεγαλύτερο HWHM από ότι της «Γυναίκας».



Σχήμα 7.20: Box plot του LnMn των δειγμάτων από τα λατομεία «Γυναίκα» και «Πλατυβούνι».



Σχήμα 7.21: Box plot του LnFe των δειγμάτων από τα λατομεία «Γυναίκα» και «Πλατυβούνι».

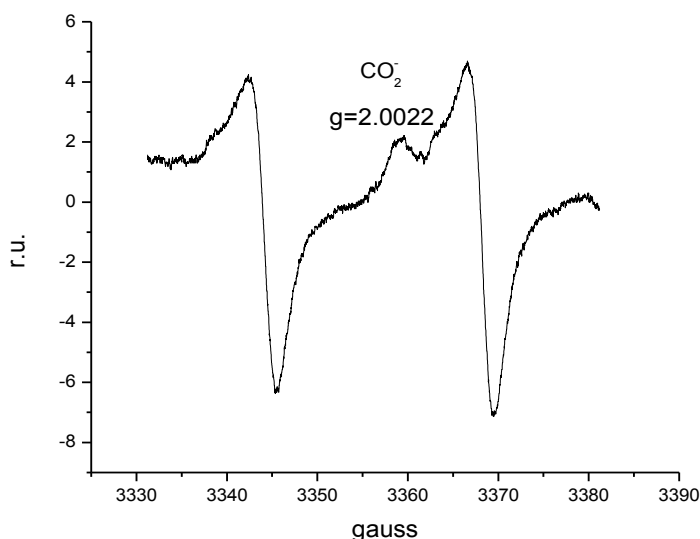
Στα δυο τελευταία διαγράμματα παρατηρούμε ότι η ένταση του Mn^{2+} και στα δυο λατομεία κυμαίνεται στα ίδια περίπου επίπεδα (υψηλή ένταση) και η ένταση του σιδήρου είναι επίσης κατά μέσο όρο χαμηλή και στα δυο λατομεία με μια μεγαλύτερη διασπορά να εμφανίζει η «Γυναίκα». Με αυτά τα διαγράμματα διευκολύνεται κάπως ο διαχωρισμός των δύο αυτών λατομείων. Όσον αφορά στις άλλες δυο ομάδες δειγμάτων που δε συμπίπτουν με τις ελλείψεις των δυο λατομείων της Σπάρτης απαιτείται περαιτέρω μελέτη και συγκεκριμένα μας ενδιαφέρει να αποκλείσουμε κάποια λάτομεια. Σε μεγαλύτερο όγκο δειγμάτων με ποικιλία στις τιμές των g στα φάσματα EPR βοηθάει επίσης η κατασκευή διαγραμμάτων που δείχνουν τη συχνότητα εμφάνισης συγκεκριμένων κορυφών. Τέλος, τα συμπεράσματα βγαίνουν συνυπολογίζοντας τα στατιστικά διαγράμματα, τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του κάθε μαρμάρου από την όψη και την κρυστάλλωση τους καθώς και της αρχαιολογικές πληροφορίες που διαθέτουμε.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΙΚΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΑΠΟ ΤΟ ΑΡΓΟΣ ΟΡΕΣΤΙΚΟ

8.1 ΜΕΛΕΤΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣ ΚΕΝΤΡΙΚΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ

Τα δείγματα που εξετάζουμε από το Άργος Ορεστικό (προέρχονται όπως αναφέραμε και προηγουμένως από μια ρωμαϊκή βίλα) έχουν κάποια ενδιαφέροντα χαρακτηριστικά τόσο στην παρατήρηση στο οπτικό μικροσκόπιο όσο και στα αποτελέσματα που λάβαμε από τα φάσματα του EPR. Καταρχήν, να σημειώσουμε ότι κάποια από τα δείγματα ήταν έγχρωμα μάρμαρα οπότε δεν μελετήθηκαν φασματοσκοπικά (η φασματοσκοπία EPR δίνει αξιόπιστα αποτελέσματα στα λευκά κυρίως μάρμαρα). Τα λευκά δείγματα που αναλύσαμε ήταν 12 εκ των οποίων τα 3 ήταν δολομιτικά. Μια ομάδα δειγμάτων παρουσίαζε την εξής εικόνα στα φάσματα της κεντρικής περιοχής:



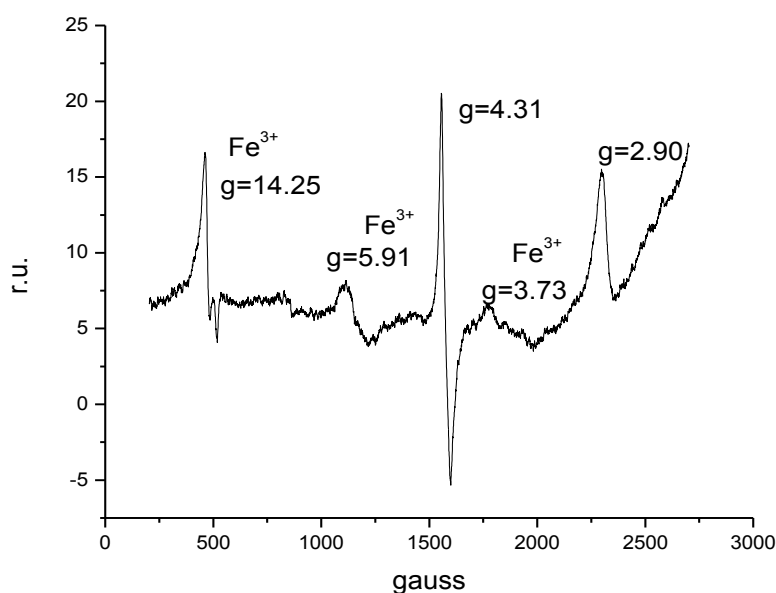
Σχήμα 8.1: δείγμα A/A.21 από Άργος Ορεστικό, φάσμα κεντρικής περιοχής

Παρατηρούμε δηλαδή την κορυφή $g=2,0022$ άλλοτε μόνη της ή συνοδευόμενη από μία ακόμη κορυφή. Η κορυφή αυτή όπως ειπώθηκε και προηγουμένως αποδίδεται από τους Debuyst et al (1990,1991) στην ορθορομβική ρίζα CO_2^- . Άλλες κορυφές που εντοπίζουμε στα ασβεστιτικά μάρμαρα από το Άργος Ορεστικό είναι οι $g=2,00016$, η $g=2,0006$ και η $g=1,9998$. Η $g=2,00016$ οφείλεται και αυτή σε κάποια ανθρακική ρίζα πιθανότατα την σταθερή ανιστροπική CO_2^- (Debuyst et al 1990,1991). Οι $g=2,0006$ και η $g=1,9998$ είναι κορυφές που εμφανίζονται σπανιότερα και δεν έχουμε κάποια πληροφορία γι' αυτές. Όσον αφορά τα 3 δολομιτικά μάρμαρα υπολογίσαμε απλώς από τι ποσοστό δολομίτη αποτελούνται, από τα φάσματα της εξάδας του Mn^{+2}

και βρήκαμε ότι: Τα δείγματα A/A.15 και A/A.13 αποτελούνται από 93% και το A/A.19 από 82% δολομίτη.

8.2 ΜΕΛΕΤΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣ ΧΑΜΗΛΩΝ ΠΕΔΙΩΝ

Η συμπεριφορά των δειγμάτων στα χαμηλά πεδία είναι επίσης πολύ βοηθητική στον τελικό προσδιορισμό της προέλευσης. Σαν γενική παρατήρηση από τα φάσματα μπορούμε να πούμε ότι παρουσιάζουν ποικιλία κορυφών (εκτός των τριών δολομιτικών μαρμάρων). Οι κορυφές με $g=14,25$, $g=5,91$ και $g=2,90$ εντοπίζονται σε όλα τα φάσματα και σύμφωνα με τους Khasanova et al (1988) αποδίδονται στο Fe^{3+} της ανθρακικής φάσης. Κάποια από τα δείγματα, όπως για παράδειγμα το A/A.4 έχουν πολύ έντονη την κορυφή με $g=4,31$.

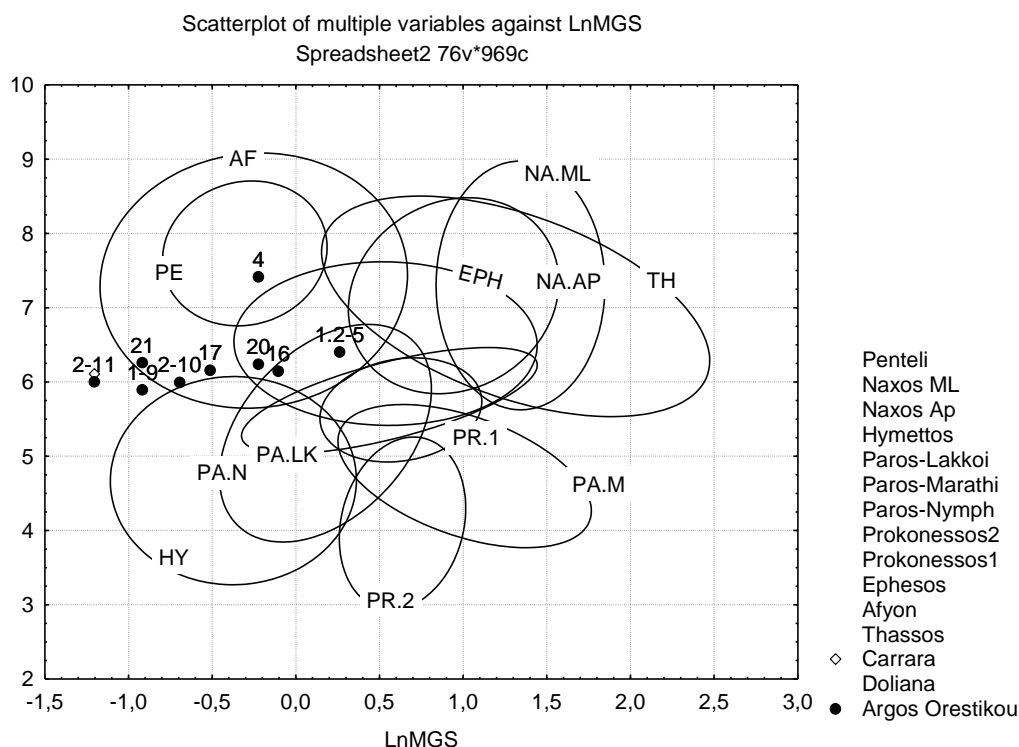


Σχήμα 8.2: δείγμα A/A.4, χαμηλά πεδία

Η κορυφή με $g=4,31$, όπως αναφέρθηκε νωρίτερα, οφείλεται στο Fe^{3+} του ανθρακικού κρυσταλλικού πλέγματος (Μαντή 1993). Τα φάσματα αυτά έπειτα και από την στατιστική επεξεργασία αναμένεται να τα συγκρίνουμε με φάσματα από τα επικρατέστερα λατομεία που θα μας υποδείξει το πρόγραμμα STATISTICA for Windows 0.5, προκειμένου να τα ταυτίσουμε με κάποια από αυτά.

8.3 ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΕΡΡ

Προκειμένου να επεξεργαστούμε στατιστικά τα αποτελέσματα μας, θα ακολουθήσουμε την ίδια διαδικασία με τα δείγματα από το αρχαιολογικό μουσείο της Σπάρτης. Θα κατασκευάσουμε πάλι το διάγραμμα Mn^{2+} -MGS για τα δείγματα από το Άργος Ορεστικό και θα συμπεριλάβουμε τα σημαντικότερα λατομεία (της Πεντέλης (συμβολίζεται με PE στο διάγραμμα), του Αφυόν (AF), του Υμηττού (HY), των Δολιανών (DO), της Πάρου (PA-LK, PA-N, PA-M), της Νάξου (NX-AP, NX-ML), της Προκονήσου (PR1, PR2), της Θάσου (THA) και της Εφέσου (EPH)). Τα λατομεία «Γυναικά» και «Πλατυβούνι» δεν τα λαμβάνουμε υπόψη σε αυτή τη φάση καθώς πρόκειται για τοπικά λατομεία της Σπάρτης και αποκλείεται τα συγκεκριμένα δείγματα να προέρχονται από εκεί. Επίσης, να σημειώσουμε ότι τα τρία δολομιτικά δείγματα δε θα τα συμπεριλάβουμε στο διάγραμμα καθώς τα λατομεία δολομιτικού μαρμάρου είναι πολύ περιορισμένα και εξετάζονται ξεχωριστά. Η εικόνα που παίρνουμε λοιπόν είναι η εξής:



Σχήμα 8.3: Θέση δειγμάτων από το Άργος Ορεστικό στο διάγραμμα Mn^{2+} -MGS.

Όπως παρατηρούμε, υπάρχουν κάποιες επικαλύψεις, τις οποίες θα μελετήσουμε σε συνδυασμό με τα φάσματα και την υφή των μαρμάρων. Επιπλέον πρέπει να λάβουμε υπ' όψιν ότι πρόκειται για ρωμαϊκή βίλα (κτίσμα δηλαδή των ρωμαίων) οι οποίοι μετέφεραν μάρμαρα σε μεγάλες αποστάσεις. Επομένως δε μπορούμε να αποκλείσουμε την προέλευση από μακρινά ως προς το Άργος Ορεστικό λατομεία, όπως για παράδειγμα της Μικράς Ασίας και συγκεκριμένα του Αφιόν, όπου όπως βλέπουμε και στο σχήμα αρκετά από τα δείγματα περιλαμβάνονται στον στατιστικό του χώρο.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

9.1 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΓΙΑ ΤΑ ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΤΟΥ ΜΟΥΣΕΙΟΥ ΤΗΣ ΣΠΑΡΤΗΣ

Τα δείγματα μαρμάρου από το μουσείο της Σπάρτης που μας δόθηκαν προκειμένου να βρούμε την προέλευση τους ήταν 14. Οι αρχαιολογικές πληροφορίες που διαθέτουμε για τα δείγματα αυτά συνοψίζονται στον πίνακα 5.1. Εκεί βλέπουμε ότι χρονολογούνται από την Αρχαϊκή εποχή έως τα ρωμαϊκά χρόνια, ορισμένα προέρχονται από τον αρχαιολογικό χώρο του Αμυκλαίου ενώ άλλα έχουν βρεθεί σε άλλους χώρους της Σπάρτης. Πληροφορίες έχουμε επίσης σχετικές με ημίεργα γλυπτά που έχουν βρεθεί στα λατομεία «Γυναίκα» και «Πλατυβούνι», χρονολογούνται στην ίδια εποχή με τα μάρμαρα που εξετάζουμε και ενδεχομένως να προορίζονταν για τα συγκεκριμένα αυτά γλυπτά.

Με παρατήρηση στο οπτικό μικροσκόπιο δειγμάτων από τα δυο λατομεία της Σπάρτης βλέπουμε ως γενικό χαρακτηριστικό την τεφρογκρί απόχρωση, ότι πρόκειται γενικά για λεπτόκοκκο μάρμαρο και ότι πολλά από τα δείγματα έχουν χαρακτηριστικά εγκλείσματα διαλυμένων οξειδίων σιδήρου και αμεταμόρφωτο ίζημα. Τα χαρακτηριστικά αυτά τα εντοπίζουμε επίσης σε κάποια από τα αρχαιολογικά μας δείγματα πράγμα που αυξάνει τις υποψίες μας ότι ταυτίζονται με κάποιο από τα δυο λατομεία.

Η επόμενη φάση της έρευνας ήταν η φασματοσκοπική ανάλυση EPR. Εκεί, εντοπίσαμε για τα δυο λατομεία ότι τα μάρμαρα είναι ασβεστιτικά, πλούσια σε Mn^{2+} , χαμηλής έντασης κορυφές Fe^{3+} και κάποιες χαρακτηριστικές κορυφές στην κεντρική περιοχή και τα χαμηλά πεδία με συχνότερες την $g=2,0025$ (στην κεντρική περιοχή) και τις $g=2,90$ και $g=3,73$ (στα χαμηλά πεδία). Σε μερικά από τα αρχαιολογικά επίσης εντοπίζουμε κάποιες ομοιότητες συγκρίνοντας τα φάσματα. Υπάρχουν όμως δύο δείγματα τα οποία αποτελούνται από 50% δολομίτη και γενικότερα δεν παρουσιάζουν καμία ομοιότητα με τα δείγματα των λατομείων γεγονός που θα μας προβληματίσει στην εύρεση της προέλευσης τους.

Τέλος έχοντας στα χέρια μας και τα στατιστικά διαγράμματα περάσαμε στην τελική φάση των αποτελεσμάτων. Στο διάγραμμα Mn^{2+} -MGS παρατηρήσαμε ότι τα 10 από τα 14 αρχαιολογικά δείγματα περιλαμβάνονται στην έλλειψη του λατομείου της γυναίκας και 2 μόλις από αυτά επικαλύπτονται και από το λατομείο του «Πλατυβουνίου». Επικαλύψεις υπάρχουν και από λατομεία της Πάρου, της Νάξου, της Εφέσου κ.α. που όμως τα περισσότερα από αυτά αποκλείονται είτε λόγω της διαφορετικής υφής των μαρμάρων είτε επειδή οι αρχαιολογικές πληροφορίες που διαθέτουμε αποκλείουν κάτι τέτοιο. Μια μικρή ομάδα των αρχαιολογικών δειγμάτων (5 συνολικά), λόγω της χαμηλής έντασης του Mn^{2+} , δεν περιλαμβάνονται στις ελλείψεις των λατομείων της Σπάρτης. Λατομεία όπου σύμφωνα με τα στατιστικά ταυτίζονται είναι της Πάρου, της Προκονήσου και των δολιανών, όμως για τα δυο

δείγματα που είναι 50% δολομιτικά δεν μπορούμε να συμπεράνουμε κάτι τέτοιο καθώς τα λατομεία αυτά δεν βγάζουν τόσο μεγάλο ποσοστό δολομίτη. Στον παρακάτω πίνακα συνοψίζουμε τα τελικά μας συμπεράσματα.

ΔΕΙΓΜΑ	ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ	τελική προέλευση
ΣΠ.2008.Δ.1	Κεφάλι Καρυάτιδας	Σπάρτη «Γυναίκα»/ «πλατυβούνι»
ΣΠ.2008.Δ.2	Κεφάλι Αθλητή	Δολιανά (?)
ΣΠ.2008.Δ.3	Τμήμα μεικτού κιονόκρανου	Σπάρτη «Γυναίκα»
ΣΠ.2008.Δ.4	Δωρικό κιονόκρανο Αμυκλαίου	Σπάρτη «Γυναίκα»
ΣΠ.2008.Δ.5	"Σίμη" από Αμυκλαίο	Άγνωστη
ΣΠ.2008.Δ.6	Βάση "Σίμης"	Σπάρτη «Γυναίκα»
ΣΠ.2008.Δ.7	Βάσεις σε σχήμα Λεοντοπόδαρου	Σπάρτη «Γυναίκα»
ΣΠ.2008.Δ.8	Επίκρανο	Σπάρτη «Γυναίκα»
ΣΠ.2008.Δ.9	Τμήμα επιστηλίου	Δολιανά (?)
ΣΠ.2008.Δ.10	Κατώφλι	Δολιανά (?)
ΣΠ.2008.Δ.11	Δωρικός κίονας	Σπάρτη «Γυναίκα»
ΣΠ.2008.Δ.12	Αρχιτεκτονικό μέλος (επιστήλιο?)	Σπάρτη «Γυναίκα»
ΣΠ.2008.Δ.13	Τμήμα διαζώματος με τρίγλυφα και μετώπη	Άγνωστο
ΣΠ.2008.Δ.14	κίονας με ρωμαϊκή επιγραφή	Σπάρτη «Γυναίκα» ή «Πλατυβούνι»

Πίνακας 9.1: Συμπεράσματα Αρχαιολογικών δειγμάτων Σπάρτης.

Όπως παρατηρούμε πιο πάνω 7 από τα 14 δείγματα μπορέσαμε να τα ταυτίσουμε με ένα λατομείο και συγκεκριμένα με το λατομείο «Γυναίκα» στη Σπάρτη. Για τα υπόλοιπα έχουμε υποψίες μόνο για τον τόπο προέλευσης τους. Τα δύο που έχουν μεγάλο ποσοστό δολομίτη (50%) δεν καταφέραμε να τα συγκρίνουμε με κάποιο λατομείο καθώς τα ήδη υπάρχοντα δείγματα από τα διάφορα λατομεία είναι είτε

ασβεστιτικά είτε ξεκάθαρα δολομιτικά συνεπώς κανένα γνωστό δείγμα δεν εμφανίζει αυτό το ποσοστό.

9.2 ΠΕΡΕΤΑΙΡΩ ΜΕΛΕΤΗ

Μη μπορώντας να ταυτίσουμε όλα τα δείγματα, προχωρήσαμε σε εξέταση 5 επιπλέον δειγμάτων από κοντινά λατομεία της Λακωνίας που έχουμε ίχνη αρχαίας λατόμησης και μπορέσαμε να αποσπάσουμε δείγματα. Τα αποτελέσματα του οπτικού μικροσκοπίου έχουν ως εξής:

ΔΕΙΓΜΑ	ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ	ΧΡΩΜΑ	ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ	MGS (mm)
7815γ	Βλέσθαινα Λακωνίας	τεφρογκρί ανοιχτό	λεπτοτόκοκκο	1
7815δ	Βλέσθαινα Λακωνίας	λευκογκρί	ασάφεια κόκκων	2
7865β	Χρύσαφα	τεφρογκρί	γενικά γύρω στα 0,8mm	1,5
7865δ	Χρύσαφα	γκριζόλευκο	πολύ λεπτόκοκκο	0,9
7865ε	Χρύσαφα	λευκό με σκούρα γκρί τμήματα	λεπτόκοκκο	1

Πίνακας 9.2: Αποτελέσματα παρατήρησης στο οπτικό μικροσκόπιο.

Έπειτα προχωρήσαμε σε έλεγχο με EPR, με τα εξής αποτελέσματα:

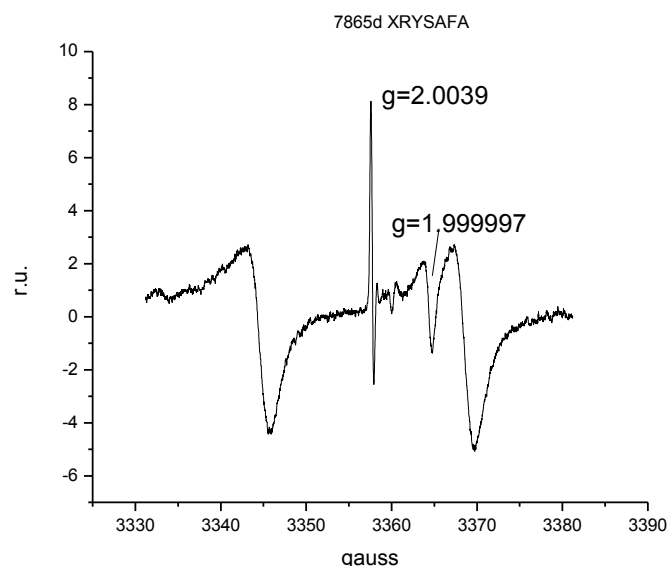
ΔΕΙΓΜΑ	ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ	ΕΝΤΑΣΗ Mn ²⁺ (r.u)	width (gauss)	Fe(r.u)
7815γ	Βλέσθαινα Λακωνίας	6229,0	3,40	8,12
7815δ	Βλέσθαινα Λακωνίας	3879,4	2,10	6,53
7865β	Χρύσαφα	724,9	1,38	20,50
7865δ	Χρύσαφα	339,8	1,94	21,07
7865ε	Χρύσαφα	-	-	-

Πίνακας 9.3: Αποτελέσματα ανάλυσης EPR.

Το δείγμα 7865-ε, δεν έχει τιμές αποτελεσμάτων καθώς όπως έγινε εμφανές από τη μορφή του φάσματος, δεν είναι μάρμαρο. Πιθανότατα πρόκειται για κάποια φλέβα χαλαζία ή άλλου ορυκτού που βρέθηκε στο λατομείο. Προκειμένου να το επιβεβαιώσουμε, κάναμε ανάλυση με XRD (X-ray diffraction) (θεωρητικό μέρος

σελ.19) Το αποτέλεσμα έδειξε ότι πρόκειται για χαλαζία, οι κορυφές του όμως δεν είχαν τις αναμενόμενες εντάσεις.

Λαμβάνοντας όλα αυτά υπ'οψηφ, το αποτέλεσμα ήταν να αποκλείσουμε κάθε ενδεχόμενο τα δείγματα αυτά να ταυτίζονται με κάποιο από τα αρχαιολογικά της Σπάρτης. Ενώ κάποια χαρακτηριστικά στο οπτικό μικροσκόπιο είχαν ομοιότητες, η ανάλυση τους στο EPR έδωσε πολύ διαφορετικές εντάσεις του Mn^{2+} από εκείνες των αρχαιολογικών, καθώς επίσης και κάποιες ασυνήθιστες κορυφές όπως για παράδειγμα στο δείγμα 7865-δ από τα Χρύσαφα:



Σχήμα 9.1: Φάσμα κεντρικής περιοχής για το δείγμα 7865-δ από τα Χρύσαφα.

Τα αποτελέσματα αυτά μας κάνουν να ενισχύουμε την υπόθεσή μας τα μη ταυτοποιημένα δείγματα προέρχονται από το λατομείο των Δολιανών καθώς πρόκειται για σχετικά κοντινό στη Σπάρτη λατομείο (βρίσκεται στην Τρίπολη) και επιπλέον η κρυστάλλωση μαρμάρων που προέρχονται από τα Δολιανά είναι αρκετά όμοια με τα αρχαιολογικά μας δείγματα.

9.3 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΓΙΑ ΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΠΟ ΤΗ ΡΩΜΑΙΚΗ ΒΙΛΑ ΣΤΟ ΑΡΓΟΣ ΟΡΕΣΤΙΚΟ

Η μελέτη δειγμάτων από το Άργος Ορεστικό άρχισε το 2009 ουσιαστικά από το Εργαστήριο Αρχαιομετρίας του ΕΚΚΕΦΕ Δημόκριτος και έχουν μελετηθεί συνολικά 38 δείγματα. Στην παρούσα εργασία ολοκληρώνεται η προσπάθεια αυτή με την φασματοσκοπική μελέτη 12 επιπλέον δειγμάτων. Πολλά από τα δείγματα ανακαλύψαμε στην πορεία ότι ομαδοποιούνται, οπότε ουσιαστικά, μας προβληματίζει η προέλευση 5 με 6 ομάδων δειγμάτων. Κάποια από αυτά, είναι έγχρωμα μάρμαρα οπότε δεν μελετώνται φασματοσκοπικά αλλά με άλλες μεθόδους όπως για παράδειγμα XRD. Στο πλαίσιο της εργασίας αυτής μας απασχολούν τα λευκά

μάρμαρα. Στο οπτικό μικροσκόπιο λοιπόν, μελετήσαμε 18 δείγματα και επιπλέον για να διαπιστώσουμε αν είναι δολομιτικά ή όχι τα βουτήξαμε σε διάλυμα HCl (1N) και παρατηρήσαμε αν αντιδρούν στο συγκεκριμένο οξύ. Είδαμε ότι 9 από αυτά είναι δολομιτικά, ομαδοποιήσαμε τα δείγματα με βάση το χρώμα και το μέγεθος μέγιστου κόκκου (MGS) και καταλήξαμε ότι είναι απαραίτητη η φασματοσκοπική ανάλυση EPR 12 δειγμάτων. Για τα δολομιτικά μάρμαρα με ποσοστό δολομίτη 93% και MGS κοντά στα 2,5 mm γνωρίζουμε ότι τα μόνα λατομεία τέτοιου τύπου μαρμάρου βρίσκονται στη Θάσο. Βρέθηκε όμως και δολομιτικό μάρμαρο με MGS 0,7 χιλιοστά και περιεκτικότητα σε δολομίτη 84% γεγονός που μας προβλημάτισε διότι δεν έχουμε εντοπίσει ακόμα λατομείο τέτοιου τύπου μαρμάρου. Όσον αφορά στα ασβεστιτικά μάρμαρα τα περισσότερα, όπως προκύπτει από τη στατιστική επεξεργασία εντοπίζονται στην περιοχή του Αφιόν της Μικράς Ασίας [7], πρέπει όμως να είμαστε προσεκτικοί στα συμπεράσματά μας. Συμφωνά με τον Lazzarini (2006) ο συγκεκριμένος τύπος μαρμάρου του Αφιόν παρουσιάζει τρομακτικές ομοιότητες με μάρμαρο της Σκύρου, δείγματα από το οποίο διαθέτει το Εργαστήριο Αρχαιομετρίας του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος αλλά δεν έχουν ακόμα μελετηθεί φασματοσκοπικά. Σχολαστική παρατήρηση στο οπτικό μικροσκόπιο επιβεβαίωσε τις ομοιότητες αυτές και μας προβλημάτισε σχετικά με την τελική προέλευση των δειγμάτων μας. Συνεπώς στον πίνακα με τα αποτελέσματα που καταφέραμε να εξάγουμε θα συμπεριλάβουμε (με κάθε επιφύλαξη μέχρι να έχουμε τα αποτελέσματα φασματοσκοπικής μελέτης) και τη Σκύρο:

ΔΕΙΓΜΑ	ΧΡΩΜΑ	ΤΥΠΟΣ	ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ
A/A.4	Λευκότεφρο, με γκρίζα νερά στο εξωτερικό του	ασβεστιτικό	Σκύρος ή Αφιόν
A/A.6	Χιονόλευκο	δολομιτικό	Βαθύ ή Σαλίαρα Θάσου
A/A.7	Χιονόλευκο	δολομιτικό	Βαθύ ή Σαλίαρα Θάσου
A/A.8	Χιονόλευκο	δολομιτικό	Βαθύ ή Σαλίαρα Θάσου
A/A.9	Χιονόλευκο	δολομιτικό	Βαθύ ή Σαλίαρα Θάσου
A/A.10	Λευκογκρί ανοιχτό	ασβεστιτικό	Σκύρος ή Αφιόν λευκό
A/A.11	Χιονόλευκο	δολομιτικό	Βαθύ ή Σαλίαρα Θάσου
A/A.13	Χιονόλευκο	δολομιτικό	Βαθύ ή Σαλίαρα Θάσου
A/A.14	Χιονόλευκο	δολομιτικό	Βαθύ ή Σαλίαρα Θάσου

A/A.15	Χιονόλευκο	δολομιτικό	Βαθύ ή Σαλίαρα Θάσου
A/A.16	Λευκογκρί ανοιχτό	ασβεστιτικό	Σκύρος ή Αφίων λευκό
A/A.17	τεφρόλευκο με ιώδη&καφέ φλέβες&γωνιώδη λευκά εγκλήσματα	ασβεστιτικό	Σκύρος ή Αφίων
A/A.19	Χιονόλευκο	δολομιτικό	άγνωστη
A/A.20	χιονόλευκο με απαλές κόκκινες φλέβες	ασβεστιτικό	Σκύρος ή Αφίων λευκό
A/A.21	λευκο με γκρί φόντο&κόκκινη φλέβα	ασβεστιτικό	Σκύρος ή Αφίων λευκό
AP1.2-5	Γκριζο ανοιχτό, με ωχρή φλέβα&σκούρα γκριζα νερά στο εξωτερικό	ασβεστιτικό	Σκύρος ή Αφίων
AP1.7	χιονόλευκο με κόκκινη φλέβα	ασβεστιτικό	Σκύρος ή Αφίων
AP1-8	Γκριζόλευκο ανοιχτό	ασβεστιτικό	Σκύρος ή Αφίων λευκό
AP1-9	Γκριζόλευκο ανοιχτό	ασβεστιτικό	Σκύρος ή Αφίων λευκό
AP2-10	λευκό	ασβεστιτικό	Σκύρος ή Αφίων λευκό, υπότεφρο
AP2-11	χιονόλευκο με κόκκινη φλέβα	ασβεστιτικό	Σκύρος ή Αφίων
AP2-12-13	Χιονόλευκο	δολομιτικό	Βαθύ ή Σαλίαρα Θάσου

Πίνακας 9.4: Συμπεράσματα από αρχαιολογικά δείγματα (λευκών μαρμάρων) Άργους Ορεστικού.

Στον παραπάνω πίνακα, συμπεριλαμβάνονται όλα τα δείγματα λευκών μαρμάρων που μελετήθηκαν είτε οπτικά είτε και με άλλες μεθόδους. Για κάποια έχουμε εξάγει ασφαλή συμπεράσματα, μένουν όμως κάποιες αμφιβολίες και κάποια αναπάντητα ερωτήματα που δυστυχώς δεν είναι δυνατόν να λύσουμε στα πλαίσια αυτής της εργασίας. Μελλοντική έρευνα σίγουρα θα δώσει απαντήσεις κυρίως στο ερώτημα από πού προέρχεται το λεπτόκοκκο δολομιτικό μάρμαρο που κάποια πληροφορία δεν έχουμε μέχρι σήμερα.

9.4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

Η εργασία αυτή, κατευθύνθηκε στον προσδιορισμό της προέλευσης των μαρμάρων από το μουσείο της Σπάρτης καθώς επίσης και από το Άργος Ορεστικό. Ο στόχος αυτός δεν επιτεύχθηκε πλήρως, ωστόσο οδηγηθήκαμε σε πολύ ενδιαφέροντα συμπεράσματα και αρκετές από τις ερωτήσεις των αρχαιολόγων βρήκαν απάντηση. Συγκεκριμένα η έρευνά μας οδήγησε τελικά στον προσδιορισμό της προέλευσης 7 από τα 14 δείγματα του μουσείου της Σπάρτης και κάποιων δειγμάτων από το Άργος Ορεστικό. Ακόμη, επέκτεινε την τράπεζα δεδομένων του Εργαστηρίου Αρχαιομετρίας με δείγματα από 2 επιπλέον αρχαία λατομεία. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα μέσα που το πετύχαμε αυτό ήταν τα λιγότερα δυνατά, καθώς η μέχρι τώρα έρευνα έχει δείξει ότι αξιόπιστα αποτελέσματα παίρνουμε μόνο εφαρμόζοντας συνδυαστικά πολλές μεθόδους ανάλυσης και έχοντας ως σημαντική εκκρεμότητα την ανάλυση όλων των δειγμάτων με τη μέθοδο των σταθερών ισοτόπων.

Οι προοπτικές που ανοίγονται μετά την παρούσα εργασία, είναι αρχικά η περαιτέρω ανάλυση των δειγμάτων που μελετήθηκαν με τη μέθοδο των σταθερών ισοτόπων όπως αναφέραμε και προηγουμένως. Αυτό θα μας κάνει να έχουμε πλήρη εικόνα όλων των χαρακτηριστικών των μαρμάρων άρα ευκολότερη και πιο έγκυρη απάντηση στα ερωτήματα μας. Επίσης θα ήταν ενδιαφέρον να εμπλουτιστεί η τράπεζα δεδομένων και με νέα δείγματα από την ευρύτερη περιοχή της Σπάρτης καθώς είναι ένα εξαιρετικά σημαντικό κέντρο της αρχαιότητας και είναι πολύ πιθανό οι απαντήσεις που ζητάμε για τα υπόλοιπα δείγματα (ιδιαίτερα τα δυο που περιέχουν 50% δολομίτη και δεν έχουμε μέτρο σύγκρισης) να βρίσκονται εκεί. Άλλος ένας σταθμός στην έρευνα πρέπει να είναι τα λατομεία της Σκύρου, ένα σημαντικό επίσης κέντρο διακίνησης μαρμάρων κατά τη ρωμαϊκή εποχή από το οποίο ήδη έχουν συλλεχθεί δείγματα στο Εργαστήριο Αρχαιομετρίας του ΕΚΚΕΦΕ Δημόκριτος. Έτσι θα δοθεί και μια οριστική απάντηση στο ερώτημα « Αφίον ή Σκύρος;» για ορισμένα δείγματα από το Άργος Ορεστικό. Τέλος ανοιχτό μένει και το ερώτημα «από πού προέρχεται το λεπτόκοκκο δολομιτικό μάρμαρο;» το οποίο ελπίζουμε σύντομα να βρει απάντηση. Σε επίπεδο τεχνικών αναζήτησης της προέλευσης, θα ήταν ενδιαφέρον να αναζητήσουμε και άλλες φυσικοχημικές τεχνικές προκειμένου να λύσουμε το πρόβλημα της επικάλυψης των λατομείων και να μπορέσουμε κάποια μέρα να απαντάμε με απόλυτη βεβαιότητα σε όλα τα ερωτήματα που θα προκύπτουν. Ελπίζω και πιστεύω, πως η συνέχιση της προσπάθειας εύρεσης της προέλευσης αρχαιολογικών μαρμάρων θα συμβάλλει σημαντικά στον τομέα της διατήρησης της

πολιτιστικής μας κληρονομιάς, κάτι εξαιρετικά σημαντικό για μια χώρα όπως η Ελλάδα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Attanasio, D., (2003), Ancient white marbles analysis and identification by paramagnetic resonance spectroscopy.
- Arnold A. , (1983), Determination of mineral salts from monuments, *Studies in Conservation*, **29** , 129-138.
- Βάκουλης Θ., (2000), Λατομία μαρμάρου στην αρχαία Μακεδονία και προσδιορισμός προέλευσης μαρμάρινων έργων, Διδακτορική Διατριβή, Θεσσαλονίκη.
- Barbin V., Chamay J., Decrouez D. , Maier J. ,Ramseyer K. , (1989), A la reserche de l' origine dew marbes blancs utilizes dans l'antiquite, *Antike Kunst*, **2** , 155-158.
- Barbin V. , Ramseyer K. , Decrouez D. , Burns S.V. , Chamay J. and Maier J.L. , (1992), Cathodoluminescence of white marble: An over view, *Archaeometry*, **34**, 175-183.
- Beltran-Lopez ,V. and Castro-Tello, J. , (1980), EPR Lineshapes in Polykrystalline Samples: $^{6}S_{5/2}$ Ions in Axial and Cubic Crystal Fields, *Journal of Magnetic Resonance*, **39** , 437-460.
- Blackburn W. H. , Dennen W. H. (1990), Principles of Mineralogy, Universal Bookstail, New Delhi.
- Bleaney, B. and Rubins, R. S., (1961), Explanation of some forbidden transitions in paramagnetic resonance, *Proc. Phys. Soc.*, **77**, 103-112.
- Cabral J.M.P. Vieira M.C.R., Carreira P.M. (1992), Preliminary study on the isotopic and chemical characterization of marbles Alto Alentejo (Portugal) , *Acta Archaeologica Lovanensia Monograph iae*, **4**.
- Conforto L., Felici M., Monna D. , Serva L. and Taddeucci, (1975), Apreliminary evaluation of chemical data (trace element) from classical marble quarries in Mediterranean, *Archaeometry*, **17**(2) , 201-2013.
- Conti, Mannoni, Montani, Pinzani, Pucci, Ricci (1992), Marble in the world , the stone industry, Societe Editrice Apuana Carrara, Italy, 2nd edition.
- Cordichi D., Monna D. and Serge A.L., (1983), ESR analysis of marble samples from Mediterranean quarries of archaeological intrest, *Arcaeometry*, **25**, 68-76.
- Cordichi D., Monna D., Passariello B., Pensabene P. (1988), Marble samples from the Arch of Constantine in Rome : Results of ESR and Atomic Emission analysis, *NATO ASI Series E*, **153**, 453-462.
- Cooper F.A. (1988), The quarries of mount Taygetos in the Peloponnesos, *NATO Series E*, **153**, 65-76.
- Craig H. and Craig V. (1972), Greek marbles: Determination of provenance by isotopic analysis, *Science*, **176** , 401-403.
- Debuyst R., Bidiamambu M., Dejehet F. (1991), An EPR study of γ - and α - irradiated synthetic powered calcite labeled with ^{13}C , *Nuclear Tracks and Radiation Measurement*, **18**, 193-201.
- Debuyst R., Bidiamambu M., Dejehet F. (1990), Diverse CO_2^- radicals in γ - and α - irradiated synthetic calcite, *Bull. Soc. Chim. Beg.* , **99** , 535-541.
- Debuyst R., De Canniere P. and Dejehet F. (1990), Axial CO_2^- in alpha-particle irradiated calsite potential use in ESR dating, *Nucl. Tracks. Radiat. Mes. , Int. J. Radiat. Appl. Insrum. D.*, **17**(4) , 525-530.

- Δημητριάδης (1985)
- Dworakowska A. (1975), Quarries in Ancient Greece, Wydawictwo Polskiej Akademii Nauk., Warszawa.
- Eidels-Dubovoi S. and Beltran-Lopez V. (1978) Dependence on an axial field of the Mn^{2+} EPR line intensities in powder samples, *J. Magnetic Resonance*, **32** , 411-449.
- Εργαστηριακές Ασκήσεις Ατομικής και Μοριακής Φυσικής, (2008), Τμήμα Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών, Τομέας Φυσικής, ΕΜΠ.
- Grill T., Kusko B., Higgins C., Howard S. and Cahill T. (1989), Site variation in provenance studies: The Carrara marble example, Proceedings of the 26th Int. Archaeometry Symposium, Farquhar R.M., Hancock R.G.V. and Pavlish L.A. eds., Toronto, 210-219.
- Grimanis A.P. and Vassilaki-Grimani M., (1988), Provenance studies of Greek marble by instrumental neutron activation analysis, *Classical Marble: Geochemical, Technology*, Trade, eds N.Herz and M.Waelkens, *NATO ASI Series E*, **153** , 275-282.
- Glascok M.D. (1992) , Characterization of archaeological ceramics at MURR by neutron activation analysis and multivariate statistics, in: Chemical characterization of ceramic pastes in archaeology, H.Neff ed, *Monographs in world archaeology* **7**, 11-26.
- Henning G. J. and Grun R. (1983), ESR dating in quaternary geology, *Quaternary Science Reviews*, **2**, 157-238.
- Herz N. and Doumas C. (1991), Marble sources in the Aegean early bronze age, *Archaeometry '90*, Proceedings of the 27th Intern. Symposium on Archaeometry, Heidelberg, 425-434.
- Herz N. and Wenner D. B. (1978) , Assembly of greek marble inscriptions by isotopic methods, *Science*, **199** , 1070-1072.
- Herz N. (1985), Isotopic analysis of marble, *Archaeological Geology*, *Rapp and Gifford eds*, Yale Univ. Press, 331-351.
- Jones R.E. , (1986), Greek and Cypriot pottery a review of scientific studies, The British School at Athens, Athens.
- Jongste P.F.B. , Jansen J.B. , Moens L., De Paepe P. , Waelkens M. (1992), The use of marble in Latium between 70 and 150 AD: ICPAES for provenance determination of white marble, *Acta Archaeologica Lovanensia Monographiae*, **4** , 263-268.
- Καλιφατίδου Ε. (1990), Μηχανισμός θείωσης μαρμάρου σε χαμηλές θερμοκρασίες και χαμηλές συγκεντρώσεις σε διοξείδιο του θείου και προστασία από τη θείωση και την όξινη βροχή, Διδακτορική διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα.
- Khasanova N.M. Nizamutdinov N.M. Vinokurov V.M. and Bulka G.R. (1988), Method of maximal invariant components and ESR of Fe^{3+} ions in crystals of calcite and dolomite, *Sov. Phys. Crystallogr.*, **33(4)**, 527.
- Κοκκορού-Αλευρά Γ. (1992), Τα αρχαία λατομεία μαρμάρου της Νάξου, *Αρχαιολογική Εφημερίς*.
- Κοκκορού-Αλευρά Γ.-Α.Ευσταθοπούλου-Κ.Κοπανιά-Ε.Πουπάκη-Α.Χατζηκωνσταντίνου., (2006), Αρχαία λατομεία στη «Γυναίκα» και στο Πλατυβούνι ταυγέτου. Ανάτυπον εκ των «Πρακτικών Β' Τοπικού Συνεδρίου Λακωνικών Σπουδών» , Τόμος Α', σς. 109-132.

- Lambraki A. (1978) Les roches vertes, These 3eme cycle, Univestite de Paris-Sorbonne.
- Lazzarini L., Moschini G., and Stievano B. M. (1980), A contribution to the identification of Italian, Greek and Anatolian marbles through a petrological study and the evaluation of Ca/Sr ratio, *Archaeometry*, **22(2)**, 173-183.
- Lazzarini L., "Poikiloi lithoi, varsicvlores macvlae: I marmi colorati della Grecia antica", Pisa-Roma, Fabrizio serra, Editore MMVII.
- Lehman, J. (1970), "Damage by accumulation of soluble salts on stone", Conference on Conservation of Stone and Wooden objects, New York, 7-13 June 1970 (volume 1).
- Lloyd R.V., Smith P.W. and Haskell H.W. (1985), Evaluation of the manganese ESR method of marble characterization, *Archaeometry*, **27**, 108-116.
- Lloyd R.V., Tranh A., Pearce S., Cheeseman M. , Lumsden D.N. (1988), ESR spectroscopy and x-ray powder diffractometry for marble provenance determination, *NATO ASI Series E*, **153**, 369-377.
- Maniatis, Y., V. Mandi and A. Nikolaou, (1988), Provenance Investigation of Marbles from Delphi with ESR Spectroscopy, in N. Herz & M. Wealkens (eds), *Classical Marble: Geochemistry, Technology, Trade, NATO ASI Series, E: Applied Sciences*, - **153**, 443-452.
- Maniatis, Y., and V. Mandi, (1992), Electron Paramagnetic Resonance Signals and Effects in Marble Induced by Working, *Journal of Applied Physics*, **71(10)**, 4859-4867.
- Y. Maniatis, (2004) "Scientific Techniques and methodologies for the provenance of white marbles", Proceedings of the International School of Physics "Enrico Fermi", Course CLIV, in M. Martini, M. Milazzo, and M. Piacentini eds, "Physics Methods in Archaeometry", IOS press, Amsterdam, 179-202.
- Γ. Μανιάτης, (2004) "Το μάρμαρο σαν υλικό για την λατρεία, την τέχνη και την αρχιτεκτονική: από την προϊστορική Ελλάδα ως την σύγχρονη δύση", Πρακτικά Συνεδρίου "Η επίδραση του Ολυμπιακού Πνεύματος στην ανθρώπινη πρόοδο", Ινστιτούτο Διεθνούς Συνεργασίας Ελλήνων Επιστημόνων, 5-7 Δεκεμβρίου 2003, Θεσσαλονίκη, 232-249.
- Γ. Μανιάτης και Κ. Πολυκρέτη, (2002) "Λευκά Μάρμαρα στην Αρχαιότητα: Η Προέλευσή τους με Χρήση Φυσικοχημικών Μεθόδων", Διεπιστημονική Ημερίδα "Ο Δομικός Λίθος στα Μνημεία", Αθήνα 9 Νοεμβρίου, 2001, επιμέλεια Μ. Βαρτή-Ματαράγκα και Γ. Κατσίκης, Εκδόσεις ΙΓΜΕ, 119-131.
- Y. Maniatis, D. Tambakopoulos, E. Dotsika and Th. Tiveriou-Stephanidou, (2010) "Marble provenance Investigation of Roman Sarcophagi from Thessaloniki", *Archaeometry*, **52**, 1, 45-58.
- Mankowitz J. And Low W. (1970), Forbidden transitions ($\Delta m = \pm 1$) in the paramagnetic resonance absorption of Mn^{2+} in calcite, *Physical Review B.*, **2(1)**, 28-32.
- Μαντή, Β., (1993), Προσδιορισμός της Προέλευσης του Μαρμάρου Αρχαίων Μνημείων με τις Τεχνικές του Ηλεκτρονικού Παραμαγνητικού Συντονισμού και της Νετρονικής Ενεργοποίησης, Διδακτορική Διατριβή, Αθήνα.
- Marsal, D., (1987), Statistics for Geoscientists, Oxford, Pergamon Press.
- Misra, S.K. and Upreti, G.C., (1987), Central-nucleus Hyperfine Effects in EPR of Single Crystals, *Electronic Magnetic Resonance of the Solid State*, Canadian Society of Chemistry, Ottawa, Ontario, Canada.
- Moens L., Roos P., De Rudder J., Hoste J., De Paepe P., Van Hende J., Marechal R., and Waelkens M. (1988), White marble from Italy and Turkey: an archaeometric study based on mirror- and trace- element analysis and petrography, *J. Of Radioanalytical and Nucl. Chemistry*, Articles, **123**, 333-348.
- Moens L., De Paepe P., Waelkens M., (1992), Multidisciplinary research and inter-

- laboratory cooperation: Keys to a successful provenance determination of white marble, *Acta Archaeologica Lovanensia Monographiae*, **4**.
- Παπαγεωργάκης Ι.Ε. (1967), Τα εις την Μαρμαρικήν Τέχνην χρήσιμα πετρώματα της Ελλάδος, *Γεωλογικά Χρονικά των Ελληνικών Χωρών*, **18**, 193-270.
- Pilbrow, J.R., (1990), *Transition Ion Electron Paramagnetic Resonance*, Claredon Press, Oxford.
- Πολυκρέτη, Κ.ΣΤ., (1999) Διερεύνηση Προέλευσης και Αυθεντικότητας Αρχαίων Μαρμάρινων Μνημείων με Φασματοσκοπία Ηλεκτρονικού Παραμαγνητικού Συντονισμού και Θερμοφωταύγεια., Διδακτορική Διατριβή, Πάτρα.
- Poole C.P. (1982), *Electron Spin Resonance. A comprehensive treatise on experimental techniques*, J. Wiley and sons, USA.
- Ρήγας, Κ.Ι., (1989), Σημειώσεις σεμιναρίου μαρμάρων, Διοργάνωση Ι.Γ.Μ.Ε.
- Rybach L. and Nissen H.U. (1965), Neutron activation of Mn and Na traces in marbles worked by the Ancient Greeks, *Proc.Radiochemical methods of analysis*, **1**, Salzburg, 105-142.
- Sage, J.D., (1988), “Thermal microfracturing of marble”, *Engineering Geology of Ancient Works, Monuments and Historical Sites*, Marinos @Koukis (eds), Balkema, Rotterdam.
- Shepherd R. And Graham W.R.M. (1984), EPR of Mn^{2+} in polycrystalline dolomite, *J.Chem.Phys.*, **81(12)**, 6080-6084.
- Tile M.S. (1972), *Methods of physical examination in Archaeology*, Seminar Press, London and NY.
- Wertz J.E. and Bolton J.R. *Electron Spin Resonance (1972)*, Elemental theory and practical application, McGraw-Hill Inc., USA.
- Winkler H.G.F. (1979), *Petrogenesis of Metamorphic Rocks*, Fifth edition, Springer-Verlag, N.Y.
- Χατζηιωάννου Θ. Π. και Κουμπάρη Μ.Α. (1990), *Ενόργανη Ανάλυση*, Εκδόσεις Δ.Μαυρομμάτη, Αθήνα.

Links:

- [1] <http://tety248.edu.physics.uoc.gr/Laue.pdf>
- [2] http://en.wikipedia.org/wiki/X-ray_scattering_techniques
- [3] http://www.metal.ntua.gr/index.pl/mineralogy_page07_dolomite
- [4] http://www.metal.ntua.gr/index.pl/mineralogy_page07_calcite
- [5] http://dspace.lib.ntua.gr/bitstream/123456789/3773/3/pelekasit_marblequarries.pdf
- [6] <http://www.akx.gr/16-09.asp>
- [7] <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479707000278>
- [8] <http://web.pdx.edu/~pmoeck/phy381/Topic5a-XRD.pdf>
- [9] http://plaza.snu.ac.kr/~lee2602/atlas/cath_intro.html
- [10] <http://www.lavoisier.fr/livre/notice.asp?id=OKLWRAAL32KOWH>

