



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΣΥΝΔΥΑΣΤΙΚΗΣ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑΣ
ΜΕ ΕΠΕΜΒΑΤΙΚΕΣ ΚΑΙ ΜΗ-ΕΠΕΜΒΑΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΥΣ
ΓΙΑ ΤΗ ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΗΣ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ ΤΟΥ ΜΑΡΜΑΡΟΥ
ΣΤΗΝ ΑΡΧΑΙΟΤΗΤΑ**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Δημήτριος Χ. Ταμπακόπουλος
Διπλωματούχος Φυσικός, Α.Π.Θ.

Αθήνα, Ιούνιος 2013



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΣΥΝΔΥΑΣΤΙΚΗΣ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑΣ
ΜΕ ΕΠΕΜΒΑΤΙΚΕΣ ΚΑΙ ΜΗ-ΕΠΕΜΒΑΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΥΣ
ΓΙΑ ΤΗ ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΗΣ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ ΤΟΥ ΜΑΡΜΑΡΟΥ
ΣΤΗΝ ΑΡΧΑΙΟΤΗΤΑ**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Δημήτριος Χ. Ταμπακόπουλος

Διπλωματούχος Φυσικός, Α.Π.Θ.

Συμβουλευτική Επιτροπή: Παναγιώτα Βασιλείου, Καθηγήτρια ΕΜΠ (Επιβλέπουσα)
Αλέξανδρος Σεραφετινίδης, Καθηγητής ΕΜΠ
Ιωάννης Μανιάτης, Ερευνητής Α', ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος»

Εγκρίθηκε από την εφταμελή εξεταστική επιτροπή την 25^η Ιουνίου 2013.

Π. Βασιλείου, Καθηγήτρια
ΕΜΠ, ΣΧΜ

Α. Σεραφετινίδης, Καθηγητής
ΕΜΠ, ΣΕΜΦΕ

Ι. Μανιάτης, Ερευνητής Α'
ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος», ΙΕΥ

Κ. Θ. Δέρβος, Καθηγητής ΕΜΠ,
ΣΗΜΜΥ

Κ. Κόλλια, Αναπλ. Καθηγήτρια
ΕΜΠ, ΣΧΜ

Θ. Περράκη, Καθηγήτρια ΕΜΠ,
ΣΜΜΜ

Ι. Σανάκης, Ερευνητής Β' ΕΚΕΦΕ
«Δημόκριτος», Ι.Ε.Υ.

Αθήνα, Ιούνιος 2013

Δημήτριος Χ. Ταμπακόπουλος
Διδάκτωρ Ε.Μ.Π.

© 2013 – All rights reserved

Η παρούσα διατριβή εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Αρχαιομετρίας, Ινστιτούτο Επιστήμης Υλικών, ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» από το 2008 έως το 2013, υπό την επίβλεψη του Δρ. Ι. Μανιάτη και της Καθηγήτριας Π. Βασιλείου. Χρησιμοποιήθηκαν τα όργανα, οι εγκαταστάσεις και οι πόροι του Εργαστηρίου Αρχαιομετρίας και του Ινστιτούτο Επιστήμης Υλικών.

Χρηματοδοτήθηκε επίσης από την Υποτροφία του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος», των Ινστιτούτων Επιστήμης Υλικών και Γραφείου Εκπαίδευσης, για 54 μήνες (4½ χρόνια).

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν την χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς τον συγγραφέα.

«Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από την Ανωτάτη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ. Πολυτεχνείου δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνώμων του συγγραφέα. (Ν.5343/1932, Άρθρο 202)»

Περίληψη

Το μάρμαρο, από τις προϊστορικές Κυκλάδες μέχρι και την σύγχρονη εποχή, χρησιμοποιείται διαρκώς και αποτελεί κυρίαρχο μέσο έκφρασης και αποτύπωσης της ιστορίας, του πολιτισμού, των θρησκευτικών αντιλήψεων και γενικότερα της κοινωνικής και οικονομικής πραγματικότητας κάθε εποχής. Ο προσδιορισμός της προέλευσης και η χαρτογράφηση της διακίνησης του μαρμάρου συνιστά μια πολύ σημαντική πηγή πληροφοριών για τον αρχαίο κόσμο, έλκοντας όλο και περισσότερους αρχαιολόγους, ιστορικούς τέχνης, αρχιτέκτονες, συντηρητές κ.α. να αναζητούν απαντήσεις για την προέλευση του μαρμάρου, επιτάσσοντας την διαρκή εξέλιξη της αρχαιομετρικής επιστήμης.

Με αφετηρία τις υπάρχουσες μεθόδους προέλευσης του μαρμάρου και την επιλογή και εφαρμογή των βέλτιστων εξ αυτών, σχεδιάστηκε και διενεργήθηκε η έρευνα της παρούσας διατριβής σε 3 βασικούς άξονες: α) Την βελτιστοποίηση των μεθόδων για την προέλευση του μαρμάρου χρησιμοποιώντας συνδυαστικά μη-επεμβατικές (οπτική εξέταση και μέτρηση του Maximum Grain Size) και επεμβατικές τεχνικές (φασματοσκοπία Ηλεκτρονικού Παραμαγνητικού Συντονισμού – Electron Paramagnetic Resonance και ανάλυση σταθερών ισοτόπων – Isotope Ratio Mass Spectrometry), β) την επέκταση των βάσεων δεδομένων με νέες περιοχές, καλύπτοντας και επιπλέον χρονικές περιόδους και γ) την εφαρμογή της νέας μεθοδολογίας σε πραγματικά αρχαιολογικά προβλήματα συνεισφέροντας στην κατανόηση και αποκρυπτογράφηση της ελληνικής και παγκόσμιας ιστορίας.

Συγκεκριμένα στα πλαίσια της βελτίωσης των μεθόδων έγινε: i) εφαρμογή των 3 βέλτιστων φυσικοχημικών τεχνικών συνδυαστικά με σκοπό την αύξηση της επιτυχίας προσδιορισμού της προέλευσης και ii) ανάπτυξη μη-επεμβατικής οπτικής εξέτασης για τον χαρακτηρισμό και την κατηγοριοποίηση μεγάλου αριθμού αρχαιολογικών αντικειμένων με σκοπό την ελαχιστοποίηση των απαραίτητων δειγμάτων για τις επεμβατικές τεχνικές.

Οι βάσεις δεδομένων του Εργαστηρίου Αρχαιομετρίας του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος», περιλάμβαναν τα σημαντικότερα αρχαία λατομεία της ανατολικής μεσογείου που λειτούργησαν από τα αρχαϊκά χρόνια και ύστερα. Ωστόσο, για τα προϊστορικά χρόνια, για τα οποία δεν έχει αποδειχθεί συστηματική λατόμηση μαρμάρου, έχουν μελετηθεί στο παρελθόν λίγες πιθανές πηγές μαρμάρου και συγκεκριμένα για τις προϊστορικές Κυκλάδες, στην βάση δεδομένων υπάρχουν μερικές πηγές από την Κέρο, την Πάρο και την Νότια Νάξο. Για τον εμπλουτισμό και την επέκταση των βάσεων δεδομένων έγινε εκτενής αναζήτηση και δειγματοληψία των πηγών του μαρμάρου στις Κυκλάδες στα νησιά Νάξο, Ίο, Κέρο, Σύρο, Νικουριά, Σχοινούσα και Ηρακλεία, αλλά επιπλέον και των αρχαίων λατομείων του όρους Pohorje της Σλοβενίας στο οποίο βρίσκονται τα μόνα λατομεία μαρμάρου της χώρας με χρήση κατά τους ρωμαϊκούς χρόνους.

Τέλος στα πλαίσια της εφαρμογής των νέων μεθόδων και των εμπλουτισμένων βάσεων σε αρχαιολογικά προβλήματα μελετήθηκε το μάρμαρο και προσδιορίστηκε η προέλευσή του για ένα μεγάλο πλήθος αντικειμένων. Επιγραμματικά εξετάστηκαν τα κυκλαδικά ειδώλια και αγγεία της νέας ανασκαφής της Κέρου-Δασκαλειού που διενεργήθηκε την περίοδο 2006-2008 υπό την διεύθυνση του καθηγητή Colin Renfrew, ρωμαϊκές σαρκοφάγοι από το αρχαιολογικό μουσείο Θεσσαλονίκης, 2 αρχαία γλυπτά από την Στύμφαλο, και γλυπτά από μουσεία και αρχαιολογικούς χώρους στις Lyon και Vienne, Γαλλία. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων έδειξαν ότι οι πληθυσμοί των εγκαταστάσεων και οικισμών στον Κάβο (Κέρο) και Δασκαλειό είχαν στενές σχέσεις με την

ανατολική ακτή της Νάξου, το μάρμαρο και τα εργαστήρια της Θάσου επηρέασαν σημαντικά τα εργαστήρια της Θεσσαλονίκης και την παραγωγή σαρκοφάγων, τα 2 γλυπτά από την αρχαία Στύμφαλο είναι φτιαγμένα από μάρμαρο Πάρου, και για τις σαρκοφάγους και τα αγάλματα στην Lyon και Vienne της Γαλλίας, που δεν είχαν μελετηθεί στο παρελθόν, χρησιμοποιήθηκαν πολλές διαφορετικές πηγές, με αυτές της Carrara, της Προκοννήσου, του Afyon και της Πάρου να αναγνωρίζονται στα περισσότερα από αυτά.

Η έρευνα που πραγματοποιήθηκε βοήθησε σημαντικά την εξέλιξη της αρχαιομετρικής επιστήμης με την ανάπτυξη νέων, αποτελεσματικότερων μεθόδων προσδιορισμού της προέλευσης του μαρμάρου, αλλά και στην κατανόηση άγνωστων πτυχών της ιστορίας με την εφαρμογή τους σε αρχαιολογικά αντικείμενα. Τέλος βάζει τις βάσεις για περαιτέρω έρευνα στον τομέα των μη-επεμβατικών μεθόδων και την περαιτέρω ελαχιστοποίηση της επέμβασης των καταστρεπτικών τεχνικών.

Λέξεις κλειδιά:

Προέλευση Μαρμάρου, Φασματοσκοπία Ηλεκτρονικού Παραμαγνητικού Συντονισμού, Ανάλυση Σταθερών Ισοτόπων, Μέτρηση Μέγιστου Μεγέθους Κόκκου, Μη-Καταστροφικές Μέθοδοι, Αρχαιότητα, Προϊστορία, Κυκλάδες, Στύμφαλος, Ειδώλια, Σαρκοφάγοι, Σλοβενία, Βιέννη, Λυών.

Summary

Title: Development of a combined methodology using invasive and non-invasive techniques for the investigation of marble provenance in Antiquity

Abstract: Marble has been used widely, from prehistoric Cyclades up to nowadays, to express artistic, religious and cultural needs, as well as to impress history and reflect the general social and economic status of each period and civilization. Determination of marble provenance and mapping of marble transportation is revealing a lot of important information about the ancient world and attracts increasingly more archaeologists, art historians, architects, conservators and others in the study of marble provenance, which demands the continuous development of archaeometric science.

The research conducted for this Ph.D. project was based on the up to date, most advanced and efficient methods and techniques used in marble provenance determination and divided in 3 basic sections: a) optimization of methodologies used in marble provenance by combining non-destructive (optical examination and MGS measurements) and destructive techniques (EPR spectroscopy and stable isotope analysis - IRMS), b) expansion of the databases with new marble areas and extension of the time period that can cover, and c) application of the new methodology and database in real archaeological problems, contributing to the understanding and deciphering the Greek and world history.

The database of the Laboratory of Archaeometry consists of the most important ancient marble quarries of east Mediterranean Sea, opened and operated from archaic period onwards. However, for prehistory, when there is no proven systematic quarrying activity, only a few possible marble outcrops have been studied in the past; in particular for prehistoric Cyclades, only some marble outcrops from the SE Naxos, some from Keros and the archaic and classic quarries at Paros and Naxos. In order to expand the database for the prehistoric Cyclades, a thorough field work, sampling of marble outcrops, took place on the islands of Naxos, Ios, Syros, Keros, Nikouria, Schoinousa and Irakleia and the collected samples were analysed by the aforementioned techniques. Furthermore the ancient Roman quarries at Pohorje, Slovenia, which are the only marble quarries of the country, were fully studied.

The Cycladic database and the non-destructive optical examination were successfully used in marble provenance of Cycladic figurines and vessels from the Keros Cambridge Project (Keros-Kavos and Dhaskalio excavations in 2006-2008) directed by professor Colin Renfrew, Roman sarcophagi from Archaeological Museum of Thessaloniki, 2 sculptures found on ancient Stymphalos, and sarcophagi and sculptures from Lyon and Vienna in France. The results of these analyses proved that the Keros and Dhaskalio sites were closely related to the East coast of Naxos, Thasian marble and workshops played an important role in the funeral art of Thessaloniki, Parian marble were used for the two Stymphalos sculptures, and that many sources were used at Lyon and Vienna marble objects with Carrara, Proconnesos, Afyon and Paros being the most frequent of them.

The results of this research project has contributed notably in archaeometric science with the development of new, more effective methodologies for the marble provenance, the formation of a database for the prehistoric Aegean, with which the marble provenance of prehistoric items will be able to be determined, and last but not least the deciphering of unknown aspects of history by determining the marble provenance of significant archaeological objects. Finally, it sets the base for

additional research in the field of non-distractive techniques, in order to further minimize the sampling and invasive at valuable archaeological objects.

Keywords:

Marble provenance, Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy, EPR, Isotope Ratio Mass Spectrometry, IRMS, Maximum Grain Size measurements, MGS, Non-Invasive methods, Antiquity, Prehistory, Cyclades, Stymphalos, Figurines, Sarcophagoi, Slovenia, Pohorje, Vienne, Lyon.

Ευχαριστίες

Έχοντας ολοκληρώσει την διδακτορική μου διατριβή θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους συνέβαλαν στην ολοκλήρωσή της με κάθε τρόπο και σε κάθε στάδιό αυτής.

Αρχικά οφείλω να εκφράσω την αμέριστη ευγνωμοσύνη μου στον Δρ. Γιάννη Μανιάτη, διευθυντή του Εργαστηρίου Αρχαιομετρίας, ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» και επιστημονικό επιβλέποντα, για την εμπιστοσύνη του και την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με το πολύ ενδιαφέρον θέμα της διατριβής, την ουσιαστική καθοδήγηση και επίβλεψη του, την εξαιρετική συνεργασία μας σε κάθε επίπεδο, από τα χρόνια του μεταπτυχιακού μέχρι και το τέλος της διατριβής αυτής, αλλά και τις αμέτρητες στιγμές ενθουσιασμού που μοιραστήκαμε για κάθε μικρό ή μεγάλο επιστημονικό επίτευγμα.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω επίσης ιδιαίτερα το προσωπικό του Εργαστηρίου EPR, ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος», για την φιλοξενία τους και την συνεχή τους βοήθεια. Συγκεκριμένα, τον Δρ. Βασίλειο Πετρουλέα, διευθυντή του εργαστηρίου, τον Δρ. Ιωάννη Σανάκη για την βοήθειά του σε θεωρητικά θέματα, αλλά και την συμμετοχή του στην εξεταστική επιτροπή, τον Δρ. Νίκο Ιωαννίδη για την συνεργασία και την άμεση αντιμετώπιση κάθε προβλήματος σχετικού με το όργανο του EPR, αλλά και τους διδακτορικούς φοιτητές του Εργαστηρίου με τους οποίους μοιραστήκαμε κοινές ώρες και αγωνίες στο Εργαστήριο.

Φυσικά δεν μπορώ να παραλείψω τους άμεσους συνεργάτες μου στο Εργαστήριο Αρχαιομετρίας, ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος», από το τεχνικό προσωπικό, τους προπτυχιακούς, μεταπτυχιακούς και διδακτορικούς φοιτητές, μέχρι και τους υπόλοιπους ερευνητές του Εργαστηρίου. Εξ' αυτών θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα την Δρ. Ελισάβετ Ντότσικα για την βοήθειά της σε θέματα των σταθερών ισοτόπων και τις αναλύσεις μεγάλου μέρους των γεωλογικών δειγμάτων της διατριβής με IRMS από την ομάδα της.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους αρχαιολόγους με τους οποίους συνεργαστήκαμε στα διάφορα προβλήματα προέλευσης του μαρμάρου, τόσο για την ουσιαστική συνεισφορά στην κατανόηση των αρχαιολογικών δεδομένων, όσο και για την εμπιστοσύνη που μου έδειξαν. Συγκεκριμένα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή Colin Renfrew, τους αρχαιολόγους Michael Boyd και Γιώργο Γαβαλά, αλλά και τους υπόλοιπους αρχαιολόγους και φοιτητές με τους οποίους συνεργαστήκαμε κατά τις περιόδους των ανασκαφών της Κέρου.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες οφείλω να δώσω στην Καθηγήτρια Παναγιώτα Βασιλείου, επιβλέπουσα της διατριβής από την Σχολή των Χημικών Μηχανικών για την υποστήριξη και βοήθειά της, τον Καθηγητή Αλέξανδρο Σεραφετινίδη για την συμμετοχή του στην συμβουλευτική επιτροπή, αλλά και την Καθηγήτρια Θεοδώρα Περράκη, την Καθηγήτρια Κωνσταντίνα Κόλλια και τον Καθηγητή Κωνσταντίνο Δέρβο για την συμμετοχή τους στην εξεταστική επιτροπή. Τέλος να ευχαριστήσω και τα 7 μέλη της εξεταστικής επιτροπής για τα εποικοδομητικά σχόλια και διορθώσεις που έκαναν στο τελικό κείμενο της διατριβής.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τους ανθρώπους που δεν σχετίζονται άμεσα με το επιστημονικό κομμάτι, αλλά που με την συνεχή τους υποστήριξη σε προσωπικό επίπεδο συνέβαλαν τα μέγιστα στην ολοκλήρωση της αυτής της διατριβής. Την σύντροφό μου στη ζωή Λία Ζιελίδου, την οικογένειά μου και τους φίλους μου.

Αθήνα, 26 Ιουνίου 2013

Δημήτρης Ταμπακόπουλος

Περιεχόμενα

Περίληψη	4
Summary	6
Ευχαριστίες	8
Περιεχόμενα	10
Ευρετήριο σχημάτων	13
Ευρετήριο πινάκων	23
1. Εισαγωγή.....	26
1.1 Προσδιορισμός της προέλευσης του μαρμάρου	26
1.1.1 Σπουδαιότητα διερεύνησης της προέλευσης	26
1.1.2 Βασικές αρχές	27
1.2 Το μάρμαρο	28
1.2.1 Ορισμός.....	28
1.2.2 Ορυκτολογική σύσταση	29
1.2.3 Σχηματισμός του μαρμάρου	33
1.2.4 Ιδιότητες του μαρμάρου	36
1.3 Πηγές μαρμάρου στην Ελλάδα.....	37
1.3.1 Γενικά για την μαρμαροφορία της Ελλάδος.....	37
1.3.2 Αρχαία λατομεία μαρμάρου	38
1.4 Τεχνικές φυσικοχημικής ανάλυσης του μαρμάρου	41
1.4.1 Πετρογραφική ανάλυση	41
1.4.2 Οπτική εξέταση στο μικροσκόπιο και μέτρηση του MGS	41
1.4.3 Ανάλυση σταθερών ισοτόπων με φασματοσκοπία μάζας.....	42
1.4.4 Θερμοφωταύγεια – Καθοδοφωταύγεια.....	43
1.4.5 Φασματοσκοπία EPR	44
1.4.6 Ανάλυση με νετρονική ενεργοποίηση	45
1.4.7 Άλλες μέθοδοι ποσοτικής χημικής ανάλυσης	46
1.5 Στατιστική επεξεργασία	46
1.5.1 Στατιστικά διαγράμματα.....	46
1.5.2 Ανάλυση διαχωρισμού (Discriminant analysis)	49
1.6 Στόχοι της έρευνας	51
1.7 Δομή της διατριβής.....	52

2. Υλικά και μέθοδοι	54
2.1 Δείγματα μαρμάρου και μαρμάρινα αντικείμενα	54
2.1.1 Αρχαία μαρμάρινα αντικείμενα και δείγματα	54
2.1.2 Γεωλογικά δείγματα	55
2.2 Φυσικοχημικές τεχνικές.....	56
2.2.1 Εισαγωγικά στοιχεία	56
2.2.2 Οπτική εξέταση και μέτρηση MGS	56
2.2.3 Φασματοσκοπία EPR	60
2.2.4 Ανάλυση σταθερών ισοτόπων – IRMS.....	88
2.3 Μεθοδολογία προσδιορισμού της προέλευσης του μαρμάρου	95
3. Ανάπτυξη μη-επεμβατικής μεθοδολογίας για τον χαρακτηρισμό του μαρμάρου	98
3.1 Εισαγωγή.....	98
3.2 Περιγραφή της μεθόδου.....	99
4. Επέκταση των βάσεων δεδομένων.....	102
4.1 Εισαγωγή.....	102
4.2 Κυκλάδες.....	102
4.2.1 Στρατηγική της δειγματοληψίας.....	102
4.2.2 Κέρος και Δασκαλειό	104
4.2.3 Νάξος	110
4.2.4 Πάρος.....	121
4.2.5 Ίος.....	127
4.2.6 Αμοργός και Νικουριά	136
4.2.7 Σχοινούσα και Ηρακλεία.....	141
4.2.8 Σύρος.....	142
4.2.9 Διαχωρισμός των πηγών μαρμάρου των Κυκλάδων	149
4.3 Pohorje, Σλοβενία	154
4.3.1 Εισαγωγή.....	154
4.3.2 Δείγματα και αναλύσεις	155
4.3.3 Αποτελέσματα αναλύσεων.....	155
4.4 Συμπεράσματα.....	159
5. Προέλευση του μαρμάρου προϊστορικών ειδωλίων και αγγείων από την ανασκαφή της Κέρου	162
5.1 Εισαγωγή.....	162
5.2 Κυκλαδικά ειδώλια της Κέρου	163
5.2.1 Δείγματα και δειγματοληψία	163

5.2.2 Αποτελέσματα οπτικής εξέτασης των ειδωλίων	164
5.2.3 Αποτελέσματα φυσικοχημικών αναλύσεων.....	178
5.2.4 Συνολικά αποτελέσματα και συζήτηση	183
5.2.5 Συμπεράσματα.....	194
5.3 Μαρμάρινα αγγεία της Κέρου	196
5.3.1 Δείγματα και δειγματοληψία	196
5.3.2 Αποτελέσματα και συζήτηση	196
5.3.3 Συμπεράσματα.....	202
5.4 Γενικά συμπεράσματα για την προέλευση του μαρμάρου των αντικειμένων από την ανασκαφή της Κέρου	203
6. Προέλευση μαρμάρου ρωμαϊκών σαρκοφάγων του αρχαιολογικού μουσείου Θεσσαλονίκης ...	206
6.1 Εισαγωγή.....	206
6.2 Δείγματα και αναλύσεις	207
6.3 Αποτελέσματα και συζήτηση.....	208
6.4 Συμπεράσματα.....	214
7. Προέλευση μαρμάρου 2 αρχαίων αντικειμένων από την Στύμφαλο	216
7.1 Εισαγωγή.....	216
7.2 Δείγματα και αναλύσεις	217
7.3 Αποτελέσματα και συζήτηση.....	218
7.4 Συμπεράσματα.....	221
8. Προέλευση μαρμάρου αρχαίων αντικειμένων από την Γαλλία.....	222
8.1 Εισαγωγή.....	222
8.2 Δείγματα και αναλύσεις	222
8.3 Αποτελέσματα και συζήτηση.....	223
8.4 Συμπεράσματα.....	230
9. Γενικά συμπεράσματα και προοπτικές.....	232
9.1 Συμπεράσματα.....	232
9.2 Προοπτικές έρευνας	234
Βιβλιογραφία	236
Παράρτημα	250

Ευρετήριο σχημάτων

Σχήμα 1.1 Θεωρητική γραφική αναπαράσταση των χαρακτηριστικών τριών μαρμαροφόρων περιοχών και ενός άγνωστου δείγματος στον «χώρο των χαρακτηριστικών» με διαστάσεις όσες και τα χαρακτηριστικά που χρησιμοποιούνται. Στο παράδειγμα τα σύνολα είναι πλήρως διαχωρισμένα, ενώ τα χαρακτηριστικά του άγνωστου δείγματος ταυτίζονται με κάποια από τα χαρακτηριστικά της περιοχής Α και με κανένα των περιοχών Β και Γ. Επομένως συμπεραίνεται ότι το άγνωστο δείγμα προέρχεται από την περιοχή Α.

Σχήμα 1.2 Η μοναδιαία κυψελίδα του ασβεστίτη. Στα σχεδιαγράμματα (Α) και (Β) φαίνεται πως αλλάζει η συμμετρία των θέσεων Ca^{2+} λόγω του διαφορετικού προσανατολισμού των ατόμων οξυγόνου στα τρίγωνα CO_3^{2-}

Σχήμα 1.3 α) Διάταξη των ιόντων του πλέγματος CaCO_3 στο χώρο. Φαίνεται η μοναδιαία κυψελίδα και η διεύθυνση σχιστότητας β) Η οκταεδρική συμμετρία θέσης του ιόντος Ca^{2+} .

Σχήμα 1.4 Ο κρύσταλλος του ασβεστίτη όπου το Ca^{2+} έχει αντικατασταθεί από ένα Mn^{2+} .

Σχήμα 1.5 Γεωτεκτονικό σχήμα των Ελληνίδων ζωνών. Rh: Μάζα της Ροδόπης, Sm: Σερβομακεδονική μάζα, CR: Περιροδοπική ζώνη, Ζώνη Αξιού = (Pe: Ζώνη Παιανίας, Pa: Ζώνη Πάικου, Al: Ζώνη Αλμωπίας), Pl: Πελαγονική ζώνη, Ac: Αττικό-Κυκλαδική ζώνη, Sp: Υποπελαγονική ζώνη, Pk: Ζώνη Παρνασσού - Γκιώνας, P: Ζώνη Πίνδου, G: Ζώνη Γαβρόβου - Τρίπολης, I: Ιόνιος ζώνη, Px: Ζώνη Παξών ή Προαπούλια, Au: Ενότητα “Ταλέα όρη - πλακώδεις ασβεστόλιθοι” πιθανόν της Ιονίου ζώνης.

Σχήμα 1.6 Αρχαία λατομεία της ανατολικής Μεσογείου. Με κύκλους τα λατομεία που έχουν μελετηθεί και υπάρχουν στις βάσεις δεδομένων του Εργαστηρίου Αρχαιομετρίας του Δημόκριτου και με τρίγωνο τα νέα λατομεία από το όρος Ροχογιε που μελετήθηκαν στην παρούσα διατριβή, μαζί με τις πηγές μαρμάρου των Κυκλάδων.

Σχήμα 1.7 Διάγραμμα με δεδομένα από την τράπεζα αναλύσεων ισοτόπων άνθρακα και οξυγόνου για περιοχές/λατομεία της Ελλάδας, Μικράς Ασίας και Ιταλίας. Τα μεγέθη $\delta^{13}\text{C}\%$ και $\delta^{18}\text{O}\%$ περιγράφονται αναλυτικά στο κεφάλαιο 2.

Σχήμα 1.8 Διάγραμμα με δεδομένα τις τράπεζας αναλύσεων EPR και MGS του εργαστηρίου Αρχαιομετρίας του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» για τα σημαντικότερα ελληνικά λατομεία της αρχαιότητας.

Σχήμα 1.9 Διάγραμμα πλαισίου – απολήξεων με διάμεσο, τεταρτημόρια, εύρος μη ψευδών τιμών και ψευδείς τιμές

Σχήμα 2.1 Οπτική εξέταση μαρμάρου και μέτρηση MGS με διερχόμενο φως: Α) κυκλαδικό ειδώλιο από την ανασκαφή Κέρου-Δασκαλειού με πηγή ψυχρού φωτός και διάφανη κλίμακα και Β) εικόνα επιφάνειας μαρμάρου από το οπτικό μικροσκόπιο με ίδια πηγή ψυχρού φωτός (Φωτογραφίες Δ. Ταμπακόπουλος).

Σχήμα 2.2 Οπτική εξέταση μαρμάρου και μέτρηση του MGS με προσπίπτον φως από πηγή ψυχρού φωτός: Α) σε σπασμένη επιφάνεια μαρμάρου αξιοποιώντας την χαρακτηριστική μαρμαρυγία από

τις θραυσιγενείς επιφάνειες των κρυστάλλων, Β) σε διαβρωμένη επιφάνεια μαρμάρου αξιοποιώντας την έντονη αποκόλληση των κρυστάλλων και Γ) σε λεπτόκοκκο μάρμαρο με χρήση της μικροκλίμακας ακριβείας 0,1 mm και το οπτικό μικροσκόπιο. (Φωτογραφίες Δ. Ταμπακόπουλος)

Σχήμα 2.3 Η βάση δεδομένων του Εργαστηρίου Αρχαιομετρίας για το MGS των αρχαίων λατομείων της Μεσογείου σε μορφή boxplot (Εύρος μη ψευδών τιμών, 1ο τεταρτημόριο, διάμεσος, 3ο τεταρτημόριο, ψευδείς τιμές)

Σχήμα 2.4 Επιτρεπτές τιμές (σε μονάδες \hbar) του μέτρου του σπιν και των προβολών του στον κάθετο άξονα (π.χ. την διεύθυνση του μαγνητικού πεδίου) για α) $S = \frac{1}{2}$, β) $S = 1$ και γ) $S = \frac{3}{2}$.

Σχήμα 2.5 Διάσχιση της ενεργειακής κατάστασης ενός ελεύθερου ηλεκτρονίου κατά την εφαρμογή και αύξηση εξωτερικού μαγνητικού πεδίου B σε 2 καταστάσεις 1 και 2, με τις ενέργειες που αντιστοιχούν στις τιμές του κβαντικού αριθμού $M_s = \pm \frac{1}{2}$. Όταν το πεδίο B πάρει την τιμή B_r κατά την οποία η ενεργειακή διαφορά των 2 καταστάσεων ισούται με την ενέργεια της εφαρμοζόμενης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας συχνότητας ν , δηλαδή $h\nu = g_e \beta_e B_r$ πραγματοποιείται η μετάβαση $2 \rightarrow 1$.

Σχήμα 2.6 Διάσχιση των ενεργειακών καταστάσεων συστήματος με σπιν $S = 1$ σε μηδενικό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο λόγω της αλληλεπίδρασης των σπιν. Με T_i συμβολίζεται η κατάσταση κατά την οποία τα 2 σπιν βρίσκονται στο επίπεδο jk και η προβολή των σπιν στο άξονα i είναι μηδέν, και $(i, j, k) = (x, y, z)$.

Σχήμα 2.7 Ενεργειακές στάθμες και επιτρεπτές μεταπτώσεις, σε υψηλό σταθερό μαγνητικό πεδίο, ηλεκτρονίου με $S = \frac{1}{2}$ το οποίο αλληλεπιδρά με πυρήνα με $I = \frac{1}{2}$. Οι τρεις αλληλεπιδράσεις παρουσιάζονται κατά αύξουσα σειρά έντασης από αριστερά προς τα δεξιά και στο συγκεκριμένο παράδειγμα οι αλληλεπιδράσεις Zeeman του ηλεκτρονίου είναι το κυρίαρχο φαινόμενο και ακολουθούν οι πυρηνικές αλληλεπιδράσεις Zeeman και οι αλληλεπιδράσεις υπέρλεπτης υφής. Στο κάτω μέρος φαίνεται το φάσμα σκόνης σε μεταβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο.

Σχήμα 2.8 Ενεργειακές στάθμες και δυνατές μεταπτώσεις συστήματος με $S = I = \frac{1}{2}$, $g_n > 0$ και $B_{EFF}^b > B_{EFF}^a$ σε σταθερό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο B . Στο κάτω μέρος φαίνεται φάσμα σκόνης σε μεταβαλλόμενο εξωτερικό μαγνητικό πεδίο με $B \approx B_{HF}$ με σχετικά εντονότερες τις a και d μεταπτώσεις.

Σχήμα 2.9 Φάσματα σκόνης για Α) κυβική συμμετρία, Β) αξονική συμμετρία και Γ) ρομβοεδρική συμμετρία του παράγοντα Landé g , της απορρόφησης (επάνω) και της παραγωγού της απορρόφησης (κάτω) σε σύστημα με μηδενικό πυρηνικό σπιν και $g_{\parallel} > g_{\perp}$ και $g_1 > g_2 > g_3$.

Σχήμα 2.10 Παραδείγματα φασμάτων από συστήματα με $I = \frac{1}{2}$ για α) ισοτροπικό g και ρομβοεδρική συμμετρία στον παράγοντα υπέρλεπτης υφής με $a_z > a_y > a_x > 0$, β) αξονική συμμετρία και για τον g και για τον α με $g_{\perp} > g_{\parallel}$ και $\alpha_{\perp} < \alpha_{\parallel}$ και γ) ισοτροπικό παράγοντα υπέρλεπτης υφής α_0 και ρομβοεδρική συμμετρία για τον g με $g_z > g_y > g_x$.

Σχήμα 2.11 Σχεδιάγραμμα των επιμέρους συστημάτων ενός φασματομέτρου EPR μεταβαλλόμενου εξωτερικού μαγνητικού πεδίου. Στα σύγχρονα φασματομέτρα ο έλεγχος των συσκευών γίνεται με τον υπολογιστή και είναι συνδεδεμένος και με αυτές.

Σχήμα 2.12 Το αποτέλεσμα της εφαρμογής ασθενούς εναλλασσόμενου μαγνητικού πεδίου πλάτους ταλάντωσης B_m και συχνότητας 100 KHz στο ρεύμα του ανιχνευτή. Το σταθερό μαγνητικό πεδίο διαμορφώνεται μεταξύ των ορίων B_a και B_b , ενώ το ρεύμα στον ανιχνευτή κυμαίνεται μεταξύ των i_a και i_b . Το επάνω διάγραμμα δείχνει το τελικό διαμορφωμένο φάσμα συναρτήσεως του σταθερού εξωτερικού μαγνητικού πεδίου το οποίο προσομοιάζει με την πρώτη παράγωγο της καμπύλης απορρόφησης λόγω της εξάρτησης του ρεύματος από την κλίση της σε κάθε σημείο μέτρησης.

Σχήμα 2.13 Κοιλότητα συντονισμού TE_{102} : a) Γενική άποψη με την ίριδα, την βίδα ρύθμισης και το δείγμα μαζί με το σωλήνα από χαλαζία, b) το ηλεκτρικό πεδίο και η θέση του δείγματος στο επίπεδο BC, και c) το μαγνητικό πεδίο και η θέση του δείγματος στο επίπεδο AC.

Σχήμα 2.14 Το φάσμα της εξάδας του Mn^{2+} από δείγμα σκόνης ασβεστιτικού μαρμάρου με μορφή 1^{ns} παραγώγου της απορρόφησης. Διακρίνονται οι 6 κύριες διπλές κορυφές της μετάπτωσης $| -1/2, M_I \rangle \rightarrow | 1/2, M_I \rangle$ με το M_I κάθε μίας στο κάτω μέρος και ενδιάμεσα τους οι μεταπτώσεις $| -1/2, M_I \rangle \rightarrow | 1/2, M_I \mp 1 \rangle$. Αριστερά και δεξιά τις εξάδας διακρίνονται αμυδρά και από μία κορυφή των υπόλοιπων τεσσάρων μεταπτώσεων.

Σχήμα 2.15 a) Συνολικό φάσμα απορρόφησης του Mn^{2+} από όλες τις μεταπτώσεις, b) η μετάπτωση $M_S: \frac{3}{2} \rightarrow \frac{5}{2}$, c) η μετάπτωση $M_S: \frac{1}{2} \rightarrow \frac{3}{2}$, d) η μετάπτωση $M_S: -\frac{1}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$, e) η μετάπτωση $M_S: -\frac{3}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}$ και f) η μετάπτωση $M_S: -\frac{5}{2} \rightarrow -\frac{3}{2}$. Όλα τα φάσματα είναι στην ίδια κλίμακα και αριθμούνται οι ορατές κορυφές στο συνολικό φάσμα και στα επιμέρους φάσματα.

Σχήμα 2.16 a) Η πιθανότητα μετάπτωσης για την μετάπτωση $M_S: -\frac{1}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$, b) σχήμα πιθανότητας σκόνης για μετάπτωση $-\frac{1}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$ σε αξονικό πεδίο για $S = \frac{5}{2}$ και c) θεωρητικός υπολογισμός της κορυφής φάσματος σκόνης για την μετάπτωση $-\frac{1}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$ σε αξονικό πεδίο για $S = \frac{5}{2}$ και $I = 0$ χρησιμοποιώντας ως βασικό σχήμα γραμμής την 1η παράγωγο Lorentzian κορυφής. Στον άξονα x: $x = (B - B_i)B_i/D^2$ με $B_i = B_0 - 2D^2/B_0$ και $B_0 = hv/(g\beta_e)$ και D την αξονική συνιστώσα του τελεστή διάσχισης μηδενικού πεδίου D .

Σχήμα 2.17 Φάσματα σκόνης a) ασβεστιτικού μαρμάρου, b) δολομιτικού μαρμάρου και c) ασβεστιτικού μαρμάρου που περιέχει και δολομίτη. Με τρίγωνα σημειώνονται οι κορυφές που προέρχονται από Mn^{2+} στην θέση Mg^{2+} του δολομίτη, με κύκλους κορυφές από θέση Ca^{2+} δολομίτη και με τετράγωνα κορυφές από ασβεσίτη.

Σχήμα 2.18 Κεντρική περιοχή της εξάδας του Mn^{2+} . Σημειώνεται Το εύρος στο μέσο της πρώτης κορυφής που αποτελεί το διπλάσιο μήκος της παραμέτρου **Width**.

Σχήμα 2.19 Περιοχή χαμηλών πεδίων για δείγμα ασβεστιτικού μαρμάρου. Σημειώνεται ο τρόπος μέτρησης της παραμέτρου Fe^{3+} (ύψος της διπλής κορυφής με $g=14,25$) καθώς και διάφορες χαρακτηριστικές κορυφές που απαντώνται στην περιοχή (βλ. Πίνακα 2.3).

Σχήμα 2.20 Γενικό σχεδιάγραμμα φασματογράφου μάζας για ανάλυση ισοτόπων, g-IRMS, χωρίς να συμπεριλαμβάνεται ο τροφοδότης. Μία γεννήτρια ηλεκτρονίων δημιουργεί θετικά φορτισμένα ιόντα, τα οποία αναλύονται ως προς τη μάζα τους κατά την κίνησή τους στο μαγνητικό πεδίο και στη συνέχεια οδηγούνται σε κατάλληλα τοποθετημένους συλλέκτες Φαραντέυ.

Σχήμα 2.21 Ιονισμός αερίων με εκπεμπόμενα ηλεκτρόνια.

Σχήμα 4.1 Γεωλογικός χάρτης της Κέρου. Με μοβ χρώμα παριστάνονται οι περιοχές με μάρμαρο και με κόκκινες βούλες οι περιοχές δειγματοληψίας.

Σχήμα 4.2α Διάγραμμα boxplot του MGS για τις ομάδες της Κέρου.

Σχήμα 4.2β Διάγραμμα boxplot του Mn^{2+} για τις ομάδες της Κέρου.

Σχήμα 4.2γ Διάγραμμα boxplot του Width για τις ομάδες της Κέρου.

Σχήμα 4.2δ Διάγραμμα boxplot του Fe^{3+} για τις ομάδες της Κέρου.

Σχήμα 4.2ε Διάγραμμα boxplot του $\delta^{13}C\%$ για τις ομάδες της Κέρου.

Σχήμα 4.2στ Διάγραμμα boxplot του $\delta^{18}O\%$ για τις ομάδες της Κέρου.

Σχήμα 4.3 Διάγραμμα $LnMn^{2+}$ vs $LnMGS$ για τις ομάδες της Κέρου.

Σχήμα 4.4 Διάγραμμα σταθερών ισοτόπων για τις ομάδες της Κέρου.

Σχήμα 4.5 Γεωλογικός χάρτης της Νάξου με τα σημεία δειγματοληψίας και τους προϊστορικούς οικισμούς που έχουν βρεθεί.

Σχήμα 4.6α Διάγραμμα boxplot του MGS για τις ομάδες της Νάξου.

Σχήμα 4.6β Διάγραμμα boxplot του Mn^{2+} για τις ομάδες της Νάξου.

Σχήμα 4.6γ Διάγραμμα boxplot του Width για τις ομάδες της Νάξου.

Σχήμα 4.6δ Διάγραμμα boxplot του Fe^{3+} για τις ομάδες της Νάξου.

Σχήμα 4.6ε Διάγραμμα boxplot του $\delta^{13}C\%$ για τις ομάδες της Νάξου.

Σχήμα 4.6στ Διάγραμμα boxplot του $\delta^{18}O\%$ για τις ομάδες της Νάξου.

Σχήμα 4.7 Διάγραμμα $LnMn^{2+}$ vs $LnMGS$ για τις ομάδες της Νάξου.

Σχήμα 4.8 Διάγραμμα σταθερών ισοτόπων για τις ομάδες της Νάξου.

Σχήμα 4.9 Διάγραμμα σταθερών ισοτόπων για τα ασβεστιτικά και δολομιτικά δείγματα της Νάξου.

Σχήμα 4.10 Γεωλογικός χάρτης της Πάρου, σημεία δειγματοληψίας και σύγχρονες πόλεις/χωριά.

Σχήμα 4.11α Διάγραμμα boxplot του MGS για τις ομάδες της Πάρου.

Σχήμα 4.11β Διάγραμμα boxplot του Mn^{2+} για τις ομάδες της Πάρου.

Σχήμα 4.11γ Διάγραμμα boxplot του Width για τις ομάδες της Πάρου.

Σχήμα 4.11δ Διάγραμμα boxplot του Fe^{3+} για τις ομάδες της Πάρου.

Σχήμα 4.11ε Διάγραμμα boxplot του $\delta^{13}C\%$ για τις ομάδες της Πάρου.

Σχήμα 4.11στ Διάγραμμα boxplot του $\delta^{18}O\%$ για τις ομάδες της Πάρου.

Σχήμα 4.12 Διάγραμμα $LnMn^{2+}$ vs $LnMGS$ για τις ομάδες της Πάρου.

Σχήμα 4.14 Γεωλογικός χάρτης της Ίου. Με κόκκινες βούλες φαίνονται τα σημεία δειγματοληψίας και με μαύρες οι γνωστοί προϊστορικοί οικισμοί ή θέσεις.

Σχήμα 4.15α Διάγραμμα boxplot του MGS για τις ομάδες της Ίου.

Σχήμα 4.15β Διάγραμμα boxplot του Mn^{2+} για τις ομάδες της Ίου.

Σχήμα 4.15γ Διάγραμμα boxplot του Width για τις ομάδες της Ίου.

Σχήμα 4.15δ Διάγραμμα boxplot του Fe^{3+} για τις ομάδες της Ίου.

Σχήμα 4.15ε Διάγραμμα boxplot του $\delta^{13}C\%$ για τις ομάδες της Ίου.

Σχήμα 4.15στ Διάγραμμα boxplot του $\delta^{18}O\%$ για τις ομάδες της Ίου.

Σχήμα 4.16 Διάγραμμα $LnMn^{2+}$ vs $LnMGS$ για τις ομάδες της Ίου.

Σχήμα 4.16 Διάγραμμα σταθερών ισοτόπων για τις ομάδες της Ίου.

Σχήμα 4.17 Διάγραμμα σταθερών ισοτόπων για τα ασβεστιτικά και δολομιτικά δείγματα της Ίου.

Σχήμα 4.19 Γεωλογικός χάρτης Νικουριάς και σημεία δειγματοληψίας.

Σχήμα 4.20α Διάγραμμα boxplot για το MGS της Νικουριάς.

Σχήμα 4.20β Διάγραμμα boxplot για το Mn^{2+} της Νικουριάς.

Σχήμα 4.20γ Διάγραμμα boxplot για το Width της Νικουριάς.

Σχήμα 4.20δ Διάγραμμα boxplot για το Fe^{3+} της Νικουριάς.

Σχήμα 4.20ε Διάγραμμα boxplot για το $\delta^{13}C\%$ της Νικουριάς.

Σχήμα 4.20στ Διάγραμμα boxplot για το $\delta^{18}O\%$ της Νικουριάς.

Σχήμα 4.21 Διάγραμμα $LnMn^{2+}$ vs $LnMGS$ για την Νικουριά.

Σχήμα 4.21 Διάγραμμα σταθερών ισοτόπων για την Νικουριά.

Σχήμα 4.23 Γεωλογικός χάρτης Σχοινούσας και Ηρακλείας. Με κόκκινες βούλες σημειώνονται τα σημεία δειγματοληψίας.

Σχήμα 4.24 Γεωλογικός χάρτης Σύρου. Με μαύρες βούλες σημειώνονται οι προϊστορικές θέσεις και με κόκκινες τα σημεία δειγματοληψίας.

Σχήμα 4.25α Διάγραμμα boxplot του MGS για τα δείγματα της Σύρου χωρισμένα σε ασβεστιτικά και δολομιτικά.

Σχήμα 4.25β Διάγραμμα boxplot του Mn^{2+} για τα ασβεστιτικά δείγματα της Σύρου.

Σχήμα 4.25γ Διάγραμμα boxplot του Width για τα ασβεστιτικά δείγματα της Σύρου.

Σχήμα 4.25δ Διάγραμμα boxplot του Fe^{3+} για τα ασβεστιτικά δείγματα της Σύρου.

Σχήμα 4.25ε Διάγραμμα boxplot του $\delta^{13}C\%$ για τα ασβεστιτικά και δολομιτικά δείγματα της Σύρου.

Σχήμα 4.25στ Διάγραμμα boxplot του $\delta^{18}O\%$ για τα ασβεστιτικά και δολομιτικά δείγματα της Σύρου.

Σχήμα 4.26 Διάγραμμα $LnMn^{2+}$ vs $LnMGS$ για τα ασβεστιτικά δείγματα της Σύρου.

Σχήμα 4.27 Διάγραμμα σταθερών ισοτόπων για τα ασβεστιτικά (C) και δολομιτικά (D) δείγματα της Σύρου.

Σχήμα 4.28 Διάγραμμα boxplot για το MGS των ομάδων από τις Κυκλάδες. Οι ομάδες είναι Κέρος (KE-1,2), Ίος (Ios), Πάρος (PA-MA,LK,LY), Σύρος (SY), Νάξος (NX-1,2,3,H1,H2) και Νικουριά (ΝΙΚ).

Σχήμα 4.29 Διάγραμμα boxplot για το Mn^{2+} των ομάδων από τις Κυκλάδες. Οι ομάδες είναι Κέρος (KE-1,2), Ίος (Ios), Πάρος (PA-MA,LK,LY), Σύρος (SY), Νάξος (NX-1,2,3,H1,H2) και Νικουριά (ΝΙΚ).

Σχήμα 4.30 Διάγραμμα boxplot για το Width των ομάδων από τις Κυκλάδες. Οι ομάδες είναι Κέρος (KE-1,2), Ίος (Ios), Πάρος (PA-MA,LK,LY), Σύρος (SY), Νάξος (NX-1,2,3,H1,H2) και Νικουριά (ΝΙΚ).

Σχήμα 4.31 Διάγραμμα boxplot για το Fe^{3+} των ομάδων από τις Κυκλάδες. Οι ομάδες είναι Κέρος (KE-1,2), Ίος (Ios), Πάρος (PA-MA,LK,LY), Σύρος (SY), Νάξος (NX-1,2,3,H1,H2) και Νικουριά (ΝΙΚ).

Σχήμα 4.32 Διάγραμμα boxplot για το $\delta^{13}C\%$ των ομάδων από τις Κυκλάδες. Οι ομάδες είναι Κέρος (KE-1,2), Ίος (Ios), Πάρος (PA-MA,LK,LY), Σύρος (SY), Νάξος (NX-1,2,3,H1,H2) και Νικουριά (ΝΙΚ).

Σχήμα 4.33 Διάγραμμα boxplot για το $\delta^{18}O\%$ των ομάδων από τις Κυκλάδες. Οι ομάδες είναι Κέρος (KE-1,2), Ίος (Ios), Πάρος (PA-MA,LK,LY), Σύρος (SY), Νάξος (NX-1,2,3,H1,H2) και Νικουριά (ΝΙΚ).

Σχήμα 4.34 Διάγραμμα $LnMn^{2+}$ vs $LnMGS$ των ομάδων από τις Κυκλάδες. Οι ομάδες είναι Κέρος (KE-1,2), Ίος (Ios), Πάρος (PA-MA,LK,LY), Σύρος (SY), Νάξος (NX-1,2,3,H1,H2) και Νικουριά (ΝΙΚ).

Σχήμα 4.35 Διάγραμμα σταθερών ισοτόπων των ομάδων από τις Κυκλάδες. Οι ομάδες είναι Κέρος (KE-1,2), Ίος (Ios), Πάρος (PA-MA,LK,LY), Σύρος (SY), Νάξος (NX-1,2,3,H1,H2) και Νικουριά (ΝΙΚ).

Σχήμα 4.36 Γεωλογικός χάρτης του Pohorje και οι θέσεις δειγματοληψίας των εμφανίσεων μαρμάρου: 1 – Rimski kamnolom, 2 – Zgornja Nova vas, 3 – Bojtina, 4 – Spodnji Bojcnik και 5 – Cresnova.

Σχήμα 4.37 Διάγραμμα $LnMn^{2+}$ vs $LnMGS$ για τα λατομεία του Pohorje.

Σχήμα 4.38 Διάγραμμα σταθερών ισοτόπων για τα λατομεία του Pohorje.

Σχήμα 4.39 Διάγραμμα μέγιστου διαχωρισμού των λατομείων του Pohorje χρησιμοποιώντας τις παραμέτρους Mn^{2+} και $\delta^{13}C\%$.

Σχήμα 4.40 Διάγραμμα μέγιστου διαχωρισμού των λατομείων του Pohorje χρησιμοποιώντας ανάλυση διαχωρισμού με τις παραμέτρους Mn^{2+} , Width και $\delta^{13}C\%$. Οι δύο παράμετροι που προέκυψαν, DV1 και DV2, είναι γραμμικός συνδυασμός των 3 παραμέτρων Mn^{2+} , Width και $\delta^{13}C\%$.

Σχήμα 4.41 Διάγραμμα $LnMn^{2+}$ vs $LnMGS$ για τα λατομεία της Μεσογείου, του Pohorje και 3 δειγμάτων από την Αυστρία. Τα λατομεία είναι: Afyon (AF), Πεντέλη (PE), Carrara (CA), Υμηττός (HY), Πάρος (PA-MA,LK,LY), Νάξος (NX-AP,ML), Θάσος (THA), Έφεσος (EPH), Προκόννησος (PR-1,2).

Σχήμα 4.42 Διάγραμμα σταθερών ισοτόπων για τα λατομεία της Μεσογείου, του Pohorje και 4 δειγμάτων από την Αυστρία. Τα λατομεία είναι: Afyon (AF), Πεντέλη (PE), Carrara (CA), Υμηττός (HY), Πάρος (PA-MA,LK,LY), Νάξος (NX-AP,ML), Θάσος (THA-AL,AF), Έφεσος (EPH-1,2), Προκόννησος (PR-1,2).

Σχήμα 5.1 Τύποι κυκλαδικών ειδωλίων.

Σχήμα 5.2 Από αριστερά προς δεξιά, άκρο ποδιού κυκλαδικού ειδωλίου τύπου *Σπεδού*, μήκους 3,6cm, θέση δειγματοληψίας στην σπασμένη πίσω επιφάνεια και τελικό δείγμα.

Σχήμα 5.3 Ιστόγραμμα του MGS για τα 565 ειδώλια της ανασκαφής της Κέρου.

Σχήμα 5.4 Ιστόγραμμα του MGS για τα ειδώλια τύπου *Σπεδού*.

Σχήμα 5.5α Ιστόγραμμα του MGS για τα ειδώλια τύπου *Δωκαθισμάτων*.

Σχήμα 5.5β Ιστόγραμμα του MGS για τα ειδώλια τύπου *Δωκαθισμάτων* και υποκατηγορίας *Ακρωτήρι*.

Σχήμα 5.6 Ιστόγραμμα του MGS για τα ειδώλια τύπου *Χαλανδριανής*.

Σχήμα 5.7 Ιστόγραμμα του MGS για τα ειδώλια τύπου *Παραλλαγή-Χαλανδριανής*.

Σχήμα 5.8 Ιστόγραμμα του MGS για τα ειδώλια *Μη-Κανονικού* τύπου.

Σχήμα 5.9 Ιστόγραμμα του MGS για τα ειδώλια με διπλωμένα χέρια (FAF) *Ασαφή* τύπου (*Ασαφή-FAF*, Indeterminate FAF).

Σχήμα 5.10α Ιστόγραμμα του MGS για τα σχηματικά ειδώλια τύπου *Απειράνθου*.

Σχήμα 5.10β Ιστόγραμμα του MGS για τα ειδώλια τύπου *Απειράνθου* και υποκατηγορίας *Δασκαλειού*.

Σχήμα 5.10γ Ιστόγραμμα του MGS για τα ειδώλια τύπου *Απειράνθου* χωρίς να συμπεριλαμβάνονται τα ειδώλια υποκατηγορίας *Δασκαλειού*.

Σχήμα 5.10δ Ιστόγραμμα του MGS για τα ειδώλια *Απειράνθου-Δασκαλειό* που βρέθηκαν στο *Δασκαλειό*.

Σχήμα 5.11 Ιστόγραμμα του MGS για τα σχηματικά ειδώλια *απροσδιόριστου* τύπου (*Ασαφή-Σχμ, Uncertain-Schematic*).

Σχήμα 5.12 Ιστόγραμμα του MGS για τα ειδώλια που δεν κατατάσσονται ούτε σε σχηματικά ούτε σε FAF (Folded Arm Figurine) (*Άλλος*).

Σχήμα 5.13 Ιστόγραμμα για το MGS των *ημιτελών (Unfinished)* ειδωλίων.

Σχήμα 5.14 Ιστόγραμμα της διαφάνειας των κυκλαδικών ειδωλίων ανά τυπολογική κατηγορία.

Σχήμα 5.15 Ιστόγραμμα της διαφάνειας για τα ειδώλια τύπου *Απειράνθου-Δασκαλειό* που βρέθηκαν στο Δασκαλειό.

Σχήμα 5.16 Ιστόγραμμα του χρώματος για τα κυκλαδικά ειδώλια. Από αριστερά προς δεξιά είναι οι περιπτώσεις α) Λευκού, β) Υπόλευκου, γ) ανοιχτού γκρι, δ) Γκριζου, ε) με λευκές και γκριζες ζώνες και στ) μάρμαρο που λόγω της διάβρωσης δεν μπόρεσε να εκτιμηθεί το ακριβές χρώμα του.

Σχήμα 5.17 Ιστόγραμμα του χρώματος των κυκλαδικών ειδωλίων ανά τυπολογική κατηγορία.

Σχήμα 5.18 Διάγραμμα LnMn^{2+} vs LnMGS για τα ειδώλια της Κέρου ανά τύπο σε σχέση με την βάση δεδομένων για τις Κυκλάδες (Βλ. Κεφ. 4).

Σχήμα 5.19 Διάγραμμα σταθερών ισοτόπων για τα ειδώλια της Κέρου ανά τύπο σε σχέση με την βάση δεδομένων για τις Κυκλάδες (Βλ. Κεφ. 4).

Σχήμα 5.20 Διάγραμμα μέγιστου διαχωρισμού για τα πεδία Ίος και NX-3 μαζί με τα ειδώλια που έχουν πιθανότητα να είναι από αυτά.

Σχήμα 5.21 Διάγραμμα μέγιστου διαχωρισμού για τα πεδία NX-2, KE-1 και KE-2 μαζί με τα ειδώλια που έχουν πιθανότητα να είναι από αυτά.

Σχήμα 5.22 Διάγραμμα μέγιστου διαχωρισμού για τα πεδία NX-2 και PA-MA μαζί με τα ειδώλια που έχουν πιθανότητα να είναι από αυτά.

Σχήμα 5.23 Ιστόγραμμα της προέλευσης των ειδωλίων ανά νησί. UO (Unknown Origin) είναι περιοχή που δεν υπάρχει στην βάση δεδομένων.

Σχήμα 5.24 Ιστόγραμμα της προέλευσης των ειδωλίων ανά περιοχές. UO (Unknown Origin) είναι περιοχή που δεν υπάρχει στην βάση δεδομένων.

Σχήμα 5.25 Ιστογράμματα της προέλευσης των ειδωλίων ανά τύπο. Οι υπόλοιποι τύποι που δεν παρουσιάζονται έχουν 1 ειδώλιο και μόνο μία πιθανότητα προέλευσης.

Σχήμα 5.26 Γεωγραφική αναπαράσταση της προέλευσης των διαφόρων τύπων των ειδωλίων που βρέθηκαν στον Κάβο και το Δασκαλειό της Κέρου.

Σχήμα 5.27 Ιστόγραμμα του MGS (mm) των αγγείων από την ανασκαφή της Κέρου που εξετάστηκαν.

Σχήμα 5.28 Ιστόγραμμα του χρώματος των αγγείων από την ανασκαφή της Κέρου που εξετάστηκαν.

Σχήμα 5.29 Διάγραμμα LnMn^{2+} vs LnMGS για τα αγγεία της Κέρου ανά τύπο σε σχέση με την βάση δεδομένων για τις Κυκλάδες (Βλ. Κεφ. 4).

Σχήμα 5.30 Διάγραμμα σταθερών ισοτόπων για τα αγγεία της Κέρου ανά τύπο σε σχέση με την βάση δεδομένων για τις Κυκλάδες (Βλ. Κεφ. 4).

Σχήμα 5.31 Ιστόγραμμα της προέλευσης των αγγείων από την Κέρο ανά νησί. «UO» είναι άγνωστη περιοχή που δεν υπάρχει στην βάση δεδομένων.

Σχήμα 5.32 Ιστόγραμμα της προέλευσης των αγγείων από την Κέρο ανά περιοχή. «UO» είναι άγνωστη περιοχή που δεν υπάρχει στην βάση δεδομένων.

Σχήμα 6.1 Διάγραμμα LnMGS vs LnMn^{2+} για τα ασβεστιτικά δείγματα των σαρκοφάγων και τα σημαντικότερα λατομεία της αρχαιότητας στην Πεντέλη (PE), Νάξο (NX-AP,ML), Θάσο (THA), Πάρος (PA-LY,LK,MA), Υμηττό (HY), Προκόννησο (PR-1,2), Έφεσο (EPH), Αφγόν (AF), Αφροδισιάδα (APH-1,2), Δολιανά (DO), Σκύρο (SK) και Carrara (CA).

Σχήμα 6.2 Διάγραμμα σταθερών ισοτόπων για τα δείγματα των σαρκοφάγων και τα σημαντικότερα λατομεία της αρχαιότητας στην Πεντέλη (PE), Νάξο (NX-AP,ML), Θάσο (TH-AL,AF,D), Πάρος (PA-LK,MA), Προκόννησο (PR-1,2), Αφγόν (AF), Αφροδισιάδα (APH), Δολιανά (DO) και Μίλητο (MI). Έχουν παραληφθεί περιοχές που δεν είναι πιθανές από το σχήμα 6.1

Σχήμα 6.3 Διάγραμμα μέγιστου διαχωρισμού για τα λατομεία της Πεντέλης και του Αφγόν χρησιμοποιώντας τις παραμέτρους του EPR και το MGS.

Σχήμα 6.4 Διάγραμμα μέγιστου διαχωρισμού για τις περιοχές της Θάσου, Αλική και Ακρόπολη/Φανάρι χρησιμοποιώντας τις παραμέτρους των σταθερών ισοτόπων και το MGS.

Σχήμα 7.1 Αριστερά: σχέδιο της Αρχαϊκής κόρης. Δεξιά: το άγαλμα του αγοριού τύπου “Temple boy”

Σχήμα 7.2 Διάγραμμα LnMn^{2+} vs LnMGS για τα 2 αγάλματα της Στύμφαλου και τα σημαντικότερα αρχαία λατομεία της Αρχαϊκής και κλασικής εποχής στην Πεντέλη (PE), Νάξο (NX-AP,ML), Θάσο (THA), Πάρος (PA-LY,LK,MA), Υμηττό (HY), Προκόννησο (PR-1,2), Αφγόν (AF), και Δολιανά (DO).

Σχήμα 7.3 Διάγραμμα σταθερών ισοτόπων για τα 2 αγάλματα της Στύμφαλου και τα σημαντικότερα αρχαία λατομεία της Αρχαϊκής και κλασικής εποχής στην Πεντέλη (PE), Νάξο (NX-AP), Θάσο (TH-AL), Πάρο (PA-LY,LK,MA), Υμηττό (HY), Προκόννησο (PR-1,2), Αφγόν (AF), και Δολιανά (DO). Έχουν παραληφθεί περιοχές που δεν είναι πιθανές από το σχήμα 7.1. Με σταυρούς τα δείγματα του Λυχνίτη της Πάρου.

Σχήμα 8.1 Διάγραμμα LnMn^{2+} vs LnMGS για τα δείγματα από την Γαλλία και τα σημαντικότερα λατομεία της αρχαιότητας: Πεντέλη (PE), Αφγόν (AF), Θάσος (THA), Carrara (CA), Νάξος (NX-AP,ML), Υμηττός (HY), Πάρος (PA-LY,MA,LK), Προκόννησος (PR-1,2), Έφεσος (EPH), Αφροδισιάδα (APH-1,2). Η Carrara σχεδιάζεται σε σχέση με τα δεδομένα του Attanasio (2003).

Σχήμα 8.2 Διάγραμμα σταθερών ισοτόπων για τα δείγματα από την Γαλλία και τα σημαντικότερα λατομεία της αρχαιότητας: Πεντέλη (PE), Αφγόν (AF), Θάσος (TH-AL,D,AF), Carrara (CA), Νάξος (NX-AP,ML), Υμηττός (HY), Πάρος (PA-LY,MA,LK), Προκόννησος (PR-1,2), Έφεσος (EPH-1,2), Αφροδισιάδα (APH) και Μίλητος (MI).

Σχήμα 8.3 Διάγραμμα μέγιστου διαχωρισμού των λατομείων της Πεντέλης και του Αφγou. Έχει σχεδιαστεί υποθετικά η έλλειψη της Carrara για τα δείγματα που δεν είναι ούτε Πεντέλη, ούτε Αφγου.

Ευρετήριο πινάκων

Πίνακας 1.1 Ορυκτολογική περιγραφή κρυστάλλων ασβεστίτη και δολομίτη.

Πίνακας 1.2 Ακτίνες ιόντων στον κρύσταλλο CaCO_3 .

Πίνακας 1.3 Τα σημαντικότερα αρχαία λατομεία της ανατολικής Μεσογείου.

Πίνακας 2.1 Τυπικές ζώνες ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (Bands) και η συχνότητα που χρησιμοποιείται στο EPR μαζί με το μαγνητικό πεδίο συντονισμού για $g=2,00$. Η περιοχή των μικροκυμάτων είναι η 1-100GHz.

Πίνακας 2.2 Τιμές παραμέτρων μέτρησης δειγμάτων μαρμάρου για τα τρία φάσματα.

Πίνακας 2.3 Χαρακτηριστικά και συμπεριφορά στη θέρμανση και την ακτινοβολία κορυφών της κεντρικής περιοχής και της περιοχής χαμηλών πεδίων που απαντώνται σε ασβεστιτικά μάρμαρα. Τα κενά δηλώνουν έλλειψη δεδομένων. Η ισχύς κορεσμού ανφέρεται στο EPR.

Πίνακας 2.4 Τα πρότυπα για τις μετρήσεις των τιμών-δ των 5 ελαφρών στοιχείων με την g-IRMS και η τιμές των ισοτοπικών λόγων στην διεθνή βιβλιογραφία.

Πίνακας 2.5 Οι δώδεκα πιθανοί συνδυασμοί των ισοτόπων του CO_2 κατά αύξουσα σειρά μαζικού αριθμού (M.A.) και συνολικής μάζας σε μονάδες ατομικής μάζας (a.m.u).

Πίνακας 4.1 Αποτελέσματα νέων αναλύσεων για την Κέρο. Η τελευταία στήλη είναι το ποσοστό του Δολομίτη σε κάθε δείγμα, αν έχει.

Πίνακας 4.2 Αποτελέσματα νέων αναλύσεων για την Νάξο. Η τελευταία στήλη είναι το ποσοστό του Δολομίτη σε κάθε δείγμα, αν έχει.

Πίνακας 4.3 Αποτελέσματα νέων αναλύσεων για την Πάρο.

Πίνακας 4.4 Αποτελέσματα αναλύσεων για την Ίο. Η τελευταία στήλη είναι το ποσοστό του δολομίτη σε κάθε δείγμα, αν έχει.

Πίνακας 4.5 Αποτελέσματα αναλύσεων για την Νικουριά.

Πίνακας 4.5 Αποτελέσματα αναλύσεων για την Σύρο. Η τελευταία στήλη είναι το ποσοστό του δολομίτη σε κάθε δείγμα, αν αυτό έχει.

Πίνακας 4.6 Τα αποτελέσματα των αναλύσεων για τα δείγματα από την Σλοβενία.

Πίνακας 6.1. Τα δείγματα προς ανάλυση των ρωμαϊκών σαρκοφάγων.

Πίνακας 6.2 Αποτελέσματα αναλύσεων των δειγμάτων από τις ρωμαϊκές σαρκοφάγους της Θεσσαλονίκης. 1L είναι το κάλυμμα από την σαρκοφάγο 1 το οποίο είναι το μόνο κάλυμμα που αναλύθηκε. Στα δολομιτικά μάρμαρα δεν μετρώνται οι παράμετροι EPR.

Πίνακας 6.3 Τα αποτελέσματα της προέλευσης για τις 23 ρωμαϊκές σαρκοφάγους από την Θεσσαλονίκη

Πίνακας 7.1 Τα αποτελέσματα των αναλύσεων για τα 2 αγάλματα από την Στύμφαλο.

Πίνακας 8.1 Τα αποτελέσματα της οπτικής εξέτασης στο μικροσκόπιο και in-situ στην Γαλλία

Πίνακας 8.2 Τα αποτελέσματα όλων των αναλύσεων για τα δείγματα από τη Γαλλία.

Πίνακας 8.3 Τελικά αποτελέσματα για την προέλευση των δειγμάτων από την Γαλλία.

Πίνακας Π.1. Αποτελέσματα οπτικής εξέτασης των ειδωλίων της Κέρου. Στην περιοχή, «S» είναι ο Νότιος Αποθέτης στον Κάβο, «N» ο Βόρειος Αποθέτης στον Κάβο, «M» η περιοχή ενδιάμεσα του Νότιου και Βόρειου Αποθέτη, «W» περιοχή δυτικά του Κάβου και «D» το Δασκαλειό και συμβολίζουν τον τόπο εύρεσης των αντικειμένων. Στην στήλη με τους τύπους τα ειδώλια Απειράνθου και υποκατηγορίας Δασκαλειό συμβολίζονται με «Δ» σε παρένθεση, τα Δωκαθίσματα υποκατηγορίας Ακρωτήρι συμβολίζονται με «Α» σε παρένθεση, τα Παραλλαγή Χαλανδριανής με «Π» σε παρένθεση, τα σχηματικά με ασαφή τύπο αναφέρονται ως «Ασαφή-Σχμ» και τα ειδώλια με διπλωμένα χέρια που έχουν ασαφή τύπο αναφέρονται ως «Ασαφή-FAF». Στην στήλη με την Διαφάνεια (Διαφ.) το «X» αντιστοιχεί σε «χαμηλή», το M σε «μέτρια» και το «Y» σε «υψηλή» διαφάνεια (π.χ. X/M σημαίνει μάρμαρο με χαμηλή προς μέτρια διαφάνεια). Ο βαθμός διάβρωσης (W.D.) παίρνει τιμές από 1 έως 5 ανάλογα με το πόσο διαβρωμένο είναι το μάρμαρο του ειδωλίου, με 1 το σχεδόν άριστα διατηρημένο και 5 το πάρα πολύ διαβρωμένο.

Πίνακας Π.2. Αποτελέσματα φυσικοχημικών αναλύσεων των ειδωλίων της Κέρου. Στην στήλη με τους τύπους τα ειδώλια Απειράνθου και υποκατηγορίας Δασκαλειό συμβολίζονται με «Δ», τα Δωκαθίσματα υποκατηγορίας Ακρωτήρι συμβολίζονται με «Α», τα Παραλλαγή Χαλανδριανής με «Π», τα σχηματικά με ασαφή τύπο αναφέρονται ως «Ασαφή-Σχμ» και τα ειδώλια με διπλωμένα χέρια που έχουν ασαφή τύπο αναφέρονται ως «Ασαφής-FAF». Με αστερίσκο σημειώνονται οι μετρήσεις που δεν έγιναν λόγω μικρού δείγματος. Με «Tr» σημειώνονται τα ειδώλια που ενδέχεται να έχουν μικροποσότητες δολομίτη κάτω από 1-2% για τα οποία οι πιθανές κορυφές του δολομίτη δεν μπορούν να διακριθούν εύκολα από τον θόρυβο του φάσματος.

Πίνακας Π.3. Αποτελέσματα προέλευσης για τα ειδώλια που αναλύθηκαν. Στην στήλη με τους τύπους τα ειδώλια Απειράνθου και υποκατηγορίας Δασκαλειό συμβολίζονται με «Δ», τα Δωκαθίσματα υποκατηγορίας Ακρωτήρι συμβολίζονται με «Α», τα Παραλλαγή Χαλανδριανής με «Π», τα σχηματικά με ασαφή τύπο αναφέρονται ως «Ασαφή-Σχμ» και τα ειδώλια με διπλωμένα χέρια που έχουν ασαφή τύπο αναφέρονται ως «Ασαφής-FAF»

Πίνακας Π.4. Αποτελέσματα αναλύσεων για τα θραύσματα αγγείων που βρέθηκαν στην Κέρο. «Μπολ Γ-Χ» είναι μπολ με γυριστό χείλος, γραμμωτό είναι το μάρμαρο με λευκές, γκρι και σκούρες γκρι λεπτές παράλληλε φλέβες, D είναι το ποσοστό του δολομίτη και Tr σημαίνει ότι ίσως έχει ελάχιστη ποσότητα δολομίτη η οποία δεν ξεχωρίζει από τον θόρυβο.

Πίνακας Π.5. Προέλευση του μαρμάρου για τα θραύσματα αγγείων που βρέθηκαν στην Κέρο. «Μπολ Γ-Χ» είναι μπολ με γυριστό χείλος, γραμμωτό είναι το μάρμαρο με λευκές, γκρι και σκούρες γκρι λεπτές παράλληλε φλέβες, D είναι το ποσοστό του δολομίτη και Tr σημαίνει ότι ίσως έχει ελάχιστη ποσότητα δολομίτη η οποία δεν ξεχωρίζει από τον θόρυβο, «Α.Π.» σημαίνει άγνωστη προέλευση, περιοχή που δεν υπάρχει στην βάση δεδομένων.

Κεφάλαιο 1

1. Εισαγωγή

1.1 Προσδιορισμός της προέλευσης του μαρμάρου

1.1.1 Σπουδαιότητα διερεύνησης της προέλευσης

Το μάρμαρο αποτελεί ένα από τα υλικά που χρησιμοποίησε ο άνθρωπος στην γλυπτική και στην αρχιτεκτονική, είτε για να εκφράσει τις θρησκευτικές και καλλιτεχνικές του ανησυχίες, είτε ως υλικό για κτήρια, δρόμους κ.α., από την αρχαιότητα μέχρι και σήμερα. Στον τομέα της αρχιτεκτονικής, προϊστορικά το μάρμαρο χρησιμοποιείται ελάχιστα και μόνο όταν είναι το κύριο υλικό της περιοχής (π.χ. Πάνορμος, Νάξος), ενώ χρησιμοποιείται συστηματικά από τα αρχαϊκά χρόνια και ύστερα (Κοκκορού-Αλευρά et al. 2010). Η γλυπτική σε διάφορα υλικά όπως το ελεφαντόδοντο, εξασκείται από την παλαιολιθική εποχή, πριν από περισσότερο από 30.000 χρόνια (Pettitt 2008), όμως το μάρμαρο είναι ιδιαίτερο υλικό, σχετικά μαλακό για πέτρωμα, που όμως θρυμματίζεται και σπάει εύκολα, και απαιτεί εξελιγμένες τεχνικές και ικανότητες (Getz-Gentle 2001). Οι πρώτες χρήσεις του μαρμάρου εντοπίζονται στον ελλαδικό χώρο σε μαρμάρινα αγγεία και ειδώλια και χρονολογούνται στο τέλος της μέσης νεολιθικής (Maniatis et al. 2009b) και αρχές της ύστερης νεολιθικής εποχής (Sotirakorouli 2005), περίπου 5.000-4.000 π.Χ. Η πρώτη συστηματική χρήση του μαρμάρου στην γλυπτική πραγματοποιείται κατά την εποχή του χαλκού με τα μαρμάρινα ειδώλια της κυκλαδικής τέχνης (3200-2200 π.Χ.). Η δημιουργία αυτών των εντυπωσιακών μαρμάρινων γλυπτών αποτέλεσε μια ολοκληρωμένη έκφραση μιας θρησκευτικής αντίληψης η οποία επηρέασε σημαντικά την Ηπειρωτική χώρα, την Κρήτη και τις Κυκλάδες (Renfrew 1972) καθιστώντας το μάρμαρο και στα επόμενα χρόνια (Αρχαϊκά, Κλασικά, Ελληνιστικά, Ρωμαϊκά) το βασικό μέσο έκφρασης και αποτύπωσης της ιστορίας, του πολιτισμού, της λατρείας και γενικότερα της κοινωνικής και οικονομικής πραγματικότητας κάθε εποχής.

Ο εντοπισμός της προέλευσης του μαρμάρου ενός αρχαίου μνημείου είναι δυνατόν να οδηγήσει τους αρχαιολόγους στην εξαγωγή διάφορων σημαντικών πληροφοριών για: α) τις σχέσεις μεταξύ λαών (δεσμοί θρησκευτικής ή οικονομικής φύσης, σχέσεις υποτέλειας κ.λ.π.), β) τις αξίες σε μια κοινωνία (το ακριβότερο μάρμαρο χρησιμοποιείται για να απεικονίσει τα θεία, τοπικούς ήρωες ή άρχοντες;), γ) την ευρωστία, αφού η εκμετάλλευση λατομείων μαρμάρου στην αρχαιότητα αποτελούσε σημαντικότερη οικονομική παράμετρο και φορέα τεχνολογικής ανάπτυξης, δ) το

εμπόριο και τις θαλάσσιες ή χερσαίες οδούς μεταφοράς (αποστάσεις διακίνησης και εμπορίου, ανακάλυψη αρχαίων δρόμων κ.λ.π.) και ε) τις ανταλλαγές πρώτων υλών και τεχνογνωσίας που για τα έργα τέχνης μεταφράζεται στο θεμελιώδες αρχαιολογικό ερώτημα, του τι μεταφέρεται από τόπο σε τόπο: οι πρώτες ύλες, το τελικό προϊόν, οι τεχνίτες ή η αισθητική (Herz and Doumas 1991; Polikreti 1999; Maniatis 2004).

Η διερεύνηση της προέλευσης του μαρμάρου είναι πάρα πολύ χρήσιμη και απαραίτητη για την συντήρηση και αποκατάσταση αρχαίων μνημείων. Η ταύτιση του μαρμάρου με συγκεκριμένες πηγές και λατομεία δίνει έμμεσα πληροφορίες για τις φυσικοχημικές ιδιότητες του μαρμάρου και επιτρέπει τις απαραίτητες δοκιμές για τον σχεδιασμό των σταδίων συντήρησης του μνημείου. Επιπλέον υποδεικνύει την πηγή για την προμήθεια μαρμάρου ίδιας ποιότητας και ιδιοτήτων για την συμπλήρωση ή αντικατάσταση τμημάτων αρχαίων μνημείων κατά τις εργασίες αποκατάστασης και αναστήλωσης ώστε να διατηρείται η αισθητική και μηχανική συμπεριφορά του κτιρίου. Τέλος, μπορεί να ελεγχθεί αν ένα κομμάτι ανήκει ή όχι σε κάποιο μνημείο ταυτίζοντας την προέλευσή του με τμήματα που προέρχονται χωρίς αμφιβολία από το μνημείο. Με αυτό τον τρόπο μπορεί να γίνει και έλεγχος για λανθασμένες συγκολλήσεις τμημάτων σε παλαιότερες αναστηλώσεις (Herz and Wenner 1978; Attanasio and Platania 2000).

Ακόμη, ο προσδιορισμός της προέλευσης του μαρμάρου μνημείων και αντικειμένων γνωστής ηλικίας και η σύνδεσή τους με αρχαία λατομεία μπορεί να οδηγήσει σε συμπεράσματα για την αρχή της χρήσης και το χρονικό εύρος λειτουργίας των αρχαίων λατομείων μαρμάρου. Τέλος, για τον προσδιορισμό της προέλευσης αρχαίων μαρμαρίνων μνημείων απαιτείται η χαρτογράφηση και ο χαρακτηρισμός των μαρμαροφόρων πηγών που χρησιμοποιήθηκαν στην αρχαιότητα, γεγονός που οδήγησε στην ανακάλυψη πολλών αρχαίων λατομείων και ώθησε τους αρχαιολόγους στην μελέτη των νέων αυτών μνημείων, των τεχνικών λατόμησης και της οργάνωσης, εκμετάλλευσης και μεταφοράς των μαρμαρίνων όγκων. Με αυτό τον τρόπο ο προσδιορισμός της προέλευσης οδήγησε έμμεσα και στην διεύρυνση της γνώσης και των πεδίων της βιομηχανικής αρχαιολογίας, από την μελέτη της βιομηχανικής επανάστασης του 17^{ου} και 18^{ου} αιώνα μ.Χ. έως και την «βιομηχανία του μαρμάρου» της αρχαιότητας (Minchinton 1983; Schilardi and Katsonopoulou 2000; Korres 2001; Hirt 2010).

1.1.2 Βασικές αρχές

Ο προσδιορισμός της προέλευσης του μαρμάρου, δηλαδή ο εντοπισμός του τόπου ή της περιοχής εξόρυξής του, βασίζεται στην επιτυχή ταύτιση των χαρακτηριστικών του άγνωστου μαρμάρου με αυτά του μαρμάρου της περιοχής εξαγωγής. Γίνεται λοιπόν σαφές ότι για τον προσδιορισμό της προέλευσης του μαρμάρου, αφενός πρέπει να γνωρίζουμε τις πιθανές περιοχές εξόρυξης και αφετέρου να έχουμε στη διάθεσή μας ένα σύνολο χαρακτηριστικών, για το μάρμαρο των περιοχών αυτών, το οποίο να είναι πλήρες και μοναδικό για κάθε περιοχή και κατά συνέπεια να τις ξεχωρίζει – διακρίνει, έτσι ώστε το άγνωστο μάρμαρο να μπορεί να ταυτιστεί με μόνο μία από αυτές, χωρίς αμφιβολία (Σχ. 1.1).

Συνεπώς η εύρεση των περιοχών λατόμησης αποτελεί το πρώτο βήμα για τον εντοπισμό της προέλευσης του μαρμάρου αρχαίων αντικειμένων. Οι σημαντικότερες θέσεις λατόμησης, από τα αρχαϊκά χρόνια και ύστερα, για τον ελλαδικό χώρο και την Μεσόγειο εν γένει, είναι ήδη γνωστές, είτε μέσα από αρχαία κείμενα, είτε από αρχαιολογικές έρευνες, είτε τέλος από έρευνες που έγιναν με αποκλειστικό σκοπό την επίλυση συγκεκριμένων αρχαιομετρικών προβλημάτων προέλευσης

μαρμάρου. Παρόλα αυτά, υπάρχουν γνωστά αρχαία λατομεία που δεν έχει μελετηθεί το μάρμαρό τους, αλλά και αρχαία λατομεία που ανακαλύφθηκαν τα τελευταία 2-3 χρόνια, γεγονός που δεν αποκλείει την ύπαρξη και άλλων. Τέλος υπάρχουν και οι προϊστορικοί χρόνοι κατά τους οποίους έχουν κατασκευαστεί πολλά μαρμάρινα αντικείμενα (ειδώλια και αγγεία), αλλά δεν έχει εντοπιστεί οργανωμένη λατόμηση, ενώ έχουν γίνει μόνο λίγες μεμονωμένες εργασίες για την προέλευση του μαρμάρου των προϊστορικών αντικειμένων, χρησιμοποιώντας ως βάση δεδομένων κυρίως τα μεταγενέστερα λατομεία.



Σχήμα 1.1 Θεωρητική γραφική αναπαράσταση των χαρακτηριστικών τριών μαρμαροφόρων περιοχών και ενός άγνωστου δείγματος στον «χώρο των χαρακτηριστικών» με διαστάσεις όσες και τα χαρακτηριστικά που χρησιμοποιούνται. Στο παράδειγμα τα σύνολα είναι πλήρως διαχωρισμένα, ενώ τα χαρακτηριστικά του άγνωστου δείγματος ταυτίζονται με κάποια από τα χαρακτηριστικά της περιοχής Α και με κανένα των περιοχών Β και Γ. Επομένως συμπεραίνεται ότι το άγνωστο δείγμα προέρχεται από την περιοχή Α.

Το δεύτερο βασικό βήμα είναι ο πλήρης χαρακτηρισμός του μαρμάρου των θέσεων λατόμησης. Αυτό επιτυγχάνεται σε 2 επιμέρους στάδια. Το πρώτο στάδιο αποτελεί την εκτενή δειγματοληψία της πηγής, λαμβάνοντας όσο το δυνατόν περισσότερα δείγματα, τα οποία πρέπει να είναι αντιπροσωπευτικά όλων των πιθανών παραλλαγών (χρώματος, κρυσταλλικότητας, διαστρωμάτωσης κ.λ.π.) που εμφανίζονται, ενώ το δεύτερο στάδιο είναι η επιλογή των φυσικοχημικών παραμέτρων που θα εξαχθούν από τα δείγματα και θα χαρακτηρίζουν το μάρμαρο των θέσεων, άρα και η επιλογή των τεχνικών με τις οποίες θα γίνει η μέτρηση τους.

1.2 Το μάρμαρο

1.2.1 Ορισμός

Στην ομηρική εποχή η λέξη «μάρμαρος» σήμαινε μεγάλος ογκόλιθος, ενώ το ρήμα «μαρμαίρω» γυαλίζω ή λάμπω. Αργότερα και μέχρι τον 4^ο αι. π.Χ. για το μάρμαρο χρησιμοποιούνταν η λέξη «λίθος» και επειδή προτιμούνταν η χρήση του λευκού μαρμάρου συχνά λεγόταν «λίθος λευκή». Από το 400 π.Χ. και ύστερα έλαβε το όνομα «μάρμαρο», το οποίο τελικά υιοθετήθηκε αργότερα και από τους ρωμαίους με την λατινική εκδοχή “marmor” (Παπαγεωργάκης 1967).

Στην σύγχρονη εποχή η λέξη μάρμαρο επιδέχεται διάφορες ερμηνείες. Γεωλογικά ορίζεται ως το μεταμορφωμένο ανθρακικό πέτρωμα το οποίο σχηματίζεται από ανακρυστάλλωση ανθρακικών πετρωμάτων, κάτω από συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας και πίεσης σε μεγάλα βάθη στο στερεό

φλοιό της γης (Δαβή 1991). Στην μαρμαροβιομηχανία και το εμπόριο, ως μάρμαρο αναφέρεται κάθε συμπαγές πέτρωμα με σκληρότητα 3–4 της κλίμακας Mohs, που μπορεί να κοπεί, να στυλβωθεί και να χρησιμοποιηθεί ως διακοσμητικό ή δομικό υλικό (Conti 1990), συμπεριλαμβάνοντας επίσης ασβεστόλιθους, λατυποπαγή και κροκαλοπαγή, όνυχες, σερπεντινίτες, τραβερτίνες και γρανίτες. Σε αυτή τη διατριβή, ο όρος «μάρμαρο» αντιστοιχεί αποκλειστικά στον γεωλογικό ορισμό, δηλαδή μεταμορφωμένο ασβεστολιθικό ή δολομιτικό πέτρωμα.

Το μάρμαρο εμφανίζεται συνήθως σε χρώμα λευκό, υπόλευκο ή γκρι, ενώ σπανιότερα συναντώνται σε αποχρώσεις του κόκκινου, πράσινου, κίτρινου ή ακόμα και μαύρου. Ανάλογα με το μητρικό πέτρωμα τα μάρμαρα χωρίζονται σε ασβεστιτικά, των οποίων η κύρια ορυκτολογική φάση (>50%) είναι ασβεστίτης (CaCO_3), και δολομιτικά, με την κύρια φάση (>50%) να είναι δολομίτη ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). Τέλος, χαρακτηριστικό των μαρμάρων είναι η ανάκλαση του φωτός, από τους μικροκρυστάλλους, κατά την παρατήρηση θραυσιγενούς επιφάνειας, προκαλώντας την λεγόμενη μαρμαρυγή, από την οποία πήραν και το όνομά τους.

1.2.2 Ορυκτολογική σύσταση

Όπως αναφέρθηκε στον ορισμό, το μάρμαρο μπορεί να προέρχεται από μητρικό πέτρωμα (πρωτόλιθο) είτε ασβεστίτη είτε δολομίτη. Εκτός από τη σύνθεση, διαφέρουν τόσο στις φυσικές ιδιότητες όσο και στις χημικές (Πίνακας 1.1): η πυκνότητα και ο δείκτης διάθλασης είναι μεγαλύτερος στον δολομίτη, ο ασβεστίτης αντιδρά με ψυχρά διαλύματα οξέων, ενώ χρωματίζεται μπλε, μετά από βρασμό για 5 min με $(\text{CuNO}_3)_2$, και ιώδες σε διάλυμα 0,1% αλιζαρίνης-S σε 15N HCl, σε αντίθεση με τον δολομίτη ο οποίος διατηρεί το χρώμα του και στις 2 περιπτώσεις (Weast 1972; Deer et al. 1975).

Αναλυτικότερα για τα θεμελιώδη ορυκτά του μαρμάρου:

Ασβεστίτης

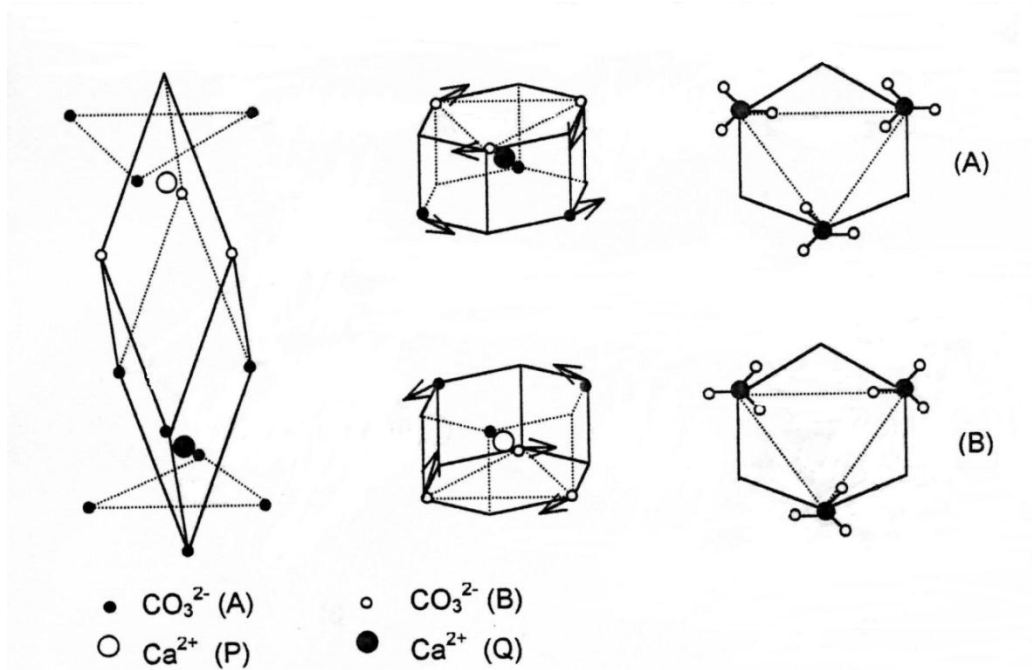
Ο ασβεστίτης είναι η σταθερότερη από τις πέντε μορφές του ανθρακικού ασβεστίου CaCO_3 , με τις άλλες τέσσερις να είναι ο αραγωνίτης, που απαντάται συχνά στη φύση, αλλά όχι στα μάρμαρα, τα CaCO_3 -II και CaCO_3 -III, τα οποία σχηματίζονται συνθετικά, και το $\mu\text{-CaCO}_3$, τη μετασταθή μορφή του βατερίτη (Weast 1972; Deer et al. 1975).

Ο ασβεστίτης κρυσταλλώνεται στο τριγωνικό σύστημα, ενώ η στοιχειώδης κυψελίδα του είναι ρομβόεδρο με πλευρά $a=6,37\text{\AA}$, γωνίας $a=46^\circ 05'$ και αντιστοιχεί σε δύο μόρια CaCO_3 (Σχ. 1.2). Επίσης, στο σχήμα 1.2 φαίνεται ότι οι δύο θέσεις του Ca^{2+} στην κυψελίδα (P και Q) δεν είναι ισοδύναμες από πλευράς συμμετρίας, αφού τα οξυγόνα των οκταέδρων τους έχουν διαφορετικό προσανατολισμό.

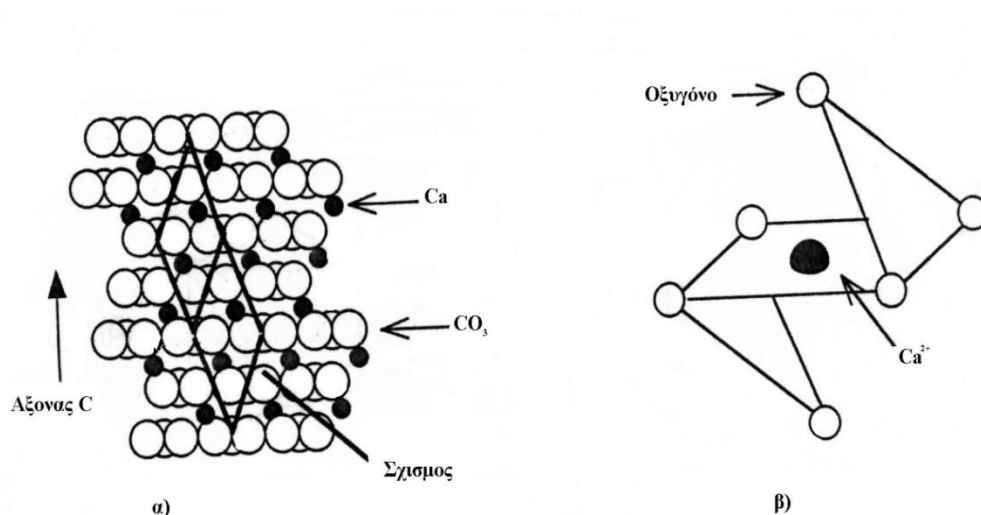
Η επανάληψη στο χώρο της κυψελίδας δημιουργεί μία δομή που αποτελείται από αλληπάλληλες στοιβάδες ιόντων Ca^{2+} και CO_3^{2-} (Σχ. 1.3α), ενώ κάθε ιόν Ca^{2+} βρίσκεται στο κέντρο οκταέδρου που στις κορυφές του βρίσκονται οξυγόνα από διαφορετικές ανθρακικές ρίζες (Σχ. 1.3β).

Ο κρύσταλλος του ασβεστίτη σπάει κατά μήκος του επιπέδου $\{10\bar{1}1\}$ στο οποίο πραγματοποιείται διάσπαση των λιγότερων ατομικών δεσμών (Σχ. 1.3α), ενώ παρουσιάζει ισχυρή διπλοθλαστικότητα και είναι άχρωμος ή λευκός. Η πυκνότητα του καθαρού ασβεστίτη, στους 18°C , είναι 2710 kg/m^3 και η σκληρότητά του είναι 3 της κλίμακας Mohs.

Στο πλέγμα του ανθρακικού ασβεστίου τα ιόντα Ca^{2+} αντικαθίστανται συχνά από ιόντα παραπλήσιας ακτίνας (Πίνακας 1.2) όπως Mn^{2+} (Σχ. 1.4), Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Sr^{2+} κ.α. ενώ σπανιότερα από τα ιόντα Ba^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} .

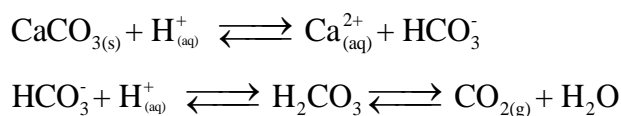


Σχήμα 1.2 Η μοναδιαία κυψελίδα του ασβεστίτη. Στα σχεδιαγράμματα (A) και (B) φαίνεται πως αλλάζει η συμμετρία των θέσεων Ca^{2+} λόγω του διαφορετικού προσανατολισμού των ατόμων οξυγόνου στα τρίγωνα CO_3^{2-} (Kikuchi and Matarrese 1960).

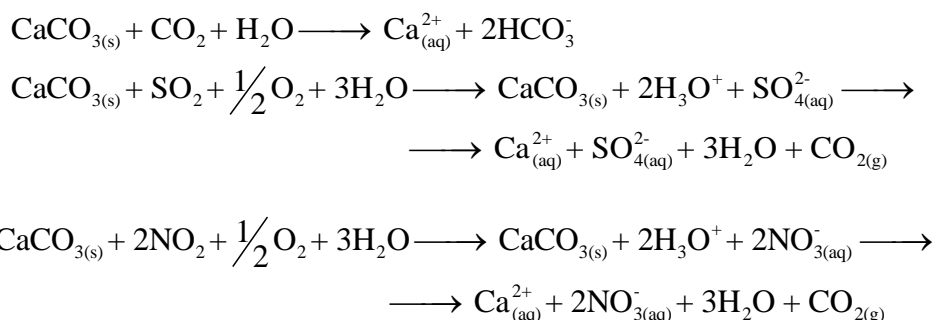


Σχήμα 1.3 α) Διάταξη των ιόντων του πλέγματος CaCO_3 στο χώρο. Φαίνεται η μοναδιαία κυψελίδα και η διεύθυνση σχιστότητας (Barnett et al. 1985). β) Η οκταεδρική συμμετρία θέσης του ιόντος Ca^{2+} (Blanchard and Chasteen 1976).

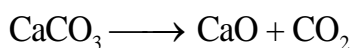
Η διαλυτότητα του ασβεστίτη στο νερό στους 25°C είναι μόλις 0,015g/l, όμως διαλύεται εύκολα σε αραιά οξέα με χαρακτηριστικό αναβρασμό εξαιτίας της απελευθέρωσης του CO₂ (Weast 1972).



Στη φύση ένα αραιό όξινο διάλυμα είναι το νερό της βροχής που περιέχει το φυσικό CO₂ ενώ στις πόλεις περιέχει και τους ρύπους NO₂, SO₂ (Καλιφατιδου 1990).



Επίσης, ο ασβεστίτης διαλύεται εύκολα σε ασθενή οργανικά οξέα, όπως το CH₃COOH και τα χουμικά οξέα. Οι μηχανισμοί διαλυτοποίησης του έχουν μεγάλη σημασία για τη διάβρωση και την προστασία των ασβεστιτικών πετρωμάτων και έχουν μελετηθεί εκτενώς (Simon et al. 1992; Σκουλικίδης 2000). Ο ασβεστίτης διασπάται περίπου στους 900°C και σε 1 atm σύμφωνα με την αντίδραση:



ενώ σε μεγαλύτερες πιέσεις του CO₂ η θερμοκρασία διασπάσεως αυξάνεται σημαντικά. Τέλος αντιδρά και με άλλα ορυκτά κατά τη διάρκεια της μεταμόρφωσης, σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις.

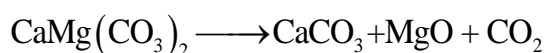
Δολομίτης

Ο δολομίτης, CaMg(CO₃)₂, κρυσταλλώνεται στο τριγωνικό σύστημα όπως και ο ασβεστίτης, αλλά το ένα από τα δύο ιόντα Ca²⁺ της στοιχειώδους κυψελίδας έχει αντικατασταθεί από ένα μικρότερης ακτίνας ιόν Mg²⁺. Ως εκ τούτου, το ρομβόεδρο του δολομίτη έχει διαφορετικές διαστάσεις από αυτό του ασβεστίτη, με a=6,015 Å και α=47°07'. Επίσης, η κυψελίδα του δεν έχει άξονες συμμετρίας 2^{ης} τάξης παρά μόνο έναν άξονα 3^{ης} τάξης και ένα κέντρο αναστροφής. Στον καθαρό δολομίτη οι στοιβάδες των κατιόντων αποτελούνται εναλλάξ από Ca²⁺ και Mg²⁺ (Weast 1972; Deer et al. 1975).

Ο κρύσταλλος του δολομίτη σπάει κατά μήκος του επιπέδου {10 $\bar{1}$ 1}, ενώ παρουσιάζει διπλοθλαστικότητα και είναι άχρωμος ή λευκός. Η πυκνότητα του καθαρού δολομίτη, στους 18°C, είναι 2872 kg/m³ και η σκληρότητά του είναι 3,5-4,0 της κλίμακας Mohs.

Αντίστοιχα με τον ασβεστίτη στο πλέγμα του CaMg(CO₃)₂ τα ιόντα Mg²⁺ αντικαθίστανται συχνά από ιόντα παραπλήσιας ακτίνας όπως Mn²⁺, Zn²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺ και Co²⁺ ενώ τα ιόντα Ca²⁺ από Mn²⁺, Fe³⁺, Ba²⁺ και Pb²⁺.

Το ιόν του Mg^{2+} έχει μικρότερο μέγεθος από αυτό του Ca^{2+} , δημιουργώντας έτσι μεγαλύτερη συγκέντρωση φορτίου, με συνέπεια ο δεσμός O-C, στο $MgO-CO_2$ να σπάει ευκολότερα από τον $CaO-CO_2$. Για τον λόγο αυτό, ο δολομίτης διασπάται σε χαμηλότερη θερμοκρασία από τον ασβεσίτη, κάτω από 730-760°C, συμφωνά με την αντίδραση:



Πίνακας 1.1 Ορυκτολογική περιγραφή κρυστάλλων ασβεσίτη και δολομίτη (Dana 1963; Deer et al. 1975; Blackburn and Dennen 1994).

Ορυκτολογική περιγραφή	Κρύσταλλος ασβεσίτη	Κρύσταλλος δολομίτη
Σύνθεση	Ανθρακικό ασβέστιο $CaCO_3$ CaO 56% CO ₂ 44%	Ανθρακικό ασβέστιο-μαγνήσιο $CaMg(CO_3)_2$ CaO 30,4% MgO 21,7% CO ₂ 49,7%
Κρυσταλλογραφική δομή		
Κρυσταλλικό σύστημα	Τριγωνικό R $a=6,37\text{\AA}$ $a=46^\circ 05'$	Τριγωνικό R $a=6,015\text{\AA}$ $a=47^\circ 07'$
Ομάδα συμμετρίας	$\bar{3} 2/m$	$\bar{3}$
Μορφή κρυστάλλων	Πρίσματα, ρομβόεδρα και σκαληνόεδρα	Πρίσματα και ρομβόεδρα
Επίπεδα διδυμίας	{01 $\bar{1}2$ }, {0001}	{0221}, {0001}
Φυσικές Ιδιότητες		
Τέλειος σχισμός	{10 $\bar{1}1$ }	{10 $\bar{1}1$ }
Σκληρότητα (Mohs)	3	3-4,5
Πυκνότητα	2710 kg/m ³	2872 kg/m ³
Διαφάνεια	Διαφανής	Ημιδιαφανής
Δείκτης διάθλασης	$\omega=1,658$ $\epsilon=1,486$	$\omega=1,679$ $\epsilon=1,500$
Χρώμα	Άχρωμο ή λευκό	Άχρωμο ή λευκό
Χημικές Ιδιότητες		
Διαλυτότητα (H ₂ O)	15 mg/l	320 mg/l
Αντίδραση με αραιά, ψυχρά διαλύματα οξέων	Αναβράζει εκλύοντας CO ₂	Δεν αντιδρά

Δευτερεύοντα ορυκτά

Εκτός του ασβεσίτη και του δολομίτη, στο μάρμαρο απαντώνται και διάφορα άλλα δευτερεύοντα ή συνοδευτικά ορυκτά σε ελάχιστες όμως ποσότητες στο λευκό μάρμαρο, αλλά μεγαλύτερες στα έγχρωμα μάρμαρα. Η ποσότητα και το είδος τους εξαρτάται από το αρχικό ιζηματογενές πέτρωμα

αλλά και τις συνθήκες μεταμόρφωσης του μαρμάρου. Τα συνηθέστερα είναι τα πυριτικά: χαλαζίας, μοσχοβίτης, φλογωπίτης, κ.α. και τα μη πυριτικά: γραφίτης, αιματίτης, μαγνητίτης κ.α. Τα δευτερεύοντα ορυκτά είναι συνήθως υπεύθυνα για αποχρώσεις, χρωματισμούς και φλεβώσεις στο μάρμαρο ή για τη μεταβολή άλλων ιδιοτήτων του μαρμάρου όπως την σκληρότητα και την σχιστότητα, ανάλογα με το είδος και την συγκέντρωσή τους (Παπαγεωργάκης 1967).

1.2.3 Σχηματισμός του μαρμάρου

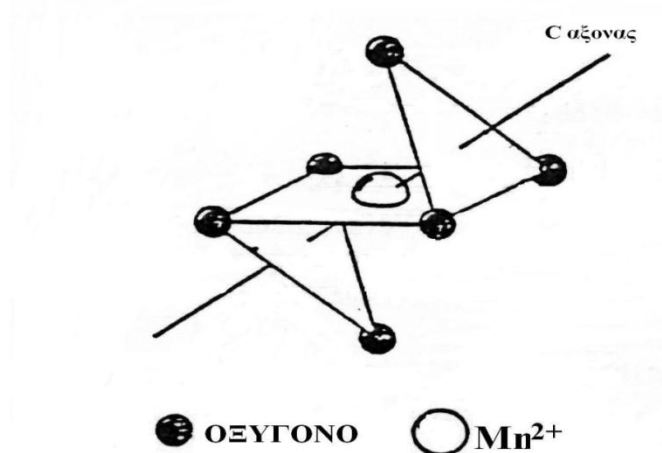
Ιζηματογένεση - Διαγένεση

Κατά την προκάμβριο περίοδο κάποια από τα πρώτα βακτήρια και φυτά αρχίζουν να απορροφούν το ανθρακικό ασβέστιο από την θάλασσα σχηματίζοντας μεγάλες μάζες στερεού ανθρακικού ασβεστίου σε ζελατινώδη μορφή. Αργότερα, εμφανίζονται εξελιγμένα θαλάσσια ζώα τα οποία απορροφούν το ανθρακικό ασβέστιο της θάλασσας και σχηματίζουν προστατευτικά κελύφη και όστρακα, τα οποία μετά το θάνατό τους, εναποτίθενται στον πυθμένα της θάλασσας. Τα αρχαία αυτά νεκροταφεία των θαλάσσιων ζώων και των παραγώγων των φυτών, τα ανθρακικά ιζήματα δηλαδή, με την επίδραση αλλαγών στον πυθμένα (βύθιση ή άνοδο) ή το βάθος (ξήρανση) των θαλασσών δημιουργούν ασβεστολιθικά πετρώματα (ασβεστίτης) (Davis 1964). Η παρουσία μεγάλων συγκεντρώσεων Mg^{2+} στο αρχικό ίζημα ευνοεί το σχηματισμό αραγωνίτη, ο οποίος όμως είναι μετασταθής και σε πιέσεις κάτω των 4kbar μετατρέπεται σε ασβεστίτη (Mandi 1993).

Ο σχηματισμός του δολομίτη αποτελεί ένα από τα μεγάλα μυστήρια της γεωλογίας. Ο σχηματισμός δολομίτη υπό τις παρούσες συνθήκες στο περιβάλλον είναι εξαιρετικά σπάνιος, ενώ και στο εργαστήριο ο σχηματισμός του επιτυγχάνεται σε συνθήκες που δεν μπορούν να απαντηθούν στην φύση. Η πιο διαδεδομένη θεωρία ήταν μέχρι το 2000 ο σχηματισμός δολομίτη με σταδιακή αντικατάσταση των ιόντων Ca^{2+} από Mg^{2+} στον ήδη σχηματισμένο ασβεστόλιθο, σε διάλυμα μεγάλης αλατότητας (5-6) και υψηλής συγκέντρωσης σε Mg^{2+} ($Mg^{2+}/Ca^{2+}=6-10$) με μια πολύ αργή διαδικασία, σχηματισμός δολομίτη πάχους 0,1m σε 1000 χρόνια (Bathurst 1986). Ωστόσο το γεγονός ότι τα προκάμβρια ανθρακικά πετρώματα είναι ως επί το πλείστο δολομίτες και η ανακάλυψη σχηματισμού δολομίτη στη λίμνη Lagoa Vermelha στη Βραζιλία σε συνθήκες παρόμοιες με της προκάμβριου εποχής, ώθησαν τους ερευνητές σε νέα πειράματα και θεωρίες σχηματισμού του δολομίτη. Οι Vasconcelos et al (1995) πρότειναν την διαμεσολάβηση μικροβιακών διεργασιών για το σχηματισμό του δολομίτη σε χαμηλές θερμοκρασίες και η θεωρία αποδείχθηκε σωστή όταν με την δράση θειο-αναγωγικών βακτηρίων σε χαμηλές θερμοκρασίες σχηματίστηκε δολομίτης (Warthmann et al. 2000).

Κατά τη διάρκεια της ιζηματογένεσης των ασβεστόλιθων ή δολομιτών, στη θέση των ιόντων Ca^{2+} κρυσταλλώνονται και άλλα ιόντα με παρόμοιες ιοντικές ακτίνες, όπως τα Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Sr^{2+} κ.α. (Σχ. 1.4, Πίνακας 1.2). Η περιεκτικότητα του ιζηματογενούς πετρώματος σε Mn^{2+} , η αναλογία Sr^{2+}/Ca^{2+} και η ισοτοπική αναλογία $^{18}O/^{16}O$ και $^{13}C/^{12}C$ εξαρτώνται από τις συνθήκες εναπόθεσης: α) την θερμοκρασία του νερού, β) την ισοτοπική σύσταση του νερού και γ) την αρχική ισοτοπική σύσταση των ανθρακικών ιζημάτων (Pike 2000; Attanasio et al. 2006). Παρόλο που η ισοτοπική σύσταση των σύγχρονων ωκεανών μπορεί να θεωρηθεί σταθερή δεν συμβαίνει το ίδιο και με τη θερμοκρασία. Η θερμοκρασία του νερού ευθύνεται για την διαδικασία εξάτμισής του, που έχει ως αποτέλεσμα να απομακρύνονται κατά προτίμηση μόρια με ελαφρύτερα ισότοπα, εμπλουτίζοντας τελικά το ίζημα με βαρύτερα ισότοπα. Οι διαφορετικές τιμές της θερμοκρασίας από περιοχή σε περιοχή είναι αναμφίβολα ο πρώτος λόγος για τις μεταβολές της ισοτοπικής σύστασης του

εναποτιθέμενου ανθρακικού ασβεστίου, ενώ οι μικρές διαφοροποιήσεις της ισοτοπικής σύστασης των ωκεανών, συγκρινόμενες με το φαινόμενο της θερμοκρασίας, επηρεάζουν οριακά την τελική ισοτοπική σύσταση του μητρικού πετρώματος. Τέλος, η ισοτοπική σύσταση μπορεί να επηρεαστεί από κλασμάτωση των ισοτόπων λόγω θαλάσσιων ή ποτάμιων ρευμάτων και μεταβολικών φαινομένων οργανισμών που αποβάλλουν ανθρακικό ασβέστιο (Attanasio et al. 2006). Η αρχική ισοτοπική σύσταση των ανθρακικών εναποθέσεων εξαρτάται και πάλι από την θερμοκρασία του νερού στο οποίο δημιουργήθηκαν, ενώ τα ιζήματα βιολογικής προέλευσης επηρεάζονται και από την αλατότητα του νερού (Tang et al. 2012).



Σχήμα 1.4 Ο κρύσταλλος του ασβεστίτη όπου το Ca^{2+} έχει αντικατασταθεί από ένα Mn^{2+} (Blanchard and Chasteen 1976).

Πίνακας 1.2 Ακτίνες ιόντων στον κρύσταλλο CaCO_3 (Meerssche and Feneau-Dupont 1976)

Ιόν	Ιοντική Ακτίνα (Å)
Ca^{2+}	1,06
Mn^{2+}	0,91
Mg^{2+}	0,78
Fe^{3+}	0,67
Fe^{2+}	0,82
Sr^{2+}	1,27
Eu^{2+}	1,17
Ce^{3+}	1,01

Κατά τη διάρκεια των περίπλοκων σταδίων της διαγένεσης (συμπύεση, συγκόλληση και ανακρυστάλλωση) η ισοτοπική αναλογία του πετρώματος μπορεί να μεταβληθεί. Κατά την συμπύεση η ισοτοπική αναλογία δεν αλλάζει άμεσα, αλλά εξαιτίας των μεταβολών στο πορώδες

επηρεάζεται στην συνέχεια από την αλληλεπίδραση με τα μεταμορφικά υγρά (βλ. Μεταμόρφωση). Στα στάδια της συγκόλλησης και της ανακρυστάλλωσης συμβαίνουν οι μεγαλύτερες μεταβολές της ισοτοπικής αναλογίας καθώς είναι δυνατόν να εισαχθούν νέα ιζήματα που έχουν σχηματιστεί σε διαφορετικές συνθήκες από το αρχικό ιζήμα και άρα διαφορετικών ισοτοπικών αναλογιών. Τέλος, τα διάφορα οργανικά υλικά αποσυντίθενται, απελευθερώνοντας H_2S , ένα μέρος του οποίου παγιδεύεται στο πέτρωμα. Κατά τη θραύση των ανθρακικών ορυκτών απελευθερώνονται πάλι δίνοντας την χαρακτηριστική οσμή του H_2S . Το φαινόμενο είναι εντονότερο στα γκρίζα μάρμαρα τα οποία οφείλουν το χρώμα τους και στα αυξημένα οργανικά υλικά κατά τη διαδικασία της εναπόθεσης.

Μεταμόρφωση

Μεταμόρφωση ονομάζεται η ιστολογική, ορυκτολογική και χημική μεταβολή ενός πετρώματος χωρίς να περάσει από το στάδιο της τήξης. Η μεταμόρφωση πραγματοποιείται αφού το αρχικό πέτρωμα βρεθεί σε μεγάλα βάθη στη γη και δεχτεί υψηλή λιθοστατική πίεση, διάφορες παραμορφωτικές τάσεις και υψηλές θερμοκρασίες (Δημητριάδης 1988; Δαβή 1991). Κατά την μεταμόρφωση τα πετρώματα αποτελούν ένα κλειστό σύνολο μέσα στο οποίο τα ορυκτά μετατρέπονται σε άλλες σταθερότερες μορφές και μπορούν να συμβούν μετατροπές ορυκτού σε άλλο ορυκτό ή αντιδράσεις αθροισμάτων ορυκτών με αθροίσματα άλλων ορυκτών (Μιγκίρος 1996).

Τα είδη μεταμόρφωσης είναι τρία: α) μεταμόρφωση επαφής, η οποία συνδέεται με την άνοδο του μάγματος, β) δυναμομεταμόρφωση, που συντελείται κατά την ορογένεση και γ) μεταμόρφωση περιοχής που πραγματοποιείται στα βαθύτερα σημεία της λιθόσφαιρας, κυρίως σε ζώνες ορογένεσεων ή σε βαθύτερες περιοχές γεωσυγκλιών, όπου τα ιζηματογενή πετρώματα βυθίζονται συνεχώς χαμηλότερα στη λιθόσφαιρα. Το μάρμαρο είναι προϊόν μεταμόρφωσης περιοχής κατά την οποία το αρχικό πέτρωμα ανακρυσταλλώνεται, μεταβάλλει τα ιστολογικά χαρακτηριστικά και τις φυσικοχημικές του ιδιότητες, ενώ αποβάλλονται πληροφορίες ιζηματογενούς προέλευσης, όπως οργανικές ουσίες και απολιθώματα και συμπεριλαμβάνονται νέα μεταμορφωμένα ορυκτά στο κρυσταλλικό του πλέγμα.

Ανάλογα με τον βαθμό μεταμόρφωσης, τα μάρμαρα χαρακτηρίζονται ως πολύ χαμηλού, χαμηλού, μέσου και υψηλού βαθμού (A, B, C και D κατά Winkler) μεταμόρφωσης. Οι πιέσεις και θερμοκρασίες που αναπτύσσονται κατά την διαδικασία μετατροπής των ασβεστόλιθων σε μάρμαρο μπορεί να φτάσουν έως και $700^{\circ}C$ και $700atm$. Ο βαθμός μεταμόρφωσης εξαρτάται από τις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας στο υψηλότερο στάδιο και ανιχνεύεται από την παρουσία συγκεκριμένων ορυκτών που ονομάζονται ορυκτά δείκτες. Κατά την μεταμόρφωση, η ανάπτυξη των κρυστάλλων του ασβεστίτη γίνεται με τρόπο που να εξασφαλίζεται η μικρότερη δυνατή διεπιφάνεια μεταξύ των κρυστάλλων και η ενεργειακά σταθερότερη διάταξη. Έτσι, το μέγεθος των κρυστάλλων αυξάνεται ανάλογα με τη θερμοκρασία μεταμόρφωσης, τη διάρκεια της μεταμόρφωσης αλλά και το μέγεθος των κρυστάλλων στο μητρικό πέτρωμα, συντελώντας έναν έμμεσο αλλά όχι απόλυτο δείκτη μεταμόρφωσης (Winkler 1985; Covey-Crump and Rutter 1989; Blackburn and Dennen 1994).

Κατά την διαδικασία παραγωγής αερίων όπως H_2O και CO_2 , που λαμβάνει χώρα στη φάση της αεριοποίησης, είναι δυνατόν να μεταβληθεί η ισοτοπική σύσταση του άνθρακα ή του οξυγόνου, αν συμβεί ισοτοπική κλασμάτωση με τη διαφυγή υλικού. Το μέγεθος της μεταβολής μπορεί να είναι από αμελητέο έως και υπολογίσιμο και εξαρτάται από τον βαθμό κλασμάτωσης και την τελική

ποσότητα που θα διαφύγει (Attanasio et al. 2006). Έχει αποδειχθεί ότι το CO₂ που εκλύεται στη φάση της αεριοποίησης είναι εμπλουτισμένο με τα βαριά ισότοπα τόσο του άνθρακα όσο και του οξυγόνου (Shieh and Taylor 1969) που σημαίνει ότι οι ισοτοπικές αναλογίες για τον άνθρακα και το οξυγόνο θα ελαττώνονται όσο αυξάνεται το φαινόμενο. Ωστόσο η παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα στην παρούσα φάση εξαρτάται από την αρχική ποσότητα χαλαζία (μέσω της αντίδρασης ασβεστίτης + χαλαζίας = βολαστονίτης και CO₂) (Wark and Watson 2004) και λαμβάνοντας υπόψη ότι τα καθαρά μάρμαρα περιέχουν ελάχιστα ποσοστά χαλαζία (<1%) (Παπαγεωργάκης 1967), η μεταβολή της ισοτοπικής αναλογίας θα είναι ένα μικρό ποσοστό της αρχικής αναλογίας του ιζήματος.

Τα μεταμορφικά ρευστά, είτε είναι προϊόν της μεταμόρφωσης είτε προέρχονται από άλλες πηγές, αποτελούνται από διάφορα ποσοστά διαφορετικών χημικών στοιχείων και ενώσεων, με το νερό και το διοξείδιο του άνθρακα να είναι τα κυρίαρχα. Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ μεταμορφικών ρευστών και του πετρώματος προκαλούν μεταβολές στην ισοτοπική του αναλογία δίνοντας τις τελικές τιμές για τα διάφορα ισότοπα (Walther and Orville 1982; Phillips et al. 1994). Η μεταβολή στην ισοτοπική σύσταση του πετρώματος είναι άμεσα εξαρτώμενη από τους μηχανισμούς αλληλεπίδρασης και την δυνατότητα εισχώρησης των μεταμορφικών ρευστών στο πέτρωμα. Διάφορες μελέτες (Arita and Wada 1990; Wickham and Peters 1992) έχουν αποδείξει ότι κατά την διαδικασία της μεταμόρφωσης περιοχής, η διαπερατότητα του μαρμάρου είναι τέτοια που επιτρέπει την ισοτοπική ανταλλαγή μεταξύ μαρμάρου και μεταμορφικών ρευστών.

1.2.4 Ιδιότητες του μαρμάρου

Χρώμα

Τα θεμελιώδη ορυκτά που σχηματίζουν το μάρμαρο είναι λευκά και ως εκ τούτου το καθαρό μάρμαρο έχει λευκό χρώμα. Εκτός όμως από το λευκό απαντώνται στη φύση πολύ συχνά το υπόλευκο ή ελαφρώς γκρίζο με μπλε φόντο, ενώ λιγότερο συνηθισμένοι είναι διάφοροι άλλοι χρωματισμοί με κόκκινες, κίτρινες, πράσινες ή άλλες αποχρώσεις. Οι διάφοροι χρωματισμοί στο μάρμαρο προέρχονται από προσμίξεις – σωματίδια στα όρια των κόκκων – τα οποία απορροφούν φως διαφόρων μηκών κύματος. Οι ανθρακούχες ουσίες προσδίδουν το γκρίζο χρώμα και συχνά το μπλε φόντο, το κόκκινο προκαλείται από τον αιματίτη, οι πράσινες αποχρώσεις από ολιβίνες ή χλωρίτες ενώ για τις κίτρινες ευθύνονται ο λειμωνίτης, ο βιοσίτης και ο φλογοπίτης (Δαβή 1991). Τέλος, το μάρμαρο χαρακτηρίζεται ως γαλακτώδες όταν το φως ανακλάται στην επιφάνεια του και εμφανίζεται ως αδιαφανές, ενώ ως χιονόλευκο όταν διεισδύει σε βάθος και ανακλάται σε επιφάνειες ασυνέχειας, κάνοντας εμφανή την διαφάνεια του.

Ιστός - Υφή

Ο ιστός περιγράφει το μέγεθος, τη μορφή και τον τρόπο σύνδεσης των κρυστάλλων, ενώ η υφή την κατανομή τους στο χώρο και τη γενική όψη του πετρώματος.

Ο ιστός των μαρμάρων μπορεί να χαρακτηριστεί ως γρανοβλαστικός ή ιστός ραφής, είτε απλός, είτε πολύπλοκος. Ο γρανοβλαστικός παρουσιάζει ισοδιαμετρικούς, πολυγωνικούς κρυστάλλους και σακχαροκοκκώδη όψη σε θραυσιγενείς επιφάνειες. Στον απλό ιστό ραφής οι κρύσταλλοι έχουν ακανόνιστο σχήμα ενώ στον πολύπλοκο σχηματίζουν αποφυάδες που εισχωρούν στις εγκολπώσεις γειτονικών κρυστάλλων. Τα δύο είδη ιστών ραφής δίνουν λείες θραυσιγενείς επιφάνειες (Δαβή 1991).

Η υφή του μαρμάρου είναι γενικά ισότροπη και συμπαγής, ωστόσο παρατηρείται συχνά και στρωματοειδής ή ταινιώδης υφή. Σε αυτή την περίπτωση οι κρύσταλλοι διατάσσονται με τον άξονα συμμετρίας τους κάθετα στη διεύθυνση σχιστότητας (Weiss 1954; Δημητριάδης 1988).

Φυσικές και μηχανικές ιδιότητες

Τα μάρμαρα, παρά το γεγονός ότι είναι μεταμορφωμένα πετρώματα, έχουν παραπλήσιες ιδιότητες με αυτά των κύριων ορυκτών τους, δηλαδή τον ασβεστίτη και τον δολομίτη. Η φαινόμενη πυκνότητα του μαρμάρου κυμαίνεται από 2670 έως 2770 Kg/cm³, ο συντελεστής υδατοαπορρόφησης από 0,1 έως 5% (μεγαλύτερος στα δολομιτικά), το μέτρο ελαστικότητας 65000 MPa, η θλιπτική τους αντοχή 70 – 150 MPa, η αντοχή στη φθορά από τριβή 2,5 - 6,0mm, η αντοχή στην πρόσκρουση 0,4 - 0,7 m, ο συντελεστής θερμικής διαστολής 0,0029 έως 0,0047 mm/m°C και ο συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας 2,47 έως 2,73 W/mK (Mandi 1993).

Χημικές ιδιότητες

Ομοίως με τις φυσικές ιδιότητες, το μάρμαρο μοιάζει με τον ασβεστίτη και τον δολομίτη και στις χημικές ιδιότητες. Τα ασβεστιτικά μάρμαρα διαλύονται εύκολα σε αραιά διαλύματα οξέων, σύμφωνα με τον ασβεστίτη, αφήνοντας ένα ελάχιστο αδιάλυτο στερεό υπόλειμμα από πυριτικά ορυκτά και γραφίτη. Τα δολομιτικά μάρμαρα δεν προσβάλλονται από αραιά όξινα διαλύματα, αλλά μόνο από θερμά διαλύματα οξέων. Επίσης έχει παρατηρηθεί επιφανειακή αποδολομιτίωση (αντικατάσταση Mg²⁺ από Ca²⁺) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (Morgolis 1989).

Γενικότερα η αλλοίωση της επιφάνειας του μαρμάρου είναι φαινόμενο αναπροσαρμογής του στις συνθήκες που επικρατούν στην επιφάνεια της γης. Οι κυριότεροι παράγοντες που ελέγχουν το φαινόμενο αυτό είναι οι ατμοσφαιρικοί ρύποι, η υγρασία, το νερό βροχής, οι άνεμοι, η ηλιακή ακτινοβολία, τα διαλυτά άλατα, οι διακυμάνσεις της θερμοκρασίας, τα βακτήρια, οι μύκητες, τα φύκη, οι λειχήνες, τα φυτά και τα πουλιά (Μοροπούλου 1991; Σκουλικίδης 2000).

1.3 Πηγές μαρμάρου στην Ελλάδα

1.3.1 Γενικά για την μαρμαροφορία της Ελλάδος

Τα κοιτάσματα του μάρμαρο αφθονούν στον ελληνικό χώρο, εμπεριέχοντας μερικές από τις καλύτερες ποιότητες λευκού και ημίλευκου μαρμάρου στον κόσμο, αλλά και αρκετές άλλες ποικιλίες διαφόρων χρωματισμών όπως μαύρες, γκρι, μπεζ, κόκκινες, πράσινες κ.α. Η μεγάλη ποσότητα μαρμάρου στον ελληνικό χώρο μπορεί να αποδειχθεί από τον όγκο των εξαγωγών για το 1^ο τετράμηνο του 2010 που ανέρχεται σε πάνω από 122.000 τόνους (ΕΛ.ΣΤΑΤ 2010) ενώ ενδεικτική είναι η συνολική παραγωγή μαρμάρου για το 2000 που ξεπέρασε τους 2.000.000 τόνους (Ε.Β.Μ. 2000).

Τα μάρμαρα στον ελληνικό χώρο τοποθετούνται στις μεταμορφωμένες ζώνες της ανατολικής Ελλάδας, με όριο από δυτικά την οροσειρά της Πίνδου και εκτείνονται τόσο βόρεια όσο και νότια. Με βάση τις γεωτεκτονικές ζώνες της Ελλάδας (Σχ. 1.5):

Στην μάζα της Ροδόπης (Σχ. 1.5, Rh) και στην Σερβομακεδονική μάζα (Σχ. 1.5, Sm) βρίσκεται μεγάλη ποικιλία μαρμάρων εξαιρετικής ποιότητας, τόσο ασβεστιτικών (Νομοί Δράμας, Καβάλας και Σερρών) όσο και δολομιτικών (Ν. Δράμας και Καβάλας), ενώ αντίστοιχα μεγάλη είναι και η παραγωγή μαρμάρου με την Δράμα και την Θάσο να αποτελούν σημαντικό κομμάτι της ελληνικής

παραγωγής. Οι δύο αυτές ζώνες συνιστούν την ελληνική ενδοχώρα και τα μάρμαρα χρονολογούνται στο παλαιοζωικό και μεσοζωικό (Aubouin et al. 1963; Jacobshagen et al. 1978).

Περιοδοπική ζώνη (Σχ. 1.5, CR): Στο δυτικό τμήμα βρίσκονται μάρμαρα χαμηλού βαθμού μεταμόρφωσης, ενώ στο τμήμα που εκτείνεται στον Έβρο βρίσκονται κυρίως ασβεστόλιθοι.

Πελαγονική (Σχ. 1.5, PI) και υποπελαγονική ζώνη (Σχ. 1.5, Sp): Στις δύο αυτές ζώνες βρίσκονται μεγάλα κοιτάσματα μεταμορφωμένων πετρωμάτων τα οποία από την αρχαιότητα μέχρι και σήμερα δίνουν πολλές ποικιλίες μαρμάρων: Λευκά και υπόλευκα στους νομούς Κοζάνης, Ημαθίας και γενικότερα στη Θεσσαλία αλλά και έγχρωμα στον νομό Ευβοίας και τον Όλυμπο. Στη σύγχρονη γεωλογία θεωρούνται ως μία ζώνη, ενώ τα μάρμαρα χρονολογούνται κυρίως στο Προκαμβριο και στο Παλαιοζωικό.

Αττικό-Κυκλαδική ζώνη (Σχ. 1.5, Ac): Πλούσια σε μάρμαρο ζώνη, η οποία επιπλέον έχει υποστεί 3 διακριτές φάσεις μεταμόρφωσης (Παλαιοζωικό-Ηώκαινο-Ολιγόκαινο/Μειόκαινο) με αποτέλεσμα να παρουσιάζει μεγάλη ποικιλία σε λευκά, ημίλευκα μάρμαρα, ασβεστιτικά και δολομιτικά αλλά και έγχρωμα (Νομοί Αττικής, Ευβοίας και νήσοι Πάρος, Νάξος, Ίος, Τήνος κ.α.).

Στις εξωτερικές ελληνίδες ζώνες (Παρνασσού - Γκιώνας, Γαβρόβου - Τρίπολης, Ιονίου και τις 3 ζώνες του Αξιού) κυριαρχούν οι ασβεστόλιθοι και μόνο στις ζώνες της Ν.Α. Πελοποννήσου, της Κρήτης και της Ρόδου απαντώνται μαρμαροφόρες περιοχές (Μουντράκης 1985).

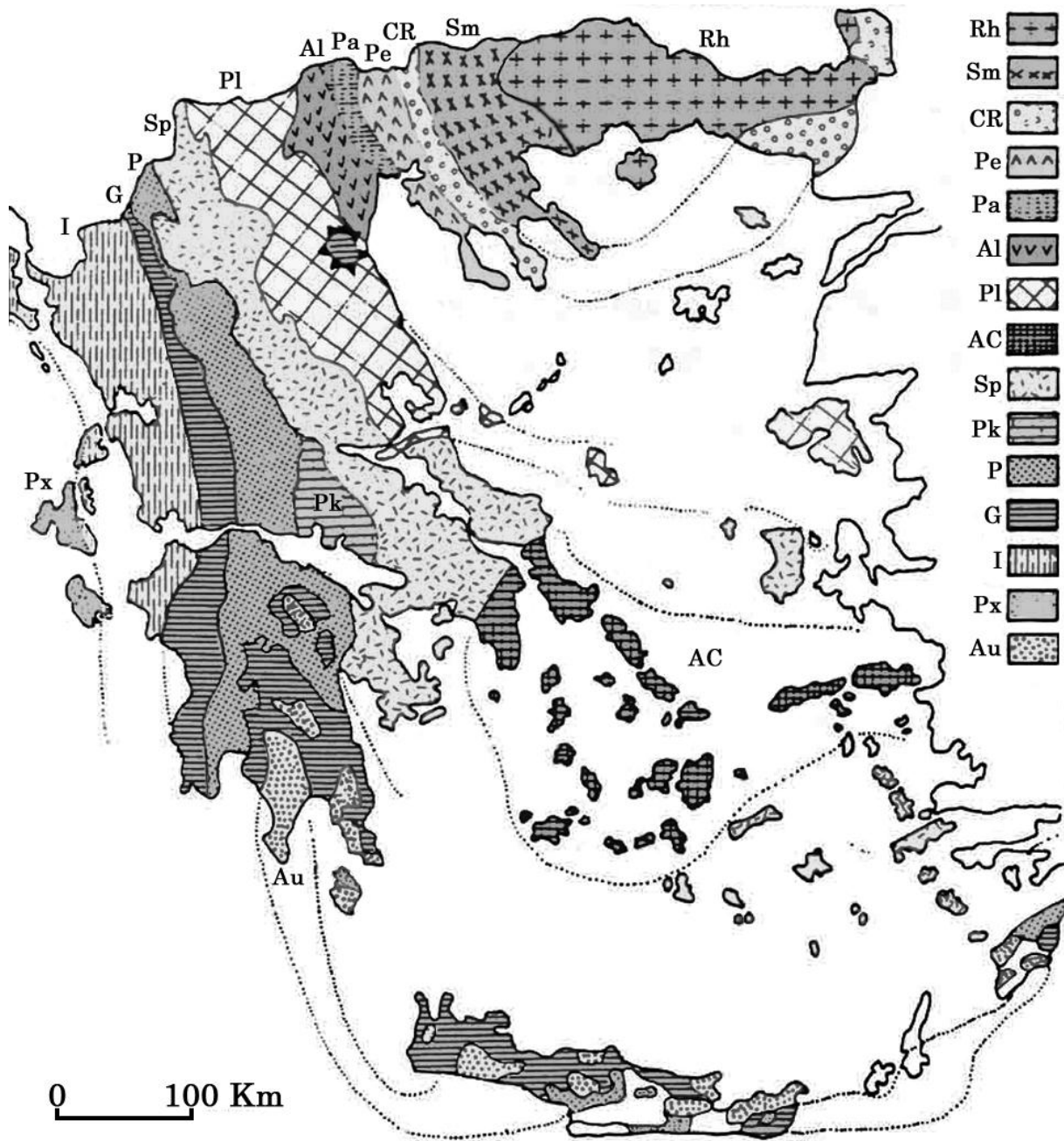
1.3.2 Αρχαία λατομεία μαρμάρου

Τα αρχαιότερα γνωστά λατομεία μαρμάρου βρίσκονται στην Νάξο και χρονολογούνται στην αρχαϊκή περίοδο, περίπου στον 7^ο αιώνα π.Χ. (Kokkorou-Alewas 1995). Στα προηγούμενα ιστορικά χρόνια (Γεωμετρική περίοδο 1200 – 800 π.Χ.) και κυρίως κατά την προϊστορική εποχή πιστεύεται ότι η «λατόμηση» του μαρμάρου γινόταν μόνο επιφανειακά και περιορισμένα, ενδεχομένως χρησιμοποιώντας ήδη αποκολλημένες πέτρες από το υπόστρωμα (Waelkens et al. 1988; Mandi 1993), θεωρία που επιβεβαιώνεται και από την παρούσα διδακτορική διατριβή (Κεφ. 5). Η έναρξη της οργανωμένης, συστηματικής λατόμησης κατά τα αρχαϊκά χρόνια συνδέεται άμεσα με τις νέες ανάγκες της τότε κοινωνίας για μεγάλες ποσότητες μαρμάρου για την κατασκευή των αρχαϊκών ναών και των γιγαντιαίων Κούρων και Κόρων. Η συνεχής ζήτηση για μάρμαρο στην συνέχεια της ιστορίας, οδήγησε στην διάνοιξη πολλών λατομείων σε βαθύτερα στρώματα, ακόμα και υπόγειων (λατομείο Νυμφών και Πάνα στην Πάρο) με σκοπό την λατόμηση καλύτερης ποιότητας ή μεγαλύτερων όγκων μαρμάρου (Korres 1988).

Τα αρχαία λατομεία, ειδικά αν είναι μικρής έκτασης, διακρίνονται σχετικά δύσκολα από το υπόλοιπο φυσικό τοπίο και ο εντοπισμός τους βασίζεται στις πιθανές ιστορικές αναφορές και κυρίως στα ίχνη αρχαίων εργαλείων, εμφανή σε όλες τις μαρμαροφόρες περιοχές της Ελλάδος, και την μεγάλη ποσότητα λατύπης που συγκεντρώνεται από την κατεργασία των εξαγόμενων όγκων. Συχνά σώζονται και εγκαταλελειμμένα ημιεργα ή ημιπεξεργασμένοι όγκοι, ενώ σπανιότερα και οι αρχαίοι οδοί λιθαγωγίας, όπως π.χ. η οδός των λατομείων της Πεντέλης προς την Ακρόπολη (Kokkorou-Alewas et al. 2010). Τα βασικά εργαλεία των αρχαίων λατόμων είναι οι ξύλινες ή μεταλλικές σφήνες και λοστοί, η βαρειά, το βελόνι, ο τύκος, το πριόνι κ.α., εκ των οποίων στα λατομεία διασώζονται και εμφανίζονται κυρίως τα ίχνη από τον τύκο, το βελόνι και τους λοστούς/σφήνες. Επιπλέον, από το σχήμα και την απόσταση των ιχνών είναι δυνατόν να διακριθεί

και η περίοδος εκμετάλλευσης, αφού η τεχνική λατόμησης διέφερε από περίοδο σε περίοδο, π.χ. αρχαϊκή και κλασική περίοδος από ρωμαϊκή ή και σύγχρονη (Korres 2000).

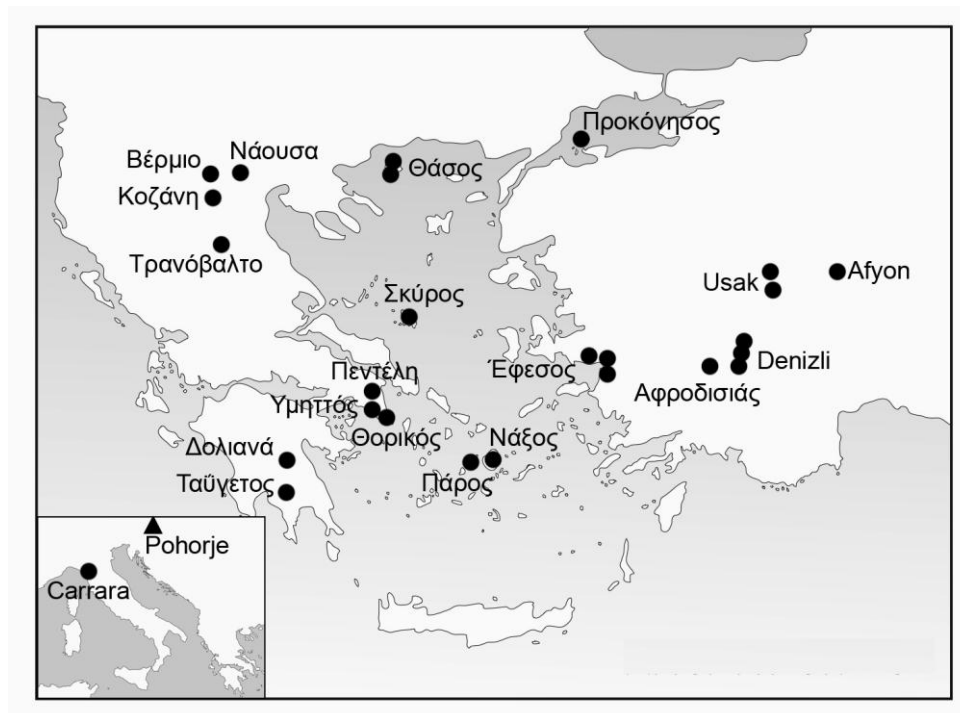
Στον πίνακα 1.3 παρατίθενται τα σημαντικότερα αρχαία λατομεία της Ανατολικής Μεσογείου με τις εκτιμώμενες περιόδους λειτουργίας, ενώ στο σχήμα 1.6 φαίνονται οι θέσεις τους μαζί με τα υπόλοιπα γνωστά τοπικά ή νέα μη-μελετημένα λατομεία.



Σχήμα 1.5 Γεωτεκτονικό σχήμα των Ελληνίδων ζωνών. Rh: Μάζα της Ροδόπης, Sm: Σερβομακεδονική μάζα, CR: Περιροδοπική ζώνη, Ζώνη Αξιού = (Pe: Ζώνη Παιανίας, Pa: Ζώνη Πάικου, Al: Ζώνη Αλμωπίας), Pl: Πελαγονική ζώνη, Ac: Αττικό-Κυκλαδική ζώνη, Sp: Υποπελαγονική ζώνη, Pk: Ζώνη Παρνασσού - Γκιώνας, P: Ζώνη Πίνδου, G: Ζώνη Γαβρόβου - Τρίπολης, I: Ιόνιος ζώνη, Px: Ζώνη Παξών ή Προαπούλια, Au: Ενότητα "Ταλέα όρη - πλακώδεις ασβεστόλιθοι" πιθανόν της Ιονίου ζώνης. (Μουντράκης 1985)

Πίνακας 1.3 Τα σημαντικότερα αρχαία λατομεία της ανατολικής Μεσογείου (Polikreti 1999).

Λατομείο	Μάρμαρο	Έναρξη
Μέλανες, Νάξος	Χονδρόκοκκο, λευκό & ημίλευκο	7 ^{ος} – 6 ^{ος} αι. π.Χ
Απόλλωνας, Νάξος	Χονδρόκοκκο, λευκό & ημίλευκο	6 ^{ος} αι. π.Χ.
Λατομεία Πάρου	Λεπτόκοκκο & μεσόκοκκο, λευκό	7 ^{ος} αι. π.Χ.
Υμηττός, Αττική	Λεπτόκοκκο, λευκό έως γκρι	7 ^{ος} – 6 ^{ος} αι. π.Χ
Πεντέλη, Αττική	Λεπτόκοκκο, λευκό με σχιστολιθικές φλέβες	5 ^{ος} αι. π.Χ
Αλική, Θάσος	Χονδρόκοκκο, λευκό και ημίλευκο	2 ^{ος} αι. π.Χ
Βαθύ, Θάσος	Μεσόκοκκο, λευκό, δολομιτικό	7 ^{ος} αι. π.Χ.
Προκόννησος, Τουρκία	Μεσόκοκκο, λευκό με παράλληλες γκρι-μπλε φλεβώσεις	~3 ^{ος} αι. π.Χ. (Maniatis et al. 2012)
Afyon, Τουρκία	Λευκό με μοβ ακανόνιστες φλέβες	1 ^{ος} αι. μ.Χ.
Carrara, Ιταλία	Λεπτόκοκκο, λευκό	1 ^{ος} αι. μ.Χ.



Σχήμα 1.6 Αρχαία λατομεία της ανατολικής Μεσογείου. Με κύκλους τα λατομεία που έχουν μελετηθεί και υπάρχουν στις βάσεις δεδομένων του Εργαστηρίου Αρχαιομετρίας του Δημόκριτου και με τρίγωνο τα νέα λατομεία από το όρος Ροχορτζε που μελετήθηκαν στην παρούσα διατριβή, μαζί με τις πηγές μαρμάρου των Κυκλάδων.

1.4 Τεχνικές φυσικοχημικής ανάλυσης του μαρμάρου

Η ανάλυση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του μαρμάρου γίνεται με τεχνικές οι οποίες χρησιμοποιούνται και στην ανάλυση ορυκτών και πετρωμάτων γενικότερα, αλλά και με εξειδικευμένες τεχνικές που έχουν αναπτυχθεί ειδικά για το μάρμαρο και την διερεύνηση της προέλευσής του. Ακολουθεί μια σύντομη περιγραφή των κυριότερων τεχνικών που έχουν χρησιμοποιηθεί για την διερεύνηση της προέλευσης του μαρμάρου καθώς και οι δυνατότητές τους.

1.4.1 Πετρογραφική ανάλυση

Η πετρογραφική ανάλυση (Blackburn and Dennen 1994) έχει ως κύριο σκοπό την ταυτοποίηση των κύριων και δευτερευόντων ορυκτών του μαρμάρου, αλλά και τον χαρακτηρισμό του ιστού του πετρώματος, την μέτρηση του μεγέθους των κρυστάλλων και του χαρακτηρισμού των συνοδευτικών ορυκτών του. Για την πετρογραφική ανάλυση απαιτείται σχετικά μεγάλος όγκος δείγματος ο οποίος κόβεται σε λεπτές φέτες και στη συνέχεια λειαινεται ώστε να παραχθεί λεπτή τομή, διάφανη στο διερχόμενο πολωμένο φως του πετρογραφικού μικροσκοπίου. Κατά την εξέταση της λεπτής τομής η γωνία πόλωσης του φωτός αλλάζει και από το την κατάσβεση του φωτός και τις χρωματικές διαθλάσεις προσδιορίζονται τα ορυκτά του μαρμάρου ή του πετρώματος γενικότερα (Raith et al. 2012). Επιπλέον, μετρώνται τα μεγέθη των κρυστάλλων και περιγράφεται το σχήμα τους, ενώ με ειδικό υπολογιστικό πρόγραμμα μπορεί να γίνει και στατιστική ανάλυση για την κατανομή των μεγεθών των κρυστάλλων με ανάλυση fractal (Maniatis 2004).

Η πετρογραφική ανάλυση χρησιμοποιήθηκε στην πρώτη προσπάθεια για τον χαρακτηρισμό αρχαίων λατομείων και για την ταυτοποίηση της προέλευσης του μαρμάρου, όταν ο Lepsius, το 1890 (Lepsius 1890), τη χρησιμοποίησε για να μελετήσει μία συλλογή από 409 δείγματα. Από αυτή τη μελέτη κατέληξε σε περίπου 12 τύπους μαρμάρου με συγκεκριμένα χαρακτηριστικά όπως το μέγεθος των κρυστάλλων, την υφή, τον ιστό, τις ορατές προσμίξεις κ.α. (Moltesen 1994) με βάση τα οποία προσδιόριζε την προέλευση άγνωστων δειγμάτων. Η εργασία αυτή του Lepsius ήταν τόσο πρωτοποριακή, και για τα δεδομένα της εποχής αποτελεσματική, που τα χαρακτηριστικά που επέλεξε εξακολουθούν να χρησιμοποιούνται στον προσδιορισμό της προέλευσης μέχρι και σήμερα.

Η εξέταση στο πετρογραφικό μικροσκόπιο είναι μία βασική και χρήσιμη τεχνική, αλλά η χρησιμότητά της περιορίζεται σημαντικά από το γεγονός ότι το σχετικά μεγάλο μέγεθος δείγματος που απαιτείται αποκλείει στις περισσότερες περιπτώσεις την εφαρμογή της στα αναπόφευκτα μικρά αρχαιολογικά δείγματα.

1.4.2 Οπτική εξέταση στο μικροσκόπιο και μέτρηση του MGS

Το πρόβλημα της εφαρμογής της πετρογραφικής ανάλυσης στα μικρά αρχαιολογικά δείγματα επιλύθηκε έως ένα βαθμό, με την ανάπτυξη της οπτικής εξέτασης και της μέτρησης του Μέγιστου Μεγέθους Κόκκου (η διάμετρος του μεγαλύτερου κρυστάλλου) ή MGS (Maximum Grain Size), όχι σε λεπτές τομές, αλλά στην αρχική επιφάνεια του μαρμάρου. Η οπτική εξέταση και η μέτρηση του MGS μπορεί να γίνει με δυο τρόπους: α) σε σπασμένη επιφάνεια δείγματος με οπτικό μικροσκόπιο και μικροκλίμακα ή β) σε πρόσφατα σπασμένη ή στην αρχική, λειασμένη επιφάνεια ενός αρχαιολογικού αντικειμένου, με οπτικό μικροσκόπιο αν το επιτρέπει το μέγεθος του αντικειμένου, ή με γυμνό μάτι και μεγεθυντικό φακό, εξωτερική πηγή φωτός και μικρομετρική κλίμακα (Mandi 1993; Polikreti and Maniatis 2002; Maniatis 2004).

Με τη μέθοδο αυτή γίνεται εφικτός ο χαρακτηρισμός του ιστού του μαρμάρου αντίστοιχα με την πετρογραφική ανάλυση, καθώς και η μέτρηση του MGS τόσο σε μικρά αρχαιολογικά δείγματα, ή σε

αρχαιολογικά αντικείμενα που δεν μπορεί να ληφθεί δείγμα, όσο και σε γεωλογικά δείγματα. Τέλος, τα τελευταία 20 χρόνια έχει αναπτυχθεί μεγάλη τράπεζα δεδομένων με μετρήσεις του MGS από αρχαία λατομεία, τόσο στο Εργαστήριο Αρχαιομετρίας του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» όσο και σε άλλα εργαστήρια του εξωτερικού (Σχ. 2.3) (Attanasio 2003; Attanasio et al. 2006), και χρησιμοποιείται συνδυαστικά με άλλες μεθόδους προέλευσης μαρμάρου. Στο κεφάλαιο 2 θα περιγραφεί αναλυτικά ο τρόπος εφαρμογής της και στο κεφάλαιο 3 θα αναπτυχθεί πλήρως η νέα μη καταστροφική μέθοδος βασισμένη στην οπτική εξέταση.

1.4.3 Ανάλυση σταθερών ισοτόπων με φασματοσκοπία μάζας

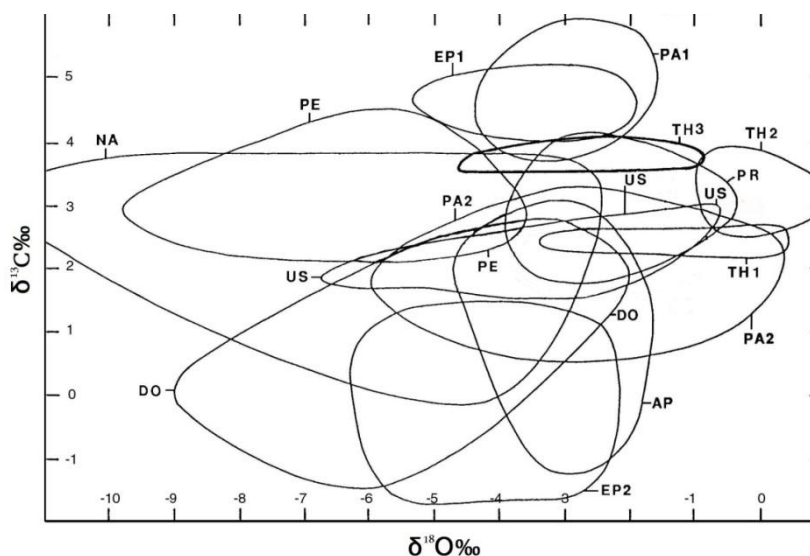
Η ανάλυση ισοτόπων με φασματοσκοπία μάζας είναι μια εξειδικευμένη εφαρμογή της απλής φασματοσκοπίας μάζας με σκοπό τον προσδιορισμό των σχετικών αναλογιών των ισοτόπων ενός δείγματος. Συγκεκριμένα στα πετρώματα προσδιορίζει τις σχετικές αναλογίες με τις οποίες τα ισότοπα ορισμένων στοιχείων από τα βασικά συστατικά εμφανίζονται σε ένα πέτρωμα, δίνοντας πληροφορίες για το σχηματισμό και την ιστορία του πετρώματος (Bowen 1988). Ειδικότερα, η μέτρηση των σταθερών ισοτόπων ανιχνεύει την εκλεκτική κλασμάτωση των σταθερών ισοτόπων, όπως διαμορφώθηκε από τις συνθήκες σχηματισμού του πετρώματος. Αντίθετα η ανάλυση των ραδιενεργών ισοτόπων των πετρωμάτων δείχνει πως διαφοροποιούνται οι λόγοι των ισοτόπων με το χρόνο, η οποία εξαρτάται την ηλικία τους.

Για τον χαρακτηρισμό του μαρμάρου και την εύρεση της προέλευσης αρχαίων έργων, χρησιμοποιείται κυρίως η μέτρηση των σταθερών ισοτόπων ^{12}C , ^{13}C , και ^{16}O , ^{18}O (Craig and Craig 1972) και ο προσδιορισμός των λόγων $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ των κυρίων ορυκτών του μαρμάρου, CaCO_3 και $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ με την τεχνική g-IRMS (gass Isotope Ratio Mass Spectrometry) η οποία είναι ανάλυση σταθερών ισοτόπων για πυρήνες ελαφρών στοιχείων. Για την ανάλυση απαιτείται πολύ μικρή ποσότητα σκόνης μαρμάρου, μικρότερη από 10mg, γεγονός που την καθιστά εφικτή ακόμα και για μικρά αρχαιολογικά αντικείμενα.

Επιπλέον, στο παρελθόν προτάθηκε η χρήση των ισοτοπικών λόγων $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ από τους Herz et al. (1982a), αλλά τα αποτελέσματα της μέτρησης τους με την τεχνική TIMS (Thermal Ionization Mass Spectrometry) για 11 αρχαία λατομεία της Μεσογείου από τους Brilli et al. (2005) έδειξαν ότι πρόσφεραν μικρότερες δυνατότητες διαχωρισμού από άλλες τεχνικές που είναι και λιγότερο χρονοβόρες και δαπανηρές όπως των σταθερών ισοτόπων άνθρακα και οξυγόνου με s-IRMS. Ωστόσο, πρόσφατη μελέτη έδειξε ότι η χρήση των ισοτόπων του Sr μπορεί να συμβάλει σε ένα βαθμό σε εφαρμογές ειδικού ενδιαφέροντος για την δυτική Ευρώπη, όπως στον διαχωρισμό ορισμένων ρωμαϊκών λατομείων της Ισπανίας από τα ρωμαϊκά λατομεία της Μεσογείου (Taelman et al. 2012).

Η ανάλυση σταθερών ισοτόπων άνθρακα και οξυγόνου χρησιμοποιήθηκε πρώτη φορά στην προέλευση του μαρμάρου από τους Graig και Craig (1972), με αποτέλεσμα μία τράπεζα δεδομένων, η οποία επεκτείνεται συνεχώς μέχρι και σήμερα (Coleman and Walker 1979; Herz 1985; Herz 1987; Herz 1992; Asgari and Matthews 1995; Matthews et al. 1995; Attanasio et al. 2006). Η προσπάθεια αρχικά έδωσε πολύ καλό αποτέλεσμα, αφού τα 60 δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν διαχώριζαν πλήρως τα λατομεία. Με την αύξηση όμως των δειγμάτων αλλά και των λατομείων δημιουργήθηκαν μεγάλες επικαλύψεις (Σχ. 1.7), οι οποίες καθιστούν τον ακριβή προσδιορισμό της προέλευσης, χρησιμοποιώντας μόνο την ανάλυση σταθερών ισοτόπων, δυνατό μόνο σε ελάχιστες περιπτώσεις. Ωστόσο η ανάλυση σταθερών ισοτόπων του άνθρακα και του οξυγόνου εφαρμόζεται

συνεχώς σε αρχαιολογικά αντικείμενα και προβλήματα προέλευσης μαρμάρου μέχρι και σήμερα με πάρα πολλές δημοσιεύσεις στη διεθνή βιβλιογραφία (Lazzarini et al. 1988; Stowel Pearson and Herz 1992; van der Merwe et al. 1999; Unterwurzacher et al. 2005; Al-Bashaireh 2011; Pensabene et al. 2012).



Σχήμα 1.7 Διάγραμμα με δεδομένα από την τράπεζα αναλύσεων ισοτόπων άνθρακα και οξυγόνου για περιοχές/λατομεία της Ελλάδας, Μικράς Ασίας και Ιταλίας (Moens 2003). Τα μεγέθη $\delta^{13}\text{C}\text{‰}$ και $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$ περιγράφονται αναλυτικά στο κεφάλαιο 2.

1.4.4 Θερμοφωταύγεια – Καθοδοφωταύγεια

Οι δυο αυτές τεχνικές είναι φασματοσκοπικές μέθοδοι εκπομπής φωτός και δίνουν πληροφορίες για το κρυσταλλικό πλέγμα και τις κρυσταλλικές ατέλειες του δείγματος.

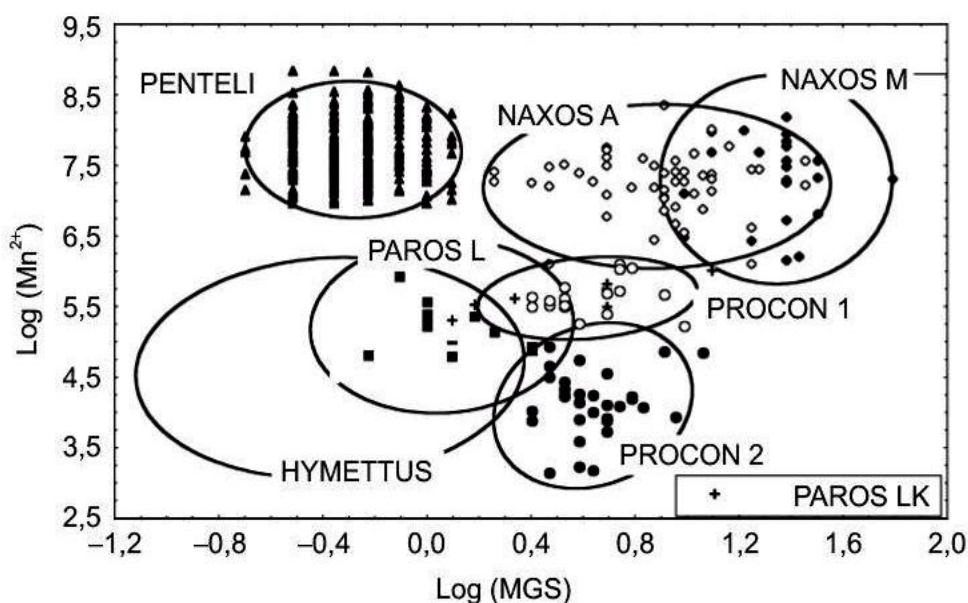
Στη θερμοφωταύγεια η εκπομπή φωτός προκαλείται όταν κατά τη θέρμανση του δείγματος, ηλεκτρόνια διαφεύγουν από τις ηλεκτρονικές παγίδες του στερεού στις οποίες έχουν δεσμευτεί λόγω ιονισμού από ιονίζουσες φυσικές ακτινοβολίες κατά την ιστορία του πετρώματος και επανασυνδέονται με οπές (κέντρα φωταύγειας), τα κέντρα αυτά στα ανθρακικά υλικά σχετίζονται με ατέλειες που συνδέονται κυρίως με ιόντα Mn^{2+} , ανθρακικές ρίζες και άλλες προσμίξεις. Η ανάλυση γίνεται σε μερικά mg κονιορτοποιημένου δείγματος. Το φάσμα είναι στην περιοχή του ορατού και δίνεται ως συνάρτηση της θερμοκρασίας ή/και του μήκους κύματος της ακτινοβολίας εκπομπής (Αφορδακός 1972; Aitken 1990). Η μέθοδος μετά από τις πρώτες δοκιμές δεν βρήκε ουσιαστική εφαρμογή στον προσδιορισμό της προέλευσης αφού η θερμοφωταύγεια του μαρμάρου εξαρτάται πολύ από την έκθεση του αντικειμένου στο ηλιακό φως, το θάψιμο στο έδαφος και άλλες παραμέτρους. Η τεχνική χρησιμοποιήθηκε πρόσφατα με σχετική επιτυχία στην χρονολόγηση θαμμένων αρχαίων αντικειμένων και μετώπων αρχαίων λατομείων και εν δυνάμει στον έλεγχο της αυθεντικότητας αρχαίων μαρμάρινων γλυπτών (Polikreti et al. 2002; Polikreti et al. 2003).

Στην καθοδοφωταύγεια η εκπομπή φωτονίων διεγείρεται από καθοδικές ακτίνες, που διαπερνούν μια λεπτή τομή του δείγματος, επικαλυμμένη με αλουμίνιο. Το φάσμα εκπομπής στα μάρμαρα καθορίζεται κυρίως από τις προσμίξεις Mn^{2+} και Fe^{3+} και λαμβάνεται ως συνάρτηση του μήκους κύματος. Η βασική συσκευή της καθοδοφωταύγειας συνδυάζεται με πετρογραφικό ή με σαρωτικό

ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, όποτε μελετάται ταυτόχρονα η λεπτή τομή του υλικού και η καθοδοφωταύγεια στις επιμέρους περιοχές του ιστού του. Οι πληροφορίες για τις προσμίξεις Mn^{2+} και Fe^{3+} μαζί με άλλες παραμέτρους λαμβάνονται με μεγαλύτερη ακρίβεια και ευκολία με την φασματοσκοπία EPR που περιγράφεται παρακάτω με αποτέλεσμα η καθοδοφωταύγεια να έχει περιορισμένη χρησιμότητα και εφαρμογές.

1.4.5 Φασματοσκοπία EPR

Η φασματοσκοπία ηλεκτρονικού παραμαγνητικού συντονισμού (Electron Paramagnetic Resonance – EPR) ανιχνεύει και χαρακτηρίζει τα παραμαγνητικά κέντρα που υπάρχουν σε ένα υλικό. Τα παραμαγνητικά κέντρα συνδέονται άμεσα με τα μονήρη ηλεκτρόνια τα οποία συμπεριφέρονται ως μικροσκοπικοί μαγνήτες ικανοί να ευθυγραμμιστούν σε διάφορες διευθύνσεις στο χώρο. Οι διευθύνσεις αυτές γενικά κατανέμονται τυχαία στο χώρο και είναι ενεργειακά εκφυλισμένες. Η εφαρμογή εξωτερικού μαγνητικού πεδίου αίρει τον ενεργειακό εκφυλισμό, π.χ. οι 2 ενεργειακές καταστάσεις του ελεύθερου ηλεκτρονίου που αντιστοιχούν σε σπιν $+\frac{1}{2}$ και $-\frac{1}{2}$ διαχωρίζονται με διαφορά ενέργειας ανάλογη της έντασης του μαγνητικού πεδίου. Με την εφαρμογή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας μικροκυμάτων είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί μετάβαση των παραμαγνητικών κέντρων σε διαφορετική ενεργειακή κατάσταση με απορρόφηση ακτινοβολίας, δίνοντας το φάσμα της απορρόφησης για κάθε κέντρο. Κάθε κορυφή ή ομάδα κορυφών του φάσματος χαρακτηρίζεται από τον παράγοντα g (Landé) και η ένταση της κάθε κορυφής είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του παραμαγνητικού κέντρου στο υλικό. Τα παραμαγνητικά κέντρα που ανιχνεύει η τεχνική στο μάρμαρο, μπορούν να καταταχθούν σε τρεις διαφορετικούς τύπους: α) τα βαριά μεταλλικά ιόντα όπως το Mn^{2+} και ο Fe^{3+} που αντικαθιστούν το ασβέστιο κατά την κρυστάλλωση του ανθρακικού ασβεστίου, β) τις οργανικές και ανόργανες ρίζες, όπως ανθρακικές και γ) δομικές ατέλειες όπως οπές, παγιδευμένα ηλεκτρόνια και ατέλειες στην κρυσταλλική δομή (Polikreti 1999; Attanasio 2003).



Σχήμα 1.8 Διάγραμμα με δεδομένα τις τράπεζες αναλύσεων EPR και MGS του εργαστηρίου Αρχαιομετρίας του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» για τα σημαντικότερα ελληνικά λατομεία της αρχαιότητας (Polikreti and Maniatis 2002).

Η πρώτη προσπάθεια με τη μέθοδο έγινε από τους Cordischi et al. (1983) χρησιμοποιώντας την ένταση και το εύρος των κορυφών του Mn^{2+} για τον διαχωρισμό των αρχαίων λατομείων. Εκτός από τις κορυφές του Mn^{2+} οι Maniatis et al. (1988) χρησιμοποιούν και εντάσεις άλλων κορυφών (Fe^{3+} , οργανικές ρίζες κ.α.) και διαχωρίζουν ικανοποιητικά μερικά από τα σημαντικότερα αρχαία λατομεία της ανατολικής μεσογείου. Η τεχνική βελτιώνεται και για πρώτη φορά χρησιμοποιείται και το MGS σε συνδυασμό με τις παραμέτρους του EPR (Mandi et al. 1992; Mandi 1993). Γίνονται εφαρμογές για πρώτη φορά σε διάφορα αρχαία μνημεία όπως των Δελφών (Déroche et al. 1989), του Αρχαιολογικού Μουσείου της Αμοργού (Kokkorou-Alewrass et al. 1995), της αρχαίας Μεσημβρίας στη Θράκη (Πολυκρέτη et al. 1996) κ.α. Το δείγμα μετράται σε μορφή σκόνης από τρυπάνι αλλά σύντομα διαπιστώνεται ότι η δειγματοληψία με τρυπάνι καταστρέφει την κρυσταλλική δομή του μαρμάρου με αποτέλεσμα την μείωση του Mn^{2+} και την εμφάνιση νέων κορυφών λόγω μηχανικής καταπόνησης (Maniatis and Mandi 1992). Η δειγματοληψία γίνεται πλέον μόνο σε μορφή μικρού κομματιού το οποίο τρίβεται απαλά σε γουδί και επιλέγονται κόκκοι συγκεκριμένης διαμέτρου και συνολικής μάζας 220 mg. Η φυσική κατανομή των παραμέτρων του EPR ελέγχεται στατιστικά, επιλέγονται λογαριθμημένες τιμές και η μεθοδολογία κωδικοποιείται (Polikreti 1999; Polikreti and Maniatis 2002). Η βάση δεδομένων επεκτείνεται και στα αρχαία λατομεία του Μακεδονικού Βασιλείου (Βάκουλης 2000) καθώς και στα λατομεία της Πάρου (Maniatis and Polikreti 2000). Οι εφαρμογές σε αρχαία γλυπτά και μνημεία είναι πολλές (Pollini et al. 1998; Kane et al. 1999; Goette et al. 1999; Butz et al. 1999; Maniatis et al. 2000). Πρόσφατα επιτεύχθηκε μείωση της απαιτούμενης μάζας του δείγματος από τα 220mg μέχρι και 20 mg (Tambakopoulos 2007) κάνοντας την τεχνική εφαρμόσιμη και σε μικρά αρχαιολογικά δείγματα. Εντωμεταξύ προς το τέλος της δεκαετίας του '90 η τεχνική εφαρμόζεται και από άλλους με μεγάλη επιτυχία, με μικρές όμως διαφοροποιήσεις στις μετρούμενες παραμέτρους (Armiento et al. 1997; Attanasio 2003) με αποτέλεσμα οι βάσεις δεδομένων που προκύπτουν να μην είναι άμεσα συγκρίσιμες. Ωστόσο, στο Εργαστήριο Αρχαιομετρίας του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» έχει δημιουργηθεί μια μεγάλη βάση δεδομένων (Σχ. 1.8) για τα σημαντικότερα ελληνικά και μικρασιατικά αρχαία λατομεία, η οποία συνεχώς επεκτείνεται και προσφέρει σημαντικό έργο στον προσδιορισμό της προέλευσης των μαρμάρινων αντικειμένων. Πλήρης περιγραφή της τεχνικής παρουσιάζεται στο κεφάλαιο 2.

1.4.6 Ανάλυση με νετρονική ενεργοποίηση

Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται ευρέως σε γεωλογικά υλικά γιατί μπορεί να προσδιορίσει τη συγκέντρωση μεγάλου αριθμού κύριων στοιχείων και κυρίως ιχνοστοιχείων, χωρίς να απαιτείται διάλυση του δείγματος ή διαχωρισμός των συστατικών του. Για την ανάλυση, σκόνη μαρμάρου (50-500mg) ακτινοβολείται με θερμικά νετρόνια σε πυρηνικό αντιδραστήρα και οι πυρήνες μεγάλου αριθμού ισοτόπων του δείγματος συλλαμβάνουν από ένα νετρόνιο, γίνονται ραδιενεργοί και αποδιεγείρονται εκπέμπον ακτινοβολία γ . Κάθε ραδιοϊσότοπο εκπέμπει ακτινοβολία γ χαρακτηριστικής ενέργειας και έχει χαρακτηριστικό χρόνο ημιζωής. Ο αριθμός των φωτονίων γ είναι επίσης ανάλογος με την περιεκτικότητα του στοιχείου στο πέτρωμα. Με την σωστή εκμετάλλευση αυτών των φαινομένων, πολλά στοιχεία ανιχνεύονται ποιοτικά και ποσοτικά με μεγάλη ευαισθησία και ακρίβεια (Grimanis and Vassilaki-Grimani 1988).

Η τεχνική χρησιμοποιήθηκε πρώτη φορά από τους Rybach και Nissen (1965), όμως τα αποτελέσματά τους αμφισβητήθηκαν αρκετά. Παρόλα αυτά, αρκετοί ερευνητές την χρησιμοποίησαν στη συνέχεια με περιορισμένη επιτυχία (Grimanis and Vassilaki-Grimani 1988; Meloni et al. 1988; Moens et al. 1992; Mandi 1993), αν και το τελικό αποτέλεσμα είναι ότι η τεχνική δεν μπορεί να διακρίνει γενικά το σύνολο των λατομείων αλλά να διαχωρίσει λατομεία ανά ζεύγη

χρησιμοποιώντας τα κατάλληλα ιχνοστοιχεία (Mandi et al. 1995). Το γεγονός ότι απαιτείται ακτινοβολήση σε πυρηνικό αντιδραστήρα, καθώς και τα μη ικανοποιητικά αποτελέσματα σε σχέση με άλλες τεχνικές οδήγησαν στην εγκατάλειψη της τεχνικής για τον προσδιορισμό του μαρμάρου.

1.4.7 Άλλες μέθοδοι ποσοτικής χημικής ανάλυσης

Για την ανάλυση του μαρμάρου έχουν χρησιμοποιηθεί άλλοτε σαν κύριες μέθοδοι, άλλοτε πάλι συμπληρωματικά προς την νετρονική ενεργοποίηση, διάφορες ενόργανες αναλυτικές τεχνικές.

Οι πιο διαδεδομένες είναι οι τεχνικές της ατομικής οπτικής φασματομετρίας απορρόφησης και εκπομπής. Και στα δυο είδη η ουσία σε υγρή μορφή εξαερώνεται και με την επίδραση ηλεκτρικής ή θερμικής ενέργειας ατμοποιείται. Στη συνέχεια, τα άτομα είτε διεγείρονται (θερμικά ή ηλεκτρικά), όποτε λαμβάνεται γραμμικό φάσμα εκπομπής, είτε απορροφούν προσπίπτουσες ακτινοβολίες, οπότε λαμβάνεται φάσμα απορρόφησης.

Τα τελευταία χρόνια ιδιαίτερη σημασία αποκτά η εφαρμογή, των λεγόμενων «μη-καταστροφικών» αναλυτικών μεθόδων που δεν απαιτούν την απόσπαση οποιασδήποτε μικρής ή μεγάλης ποσότητας υλικού και αφήνουν το εξεταζόμενο αντικείμενο ανέπαφο. Τέτοιες μέθοδοι είναι η φθορισμομετρία ακτίνων-X (XRF, X-Ray Fluorescence) και η εκπομπή ακτίνων-X από πρωτόνια (PIXE, Proton Induced X-Ray Emission). Οι τεχνικές όμως αυτές έχουν αξία μόνο στην ανάλυση κάποιων επιφανειακών στρωμάτων, χρωστικών και επεμβάσεων και δεν μπορούν να εφαρμοστούν δυστυχώς στη διερεύνηση της προέλευσης του μαρμάρου για την οποία απαιτείται ανάλυση σε βάθος του υλικού και χαρακτηρισμός παραμέτρων που σχετίζονται με την ιστορία εξέλιξης του πετρώματος και όχι απλή χημική ανάλυση.

1.5 Στατιστική επεξεργασία

Όπως έχει τονιστεί αρκετά μέχρι τώρα, ο επιτυχής προσδιορισμός της προέλευσης του μαρμάρου βασίζεται στο διαχωρισμό των περιοχών λατόμησης οι οποίες είναι και μεγάλες σε αριθμό και η κάθε μία περιέχει μεγάλο αριθμό δειγμάτων με κυμαινόμενες παραμέτρους. Η διεργασία αυτή μπορεί να γίνει με απλά διαγράμματα μίας ή δύο διαστάσεων για δεδομένα μίας ή δύο παραμέτρων αντίστοιχα, σε στατιστικά διαγράμματα όπως τα διαγράμματα πλαισίου και απολήξεων (box plots, Σχ. 1.9) ή στατιστικών κατανομών με ελλείψεις πιθανότητας (Σχήμα 1.8). Με την εφαρμογή όμως πολλαπλών τεχνικών και άρα την ύπαρξη παραπάνω από τρεις παραμέτρους είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί ειδική στατιστική επεξεργασία (ανάλυση διαχωρισμού) η οποία πολλές φορές οδηγεί σε καλύτερο διαχωρισμό των περιοχών ή και αξιολόγηση των ίδιων των παραμέτρων όσον αφορά την διακριτική τους ικανότητα.

1.5.1 Στατιστικά διαγράμματα

Διαγράμματα πλαισίου και απολήξεων – Box plots

Τα διαγράμματα πλαισίου και απολήξεων ή Box plots είναι διαγράμματα μίας διάστασης και άρα παρουσιάζουν τα δεδομένα μόνο μίας παραμέτρου. Συγκεκριμένα παρουσιάζονται στοιχεία για το εύρος τιμών της επιλεγμένης παραμέτρου και συνήθως κατηγοριοποιημένα ανά ομάδες, π.χ. τα εύρη του MGS ανά περιοχή λατόμησης (2.3). Αναλυτικά, ένα box plot μπορεί να περιλαμβάνει: α) την κεντρική τάση, β) τα μέτρα διασποράς και γ) τις ψευδείς τιμές.

α) Η κεντρική τάση μπορεί να είναι, ο αριθμητικός μέσος, ονομαζόμενος και απλά μέσος, (mean, $\sum_{i=1}^V \frac{x_i}{V}$), ή η διάμεσος (median). Η διάμεσος τιμή ενός συνόλου μετρήσεων, είναι η τιμή που έχει την ιδιότητα οι μισές τιμές να είναι μεγαλύτερες από αυτή και οι υπόλοιπες μισές μικρότερες. Αν δηλαδή το σύνολο των τιμών διαταχθεί κατά αύξουσα (ή φθίνουσα) σειρά τότε, η μεσαία μέτρηση, αν το πλήθος των μετρήσεων είναι περιττό, ή ο αριθμητικός μέσος των 2 μεσαίων μετρήσεων, αν το πλήθος είναι άρτιο, είναι η διάμεσος του συνόλου.

β) Το μέτρο της διασποράς των μετρήσεων μπορεί να παρουσιαστεί ως:

- I. Το πραγματικό εύρος των μετρήσεων (Μέγιστο – Ελάχιστο) ή το εύρος των μετρήσεων εξαιρουμένων των ψευδών μετρήσεων (βλ. παρακάτω).
- II. Το εύρος μεταξύ των άνω και κάτω Ποσοστιαίων Σημείων (percentiles). Το ποσοστιαίο σημείο X_p χρησιμοποιήθηκε πρώτη φορά από τον Galton (1882) και ορίζεται ως η μέτρηση η οποία είναι μικρότερη ή ίση από το $p\%$ του συνόλου των μετρήσεων. Π.χ. το 25° ποσοστιαίο σημείο, ή X_{25} ή $.25$ ποσοτικό σημείο (quantile) για μία παράμετρο είναι η μέτρηση για την οποία το 25% των μετρήσεων είναι μικρότερες ή ίσες με αυτή. Προφανώς το X_{50} ποσοστιαίο σημείο ταυτίζεται με την διάμεσο. Ως επί το πλείστον χρησιμοποιούνται τα εξής ποσοστιαία σημεία:
 - a. 10° ποσοστιαίο σημείο ή κάτω/πρώτο δεκατημόριο
 - b. 25° ποσοστιαίο σημείο ή κάτω/πρώτο τεταρτημόριο (Q_1)
 - c. 50° ποσοστιαίο σημείο ή μεσαίο/δεύτερο τεταρτημόριο (Q_2), διάμεσος
 - d. 75° ποσοστιαίο σημείο ή πάνω/ τρίτο τεταρτημόριο (Q_3)
 - e. 90° ποσοστιαίο σημείο ή πάνω/ένατο δεκατημόριο

Τα αντίστοιχα εύρη που χρησιμοποιούνται είναι: α) το ενδοδεκατημοριακό ($90^\circ - 10^\circ$ ποσοστιαίο σημείο) και β) το ενδοτεταρτημοριακό εύρος ($Q_3 - Q_1$). Φυσικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν και άλλα ποσοστιαία σημεία με τα αντίστοιχα εύρη.

- III. Εύρος ανάλογο του Τυπικού Σφάλματος της μέσης τιμής $\sigma_{\bar{x}}$ (Standard error), δηλαδή $a \cdot \sigma_{\bar{x}}$, με a μία σταθερά. Το τυπικό σφάλμα εισήχθη πρώτη φορά από τον Yule (1897) και αντιπροσωπεύει τη θεωρητική απόκλιση από την μέση τιμή ενός πληθυσμού (μ) και εξαρτάται από το μέγεθος του πληθυσμού (N) και την διακύμανση (variance) των μετρήσεων του πληθυσμού (σ^2):

$$\sigma_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{\sigma^2}{N}}, \text{ με } \sigma^2 = \frac{\sum_i^N (x_i - \mu)^2}{N} \text{ και } x_i \text{ η } i \text{ μέτρηση από τις } N \text{ συνολικά.}$$

Το σύνηθες όμως είναι να μη γνωρίζουμε το σύνολο του πληθυσμού, αλλά μόνο ένα μέρος αυτού, τα δείγματα δηλαδή που έχουν ληφθεί για μετρήσεις. Σε αυτή την περίπτωση το τυπικό σφάλμα εξαρτάται από τον αριθμό των δειγμάτων (ν) και την διακύμανση των μετρήσεων των δειγμάτων (s^2) σύμφωνα με τον τύπο:

$$s_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{s^2}{\nu}}, \text{ με } s^2 = \frac{\sum_i^N (x_i - \bar{x})^2}{\nu - 1} \text{ και } \bar{x} \text{ την μέση τιμή των δειγμάτων. Η διόρθωση της}$$

διακύμανσης με το λόγο $\frac{1}{\nu-1}$ αντί του $\frac{1}{\nu}$ ονομάζεται διόρθωση Bessel και εξισώνει την διαφορά της εκτιμώμενης τιμής της διακύμανσης ενός πλήθους δειγμάτων (s^2) με την προσδοκώμενη-αληθή διακύμανση του συνολικού πληθυσμού (σ^2) (Reichmann 1981).

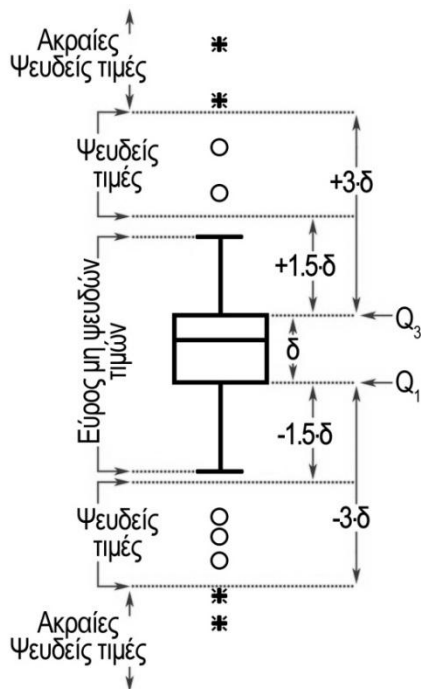
- IV. Εύρος ανάλογο της Τυπικής Απόκλισης της μέσης τιμής σ (Standard deviation) δηλαδή $a \cdot \sigma$ με a μία σταθερά. Η Τυπική Απόκλιση ορίστηκε από τον Pearson (1894) ως η τετραγωνική ρίζα της διακύμανσης του πληθυσμού ή των δειγμάτων αντίστοιχα και ισούται με:

$$\sigma = \sqrt{\sigma^2} \text{ ή } s = \sqrt{s^2}$$

Η διασπορά των τιμών παρουσιάζεται συνήθως με 2 τρόπους ανάλογα με το είδος της κεντρικής τάσης που χρησιμοποιείται. Στην περίπτωση που χρησιμοποιείται η μέση τιμή τότε, στο πλαίσιο αναπαριστάται το τυπικό σφάλμα της μέσης τιμής με εύρος συνήθως $2 \cdot s_{\bar{x}}$, και στις απολήξεις η τυπική απόκλιση με εύρος συνήθως $4 \cdot s$. Όταν χρησιμοποιείται η διάμεσος τιμή τότε, στο πλαίσιο αναπαριστάται το εύρος μεταξύ άνω και κάτω ποσοστιαίων σημείων, συνήθως το ενδοτεταρτημοριακό, και στις απολήξεις το πραγματικό εύρος (Μέγιστο – Ελάχιστο) ή συνηθέστερα το εύρος των μη ψευδών τιμών. Στην παρούσα διατριβή όλα τα διαγράμματα πλαισίου και απολήξεων δείχνουν, τη διάμεσο τιμή, το ενδοτεταρτημοριακό εύρος και το εύρος των μη ψευδών τιμών.

γ) Οι ψευδείς τιμές (outliers) είναι μη-τυπικές, σπάνιες μετρήσεις οι οποίες βρίσκονται εκτός της κατανομής των υπόλοιπων μετρήσεων μιας παραμέτρου. Οι ψευδείς τιμές μπορεί να είναι κανονικές μετρήσεις και να οφείλονται στις ιδιαιτερότητες της παραμέτρου που μετράται ή να είναι λάθος μετρήσεις και να οφείλονται σε μη τυπικό σφάλμα κατά τη μέτρηση ή τη δειγματοληψία. Γενικά υπάρχουν διάφοροι τρόποι για τον χαρακτηρισμό τιμών ως ψευδών ή ακραία ψευδών (extreme), όμως για τα διαγράμματα πλαισίου και απολήξεων χρησιμοποιείται η απόσταση από τα άκρα του πλαισίου και δίνεται ως αναλογία του εύρους του πλαισίου. Συγκεκριμένα για τα διαγράμματα που παρουσιάζονται στην παρούσα διατριβή, ως ψευδείς τιμές χαρακτηρίζονται όσες τιμές απέχουν απόσταση από το άνω ή κάτω τεταρτημόριο μεγαλύτερη των 1.5

ενδοτεταρτημοριακών ευρών και ως ακραίες ψευδείς τιμές όσες απέχουν απόσταση μεγαλύτερη των 3 ενδοτεταρτημοριακών ευρών (Σχ. 1.9)



Σχήμα 1.9 Διάγραμμα πλαισίου – απολήξεων με διάμεσο, τεταρτημόρια, εύρος μη ψευδών τιμών και ψευδείς τιμές (Hill and Lewicki 2005).

Έλλειψεις πρόβλεψης σε διαγράμματα διασποράς X-Y

Σε ένα διάγραμμα διασποράς 2 παραμέτρων είναι δυνατόν να σχεδιαστεί έλλειψη, για μία ομάδα μετρήσεων, η οποία να αντιπροσωπεύει την πιθανότητα για μια νέα μέτρηση της ομάδας, να βρεθεί στον χώρο που εσωκλείει (Montgomery 2012). Θεωρώντας ότι οι δυο παράμετροι ακολουθούν την διμεταβλητή κανονική κατανομή και από το πρόσημο του συντελεστή γραμμικής συσχέτισης των μεταβλητών, ορίζεται ο προσανατολισμός της έλλειψης, ενώ ο μεγάλος άξονας ταυτίζεται με την γραμμή παλινδρόμησης των δεδομένων. Το ποσοστό της πιθανότητας για μια νέα μέτρηση να βρεθεί στο χώρο που ορίζει η έλλειψη, καθορίζεται από συντελεστή και χαρακτηρίζει την έλλειψη (Tracey et al. 1992; Montgomery 2012). Η συνήθης τιμή του συντελεστή είναι 0,95 και η αντίστοιχη πιθανότητα 95%. Στην περίπτωση όμως που ο αριθμός των μετρήσεων είναι στατιστικά μικρός η έλλειψη με συντελεστή 0,95 αποκτά τεράστιες διαστάσεις και για πρακτικούς λόγους σε αυτή την περίπτωση χρησιμοποιούμε μικρότερο συντελεστή, αλλά όχι μικρότερο από 0,8.

1.5.2 Ανάλυση διαχωρισμού (Discriminant analysis)

Η ανάλυση διαχωρισμού (Discriminant Analysis) χρησιμοποιείται για να κατατάξει νέες, άγνωστες παρατηρήσεις σε γνωστές ομάδες. Επιπλέον, η ανάλυση συναρτησιακού διαχωρισμού (Discriminant function analysis) χρησιμοποιείται για την εύρεση μετασχηματισμού των παραμέτρων ώστε η διαφορά ανάμεσα σε 2 ή περισσότερες ομάδες να γίνει μέγιστη (Davies and Coxon 1982) διατηρώντας στο ελάχιστο τις διαφορές ανάμεσα στα μέλη της κάθε ομάδας. Στα προβλήματα της παρούσας διατριβής οι άγνωστες παρατηρήσεις είναι οι αναλύσεις των άγνωστων αρχαιολογικών δειγμάτων, ενώ οι γνωστές ομάδες είναι οι αναλύσεις των γεωλογικών δειγμάτων ομαδοποιημένα ανά περιοχή ή λατομείο προέλευσης.

Για να εφαρμοστεί η ανάλυση διαχωρισμού ή η ανάλυση συναρτησιακού διαχωρισμού σε ένα σύνολο δεδομένων πρέπει να ικανοποιούνται 4 προϋποθέσεις:

- 1) Τα δεδομένα πρέπει να προέρχονται από τυχαία δειγματοληψία
- 2) Η κατανομή των δεδομένων για κάθε ομάδα πρέπει να είναι κανονική
- 3) Η αρχική κατάταξη σε ομάδες πρέπει να είναι αληθής.
- 4) Οι παράμετροι που χρησιμοποιούνται να είναι ανεξάρτητες.

Η ικανοποίηση των προϋποθέσεων i και iii διασφαλίζεται από τον τρόπο δειγματοληψίας των γεωλογικών δειγμάτων, αφού σε κάθε μαρμαροφόρα περιοχή φροντίζεται να ληφθούν όσο το δυνατόν περισσότερα δείγματα, καλύπτοντας όλο το εύρος της περιοχής. Η προϋπόθεση ii και iv όπως θα δειχθεί στις αντίστοιχες παραγράφους των αναλύσεων ικανοποιείται από τις παραμέτρους που χρησιμοποιούνται.

Με την ανάλυση διαχωρισμού, η κατάταξη των νέων δειγμάτων στις ήδη γνωστές ομάδες της βάσης γίνεται με τον υπολογισμό του βαθμού κατάταξης του δείγματος για κάθε ομάδα. Ο βαθμός κατάταξης υπολογίζεται από τις συναρτήσεις κατάταξης που είναι σε αριθμό όσες και οι ομάδες και έχουν τη μορφή:

$$S_i = c_i + w_{i1} \cdot x_1 + w_{i2} \cdot x_2 + \dots + w_{im} \cdot x_m$$

με το δείκτη i να δηλώνει την ομάδα, τους δείκτες $1, 2, \dots, m$ τις m παραμέτρους, το c_i μια σταθερά για την i ομάδα, το w_{ij} το στατιστικό βάρος της j παραμέτρου που προκύπτει από τον υπολογισμό του βαθμού κατάταξης για την i ομάδα, x_j η τιμή της παραμέτρου j για το δείγμα και S_i ο βαθμός κατάταξης. Ανάλογα με το βαθμό κατάταξης προκύπτουν και οι πιθανότητες ένα δείγμα να ανήκει στις ομάδες.

Εκτός από τον βαθμό κατάταξης, οι πιθανότητες για ένα δείγμα να ανήκει σε μία ομάδα μπορεί να υπολογιστεί μέσω της απόστασης Mahalanobis. Ουσιαστικά η απόσταση Mahalanobis είναι η απόσταση του άγνωστου δείγματος από το κεντροειδές της υπό εξέταση ομάδας. Το κεντροειδές αναπαριστά την μέση τιμή όλων των παραμέτρων για όλα τα δείγματα της ομάδας. Για 2 σημεία στο χώρο η απόσταση Mahalanobis ταυτίζεται με την ευκλείδεια απόσταση τους. Για κάθε άγνωστο δείγμα υπολογίζονται οι αποστάσεις του από τα κεντροειδή των ομάδων και μέσω αυτών οι αντίστοιχες πιθανότητες.

Η επιτυχία της ανάλυσης αλλά και η ικανότητα μιας παραμέτρου να διαχωρίσει περισσότερο τις ομάδες ελέγχεται πολύ εύκολα από τον πίνακα κατάταξης των γνωστών δειγμάτων. Ο πίνακας κατάταξης προκύπτει θεωρώντας ένα προς ένα τα δείγματα ως άγνωστα και υπολογίζοντας την πιθανή ομάδα που προκύπτει. Η τελική κατάταξη δίνει τα ποσοστά αληθούς κατάταξης των δειγμάτων στις ομάδες τους και είναι ένα μέτρο ποσοτικής απεικόνισης της επιτυχίας της μεθόδου και των παραμέτρων που χρησιμοποιήθηκαν. Με αυτό τον τρόπο ελέγχεται αν η προσθήκη μιας νέας παραμέτρου αυξάνει τα ποσοστά επιτυχούς κατάταξης και άρα είναι χρήσιμη ή όχι.

Στα προβλήματα ωστόσο της προέλευσης του μαρμάρου σημαντικότερο ρόλο παίζει η ανάλυση συναρτησιακού διαχωρισμού, η οποία μετασχηματίζει γραμμικά τις παραμέτρους με τέτοιο τρόπο ώστε οι νέες παράμετροι να προσφέρουν τον καλύτερο δυνατό διαχωρισμό των επιλεγμένων ομάδων, αυξάνοντας την πυκνότητα των ομάδων και το ποσοστό αληθούς κατάταξης. Ωστόσο, η

εφαρμογή στατιστικών μεθόδων στο σύνολο της βάσης δεδομένων δεν βελτιώνει τον διαχωρισμό των ομάδων συνολικά, αλλά περιπλέκει περισσότερο το πρόβλημα (Polikreti and Maniatis 2002). Αντίθετα η εφαρμογή της ανάλυσης διαχωρισμού για 2-3 ομάδες που έχουν μερική ή ολική αλληλοεπικάλυψη είναι δυνατόν να συνεισφέρει σημαντικά στο διαχωρισμό τους.

Τα διαγράμματα και η στατιστική ανάλυση στην παρούσα διατριβή εφαρμόστηκαν μέσω του υπολογιστικού στατιστικού προγράμματος Statistica v8.0.

1.6 Στόχοι της έρευνας

Από την περιγραφή των μεθόδων και τα αποτελέσματά τους για την προέλευση του μαρμάρου (§1.4) γίνεται αντιληπτό ότι εκτός από την ανάλυση σταθερών ισοτόπων, την φασματοσκοπία EPR και την οπτική εξέταση και μέτρηση του MGS που συνεχίζουν μέχρι και σήμερα να εφαρμόζονται και να αναπτύσσονται, οι υπόλοιπες μέθοδοι τελικά εγκαταλείφθηκαν, είτε γιατί δεν ξεχωρίζουν με αρκετή ακρίβεια τα αρχαία λατομεία, είτε γιατί δεν είναι εύκολη η εφαρμογή τους. Τα τελευταία χρόνια μάλιστα εφαρμόζονται συνδυαστικά ανά δύο ή και οι τρεις μαζί (Polikreti and Maniatis 2002; Lazzarini and Antonelli 2003; Attanasio 2003; Attanasio et al. 2006; Tambakopoulos 2007) και με την χρήση στατιστικής ανάλυσης βελτιώνεται σημαντικά ο διαχωρισμός των αρχαίων λατομείων και ο προσδιορισμός της προέλευσης αρχαιολογικών αντικειμένων. Επιπλέον, το γεγονός ότι το υπό εξέταση υλικό αποτελεί πάντα, ανεξαρτήτως μεγέθους, ένα ανεκτίμητο κομμάτι της ιστορίας και του πολιτισμού, κάνει την όποια επέμβαση για δειγματοληψία ιδιαίτερα δύσκολη, αν και απαραίτητη για την κατανόηση τελικά των άγνωστων πτυχών της ιστορίας και των πολιτισμών που αναπτύχθηκαν κατά την αρχαιότητα στον ευρύτερο χώρο της Μεσογείου.

Η ερευνητική εργασία που θα αναπτυχθεί στην παρούσα διατριβή έχει ως βασικό στόχο την ανάπτυξη και βελτίωση των τεχνικών και των μεθόδων που ακολουθούνται στην προέλευση του μαρμάρου αρχαίων αντικειμένων με γνώμονα την ελαχιστοποίηση της τελικής επέμβασης στα αρχαιολογικά αντικείμενα και την επιτυχή εφαρμογή τους σε πραγματικά αρχαιολογικά προβλήματα. Συγκεκριμένα οι στόχοι της έρευνας είναι:

- Η διερεύνηση και η εφαρμογή μη-επεμβατικών μεθόδων σε αρχαιολογικά αντικείμενα εξάγοντας την μέγιστη δυνατή πληροφορία για τον χαρακτηρισμό του μαρμάρου, στον ελάχιστο δυνατό χρόνο. Με αυτό τον τρόπο θα μπορεί να γίνεται εξέταση μεγάλου αριθμού αντικειμένων και η ανάλυση με επεμβατικές μεθόδους να περιορίζεται σε λίγα αντιπροσωπευτικά του συνόλου αντικείμενα.
- Η ανάπτυξη μεθοδολογίας χρησιμοποιώντας την νέα μη-επεμβατική διεργασία που θα προκύψει σε συνδυασμό με τις βέλτιστες τεχνικές ανάλυσης του μαρμάρου για τον προσδιορισμό της προέλευσης.
- Η επέκταση της βάσης δεδομένων και της τράπεζας δειγμάτων από μαρμαροφόρες περιοχές αρχαιολογικού ενδιαφέροντος στις Κυκλάδες και σε αρχαία λατομεία που δεν έχουν μελετηθεί.
- Εφαρμογή των νέων μεθόδων και βάσεων δεδομένων σε αρχαιολογικά προβλήματα και επίλυσή τους.
- Εμπλουτισμός των ιστορικών δεδομένων για την χρήση και διακίνηση του μαρμάρου στις διάφορες εποχές

1.7 Δομή της διατριβής

Μετά την βασική εισαγωγή στα προβλήματα και την προϋπάρχουσα γνώση για την προέλευση του μαρμάρου, στο κεφάλαιο 2 θα περιγραφεί με λεπτομέρεια ο χειρισμός και η επεξεργασία του υλικού που βασίζεται η διατριβή, δηλαδή τα αρχαιολογικά αντικείμενα και δείγματα καθώς και τα γεωλογικά δείγματα, ενώ θα αναλυθούν λεπτομερώς οι βασικές αρχές, ο τρόπος εφαρμογής, η επεξεργασία των αποτελεσμάτων και το τελικό συμπέρασμα για κάθε φυσικοχημική τεχνική που θα εφαρμοστεί στα υλικά.

Στο κεφάλαιο 3 παρουσιάζεται η ανάπτυξη και ο τρόπος εφαρμογής της μη-επεμβατικής οπτικής εξέτασης αρχαιολογικών αντικειμένων και πως από τα αποτελέσματα της μεθόδου επιτυγχάνεται η ελαχιστοποίηση της επέμβασης των φυσικοχημικών τεχνικών.

Στο κεφάλαιο 4 παρουσιάζονται οι ενέργειες για την επέκταση των βάσεων δεδομένων. Αναφέρονται οι λόγοι που οδήγησαν στην έρευνα και μελέτη των συγκεκριμένων πηγών μαρμάρου στις Κυκλάδες, τα Δολιανά, τον Ταϊγέτο και το Rohojje της Σλοβενίας, περιγράφονται οι διαδικασίες εύρεσης και δειγματοληψίας των λατομείων και παρατίθενται τα αποτελέσματα των αναλύσεων για τον χαρακτηρισμό των μαρμαροφόρων περιοχών ή λατομείων. Τέλος παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της στατιστικής επεξεργασίας των αποτελεσμάτων για τον μέγιστο διαχωρισμό των μαρμαροφόρων περιοχών των Κυκλάδων μεταξύ τους, αλλά και των λατομείων με τα υπόλοιπα αρχαία λατομεία της βάσης δεδομένων.

Στα κεφάλαια 5-8 παρουσιάζεται η εφαρμογή των τεχνικών και μεθόδων που αναπτύχθηκαν στα κεφάλαια 2 και 3 καθώς και οι νέες βάσεις δεδομένων του κεφαλαίου 4, σε αρχαιολογικά προβλήματα προέλευσης μαρμάρου. Συγκεκριμένα, στο κεφάλαιο 5 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για τα κυκλαδικά ειδώλια και αγγεία από την ανασκαφή της Κέρου που πραγματοποιήθηκε το διάστημα 2006-2008 από την αρχαιολογική ομάδα του καθηγητή Colin Renfrew, στο κεφάλαιο 6 τα αποτελέσματα για τις ρωμαϊκές σαρκοφάγους του αρχαιολογικού μουσείου της Θεσσαλονίκης, στο κεφάλαιο 7 τα αποτελέσματα για 2 αγάλματα από την Αρχαία Στύμφαλο, στο κεφάλαιο 8 τα αποτελέσματα για διάφορα σημαντικά αγάλματα και σαρκοφάγους μουσείων της Lyon και Vienne στην Γαλλία.

Το κεφάλαιο 9 αποτελεί ουσιαστικά τον επίλογο της διατριβής, στον οποίο συνοψίζονται τα βασικά αποτελέσματα, καταδεικνύεται η συνεισφορά της στην αρχαιομετρική και αρχαιολογική επιστήμη και στον εμπλουτισμό της γνώσης μας για την λειτουργική, λατρευτική, καλλιτεχνική και οικονομική σημασία του μαρμάρου στην αρχαιότητα. Τέλος, στο τέλος του κεφαλαίου αναφέρονται οι άξονες στους οποίους θα βασιστεί η μελλοντική έρευνα και οι στόχοι που θα πρέπει να επιτευχθούν σύμφωνα με τα αποτελέσματα της παρούσας έρευνας.

Κεφάλαιο 2

2. Υλικά και μέθοδοι

2.1 Δείγματα μαρμάρου και μαρμάρινα αντικείμενα

Τα δείγματα που χρησιμοποιούνται σε όλες τις πειραματικές διαδικασίες της διδακτορικής διατριβής είναι μάρμαρο είτε από αρχαία αντικείμενα και μνημεία (αρχαιολογικά δείγματα), είτε από αρχαία λατομεία και μαρμαροφόρες περιοχές (γεωλογικά δείγματα). Η κύρια διαφορά στον χειρισμό των αρχαιολογικών και γεωλογικών δειγμάτων είναι κυρίως στον τρόπο δειγματοληψίας τους και λιγότερο στην επεξεργασία και ανάλυση τους.

2.1.1 Αρχαία μαρμάρινα αντικείμενα και δείγματα

Δειγματοληψία

Το βασικό αντικείμενο της έρευνας αυτής της διατριβής είναι τα μαρμάρινα αρχαιολογικά αντικείμενα για τα οποία οι αρχαιολόγοι, ιστορικοί τέχνης κ.α. αναζητούν την προέλευση του μαρμάρου από το οποίο είναι κατασκευασμένα. Τα αντικείμενα αυτά μπορεί να είναι αρχαία αγάλματα, αγγεία, διάφορα αρχιτεκτονικά μέλη κτιρίων (π.χ. κίονες, κιονόκρανα, δομικοί λίθοι, ορθομαρμαρώσεις κ.α.), σαρκοφάγοι, επιγραφές, ψηφίδες, κ.α. Τα μεγέθη τους διαφέρουν και μπορεί το υπό εξέταση αντικείμενο να είναι ένα μικρό ή μεγάλο θραύσμα ή και ολόκληρο το αντικείμενο, από μια μαρμάρινη ψηφίδα μερικών χιλιοστών ή ένα μικρό ειδώλιο μερικών εκατοστών μέχρι και ένα κίονα ή ένα άγαλμα που ξεπερνάει τα 2 ή 3 μέτρα σε ύψος.

Για να γίνει λήψη δείγματος πρέπει να εξασφαλίζονται μερικές βασικές προϋποθέσεις, τόσο για το αντικείμενο όσο και για το τελικό δείγμα: 1) Το μέγεθος του αντικειμένου πρέπει να είναι σχετικά μεγάλο ώστε το δείγμα που θα ληφθεί να μην επηρεάζει την ακεραιότητα ή την αισθητική του συνολικού αντικειμένου, λ.χ. ένα μικρό δείγμα από ένα κίονα είναι ασήμαντο σε σχέση με το μέγεθός του, όμως μια μαρμάρινη ψηφίδα θα χρειαζόταν ολόκληρη για να γίνουν οι απαραίτητες αναλύσεις, γεγονός απαγορευτικό. 2) Η λήψη του δείγματος δεν πρέπει να αλλοιώνει τα καλλιτεχνικά χαρακτηριστικά του αντικειμένου και την αρχαιολογική-ιστορική πληροφορία την οποία φέρει, π.χ. το σημείο δειγματοληψίας δεν θα μπορούσε να είναι από το πρόσωπο ενός αγάλματος, τις λεπτομέρειες του μανδύα του, τον γλυπτό διάκοσμο ενός κιονόκρανου ή μιας σαρκοφάγου. 3) Το δείγμα, τέλος πρέπει να είναι αντιπροσωπευτικό του συνόλου του μαρμάρου

για να εξαχθεί ασφαλές συμπέρασμα για την προέλευσή του, και άρα απαιτείται λεπτομερής και διεξοδική οπτική εξέταση του αντικειμένου (βλ. §2.2.2) προκειμένου να επιλεγεί το σωστό σημείο δειγματοληψίας.

Το σημείο της δειγματοληψίας γενικά επιλέγεται σε μη εμφανή θέση, π.χ. στην βάση ενός, μνημείου ή το εσωτερικό του για μνημεία όπως σαρκοφάγους, μεγάλα αγγεία, κλπ. Αν δεν είναι δυνατή η επιλογή τέτοιου σημείου τότε προτιμώνται ήδη σπασμένες επιφάνειες, όπως παλιά σπασίματα ή νεότερα σπασίματα που αναπόφευκτα δημιουργούνται αρκετές φορές κατά την ανασκαφή. Η δειγματοληψία γίνεται με ειδικά λεπτά καλεμάκια που ανάλογα με την ιδιαιτερότητα της επιφάνειας χρησιμοποιούνται για να αφαιρεθούν μικρά απολείψματα μαρμάρου 1-2 cm. Στο παρελθόν, χρησιμοποιήθηκε επίσης μικρός ηλεκτρικός τροχός για μερικά δείγματα, αλλά επειδή με αυτόν τον τρόπο χάνεται δείγμα κατά την κοπή και υπάρχει ο κίνδυνος θέρμανσης και μηχανικής καταπόνησης του δείγματος που επηρεάζουν τα αποτελέσματα των τεχνικών, όμοια με την παλαιότερη μέθοδο δειγματοληψίας με τρυπάνι (Maniatis and Mandi 1992), η μέθοδος αυτή εγκαταλείφθηκε.

Επεξεργασία αρχαιολογικών δειγμάτων

Τα αρχαιολογικά δείγματα εκτός από το μικρό τους μέγεθος είναι συνήθως και διαβρωμένα, τις περισσότερες φορές με αργιλοπυριτικές επικαθήσεις, από την πλευρά που ήταν εκτεθειμένη στο χώμα. Η απομάκρυνση των διαβρωμένων επιφανειών γίνεται με 2 τρόπους: α) μηχανικά, με ελαφρύ ξύσιμο χρησιμοποιώντας μικρή σπάτουλα ή χειρουργικό νυστέρι ή β) με εμβάπτιση της διαβρωμένης επιφάνειας σε ασθενές διάλυμα HCl οξέως 0,5N για μερικά δευτερόλεπτα.

Το καθαρό δείγμα στη συνέχεια τρίβεται σε αχάτινο γουδί, απαλά για να αποφευχθούν οι έντονες μηχανικές καταπονήσεις και οι παρενέργειές του, και με την χρήση βαθμονομημένων ατσάλινων κόσκινων λαμβάνονται κλάσματα μαρμάρου μεταξύ 63 και 180 nm για την φασματοσκοπία EPR και μικρότερα των 63 nm για την ανάλυση σταθερών ισοτόπων. Τα τελικά δείγματα ζυγίζονται σε ηλεκτρονικό ζυγό ακριβείας και τοποθετούνται σε ειδικά σωληνάκια χαλαζία εξωτερικής διαμέτρου 4 mm για την φασματοσκοπία EPR ή σε πλαστικά σωληνάκια για την ανάλυση ισοτόπων ή αποθήκευση.

2.1.2 Γεωλογικά δείγματα

Δειγματοληψία

Τα γεωλογικά δείγματα προκύπτουν από δειγματοληψία πεδίου σε αρχαία λατομεία ή γενικά σε μαρμαροφόρες περιοχές. Η διαφορά με τα αρχαιολογικά δείγματα είναι ότι δεν υπάρχει περιορισμός σε αριθμό δειγμάτων ή ποσότητα, αντίθετα μάλιστα είναι επιθυμητή και απαραίτητη η εκτενής δειγματοληψία μιας μαρμαροφόρας περιοχής. Τα δείγματα λαμβάνονται με τέτοιο τρόπο ώστε να καλυφθούν οι διάφορες στρώσεις και γεωλογικές διαφοροποιήσεις κάθε περιοχής, με κανονικό τρόπο, περίπου ίδιο αριθμό δειγμάτων ανά στρώση και ανά επιφάνεια, έτσι ώστε να διατηρείται πρακτικά η τυχαιότητα που απαιτείται για τις στατιστικές αναλύσεις (βλ. §1.5) των αποτελεσμάτων των αναλύσεων.

Τα δείγματα αποσπώνται από το πέτρωμα με την χρήση γεωλογικών σφυριών, ενώ αποφεύγονται τα σημεία όπου εμφανίζονται ίχνη αρχαίας λατόμησης ή επιγραφές. Η λήψη σκόρπιων κομματιών, δηλαδή πέτρες που έχουν αποκολληθεί από το πέτρωμα, αποφεύγεται και γίνεται μόνο στην περίπτωση που βρεθεί διαφορετική ποικιλία μαρμάρου από την περιοχή που εξετάζεται, ώστε να

χρησιμοποιηθούν ως δείγματα αναφοράς σε επόμενες αναζητήσεις. Η λήψη σκόρπιων κομματιών, ή η ανάλυση των ληφθέντων, αποφεύγεται γιατί δεν μπορεί να γίνει ασφαλής σύνδεσή τους με συγκεκριμένη περιοχή και εσφαλμένη τοποθέτησή τους θα αλλοίωνε την αξιοπιστία των αποτελεσμάτων. Τέλος τα δείγματα που λαμβάνονται είναι σχετικά μεγάλα, περίπου 0,5 - 1,0 dm³ έτσι ώστε να μπορούν να μελετηθούν με ασφάλεια τα μακροσκοπικά και μικροσκοπικά χαρακτηριστικά τους και να είναι δυνατή η ανάλυσή τους με πολλαπλές μεθόδους αρκετές φορές αν χρειαστεί. Ο μόνος περιορισμός είναι πρακτικός και αφορά το συνολικό βάρος και όγκο των δειγμάτων, αφού η δειγματοληψία γίνεται συνήθως στο βουνό, σε απομακρυσμένες περιοχές και η μεταφορά τους στο αυτοκίνητο πραγματοποιείται αναγκαστικά με τα πόδια.

Επεξεργασία

Το σχετικά μεγάλο μέγεθος των γεωλογικών δειγμάτων διευκολύνει την επεξεργασία και την προετοιμασία τους για αναλύσεις. Όλα τα γεωλογικά δείγματα έχουν τουλάχιστον μία μεγάλη πλευρά φρεσκοσπασμένη και καθαρή από διάβρωση σε αρκετά μεγάλο βάθος, και αυτή προτιμάται για την λήψη του τελικού κομματιού που θα τριφτεί. Επίσης, αν χρειαστεί μπορεί να γίνει και κοπή του δείγματος σε τροχό, αλλά η επιφάνειες της κοπής αποφεύγονται λόγω των έντονων μηχανικών καταπονήσεων που δέχονται.

Το καθαρό δείγμα τρίβεται και ετοιμάζεται με την ίδια διαδικασία που ακολουθείται για τα αρχαιολογικά δείγματα, δηλαδή τρίβεται σε αχάτινο γουδί, κοσκινίζεται σε ατσάλινα, βαθμονομημένα κόσκινα και τα δείγματα σε μορφή σκόνης ζυγίζονται και τοποθετούνται στα ειδικά σωληνάκια για τις αναλύσεις.

2.2 Φυσικοχημικές τεχνικές

2.2.1 Εισαγωγικά στοιχεία

Όπως αναφέρθηκε και στο κεφάλαιο 1, η χρησιμότητα και η αποτελεσματικότητα κάθε τεχνικής και μεθόδου εξαρτάται από την ικανότητά της να διαχωρίζει τις πηγές μαρμάρου και συνεπώς την ακρίβεια με την οποία προσδιορίζει την προέλευση των μαρμάρινων μνημείων. Οι τρεις τεχνικές που έχουν μονοπωλήσει το ερευνητικό ενδιαφέρον είναι α) η οπτική εξέταση και η Μέτρηση του Μέγιστου Μεγέθους Κόκκου (MGS), β) η φασματοσκοπία EPR και γ) η ανάλυση σταθερών ισotόπων (IRMS). Οι τρεις αυτές τεχνικές έχουν ξεχωρίσει κυρίως για το πλήθος των πληροφοριών που δίνουν, τις πολλές ανεξάρτητες παραμέτρους καθώς και πλέον τις πιο εκτενείς βάσεις δεδομένων που περιλαμβάνουν τα σημαντικότερα αρχαία λατομεία της μεσογείου (Maniatis 2004; Tambakopoulos 2007).

2.2.2 Οπτική εξέταση και μέτρηση MGS

Εισαγωγή

Η οπτική εξέταση και η μέτρηση του MGS γίνεται μη-επεμβατικά στο αρχαιολογικό αντικείμενο ή/και στο ληφθέν δείγμα πριν την κονιορτοποίησή του. Ο τρόπος εξέτασης και μέτρησης διαφέρει αν η εξέταση γίνεται στο δείγμα ή απευθείας στο αρχικό αντικείμενο, για το οποίο ανάλογα με το μέγεθος και την θέση που βρίσκεται ακολουθούνται διαφορετικές διαδικασίες. Σε όλες τις περιπτώσεις ο αντικειμενικός σκοπός είναι να μετρηθεί η διάμετρος του μεγαλύτερου κρυστάλλου (MGS), να εκτιμηθεί το εύρος της διαμέτρου των περισσότερων κρυστάλλων, να καταγραφούν τα

χαρακτηριστικά της υφής και του ιστού, το χρώμα, η διαφάνεια και άλλες μικροσκοπικές ή μακροσκοπικές ιδιαιτερότητες που μπορεί να παρουσιάζει το μάρμαρο όπως φλέβες, εγκλείσματα, πολυδυμίες κρυστάλλων κ.α.

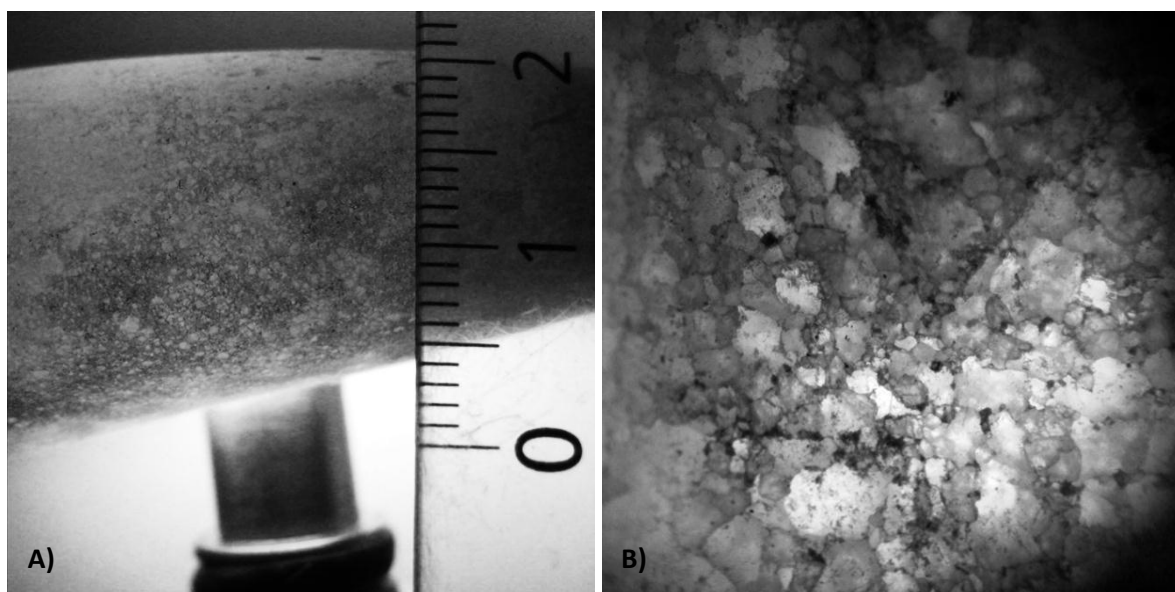
Τις περισσότερες φορές δεν είναι δυνατόν να καταγραφούν όλα τα παραπάνω δεδομένα μόνο από το δείγμα ή μόνο από το αρχαιολογικό αντικείμενο, π.χ. το δείγμα μπορεί να μην περιλαμβάνει φλέβες ή άλλα χαρακτηριστικά του μαρμάρου ή στο αντικείμενο να μην μπορεί να γίνει μικροσκοπική εξέταση λόγω διάβρωσης ή αργιλοπυριτικών επικαθίσεων. Επιπλέον η λήψη του δείγματος πρέπει να γίνεται από σημείο όπου το μάρμαρο να είναι όσο το δυνατόν πιο χαρακτηριστικό του συνόλου, αποφεύγοντας π.χ. τη λήψη δείγματος από φλέβες διαφορετικής ποιότητας μαρμάρου, άλλου ορυκτού κλπ. Για τους παραπάνω λόγους προτιμάται και επιδιώκεται να γίνεται πάντα οπτική εξέταση στο αρχικό αντικείμενο, στη συνέχεια να επιλέγεται το σημείο δειγματοληψίας και να λαμβάνεται το δείγμα (αντί να λαμβάνεται από άλλους και να στέλνεται στο εργαστήριο) και τέλος να γίνεται εκ νέου εξέταση του δείγματος στο εργαστήριο.

Εξέταση Αρχαίων αντικειμένων

Η οπτική εξέταση των αρχαιολογικών αντικειμένων πραγματοποιείται στο μέρος φύλαξής τους, συνήθως στις αποθήκες ή στις εκθέσεις των μουσείων και των ανασκαφών ή στους αρχαιολογικούς χώρους στο ύπαιθρο. Σπάνια γίνεται μεταφορά του αντικειμένου στο εργαστήριο επομένως ο εξοπλισμός και τα όργανα που χρησιμοποιούνται για την οπτική εξέταση είναι κυρίως φορητά. Για την μέτρηση του MGS χρησιμοποιείται κοινή διάφανη κλίμακα (ακρίβεια 1mm), γεωλογικός μεγεθυντικός φακός (λούπα) και ισχυρός φακός φωτός μπαταρίας. Στην περίπτωση που το αντικείμενο βρίσκεται κοντά σε πηγή ηλεκτρικού ρεύματος αντί του φακού φωτός χρησιμοποιείται μία πηγή ψυχρού φωτός, ελεγχόμενης και πολύ δυνατής έντασης κατευθυνόμενης με οπτική ίνα. Επιπλέον, αν το μέγεθος και το σχήμα του αντικειμένου το επιτρέπει, αντί του μεγεθυντικού φακού χρησιμοποιείται το φορητό οπτικό μικροσκόπιο του Εργαστηρίου Αρχαιομετρίας, τόσο για την μέτρηση του MGS όσο και για την οπτική εξέταση του μαρμάρου.

Η επιφάνεια του μαρμάρου εξετάζεται προσεκτικά με τον μεγεθυντικό φακό ή το οπτικό μικροσκόπιο με προσπίπτον ή διερχόμενο φως. Το λευκό μάρμαρο παρουσιάζει από μικρή έως υψηλή διαφάνεια και επιτρέπει το φως να διέρχεται μέσα από τους κρυστάλλους αναδεικνύοντας ταυτόχρονα τα όρια τους (Σχ. 2.1). Με αυτό τον τρόπο γίνεται η μέτρηση του MGS και των διαμέτρων των κρυστάλλων γενικότερα, παρατηρείται στο σύνολο το σχήμα τους και χαρακτηρίζεται η υφή και ο ιστός. Ταυτόχρονα γίνεται εκτίμηση της διαφάνειας του μαρμάρου, η οποία όμως δεν είναι απόλυτη καθώς εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την διάβρωση και τις επικαθίσεις στην επιφάνειά του, αλλά και από τις συνθήκες φωτισμού που επικρατούν. Το προσπίπτον φως αντίθετα, υπό κατάλληλη γωνία αντανακλάται από τις θραυσσιγενείς επιφάνειες των κρυστάλλων (Σχ. 2.2α) αναδεικνύοντας την συνολική επιφάνεια ενός ή περισσότερων κρυστάλλων κάνοντας δυνατή την μέτρηση της διαμέτρου τους και τον χαρακτηρισμό του σχήματός τους. Στρέφοντας την επιφάνεια σε διάφορες γωνίες επιτυγχάνεται η συνολική παρατήρηση των κρυστάλλων, τμηματικά, και ο τελικός χαρακτηρισμός του ιστού και της υφής του μαρμάρου. Ωστόσο, αν η επιφάνεια του μαρμάρου είναι διαβρωμένη ή έχει αρκετές επικαθίσεις οι θραυσσιγενείς επιφάνειες δεν λαμπρίζουν και δεν είναι δυνατός ο ακριβής χαρακτηρισμός τους. Συνήθως, όμως όταν η διάβρωση είναι έντονη παρατηρείται αποκόλληση των κρυστάλλων με την οποία διαγράφεται έντονα το σχήμα και το μέγεθος τους (Σχ. 2.2β) και μετράται με ευκολία το MGS και εκτιμάται το είδος ιστού και υφής του μαρμάρου. Σε κάθε περίπτωση η εξέταση γίνεται και με

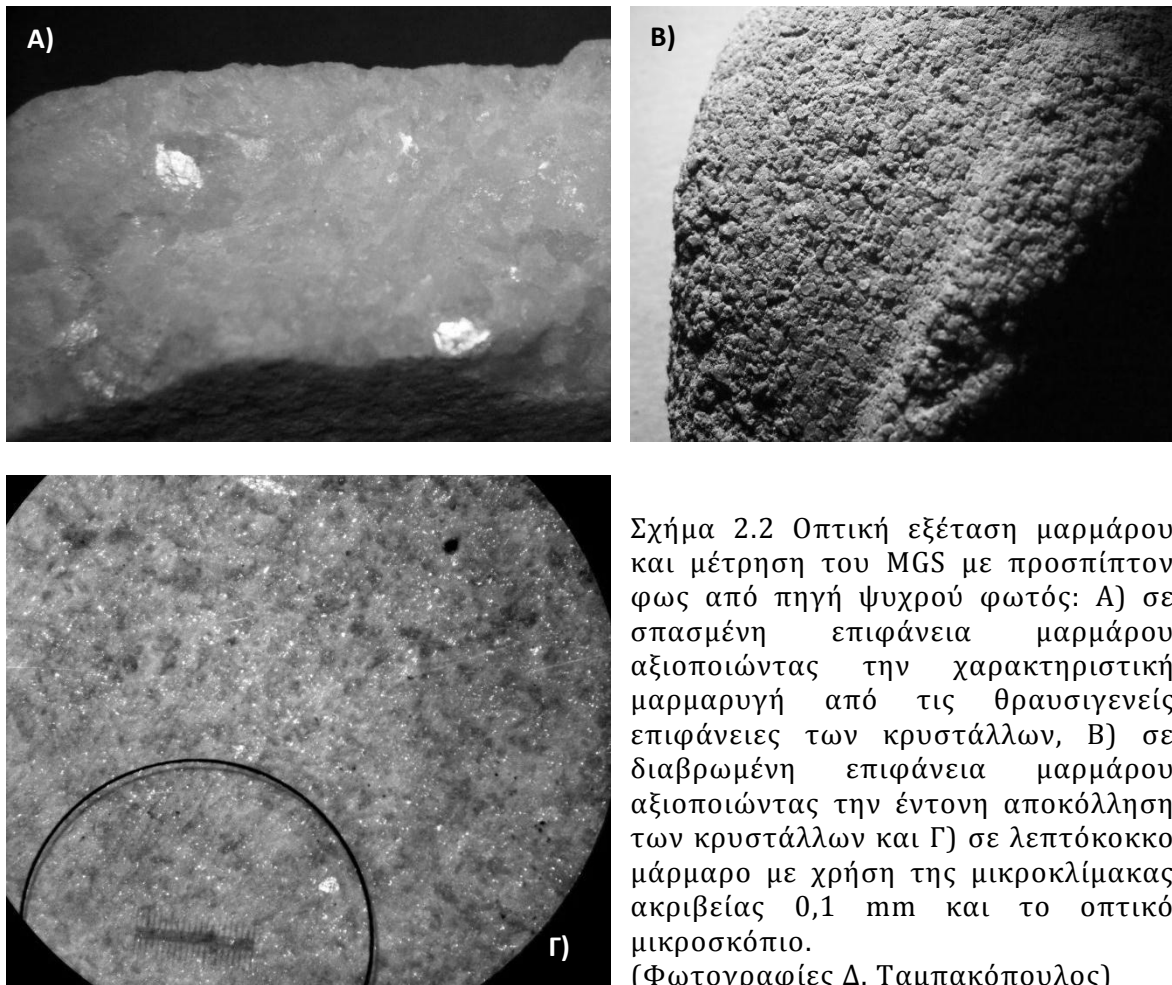
τους δύο τρόπους (προσπίπτων και διερχόμενο φως) αν το επιτρέπουν οι συνθήκες διάβρωσης των επιφανειών, καταγράφονται όλα τα χαρακτηριστικά και λαμβάνονται ενδεικτικές φωτογραφίες.



Σχήμα 2.1 Οπτική εξέταση μαρμάρου και μέτρηση MGS με διερχόμενο φως: A) κυκλαδικό ειδώλιο από την ανασκαφή Κέρου-Δασκαλειού με πηγή ψυχρού φωτός και διάφανη κλίμακα και B) εικόνα επιφάνειας μαρμάρου από το οπτικό μικροσκόπιο με ίδια πηγή ψυχρού φωτός (Φωτογραφίες Δ. Ταμπακόπουλος).

Εξέταση Δείγματος

Η εξέταση των γεωλογικών και αρχαιολογικών δειγμάτων μαρμάρου πραγματοποιείται πάντα στο εργαστήριο με το οπτικό μικροσκόπιο και την πηγή ψυχρού φωτός, χρησιμοποιώντας την ίδια διάφανη κλίμακα που χρησιμοποιείται και για την μέτρηση του MGS των αρχαιολογικών αντικειμένων (ακρίβεια 1mm), αλλά και ειδική μικροκλίμακα ακρίβειας 0,1 mm για την μέτρηση MGS λεπτόκοκκων μαρμάρων ($MGS < 1,0$ mm). Οι εξέταση και η μέτρηση γίνεται στην σπασμένη επιφάνεια του μαρμάρου των αρχαιολογικών και γεωλογικών δειγμάτων, ενώ αν χρειάζεται γίνεται και καθαρισμός των διαβρωμένων επιφανειών μηχανικά με νυστέρι ή μικρή σπάτουλα. Το σχετικά μεγάλο μέγεθος των γεωλογικών δειγμάτων επιτρέπει την περεταίρω κοπή ή θραύση του δείγματος σε μικρότερα κομμάτια για ευκολότερη μέτρηση και εξέταση, η οποία γίνεται πάντα από τις σπασμένες επιφάνειες, έτσι ώστε οι μετρήσεις γεωλογικών και αρχαιολογικών δειγμάτων να είναι συγκρίσιμες. Η εξέταση γίνεται σύμφωνα με όσα αναλύθηκαν για τα αρχαιολογικά αντικείμενα και καταγράφονται τα ίδια χαρακτηριστικά (Σχ. 2.1β και 2.2α). Η βάση δεδομένων του Εργαστηρίου Αρχαιομετρίας για το MGS παρουσιάζεται σε διάγραμμα πλαισίου και απολήξεων (Boxplot) στο σχήμα 2.3 και αποτελείται από μετρήσεις που έχουν γίνει στο εργαστήριο από την αρχή της εφαρμογής της μεθόδου (τέλος της δεκαετίας του '80) μέχρι και την έναρξη της παρούσας διδακτορικής διατριβής, αλλά και δημοσιευμένες μετρήσεις στην διεθνή βιβλιογραφία (Gorgoni et al. 2002; Lazzarini and Antonelli 2003; Attanasio 2003; Attanasio et al. 2006). Στην στατιστική επεξεργασία και τα διαγράμματα ελλείψεων το MGS λογαριθμίζεται καθώς ακολουθεί log-normal κατανομή για κάθε λατομείο (Polikreti and Maniatis 2002).



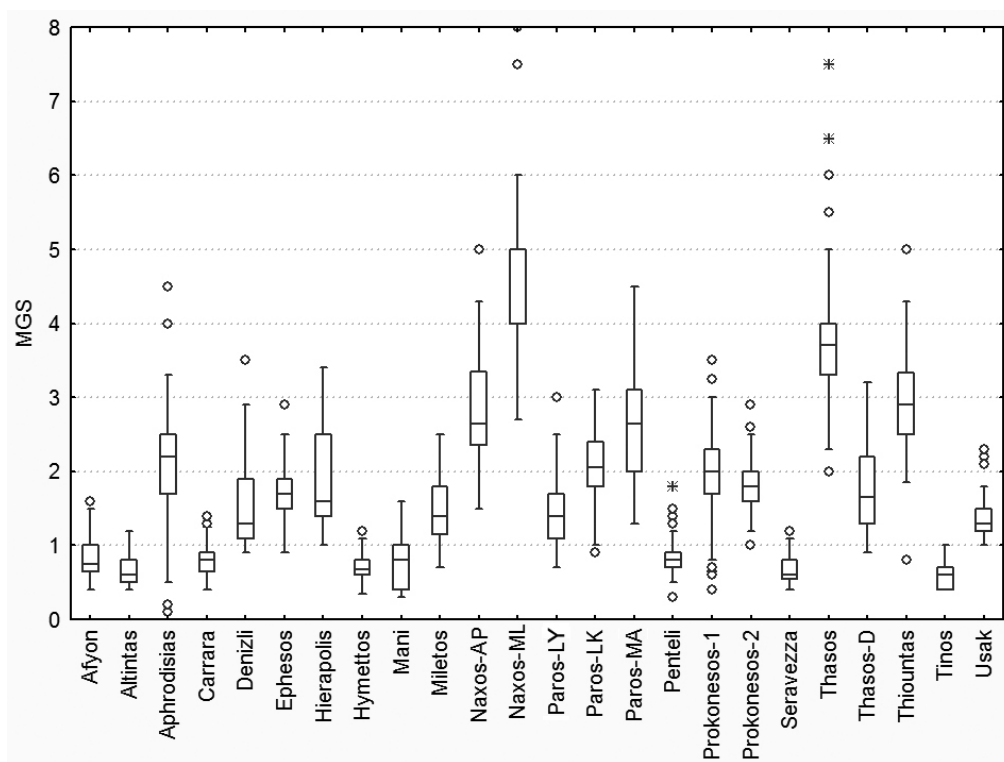
Σχήμα 2.2 Οπτική εξέταση μαρμάρου και μέτρηση του MGS με προσπίπτον φως από πηγή ψυχρού φωτός: Α) σε σπασμένη επιφάνεια μαρμάρου αξιοποιώντας την χαρακτηριστική μαρμαρυγή από τις θραυσιγενείς επιφάνειες των κρυστάλλων, Β) σε διαβρωμένη επιφάνεια μαρμάρου αξιοποιώντας την έντονη αποκόλληση των κρυστάλλων και Γ) σε λεπτόκοκκο μάρμαρο με χρήση της μικροκλίμακας ακριβείας 0,1 mm και το οπτικό μικροσκόπιο. (Φωτογραφίες Δ. Ταμπακόπουλος)

Χαρακτηριστικά και μεγέθη

Στην συνέχεια θα περιγραφούν και θα οριστούν τα χαρακτηριστικά και μεγέθη που μετρώνται και καταγράφονται κατά την οπτική εξέταση (Mandi 1993; Capedri et al. 2004):

- **MGS:** Η μεγαλύτερη απόσταση 2 σημείων πάνω στην περίμετρο του μεγαλύτερου κρυστάλλου στο μάρμαρο, ανεξαρτήτως σχήματος ή διεύθυνσης.
- **MFS (Most Frequent Sizes):** Στην περίπτωση που ο ιστός του μαρμάρου είναι ετεροβλαστικός (βλ. παρακάτω) καταγράφεται και το MFS το οποίο είναι το εύρος των μεγεθών των συνηθέστερων κρυστάλλων και έχει μεγάλη σημασία για δείγματα στα οποία το MGS απαντάται σε έναν μόνο κρύσταλλο ή παρουσιάζονται γενικά πολύ μικρότερα μεγέθη κρυστάλλων.
- **Ομοβλαστική υφή:** Μάρμαρο αποτελούμενο από ισομεγέθεις κρυστάλλους.
- **Ετεροβλαστική υφή:** Μάρμαρο με κρυστάλλους διαφορετικών μεγεθών.
- **Ισοτροπική υφή:** Οι κρύσταλλοι του μαρμάρου παρουσιάζουν παρόμοια γεωμετρικά χαρακτηριστικά προς όλες τις διευθύνσεις.
- **Ανισοτροπική υφή:** Οι κρύσταλλοι του μαρμάρου παρουσιάζουν μη τυχαίες γεωμετρικές διαφοροποιήσεις προς συγκεκριμένες διευθύνσεις.

- Στρωματοειδής υφή: Οι κρύσταλλοι του μαρμάρου διατάσσονται σε στρώματα και συνήθως έχουν υποστεί συμπίεση παρουσιάζοντας επιμήκυνση παράλληλη με την διεύθυνση του στρώματος που βρίσκονται.
- Γρανοβλαστικός ιστός: Τα όρια των κρυστάλλων σχηματίζουν ευθείες ή ελαφρώς καμπυλωμένες γραμμές. Το σχήμα των κρυστάλλων μπορεί να χαρακτηριστεί ως πολύγωνο.
- Απλός ιστός ραφής: Οι κρύσταλλοι του μαρμάρου έχουν ακανόνιστο σχήμα.
- Πολύπλοκος ιστός ραφής: Τα όρια των κρυστάλλων εισχωρούν στις εγκολλώσεις γειτονικών κρυστάλλων.
- Λεπτόκοκκο μάρμαρο: ορίζεται το μάρμαρο του οποίου οι μεγαλύτεροι κρύσταλλοι (MGS) είναι μικρότεροι από 1 mm σε διάμετρο.
- Μεσόκοκκο μάρμαρο: το MGS είναι ανάμεσα σε 1 και 2 mm
- Χονδρόκοκκο μάρμαρο: το MGS είναι μεγαλύτερο από 2 mm



Σχήμα 2.3 Η βάση δεδομένων του Εργαστηρίου Αρχαιομετρίας για το MGS των αρχαίων λατομείων της Μεσογείου σε μορφή boxplot (Εύρος μη ψευδών τιμών, 1ο τεταρτημόριο, διάμεσος, 3ο τεταρτημόριο, ψευδείς τιμές).

2.2.3 Φασματοσκοπία EPR

Εισαγωγή

Η φασματοσκοπία ηλεκτρονικού παραμαγνητικού συντονισμού (Electron Paramagnetic Resonance – EPR) αναφέρεται συχνά και ως συντονισμός ηλεκτρονικού σπιν (Electron Spin Resonance - ESR) ή παλαιότερα και ως ηλεκτρονικός μαγνητικός συντονισμός (Electron Magnetic Resonance) και χρησιμοποιείται σε ένα ευρύ φάσμα επιστημών όπως η φυσική, η χημεία, η βιοχημεία, η ιατρική, η γεωλογία κ.α., με βασικό σκοπό τον χαρακτηρισμό της γεωμετρικής και ηλεκτρονικής δομής σε

μοριακό επίπεδο και της δυναμικής και χωρικής κατανομής παραμαγνητικών κέντρων στα διάφορα υλικά (Calle et al. 2001). Οι βασικές αρχές του EPR είναι παρόμοιες με την περισσότερο γνωστή και διαδεδομένη τεχνική του πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (Nuclear Magnetic Resonance - NMR). Και οι δύο τεχνικές βασίζονται στην αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με μαγνητικές ροπές και την μετάβαση ενός συστήματος σε διαφορετική ενεργειακή στάθμη. Στην περίπτωση του NMR η μαγνητική ροπή και οι ενεργειακές στάθμες αφορούν τον πυρήνα, ενώ στο EPR προκύπτουν κυρίως από τα μονήρη ηλεκτρόνια ενός ατόμου (Weil and Bolton 2007).

Σε αντίθεση με τους πυρήνες για τους οποίους η μαγνητική ροπή είναι πάντα μη μηδενική στην περίπτωση που ο αριθμός των πρωτονίων ή των νετρονίων, ή και των δύο, είναι περιττός, ο ηλεκτρονικός παραμαγνητισμός εξαρτάται από τον αριθμό των μονήρων ηλεκτρονίων, τα οποία όμως στην ύλη, μέσω των ιοντικών και ομοιοπολικών δεσμών αλληλοεξουδετερώνουν την μαγνητική τους ροπή. Η μετρούμενη μαγνητική ροπή στα παραμαγνητικά υλικά οφείλεται κατά κύριο λόγο στην «ιδιοστροφορμή» σπιν, ενώ σε πολύ μικρό βαθμό συνεισφέρει και η τροχιακή στροφορμή και για αυτό το λόγο επικράτησε ο όρος ηλεκτρονικός παραμαγνητικός συντονισμός έναντι του συντονισμού ηλεκτρονικού σπιν αφού περιγράφει όλα τα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα. Τα παραμαγνητικά κέντρα που ανιχνεύονται και δίνουν φάσματα απορρόφησης μπορούν να χωριστούν σε 5 κατηγορίες (Weil and Bolton 2007):

- i) Ελεύθερες ρίζες σε υγρή, αέρια ή στερεή φάση. Συνήθως ένα άτομο, μόριο ή ιόν που έχει ένα μονήρες (ασύζευκτο) ηλεκτρόνιο (π.χ. Ανθρακικές ή Νιτρικές ρίζες).
- ii) Στοιχεία μετάπτωσης (μέταλλα) συμπεριλαμβανομένων των ακτινιδών. Τα στοιχεία αυτά έχουν μέχρι 7 μονήρη ηλεκτρόνια (π.χ. Mn^{2+} , Fe^{3+} κλπ).
- iii) Σημειακές ατέλειες σε στερεά, όπως τα F κέντρα, δηλαδή παγιδευμένα ηλεκτρόνια σε κενές πλεγματικές θέσεις κρυστάλλου ή γυαλιού.
- iv) Συστήματα με περισσότερα από ένα μονήρη ηλεκτρόνια (εκτός περίπτωσης ii):
 - a. Συστήματα σε κατάσταση τριπλέτας με 2 μονήρη ηλεκτρόνια και συνολικό σπιν ίσο με 1. Συνήθως αυτά τα συστήματα στην βασική κατάσταση είναι ασταθή και απαιτείται διέγερση για την παραγωγή τους.
 - b. Μόρια με 2 ανεξάρτητα κέντρα ριζών δηλαδή 2 μονήρη ηλεκτρόνια που δεν αλληλεπιδρούν (Biradicals).
 - c. Μόρια με περισσότερα από 2 ανεξάρτητα κέντρα ριζών (Multiradicals).
- v) Συστήματα με ηλεκτρόνια αγωγιμότητας όπως ημιαγωγοί και άλλα μέταλλα.

Βασικές αρχές

Μαγνητική ροπή

Ένα παραμαγνητικό κέντρο (ελεύθερη ρίζα, στοιχείο μετάπτωσης, σημειακή ατέλεια ή άλλο, βλ. προηγούμενη παράγραφο) με συνολική στροφορμή \vec{J} έχει μαγνητική ροπή $\vec{\mu} = \alpha g \beta \vec{J}$, με g μία μαθηματική σταθερά που εκφράζει την ένταση του φαινομένου Zeeman για το εν λόγω κέντρο και ονομάζεται παράγοντας Landé, β η μαγνητόνη του παραμαγνητικού κέντρου με μονάδες μέτρησης ίδιες με την $\vec{\mu}$ και $\alpha = \pm 1$ μία σταθερά που θα οριστεί παρακάτω.

Για ελεύθερα ηλεκτρόνια $\alpha = \alpha_e = -1$ και η συνολική στροφορμή \vec{J} ταυτίζεται με το ηλεκτρονικό σπιν \vec{S} , ενώ η μαγνητόνη β με την μαγνητόνη του Bohr β_e και ισούται με:

$$\beta_e = \frac{|e|\hbar}{4\pi m_e} = 9,2740 \times 10^{-24} \text{ J}\cdot\text{T}^{-1}$$

με e το ηλεκτρικό φορτίο του ηλεκτρονίου ($= 1,6022 \times 10^{-19} \text{ C}$), \hbar την σταθερά του Plank ($= 6,6261 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$) και m_e την μάζα ηρεμίας του ηλεκτρονίου ($= 9,1094 \times 10^{-31} \text{ Kg}$). Ο παράγοντας g για το ηλεκτρόνιο έχει μετρηθεί $g_e = 2,0023$.

Αν υπάρχει μόνο τροχιακή στροφορμή, δηλαδή $\vec{J} = \vec{L}$ τότε ο παράγοντας Landé είναι $g_L = 1$ και η μαγνητική ροπή ισούται με $\vec{\mu} = -\beta_e \vec{L}$. Στην γενική περίπτωση ένα ηλεκτρόνιο έχει και τροχιακή στροφορμή \vec{L} και σπιν \vec{S} , η συνολική στροφορμή είναι $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ και ο παράγοντας Landé δίνεται από την σχέση:

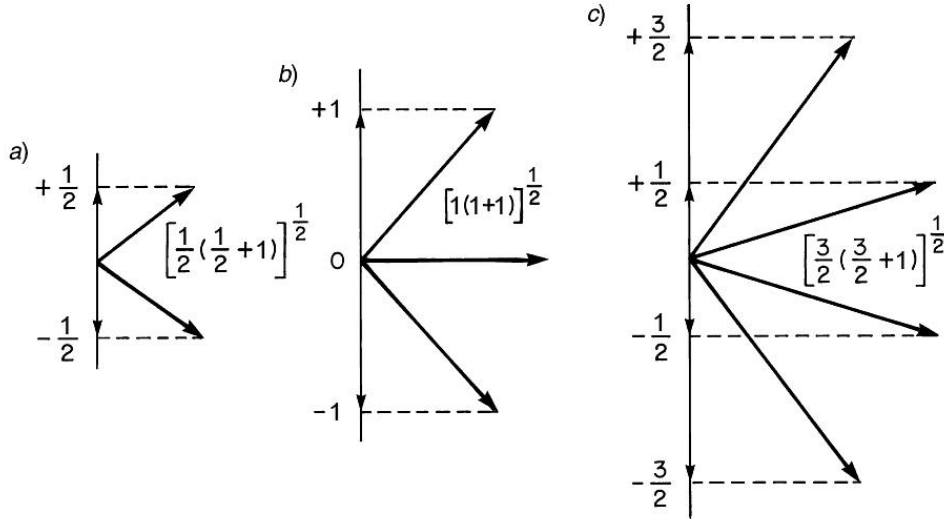
$$g_J = \frac{J(J+1)(g_L + g_e) + [L(L+1) - S(S+1)](g_L - g_e)}{2J(J+1)}$$

Αντίστοιχα, για ένα πυρήνα $\alpha = \alpha_n = +1$, η συνολική στροφορμή ταυτίζεται με το πυρηνικό σπιν $\vec{J} = \vec{I}$, ενώ η πυρηνική μαγνητόνη ορίζεται ως:

$$\beta_n = \frac{|e|\hbar}{4\pi m_p} = 5,051 \times 10^{-27} \text{ J}\cdot\text{T}^{-1}$$

με m_p την μάζα ηρεμίας του πρωτονίου ($= 1,6726 \times 10^{-27} \text{ Kg}$) και τον παράγοντα Landé g να παίρνει διάφορες τιμές ανάλογα με το είδος του πυρήνα, π.χ. για το πρωτόνιο έχει μετρηθεί $g_p = 5,5857$.

Στην κβαντομηχανική οι επιτρεπτές τιμές για το μέτρο κάθε είδους στροφορμής (συνολικής, τροχιακής, ηλεκτρονικό ή πυρηνικό σπιν) που προκύπτουν από τον αντίστοιχο τελεστή της, π.χ. για την συνολική στροφορμή από το τελεστή \hat{J} , θα δίνονται από το γινόμενο $\sqrt{J(J+1)}$, με J τον κύριο κβαντικό αριθμό της στροφορμής, ο οποίος μπορεί να πάρει τιμές $J = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$. Επιπλέον, οι επιτρεπτές τιμές της προβολής \hat{J}_n του τελεστή \hat{J} σε τυχαία διεύθυνση \vec{n} , περιορίζεται από τον κβαντικό αριθμό M_J ο οποίος μπορεί να πάρει $2J + 1$ πιθανές τιμές από $-J$ έως $+J$. Τα μέτρα των στροφορμών καθώς και των προβολών τους δίνονται κατά το σύνηθες σε μονάδες $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, δηλαδή $\langle \hat{J} | \hat{J} \rangle = \hbar \sqrt{J(J+1)}$ ή $\langle \hat{J}_x | \hat{J}_x \rangle = M_J \hbar$. Συνεπώς, για ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο ο τελεστής της «ιδιοστροφορμής» σπιν \hat{S} έχει κύριο κβαντικό αριθμό $S = \frac{1}{2}$ και μέτρο $\langle \hat{S} | \hat{S} \rangle = \frac{\sqrt{3}}{2} \hbar$, για 2 ελεύθερα ηλεκτρόνια $S = 1$ και $\langle \hat{S} | \hat{S} \rangle = \sqrt{2} \hbar$, ενώ για δύο, $S = \frac{3}{2}$ και $\langle \hat{S} | \hat{S} \rangle = \frac{\sqrt{15}}{2} \hbar$. Οι αντίστοιχες προβολές του σπιν σε τυχαία διεύθυνση για ένα, δύο ή τρία ελεύθερα ηλεκτρόνια φαίνονται στο σχήμα 2.4.



Σχήμα 2.4 Επιτρεπτές τιμές (σε μονάδες \hbar) του μέτρου του σπιν και των προβολών του στον κάθετο άξονα (π.χ. την διεύθυνση του μαγνητικού πεδίου) για a) $S = \frac{1}{2}$, b) $S = 1$ και c) $S = \frac{3}{2}$ (Weil and Bolton 2007).

Αλληλεπίδραση Zeeman

Αν ένα παραμαγνητικό κέντρο με μαγνητική ροπή $\hat{\mu} = \alpha g \beta \hat{J}$ τοποθετηθεί σε σταθερό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο \mathbf{B} παράλληλο προς τον άξονα z η ενέργειά του, λόγω της αλληλεπίδρασης της μαγνητικής ροπής με το μαγνητικό πεδίο, προκύπτει από την χαμιλτονιανή Zeeman:

$$\hat{H}_{Zeeman} = -\hat{\mu}^T \cdot \mathbf{B} = -\mathbf{B}^T \cdot \hat{\mu} = -B \hat{\mu}_z = -\alpha g \beta B \hat{J}_z$$

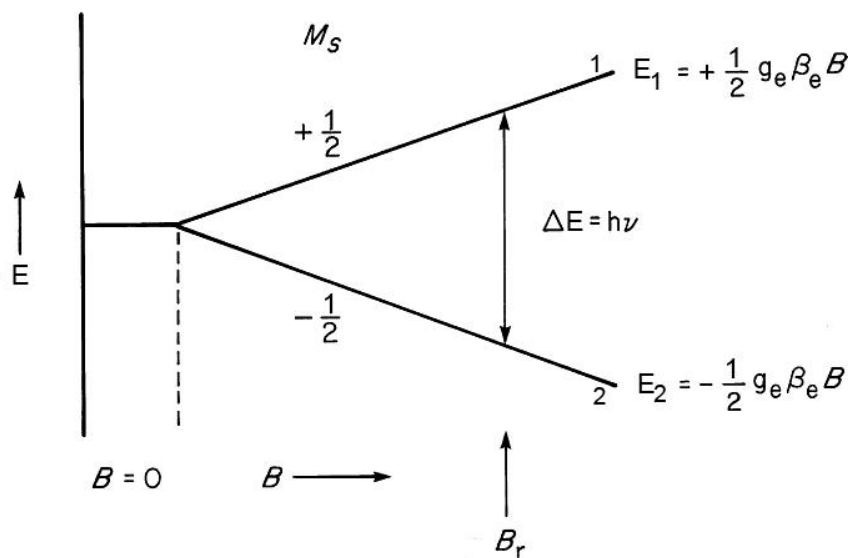
και ισούται με $E_{M_J} = -\alpha g \beta B M_J$ με τον κβαντικό αριθμό M_J να παίρνει τιμές από $-J$ έως $+J$ δημιουργώντας $2J + 1$ ισαπέχουσες ενεργειακές στάθμες. Η απόσταση δύο διαδοχικών ενεργειακών σταθμών είναι $\Delta E = g \beta B$. Ένα παραμαγνητικό κέντρο βρισκόμενο σε ενεργειακή κατάσταση $E(M_J)$ είναι δυνατόν να μεταβεί σε άλλη υψηλότερη ενεργειακή κατάσταση $E(M_J')$ με απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας ενέργειας $h\nu = g \beta B (M_J' - M_J)$, με ν την συχνότητα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και $M_J' > M_J$. Στην αντίθετη μετάβαση σε ενεργειακή κατάσταση χαμηλότερης ενέργειας συμβαίνει εκπομπή αντίστοιχης ενέργειας.

Στην απλούστερη περίπτωση ενός ελεύθερου ηλεκτρονίου η συνολική στροφορμή του θα προκύπτει μόνο από το σπιν \hat{S} με $S = \frac{1}{2}$ και $M_S = \pm \frac{1}{2}$. Σε σταθερό μαγνητικό πεδίο B θα δημιουργούνται 2 ενεργειακές καταστάσεις με ενέργεια $E_{M_S} = g_e \beta_e B M_S$ και ενεργειακή διαφορά $\Delta E = g_e \beta_e B$. Η μετάβαση από την μία κατάσταση στην άλλη (συντονισμός) συμβαίνει με απορρόφηση (για την μετάβαση $-\frac{1}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$ και εκπομπή για την μετάβαση $-\frac{1}{2} \leftarrow \frac{1}{2}$) ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας ενέργειας $h\nu = g_e \beta_e B_r$ (συνθήκη συντονισμού) με B_r , ονομαζόμενο και πεδίο συντονισμού, την τιμή του μαγνητικού πεδίου που πραγματοποιείται η απορρόφηση της ακτινοβολίας συχνότητας ν (Σχ. 2.5). Από την συνθήκη συντονισμού φαίνεται ότι το φαινόμενο μπορεί να συμβεί είτε μεταβάλλοντας την συχνότητα της ακτινοβολίας σε σταθερό μαγνητικό πεδίο, είτε μεταβάλλοντας το μαγνητικό πεδίο εφαρμόζοντας ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία σταθερής συχνότητας. Το μεγάλο απαιτούμενο εύρος της συχνότητας για την

εφαρμοζόμενη ακτινοβολία σε συνδυασμό με τον περιορισμό στη γεωμετρία των κυματοδηγών κάνει τον πρώτο τρόπο πρακτικά ανεφάρμοστο για την φασματοσκοπία EPR. Αντίθετα λόγω της πολύ μικρότερης πυρηνικής μαγνητικής ροπής το απαιτούμενο εύρος της συχνότητας στην φασματοσκοπία NMR δεν είναι απαγορευτικό και οι μετρήσεις γίνονται με τον πρώτο τρόπο (σταθερό μαγνητικό πεδίο, μεταβαλλόμενη συχνότητα ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας) (Cammack 1999).

Ανάλογα με την συχνότητα που χρησιμοποιείται το φασματόμετρο λαμβάνει και την ονομασία του από την ζώνη των συχνοτήτων (Band) που ανήκει (Πίνακας 2.1). Η πιο συνηθισμένη συχνότητα στην φασματομετρία EPR είναι η $\nu \approx 9,5 \text{ GHz}$ (X-Band) και η αναμενόμενη απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας από ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο με $g_e = 2,0023$ θα πραγματοποιείται στην τιμή του μαγνητικού πεδίου $B_r \approx 0,3390 \text{ Tesla} = 3390 \text{ Gauss}$. Για λόγους ευκολίας με τα δεκαδικά ψηφία θα χρησιμοποιείται το Gauss αντί του Tesla για το μαγνητικό πεδίο και τα GHz για την συχνότητα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας η οποία όπως φαίνεται για το X-Band φασματόμετρο EPR είναι στην ζώνη των μικροκυμάτων ($1 - 100 \text{ GHz}$) και συχνά αναφέρεται και ως μικροκυματική ακτινοβολία. Για ηλεκτρονικά παραμαγνητικά κέντρα με $\beta = \beta_e$, ο παράγοντας Landé, η συχνότητα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και το μαγνητικό πεδίο συντονισμού συνδέονται σύμφωνα με την σχέση:

$$g = \frac{714,4814 \times \nu(\text{GHz})}{B(\text{Gauss})}$$



Σχήμα 2.5 Διάσχιση της ενεργειακής κατάστασης ενός ελεύθερου ηλεκτρονίου κατά την εφαρμογή και αύξηση εξωτερικού μαγνητικού πεδίου B σε 2 καταστάσεις 1 και 2, με τις ενέργειες που αντιστοιχούν στις τιμές του κβαντικού αριθμού $M_s = \pm \frac{1}{2}$. Όταν το πεδίο B πάρει την τιμή B_r κατά την οποία η ενεργειακή διαφορά των 2 καταστάσεων ισούται με την ενέργεια της εφαρμοζόμενης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας συχνότητας ν , δηλαδή $h\nu = g_e\beta_e B_r$ πραγματοποιείται η μετάβαση $2 \rightarrow 1$. (Weil and Bolton 2007).

Πίνακας 2.1 Τυπικές ζώνες ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (Bands) και η συχνότητα που χρησιμοποιείται στο EPR μαζί με το μαγνητικό πεδίο συντονισμού για $g=2,00$. Η περιοχή των μικροκυμάτων είναι η 1-100GHz (Weil and Bolton 2007).

Ονομασία ζώνης (Band)	Εύρος συχνοτήτων (GHz)	Συχνότητα EPR (GHz)	Πεδίο συντονισμού για $g=2,00$ (Gauss)
L	0,39 – 1,55	1,5	540
S	1,55 – 3,90	3,0	1.100
C	3,90 – 6,20	6,0	2.200
X	6,20 – 10,90	9,5	3.400
K	10,90 – 36,00	23	8.200
Q	36,00 – 46,00	36	13.000
V	46,00 – 56,00	50	18.000
W	56,00 – 100,00	95	34.000

Ανισοτροπία παράγοντα g και αλληλεπιδράσεις μηδενικού πεδίου

Ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο που αλληλεπιδρά το σπιν του με το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, δηλαδή συμβαίνει μόνο η αλληλεπίδραση Zeeman είναι ένα εξιδανικευμένο μοντέλο. Γενικά, ένα μονήρες ηλεκτρόνιο ενός ατόμου έχει μαγνητική ροπή που προκύπτει από την συνολική στροφορμή $\hat{J} = \hat{L} + \hat{S}$ και ισούται με $\hat{\mu} = -g\beta_e\hat{J} = -\beta_e(g_L\hat{L} + g_e\hat{S}) = -\beta_e(\hat{L} + g_e\hat{S})$. Η χαμιλτονιανή Zeeman σε αυτήν την περίπτωση θα γίνει $\hat{H}_Z = \beta_e\mathbf{B}^T \cdot (\hat{L} + g_e\hat{S})$. Επιπλέον σε κάθε άτομο η τροχιακή στροφορμή και το σπιν αλληλεπιδρούν και η σύζευξή τους μπορεί να εκφραστεί με την αντίστοιχη χαμιλτονιανή σύζευξης $\hat{L} - \hat{S}$ που ισούται με $\hat{H}_{LS} = \lambda\hat{L}^T \cdot \hat{S}$. Η συνολική χαμιλτονιανή που περιγράφει και τα 2 αυτά φαινόμενα δίνεται από την σχέση:

$$\hat{H} = \hat{H}_Z + \hat{H}_{LS} = \beta_e\mathbf{B}^T \cdot \hat{L} + \beta_e g_e\mathbf{B}^T \cdot \hat{S} + \lambda\hat{L}^T \cdot \hat{S}$$

Η παραπάνω χαμιλτονιανή δρώντας στην βασική κατάσταση $|G\rangle$ για την οποία $\hat{L} = \emptyset$ και εισάγοντας όρους 2^{nc} τάξης για τις διεγερμένες καταστάσεις $|n\rangle$ μπορεί να μετασχηματιστεί στην χαμιλτονιανή του σπιν:

$$\hat{H}_S = \beta_e\mathbf{B}^T \cdot \mathbf{g} \cdot \hat{S} + \hat{S}^T \cdot \mathbf{D} \cdot \hat{S}$$

Στην παραπάνω σχέση ο παράγοντας g μετατρέπεται σε τανυστή και ορίζεται από την σχέση $\mathbf{g} = g_e\mathbf{1}_3 + 2\lambda\mathbf{A}$, ενώ $\mathbf{D} = \lambda^2\mathbf{A}$. Επιπλέον ισχύει:

$$\mathbf{1}_3 = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} A_{xx} & A_{xy} & A_{xz} \\ A_{xy} & A_{yy} & A_{yz} \\ A_{xz} & A_{yz} & A_{zz} \end{bmatrix}$$

$$A_{ij} = - \sum_{n \neq G} \frac{\langle G | \hat{L}_i | n \rangle \langle n | \hat{L}_j | G \rangle}{E_n - E_G}$$

με $(i, j) = (x, y, z)$ και E_n, E_G οι ενέργειες της διεγερμένης $|n\rangle$ και της βασικής κατάστασης.

Ο πρώτος όρος της χαμιλτονιανής του σπιν ($\hat{H}_Z = \beta_e \mathbf{B}^T \cdot \mathbf{g} \cdot \hat{\mathbf{S}}$) περιγράφει τις αλληλεπιδράσεις Zeeman σε ένα άτομο εισάγοντας ταυτόχρονα και την ανισοτροπία του παράγοντα \mathbf{g} που προκύπτει από την αλληλεπίδραση του σπιν με την τροχιακή στροφορμή των διεγερμένων καταστάσεων μέσω του τανυστή \mathbf{A} και εξαρτάται από την φύση του συστήματος μέσω της σταθεράς σύζευξης σπιν-στροφορμής λ . Γενικά μπορούν να διακριθούν δύο ακραίες καταστάσεις. Α) Το εσωτερικό πεδίο του ατόμου ή μορίου είναι πολύ ισχυρό και η στροφορμή ευθυγραμμίζεται παράλληλα με αυτό, ενώ με το εξωτερικό πεδίο αλληλεπιδρά μόνο το σπιν. Σε αυτή την περίπτωση ο παράγοντας \mathbf{g} ταυτίζεται με το g_e Β) Το εσωτερικό πεδίο είναι ασθενές με αποτέλεσμα να πραγματοποιείται η σύζευξη σπιν – στροφορμής και η συνολική στροφορμή ισούται με το άθροισμα του σπιν και της στροφορμής με το παράγοντα \mathbf{g} να είναι τανυστής με ανισοτροπία ως προς τυχαίους άξονες. Ως προς την συμμετρία διακρίνονται τρεις περιπτώσεις: α) συστήματα με κυβική συμμετρία (συμπεριλαμβανομένης και της τετραεδρικής και οκταεδρικής) που δεν παρουσιάζουν ανισοτροπία, β) συστήματα με αξονική συμμετρία που παρουσιάζουν ανισοτροπία μόνο στο κάθετο επίπεδο του άξονα συμμετρίας και γ) συστήματα με ρομβοεδρική συμμετρία που παρουσιάζουν ανισοτροπία προς κάθε κατεύθυνση. Για την περίπτωση γ, στο σύστημα συντεταγμένων κατά το οποίο $A_{ij} = g_{ij} = 0$ για $i \neq j$ (στο σύστημα που διαγωνοποιείται ο \mathbf{A}), ο πρώτος όρος γράφεται ως $\hat{H}_Z = \beta_e (g_x B_x \hat{S}_x + g_y B_y \hat{S}_y + g_z B_z \hat{S}_z)$, με $g_i = g_{ii}$. Για τυχαία διεύθυνση των αξόνων ο συντονισμός θα πραγματοποιείται σύμφωνα με την σχέση $B = \frac{h\nu}{g}$ με g την ρίζα του

$$g^2 = g_x^2 \cos^2 \theta_{BX} + g_y^2 \cos^2 \theta_{BY} + g_z^2 \cos^2 \theta_{BZ}$$

με θ_{Bi} την γωνία του άξονα i με το μαγνητικό πεδίο B . Στην περίπτωση β αν θεωρήσουμε ότι $g_x = g_y = g_{\parallel}$ και $g_z = g_{\perp}$ το g στην σχέση συντονισμού θα προκύπτει από την ρίζα του

$$g^2 = g_{\perp}^2 \sin^2 \theta + g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta$$

με θ την γωνία μεταξύ του άξονα συμμετρίας και του μαγνητικού πεδίου B .

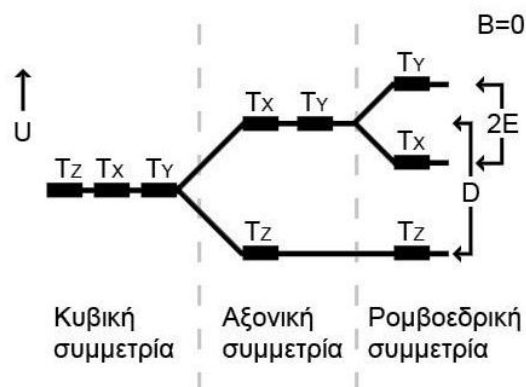
Ο δεύτερος όρος της χαμιλτονιανής του σπιν ($\hat{H}_{ZF} = \hat{\mathbf{S}}^T \cdot \mathbf{D} \cdot \hat{\mathbf{S}}$) ονομάζεται χαμιλτονιανή μηδενικού πεδίου ή χαμιλτονιανή σπιν – σπιν αλληλεπίδρασης ή και χαμιλτονιανή σπιν τετραπολικών αλληλεπιδράσεων. Στην συνολική χαμιλτονιανή συνεισφέρει όταν υπάρχουν περισσότερα των δύο ηλεκτρονίων, δηλαδή όταν $S > \frac{1}{2}$. Σε αυτή την περίπτωση η αλληλεπίδραση των σπιν αίρει μερικώς ή ολικώς τον εκφυλισμό των ενεργειακών καταστάσεων χωρίς την παρουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου. Ο τανυστής διάσχισης μηδενικού πεδίου \mathbf{D} , όπως και ο \mathbf{g} παραπάνω, μπορεί να διαγωνοποιηθεί και η χαμιλτονιανή μηδενικού πεδίου γίνεται $\hat{H}_{ZF} = D_x \hat{S}_x^2 + D_y \hat{S}_y^2 + D_z \hat{S}_z^2$. Υπολογίζοντας την ενέργεια από την χαμιλτονιανή προκύπτουν 2 σχετικές με την ενέργεια παράμετροι και ορίζονται ως:

$$D = \frac{3}{2} D_z$$

$$E = \frac{1}{2} (D_x + D_y)$$

Η παράμετρος D αντιστοιχεί στην ενεργειακή διαφορά μεταξύ της χαμηλότερης ενεργειακά στάθμης και της υψηλότερης εκφυλισμένης ή του μέσου όρου των υψηλότερων μη εκφυλισμένων,

ενώ η E αντιστοιχεί στην μισή ενεργειακή διαφορά των υψηλότερων ενεργειακών σταθμών. Για ένα σύστημα με $S = 1$ (κατάσταση τριπλέτας) κατά αντιστοιχία με τον τανυστή \mathbf{g} , με κυβική συμμετρία δεν παρατηρείται διάσχιση μηδενικού πεδίου ($D = E = 0$), με αξονική συμμετρία η διάσχιση περιγράφεται μόνο από την παράμετρο D ($E = 0$) και για αυτό ονομάζεται και αξονική συνιστώσα διάσχισης μηδενικού πεδίου, ενώ με ρομβοεδρική συμμετρία περιγράφεται και από τις δύο παραμέτρους D και E (Σχ. 2.6) με την τελευταία να ονομάζεται και ρομβοεδρική συνιστώσα διάσχισης μηδενικού πεδίου.



Σχήμα 2.6 Διάσχιση των ενεργειακών καταστάσεων συστήματος με σπιν $S = 1$ σε μηδενικό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο λόγω της αλληλεπίδρασης των σπιν. Με T_i συμβολίζεται η κατάσταση κατά την οποία τα 2 σπιν βρίσκονται στο επίπεδο jk και η προβολή των σπιν στο άξονα i είναι μηδέν, και $(i, j, k) = (x, y, z)$.

Αλληλεπιδράσεις με τους πυρήνες

Εκτός από τις αλληλεπιδράσεις σπιν-σπιν και σπιν-στροφορμής που περιγράφηκαν παραπάνω, μαζί με την αλληλεπίδραση Zeeman του ηλεκτρονικού σπιν λαμβάνει χώρα και η αλληλεπίδραση του πυρηνικού σπιν με το ηλεκτρονικό, αλλά και η αλληλεπίδραση Zeeman του πυρηνικού σπιν με το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο. Στην περίπτωση που ο πυρήνας έχει πυρηνικό σπιν \hat{I} διάφορο του μηδενός δημιουργείται ένα τοπικό μαγνητικό πεδίο που διαχωρίζει επιπλέον κάθε ενεργειακή στάθμη σε $2I + 1$ στάθμες. Στην περίπτωση που υπάρχουν περισσότεροι του ενός πυρήνες που αλληλεπιδρούν η διάσχιση των ενεργειακών καταστάσεων πολλαπλασιάζεται. Η αλληλεπίδραση Zeeman της πυρηνικής μαγνητικής ροπής $\hat{\mu}_n = g_n \beta_n \hat{I}$ με το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο δίνεται από την αντίστοιχη χαμιλτονιανή $\hat{\mathcal{H}}_{zn} = -g_n \beta_n \mathbf{B}^T \cdot \hat{I}$ (Για να είναι σε αντιστοιχία με την χαμιλτονιανή Zeeman του ηλεκτρονίου ο παράγοντας Landé πρέπει να δοθεί ως τανυστής, $\hat{\mathcal{H}}_{zn} = -\beta_n \mathbf{B}^T \mathbf{g}_n \hat{I}$, για να περιλαμβάνει και την ανισοτροπία του g_n , όμως το φαινόμενο στο EPR είναι αμελητέο και μπορεί να παραληφθεί), ενώ η αλληλεπίδραση πυρηνικού σπιν και ηλεκτρονικού σπιν που ονομάζεται και αλληλεπίδραση υπέρλεπτης υφής δίνεται από την σχέση $\hat{\mathcal{H}}_{hf} = \hat{\mathbf{S}}^T \hat{\mathbf{A}} \hat{\mathbf{I}}$ με τον τανυστή \mathbf{A} να δίνεται από την σχέση $\mathbf{A} = A_0 \mathbf{1}_3 + \mathbf{T}$. Ο τανυστής \mathbf{A} όπως και οι τανυστές \mathbf{g} και \mathbf{D} εισάγουν το φαινόμενο της ανισοτροπίας στην αλληλεπίδραση πυρηνικού και ηλεκτρονικού σπιν. Ο παράγοντας A_0 είναι ο ιστροπικός παράγων σύζευξης υπέρλεπτης υφής, ο οποίος συχνά δίνεται και σε μονάδες μαγνητικού πεδίου ως $a_0 = \frac{A_0}{g_e \beta_e}$. Ο τανυστής \mathbf{T} και άρα και ο \mathbf{A} είναι διαγ्वοποιήσιμος ενώ το ίχνος του \mathbf{T} ισούται με το μηδέν. Αν τα διαγώνια στοιχεία του διαγ्वοποιημένου \mathbf{A} είναι A_1, A_2 και A_3 τότε:

$$a_0 = \frac{A_1 + A_2 + A_3}{3g_e\beta_e}$$

$$b_0 = \frac{A_1 - \frac{A_2 + A_3}{2}}{3g_e\beta_e}$$

$$c_0 = \frac{|A_2| - |A_3|}{2g_e\beta_e}$$

με b_0 τον αξονικό παράγων σύζευξης υπέρλεπτης υφής και c_0 τον ρομβοεδρικό παράγων σύζευξης υπέρλεπτης υφής, σε μονάδες μαγνητικού πεδίου, οι οποίοι σε ισοτροπικό σύστημα μηδενίζονται.

Το πιο απλό σύστημα με υπέρλεπτη υφή είναι το εξιδανικευμένο άτομο του υδρογόνου, δηλαδή ένα μονήρες ηλεκτρόνιο με $S = \frac{1}{2}$ και ο πυρήνας που είναι ένα πρωτόνιο με $I = \frac{1}{2}$. Θεωρώντας ισοτροπικά τα g και A και το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο παράλληλο στον άξονα z και αρκετά μεγάλο ώστε να θεωρηθεί ότι το \hat{S} και το \hat{I} κβαντίζονται στον άξονα z η χαμιλτονιανή γίνεται:

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{H}} &= g_e\beta_e\mathbf{B}^T\hat{S} - g_n\beta_n\mathbf{B}^T\hat{I} + A_0\hat{S}^T\hat{I} \\ &= g_e\beta_e B\hat{S}_z - g_n\beta_n B\hat{I}_z + A_0\hat{S}_z\hat{I}_z\end{aligned}$$

και η ενέργεια μίας κατάστασης με M_S και M_I είναι

$$E_{M_S, M_I} = g_e\beta_e B M_S - g_n\beta_n B M_I + A_0 M_S M_I$$

Οι 2 ενεργειακές στάθμες του ελεύθερου ηλεκτρονίου με την παρουσία του πυρήνα με $I = \frac{1}{2}$ γίνονται 4 (κάθε στάθμη διασπάται σε $2I + 1 = 2\frac{1}{2} + 1 = 2$ στάθμες) με ενέργειες (Σχ. 2.7):

$$E_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} = +\frac{1}{2}g_e\beta_e B - \frac{1}{2}g_n\beta_n B + \frac{1}{4}A_0$$

$$E_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}} = +\frac{1}{2}g_e\beta_e B + \frac{1}{2}g_n\beta_n B - \frac{1}{4}A_0$$

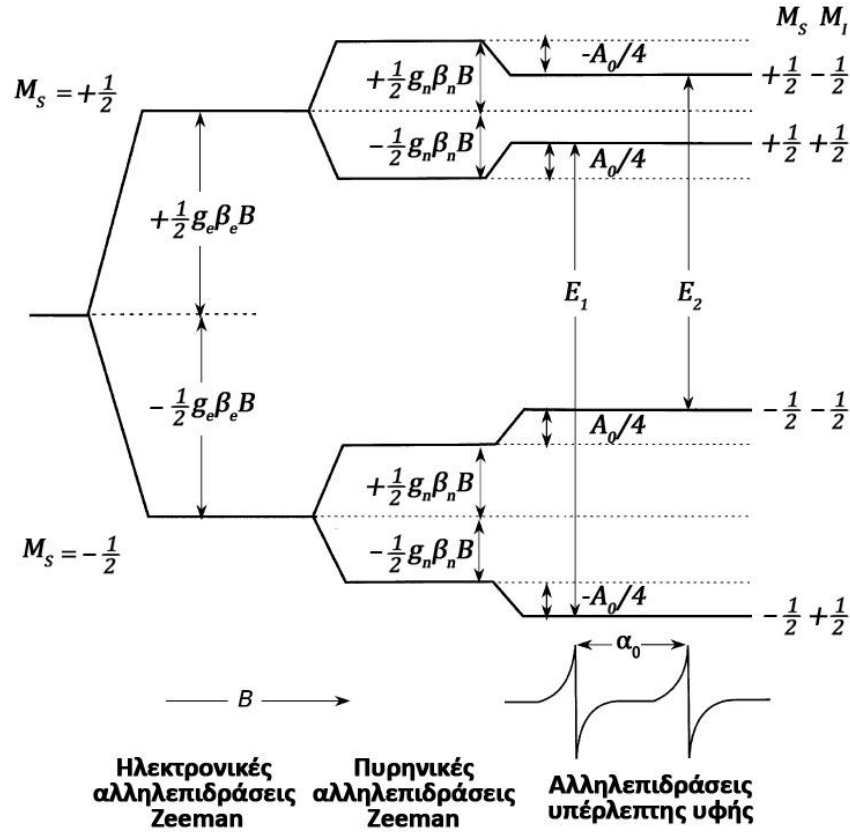
$$E_{-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} = -\frac{1}{2}g_e\beta_e B - \frac{1}{2}g_n\beta_n B - \frac{1}{4}A_0$$

$$E_{-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}} = -\frac{1}{2}g_e\beta_e B + \frac{1}{2}g_n\beta_n B + \frac{1}{4}A_0$$

Οι επιτρεπτές μεταπτώσεις είναι αυτές που ικανοποιούν τις σχέσεις $\Delta M_S = \pm 1$ και $\Delta M_I = 0$. Στην παραπάνω περίπτωση συμβαίνουν 2 μεταπτώσεις (Σχ. 2.7) με ενεργειακές διαφορές:

$$E_1 = E_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} - E_{-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} = g_e\beta_e B + \frac{1}{2}A_0$$

$$E_2 = E_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}} - E_{-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}} = g_e\beta_e B - \frac{1}{2}A_0$$



Σχήμα 2.7 Ενεργειακές στάθμες και επιτρεπτές μεταπτώσεις, σε υψηλό σταθερό μαγνητικό πεδίο, ηλεκτρονίου με $S = \frac{1}{2}$ το οποίο αλληλεπιδρά με πυρήνα με $I = \frac{1}{2}$. Οι τρεις αλληλεπιδράσεις παρουσιάζονται κατά αύξουσα σειρά έντασης από αριστερά προς τα δεξιά και στο συγκεκριμένο παράδειγμα οι αλληλεπιδράσεις Zeeman του ηλεκτρονίου είναι το κυρίαρχο φαινόμενο και ακολουθούν οι πυρηνικές αλληλεπιδράσεις Zeeman και οι αλληλεπιδράσεις υπέρλεπτης υφής. Στο κάτω μέρος φαίνεται το φάσμα σκόνης σε μεταβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο (Rowlands and Murphy 1999).

Στην γενική περίπτωση, αλλά με το ηλεκτρονικό Zeeman να είναι το κύριο φαινόμενο σε ένταση, δηλαδή το B είναι αρκετά μεγάλο ώστε να θεωρηθεί ότι το \hat{S} κβαντίζεται κατά τον άξονα του μαγνητικού πεδίου, με \mathbf{n} το μοναδιαίο διάνυσμα κατά τον άξονα του \mathbf{B} , η χαμιλτονιανή μπορεί να γραφεί ως:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= g\beta_e B M_S \mathbf{1}_3 - (g_n \beta_n B \mathbf{n}^T - M_S \mathbf{n}^T \mathbf{A}) \cdot \hat{\mathbf{I}} \\ &= g\beta_e B M_S \mathbf{1}_3 - g_n \beta_n \mathbf{B}_{EFF}^T \cdot \hat{\mathbf{I}} \end{aligned}$$

Με $\mathbf{B}_{EFF} = \mathbf{B} + \mathbf{B}_{HF}$ ορίζεται το ενεργό μαγνητικό πεδίο ως το άθροισμα του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου και του μαγνητικού πεδίου που προκύπτει στον πυρήνα από την συνεισφορά του ηλεκτρονικού σπιν και ισούται με:

$$\mathbf{B}_{HF} = -\frac{M_S \mathbf{A}^T \cdot \mathbf{n}}{g_n \beta_n} \Rightarrow \mathbf{B}_{HF}^T = -\frac{M_S \mathbf{n}^T \mathbf{A}}{g_n \beta_n}$$

Από την σχέση της χαμιλτονιανής φαίνεται ότι το πυρηνικό σπιν κβαντίζεται κατά τον άξονα του \mathbf{B}_{EFF} το οποίο από τον ορισμό του εξαρτάται από το M_S . Το τελευταίο σημαίνει ότι κατά την

μετάβαση από μία ενεργειακή στάθμη σε άλλη, με την αλλαγή του M_S , αλλάζει και το M_I και μαζί και ο άξονας που κβαντίζεται το πυρηνικό σπιν με αποτέλεσμα να παρατηρούνται και απαγορευμένες μεταπτώσεις με ταυτόχρονη εναλλαγή του M_S και του M_I . Π.χ. για το σύστημα με $S = I = \frac{1}{2}$ και με το \hat{I} να κβαντίζεται κατά το \mathbf{B}_{EFF}^a για $M_S = \frac{1}{2}$ και κατά το \mathbf{B}_{EFF}^b για $M_S = -\frac{1}{2}$ οι ενέργειες των καταστάσεων από την χαμιλτονιανή είναι (Σχ. 2.8):

$$E_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} = +\frac{1}{2}g\beta_e B - \frac{1}{2}g_n\beta_n B_{EFF}^a$$

$$E_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}} = +\frac{1}{2}g\beta_e B + \frac{1}{2}g_n\beta_n B_{EFF}^a$$

$$E_{-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} = -\frac{1}{2}g\beta_e B - \frac{1}{2}g_n\beta_n B_{EFF}^b$$

$$E_{-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}} = -\frac{1}{2}g\beta_e B + \frac{1}{2}g_n\beta_n B_{EFF}^b$$

και οι τέσσερις πιθανές μεταπτώσεις (Σχ. 2.8) έχουν ενεργειακές διαφορές σύμφωνα με τις σχέσεις:

$$E_a = E_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}} - E_{-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} = g\beta_e B + \frac{1}{2}g_n\beta_n (B_{EFF}^a + B_{EFF}^b)$$

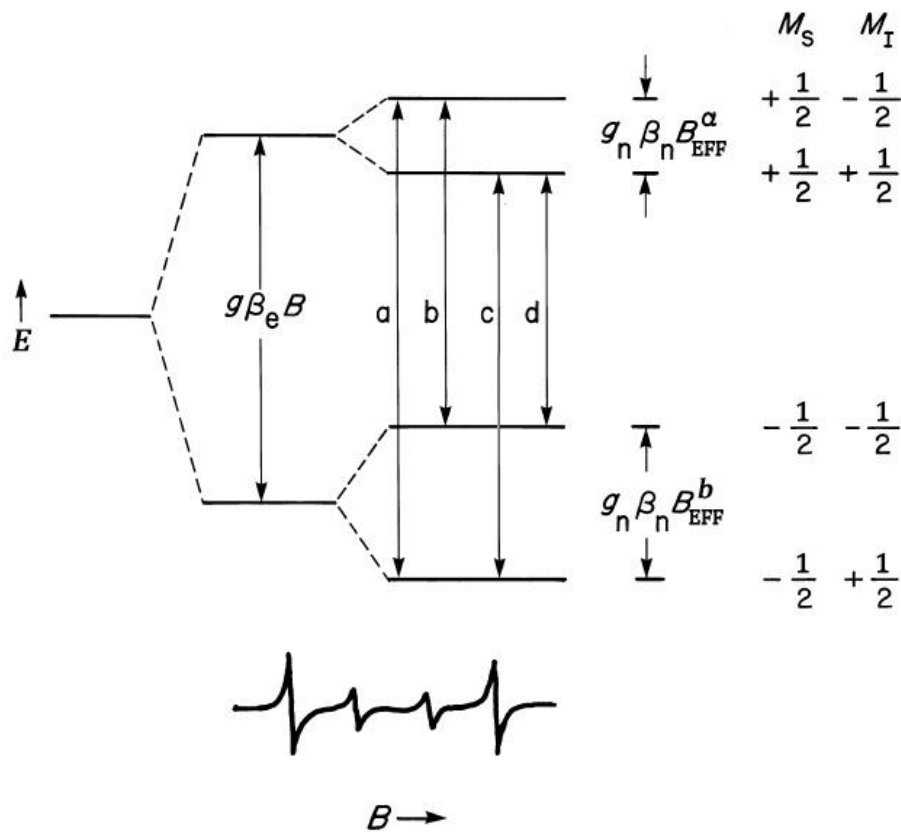
$$E_b = E_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}} - E_{-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}} = g\beta_e B + \frac{1}{2}g_n\beta_n (B_{EFF}^a - B_{EFF}^b)$$

$$E_c = E_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} - E_{-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} = g\beta_e B - \frac{1}{2}g_n\beta_n (B_{EFF}^a - B_{EFF}^b)$$

$$E_d = E_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} - E_{-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}} = g\beta_e B - \frac{1}{2}g_n\beta_n (B_{EFF}^a + B_{EFF}^b)$$

Οι σχετικές εντάσεις των μεταπτώσεων a/d και b/c εξαρτώνται από την γωνία των διανυσμάτων \mathbf{B}_{EFF}^a και \mathbf{B}_{EFF}^b , η οποία εξαρτάται από την σχέση της έντασης του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου \mathbf{B} με το μαγνητικό πεδίο \mathbf{B}_{HF} . Μπορούν να διακριθούν 3 γενικές περιπτώσεις: α) όταν $B \ll B_{HF}$ οι έντονες μεταπτώσεις είναι οι a και d, β) όταν $B \approx B_{HF}$ συμβαίνουν και οι 4 μεταπτώσεις με σχετικά ίσες εντάσεις, και γ) όταν $B \gg B_{HF}$ το \hat{I} μπορεί να θεωρηθεί ότι κβαντίζεται κατά τον άξονα του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου και συμβαίνουν μόνο οι μεταπτώσεις b και c διατηρώντας το M_I σταθερό, όπως στην προσέγγιση του εξιδανικευμένου ατόμου του υδρογόνου.

Σε συστήματα με $I > \frac{1}{2}$ ενεργοποιούνται οι πυρηνικές τετραπολικές αλληλεπιδράσεις οι οποίες περιγράφονται από την αντίστοιχη χαμιλτονιανή $\hat{\mathcal{H}}_{Nq} = \hat{I}^T \mathbf{P} \hat{I}$. Ο όρος αυτός είναι ανεξάρτητος του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου και προκαλεί διάσπαση των ενεργειακών σταθμών ακόμα και σε μηδενικό πεδίο, αντίστοιχα με τον όρο των σπιν τετραπολικών αλληλεπιδράσεων $\hat{\mathcal{H}}_{HF}$. Με \mathbf{P} ορίζεται ο παράγοντας πυρηνικής τετραπολικής σύζευξης ο οποίος είναι συμμετρικός με μηδενικό ίχνος και εξαρτάται από την κλίση και την μορφή του ηλεκτρικού πεδίου στον πυρήνα.



Σχήμα 2.8 Ενεργειακές στάθμες και δυνατές μεταπτώσεις συστήματος με $S = I = \frac{1}{2}$, $g_n > 0$ και $B_{EFF}^b > B_{EFF}^a$ σε σταθερό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο B . Στο κάτω μέρος φαίνεται φάσμα σκόνης σε μεταβαλλόμενο εξωτερικό μαγνητικό πεδίο με $B \approx B_{HF}$ με σχετικά εντονότερες τις a και d μεταπτώσεις (Weil and Bolton 2007).

Θερμοκρασία και φαινόμενα χαλάρωσης

Στην φασματοσκοπία EPR λαμβάνονται φάσματα απορρόφησης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, που σημαίνει ότι μετρούνται οι μεταβάσεις από χαμηλή σε υψηλή ενέργεια. Με ίση όμως πιθανότητα γίνεται και η μετάβαση από υψηλότερη ενεργειακά στάθμη σε χαμηλότερη, με εκπομπή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Το ανταγωνιστικό αυτό φαινόμενο μειώνει την μετρούμενη απορρόφηση ενός πλήθους παραμαγνητικών κέντρων σε ένα δείγμα. Η απορρόφηση που μετράται εξαρτάται από τους σχετικούς πληθυσμούς στην κάθε ενεργειακή κατάσταση. Για δύο ενεργειακές καταστάσεις με $E_U > E_L$ σε θερμική ισορροπία, η σχέση των N_U και N_L , των πληθυσμών των παραμαγνητικών κέντρων σε κάθε μία κατάσταση, θα δίνεται από την εξίσωση Boltzmann:

$$\frac{N_U}{N_L} = e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}}$$

με $K_B = 1,3807 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ την σταθερά του Boltzmann, $\Delta E = E_U - E_L$ και T την απόλυτη θερμοκρασία. Σε θερμοκρασία δωματίου ($\sim 300 \text{ K}$) για τις 2 ενεργειακές στάθμες του ηλεκτρονίου και τις συνθήκες συντονισμού ο λόγος $\frac{N_U}{N_L} \approx 0,9986$, δηλαδή οι δύο πληθυσμοί είναι σχεδόν ίσοι με μικρή περίσσεια του πληθυσμού στην χαμηλή ενεργειακή στάθμη. Η μικρή αυτή διαφορά είναι αρκετή ώστε να ανιχνεύεται η απορρόφηση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και λόγω των

φαινομένων χαλάρωσης σπιν – πλέγματος και σπιν – σπιν μπορεί να διατηρείται αυτή η περίσσεια. Τα δύο αυτά φαινόμενα χαλάρωσης επαναφέρουν ένα διεγερμένο σύστημα στην βασική κατάσταση με εκθετικό ρυθμό και χαρακτηρίζονται από την σταθερά χρόνου τ_1 και τ_2 αντίστοιχα. Ο χρόνος τ_1 εξαρτάται αντίστροφα από την θερμοκρασία (π.χ. $\tau_1 \propto T^{-n}$ με $n > 1$ κ.α.) ενώ ο τ_2 είναι ανεξάρτητος της θερμοκρασίας και εξαρτάται αντίστροφα από την συγκέντρωση των σπιν στο δείγμα. Ανάλογα με το σύστημα η μέτρηση γίνεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (π.χ. ελεύθερες ρίζες με μεγάλο τ_1) ή σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες (π.χ. σπάνιες γαίες με μικρό τ_1) για τα οποία χρησιμοποιείται υγρό άζωτο ($T \sim 78$ K) ή υγρό ήλιο ($T \sim 4.2$ K) διατηρώντας μια σχετική ισορροπία ανάμεσα στο φαινόμενο της αύξησης των πληθυσμών στη βασική κατάσταση και της αύξησης του τ_1 με την ελάττωση της θερμοκρασίας.

Εκτός από την διαφορά των αρχικών πληθυσμών, για να παρατηρείται απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας θα πρέπει ο ρυθμός με τον οποίο συμβαίνουν οι μεταπτώσεις απορρόφησης να είναι μικρότερος από τον ρυθμό με τον οποίο το σύστημα επανέρχεται στην βασική κατάσταση. Ο ρυθμός των μεταπτώσεων, δηλαδή η πιθανότητα να γίνεται μία μετάπτωση απορρόφησης, εξαρτάται από την γωνία ω_1 του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου \mathbf{B} και του μικροκυματικού πεδίου \mathbf{B}_1 (μέγιστη πιθανότητα και άρα μέγιστος ρυθμός για $\mathbf{B} \perp \mathbf{B}_1$), καθώς και από την ισχύ των μικροκυμάτων. Η γωνία ω_1 είναι χαρακτηριστική κάθε φασματόμετρου και συνήθως είναι 90° ή σπανιότερα για ειδικά πειράματα 0° ($\mathbf{B} \parallel \mathbf{B}_1$). Αντίθετα, η ισχύς των μικροκυμάτων μπορεί να μεταβληθεί από μέτρηση σε μέτρηση και αποτελεί πολύ σημαντικό παράγοντα της μέτρησης. Γενικά με την αύξησή της αυξάνεται και ο ρυθμός που συμβαίνουν οι μεταπτώσεις μέχρι το σημείο που επέρχεται κορεσμός του συστήματος, δηλαδή εξίσωση των N_U και N_L και άρα μηδενισμό των παρατηρούμενων μεταπτώσεων.

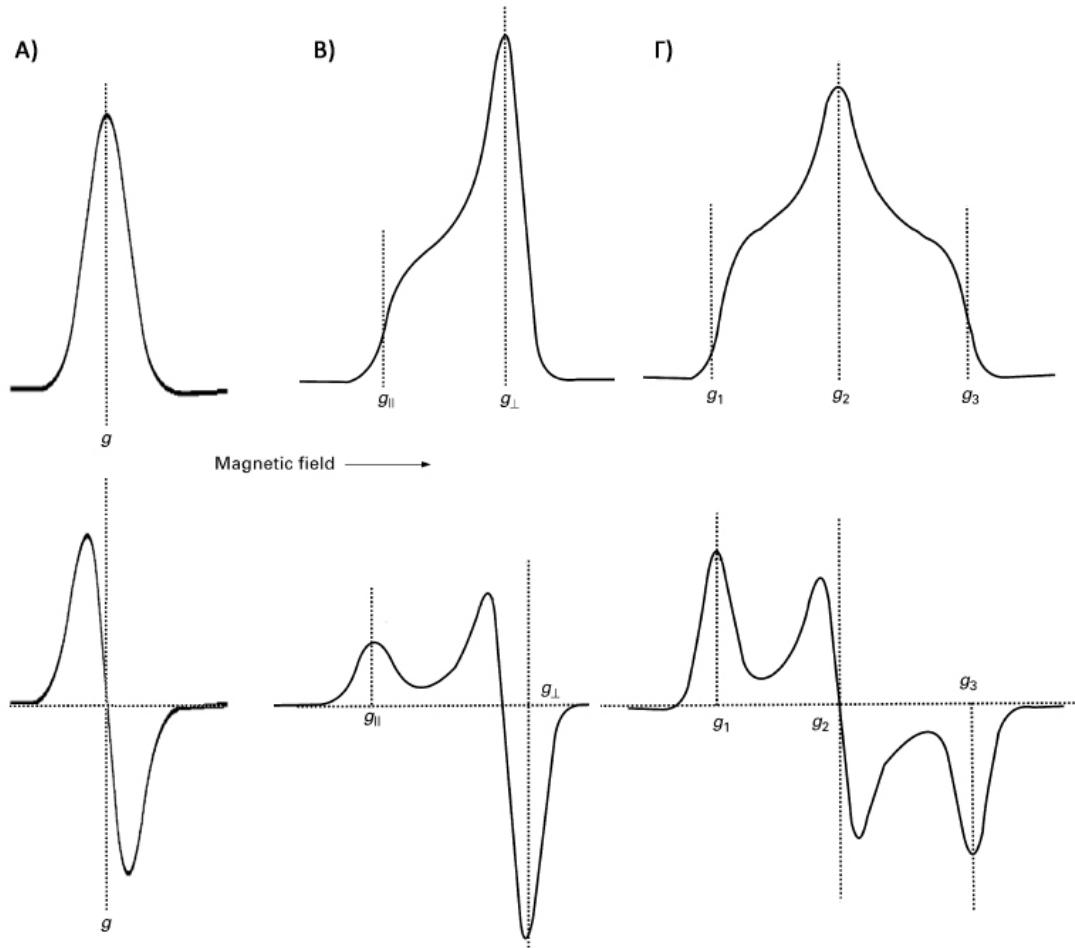
Μορφή φάσματος EPR

Το λαμβανόμενο φάσμα απορρόφησης ενός δείγματος εξαρτάται από πολλούς παράγοντες που αφορούν το δείγμα και τον τρόπο μέτρησης. Η ένταση του σήματος απορρόφησης εξαρτάται από α) το πλήθος των παραμαγνητικών κέντρων στο δείγμα, β) τα χαρακτηριστικά του σπιν και του g του κάθε κέντρου, γ) την πιθανότητα μετάπτωσης ανά χρόνο και ανά σπιν, δ) τα χαρακτηριστικά της υπερλεπτής υφής (A, I), ε) την θερμοκρασία του δείγματος, στ) την συχνότητα και την ισχύ των μικροκυμάτων, ζ) την γωνία μεταξύ \mathbf{B} και \mathbf{B}_1 και η) τα υπόλοιπα χαρακτηριστικά της μέτρησης και του οργάνου.

Το σχήμα του φάσματος για τεχνικούς λόγους (βλ. επόμενη παράγραφο) λαμβάνεται με μορφή που προσεγγίζει την πρώτη παράγωγο της έντασης $f(B) \approx \frac{df}{dB}$ και κάθε ανιχνεύσιμη κορυφή υπόκειται σε διαπλάτυση λόγω διάφορων εσωτερικών μηχανισμών. Αν το σύνολο των σπιν υπόκειται στο ίδιο εξωτερικό μαγνητικό και μικροκυματικό πεδίο, έχουν τις ίδιες παραμέτρους (g, A, D κ.λ.π.) και δίνουν το καθένα την ίδια μορφή καμπύλης (μηχανισμός ομογενούς διαπλάτυσης), η τελική καμπύλη συνήθως έχει μορφή Lorentz. Αν το εξωτερικό μαγνητικό και μικροκυματικό πεδίο παραμορφώνονται λόγω περίπλοκης εσωτερικής συμμετρίας του δείγματος ή/και διαφοροποιούνται οι παράμετροι τους (ανομοιογενής μηχανισμός διαπλάτυσης), τότε συνήθως η τελική καμπύλη που προκύπτει από τα διάφορα «πακέτα» των σπιν έχει μορφή Gauss ή άλλη πολυπλοκότερη μορφή. Το ελάχιστο εύρος κάθε κορυφής εξαρτάται από την λεγόμενη διαπλάτυση χρόνου ζωής που προκύπτει από τον πεπερασμένο χρόνο ζωής των διεγερμένων καταστάσεων των σπιν. Το ελάχιστο εύρος καθορίζεται από την αρχή της απροσδιοριστίας του

Heisenberg ($\Delta t \Delta E \geq \hbar$) η οποία στην προσέγγιση των ενεργειακών καταστάσεων Zeeman με $\Delta E = g\beta_e B$ και χρόνο ζωής $\tau \approx (\tau_1 \cdot \tau_2 / (\tau_1 + \tau_2))$ γίνεται:

$$\Delta B \geq \frac{\hbar(\tau_1 + \tau_2)}{g\beta_e\tau_1\tau_2}$$

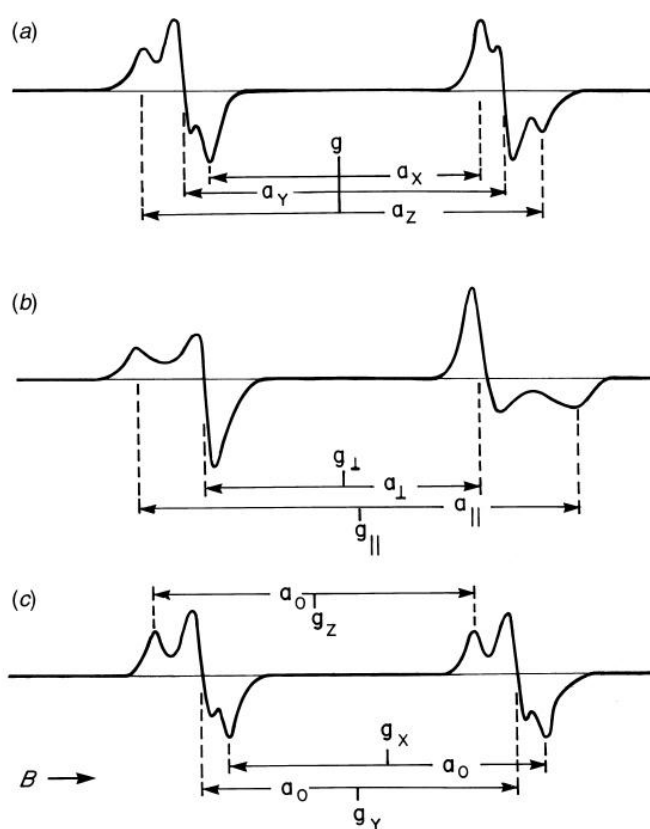


Σχήμα 2.9 Φάσματα σκόνης για A) κυβική συμμετρία, B) αξονική συμμετρία και Γ) ρομβοεδρική συμμετρία του παράγοντα Landé g , της απορρόφησης (επάνω) και της παραγώγου της απορρόφησης (κάτω) σε σύστημα με μηδενικό πυρηνικό σπιν και $g_{\parallel} > g_{\perp}$ και $g_1 > g_2 > g_3$. (Rowlands and Murphy 1999)

Στα κρυσταλλικά δείγματα, όπως είναι τα δείγματα μαρμάρου, τα σπιν των παραμαγνητικών κέντρων περιορίζονται σε συγκεκριμένες διευθύνσεις ανάλογα με την συμμετρία της κυψελίδας του δείγματος. Στην παρούσα διατριβή όλα τα δείγματα μετρήθηκαν σε μορφή σκόνης στα οποία οι κρύσταλλοι βρίσκονται δυναμικά σε όλες τις πιθανές διευθύνσεις και άρα και τα παραμαγνητικά κέντρα μέσα στο δείγμα καταλαμβάνουν όλες τις πιθανές διευθύνσεις σε σχέση με το εξωτερικό μαγνητικό και μικροκυματικό πεδίο. Το τελικό φάσμα αποτελεί την υπέρθεση όλων των καμπυλών απορρόφησης των σπιν των παραμαγνητικών κέντρων του δείγματος και η μορφή του μπορεί να περιγραφεί θεωρητικά με τρεις παραμέτρους: α) την κατανομή των σπιν στο δείγμα σε σχέση με το

εξωτερικό μαγνητικό και μικροκυματικό πεδίο, η οποία όπως αναφέρθηκε είναι ισοτροπική, β) την πιθανότητα μετάπτωσης για τα σπιν ανάλογα με την διεύθυνσή τους και γ) το σχήμα των στοιχειωδών κορυφών των κέντρων σε κάθε τιμή του μαγνητικού πεδίου.

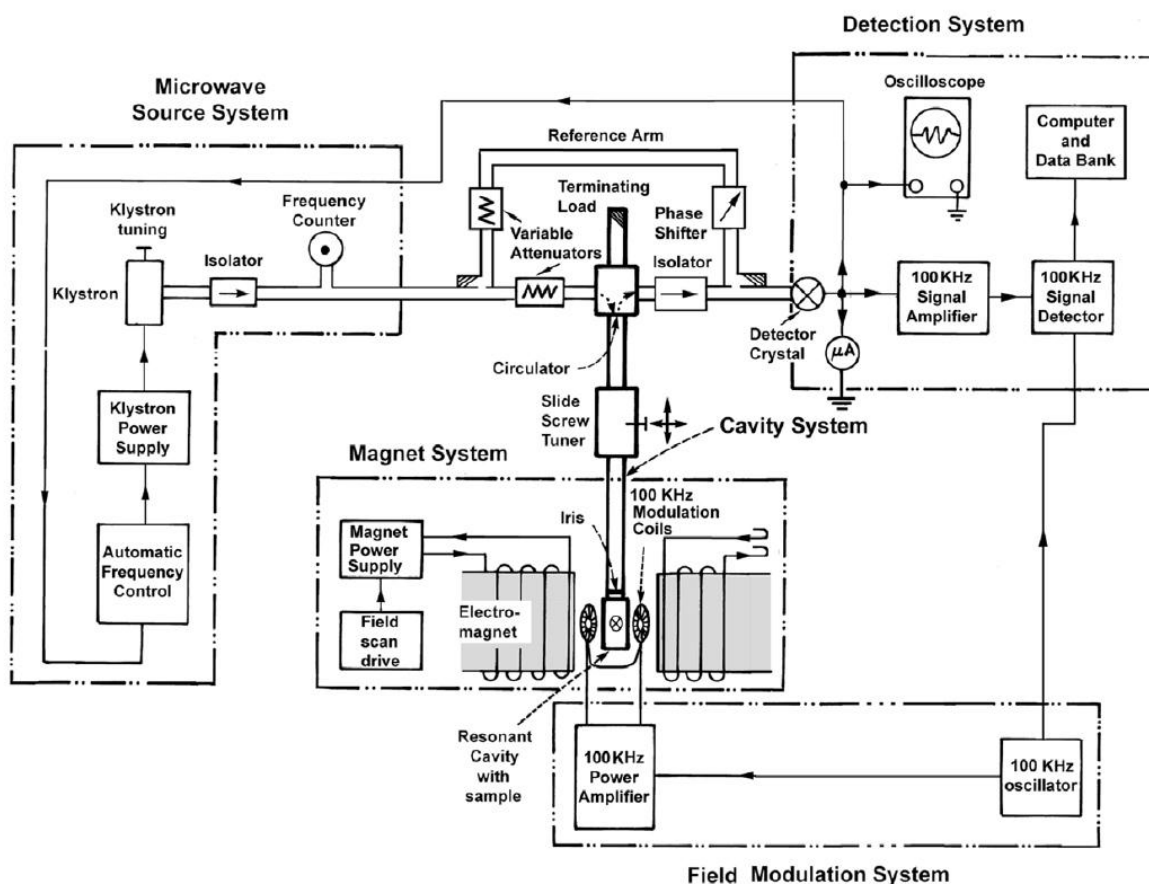
Ανάλογα με την συμμετρία των κρυστάλλων προκύπτει και η ανισοτροπία των διάφορων χαρακτηριστικών παραγόντων g, A κ.λ.π. Στην γενική περίπτωση της ρομβοεδρικής συμμετρίας για έναν παράγοντα, π.χ. για τον g , υπάρχουν 3 σημεία καμπής στο φάσμα (Σχ. 2.9Γ), τα g_1, g_2, g_3 που αντιστοιχούν στα g_x, g_y, g_z , ενώ η ακριβής αντιστοιχία μεταξύ τους προκύπτει από μετρήσεις σε μονοκρυστάλλους και δείγματα σκόνης. Σε αξονική συμμετρία υπάρχουν τα g_{\perp} και g_{\parallel} που αντιστοιχούν στα 2 ακραία σημεία καμπής για γωνία άξονα συμμετρίας των μικροκρυστάλων της σκόνης με το μαγνητικό πεδίο $\theta = 90^\circ$ (το μέγιστο της απορρόφησης) και $\theta = 0^\circ$ αντίστοιχα (Σχ. 2.9B). Τέλος, στην περίπτωση της κυβικής συμμετρίας η οποία απαντάται συνήθως σε πλεγματικές ατέλειες υπάρχει μία μόνο τιμή g και το φάσμα είναι απόλυτα συμμετρικό (Σχ. 2.9A). Τα φάσματα περιπλέκονται ακόμα περισσότερο με την παρουσία και άλλων αλληλεπιδράσεων όπως υπέρλεπτης υφής με ή χωρίς ανισοτροπία του A κ.λ.π. Για την μελέτη τέτοιων πολύπλοκων φασμάτων και την εξακρίβωση σε ποιον παράγοντα οφείλεται η κάθε διάσχιση και η ακριβής συμμετρία του συστήματος απαιτούνται μετρήσεις και μονοκρυστάλων του δείγματος. Μερικά χαρακτηριστικά φάσματα σκόνης συστήματος με $I = \frac{1}{2}$ και διάφορες ανισοτροπίες του g και A , φαίνονται στο σχήμα 2.10.



Σχήμα 2.10 Παραδείγματα φασμάτων από συστήματα με $I = \frac{1}{2}$ για a) ισοτροπικό g και ρομβοεδρική συμμετρία στον παράγοντα υπέρλεπτης υφής με $a_z > a_y > a_x > 0$, b) αξονική συμμετρία και για τον g και για τον a με $g_{\perp} > g_{\parallel}$ και $a_{\perp} < a_{\parallel}$ και c) ισοτροπικό παράγοντα υπέρλεπτης υφής a_0 και ρομβοεδρική συμμετρία για τον g με $g_z > g_y > g_x$. (Weil and Bolton 2007)

Οργανολογία EPR

Όλες οι μετρήσεις EPR στα πλαίσια της παρούσας διατριβής έγιναν στο Εργαστήριο Ηλεκτρονικού Παραμαγνητικού Συντονισμού του Ινστιτούτου Επιστήμης Υλικών του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος με το φασματομέτρο EPR BRUKER ER-200, περιοχής X-Band. Τα βασικά μέρη του φασματομέτρου είναι το σύστημα παραγωγής και διάδοσης μικροκυμάτων, το σύστημα παραγωγής και διαμόρφωσης του μαγνητικού πεδίου, η κοιλότητα συντονισμού, το ανιχνευτικό σύστημα και ο υπολογιστής που ελέγχει τα διάφορα μέρη του οργάνου και λαμβάνει και καταγράφει το τελικό φάσμα (Σχ. 2.11).



Σχήμα 2.11 Σχεδιάγραμμα των επιμέρους συστημάτων ενός φασματομέτρου EPR μεταβαλλόμενου εξωτερικού μαγνητικού πεδίου. Στα σύγχρονα φασματομέτρα ο έλεγχος των συσκευών γίνεται με τον υπολογιστή και είναι συνδεδεμένος και με αυτές. (Weil and Bolton 2007)

Παραγωγή και διάδοση μικροκυμάτων

Η παραγωγή των μικροκυμάτων γίνεται με λυχνία κενού Klystron, ενώ η συχνότητα διατηρείται σταθερή κατά την μέτρηση με τον αυτόματο ρυθμιστή συχνότητας (AFC). Η συχνότητα των μικροκυμάτων μετράται με τον μετρητή Anritsu MF76A με ακρίβεια 8 δεκαδικών και είναι στην περιοχή των $\sim 9.5 \text{ GHz}$. Η διατήρηση της συχνότητας στην επιθυμητή τιμή διασφαλίζεται από τον απομονωτή (isolator) ο οποίος αποκόπτει μικροκύματα διαφορετικής συχνότητας λόγω διαταραχών της λυχνίας klystron. Η ισχύς της παραγόμενης ακτινοβολίας έχει μέγιστη τιμή τα 200 mW και περιορίζεται στην επιθυμητή τιμή με έναν υποβιβαστή (Attenuator). Η τιμή της ισχύος επιλέγεται σε decibel (dB) και η αντιστοιχία σε Watt (mW) δίνεται από τον τύπο $A \text{ (dB)} = -10 \cdot \log \frac{P \text{ (mW)}}{200}$. Η μεταβολή της έντασης των κορυφών με την ισχύ των μικροκυμάτων διαφέρει από κορυφή σε

κορυφή, ανάλογα με τη φύση του παραμαγνητικού κέντρου που την προκαλεί, ενώ η μέγιστη ευαισθησία στην καταγραφή κάθε κορυφής επιτυγχάνεται σε ισχύ κοντά στην τιμή κορεσμού που δίνει την μέγιστη ένταση του σήματος (Poole 1983).

Τα παραγόμενα μικροκύματα μεταφέρονται με μεταλλικούς ορθογώνιους κυματοδηγούς κατάλληλου πάχους, ώστε να ελαχιστοποιούνται οι απώλειες ανάλογα με την χρησιμοποιούμενη συχνότητα (12,7 x 25,4 mm για $\nu \approx 9.5 \text{ GHz}$). Τα μικροκύματα χωρίζονται σε 2 βραχίονες, τον βραχίονα ισχύος, με τον οποίο οδηγούνται μέσω του κυκλοφορητή (circulator) προς το δείγμα και από το δείγμα στον ανιχνευτή, και τον βραχίονα αναφοράς, με τον οποίο οδηγούνται στην δίοδο του ανιχνευτή για να την τροφοδοτήσουν. Τα μικροκύματα αναφοράς ρυθμίζονται ως προς τη φάση και την ισχύ τους, επιτυγχάνοντας την βέλτιστη λειτουργία του φασματομέτρου.

Μαγνητικό Πεδίο

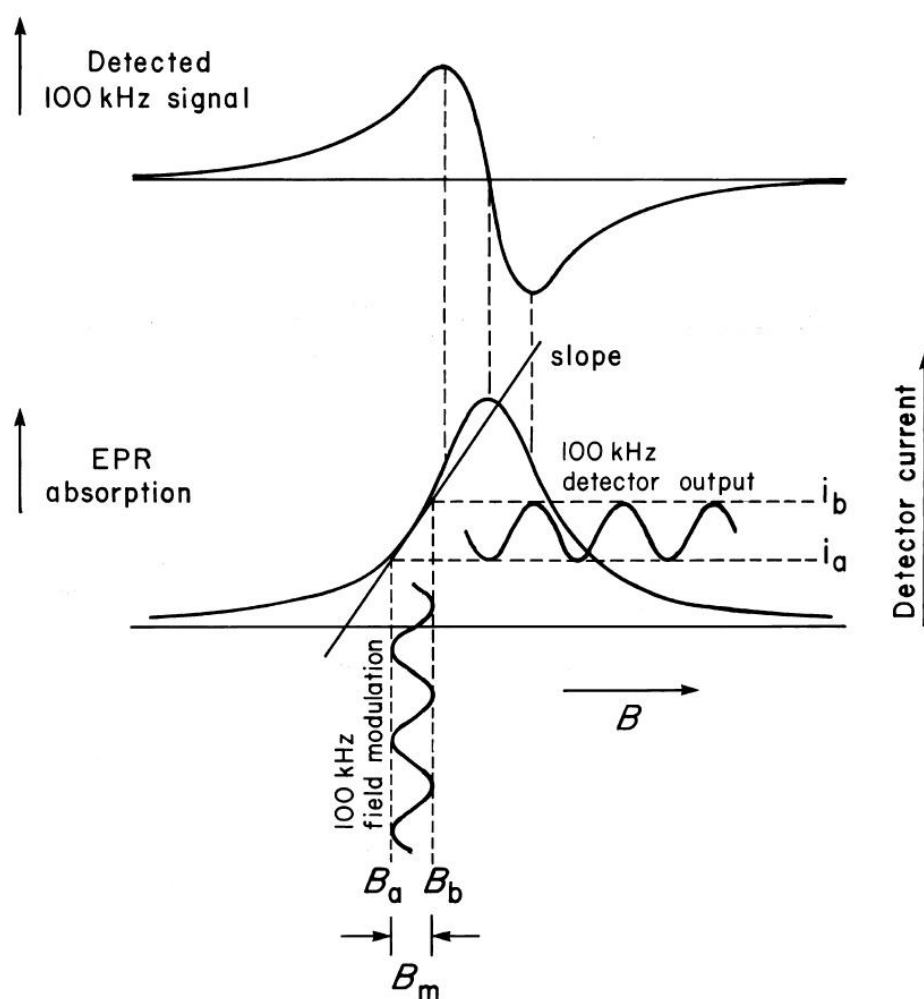
Το μαγνητικό πεδίο παράγεται από έναν ηλεκτρομαγνήτη και η ένταση του μετράται με τον μετρητή NMR ER-035M. Το εύρος έντασης του μαγνητικού πεδίου μπορεί να είναι από 0 έως 15.000 Gauss, έχει διακύμανση περίπου $\pm 0,01 \text{ G}$, ενώ η σταθερότητα του πεδίου επιτυγχάνεται από το τροφοδοτικό του ηλεκτρομαγνήτη. Η σάρωση του μαγνητικού πεδίου γίνεται σε χρόνο που επιλέγεται από τον χρήστη και ανάλογα με το εύρος σάρωσης και τη διάρκειά της, ορίζεται το βήμα σάρωσης και ο χρόνος καταγραφής του σήματος ανά βήμα.

Για την ελάττωση του θορύβου, στο εξωτερικό μαγνητικό πεδίο προστίθεται μία ασθενής ημιτονοειδής συνιστώσα εναλλασσόμενου μαγνητικού πεδίου συχνότητας 100 KHz με την τοποθέτηση 2 πηνίων Helmholtz ανάμεσα στο δείγμα, εξωτερικά της κοιλότητας συντονισμού. Με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται i) ενίσχυση του σήματος με ii) ταυτόχρονη ελάττωση του θορύβου και iii) αυξημένη φασματική ανάλυση, δηλαδή μεγαλύτερο διαχωρισμό των κοντινών γραμμών απορρόφησης. Το αποτέλεσμα της διαμόρφωσης στο σήμα του EPR φαίνεται στο σχήμα 2.12, όπου πρακτικά η καμπύλη απορρόφησης μετατρέπεται σε καμπύλη πρώτης παραγώγου της απορρόφησης. Η διαμόρφωση του πεδίου μπορεί να επηρεάσει σημαντικά το αποτέλεσμα της μέτρησης και το φαινόμενο ελέγχεται από την χρησιμοποίηση κατάλληλου πλάτους ταλάντωσης του μεταβαλλόμενου εξωτερικού μαγνητικού πεδίου (μικρό πλάτος για ανίχνευση κοντινών και λεπτών κορυφών – μεγάλο πλάτος για φαρδιές κορυφές) (IBM Instruments Inc 1982; Polikreti 1999).

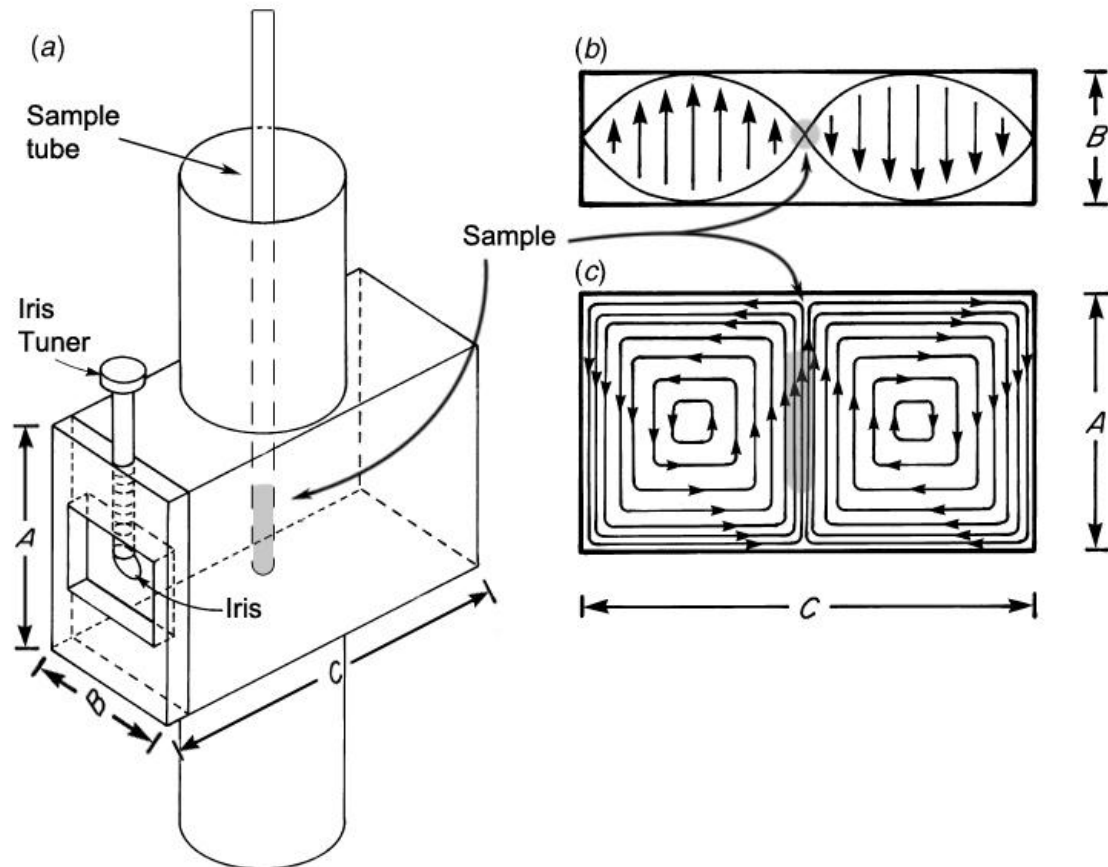
Κοιλότητα συντονισμού

Η κοιλότητα συντονισμού αποτελεί την καρδιά ενός φασματομέτρου EPR καθώς μέσα σε αυτή τοποθετείται το δείγμα και συμβαίνει η απορρόφηση της μικροκυματικής ακτινοβολίας. Επιπλέον, η κοιλότητα είναι υπεύθυνη για την συχνότητα που θα γίνει μία μέτρηση, την ευαισθησία της, αλλά και την δυνατότητα πραγματοποίησης συγκεκριμένων πειραμάτων. Κάθε κοιλότητα συντονισμού είναι σχεδιασμένη ώστε να λειτουργεί ως αντηχείο μικροκυμάτων, παράγοντας στάσιμα κύματα, με το δείγμα να βρίσκεται στο σημείο όπου η συνιστώσα του μαγνητικού πεδίου των ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων είναι μέγιστη και η συνιστώσα του ηλεκτρικού πεδίου ελάχιστη (ιδανικά μηδενική). Υπάρχουν δύο τύποι κοιλοτήτων ανάλογα με τον ρυθμό κυματοδότησης, TE (Transverse Electric) και TM (Transverse Magnetic) στις οποίες μόνο η εγκάρσια συνιστώσα του ηλεκτρικού ή μαγνητικού πεδίου αντίστοιχα είναι μη μηδενική, ενώ συνοδεύονται και από 3 δείκτες που δηλώνουν τον αριθμό των μισών μηκών κύματος κατά την διεύθυνση των 3 αξόνων. Χαρακτηριστικό μέγεθος κάθε κοιλοτήτας είναι ο παράγοντας ποιότητας Q , ο οποίος εκφράζει την

απορρόφηση της ενέργειας από τα τοιχώματά της και δίνεται από τον κατασκευαστή. Η ζεύξη των μικροκυμάτων από τον κυματοδηγό στην κοιλότητα γίνεται από μία μικρή οπή, την ίριδα, η οποία μέσω μίας βίδας μπορεί να αλλάζει μέγεθος και να μεταβάλλει την εμπέδηση της κοιλότητας και την ευαισθησία του οργάνου. Στην κοιλότητα συνήθως τοποθετείται και το σύστημα του κρυοστάτη για μετρήσεις σε θερμοκρασίες υγρού αζώτου ή υγρού ηλίου. Ωστόσο, όλες οι μετρήσεις στο μάρμαρο γίνονται σε θερμοκρασία δωματίου, με την κοιλότητα συντονισμού TE_{102} , η οποία φαίνεται στο σχήμα 2.13 μαζί με το ηλεκτρικό και μαγνητικό πεδίο των μικροκυμάτων στο εσωτερικό της.



Σχήμα 2.12 Το αποτέλεσμα της εφαρμογής ασθενούς εναλλασσόμενου μαγνητικού πεδίου πλάτους ταλάντωσης B_m και συχνότητας 100 KHz στο ρεύμα του ανιχνευτή. Το σταθερό μαγνητικό πεδίο διαμορφώνεται μεταξύ των ορίων B_a και B_b , ενώ το ρεύμα στον ανιχνευτή κυμαίνεται μεταξύ των i_a και i_b . Το επάνω διάγραμμα δείχνει το τελικό διαμορφωμένο φάσμα συναρτήσεως του σταθερού εξωτερικού μαγνητικού πεδίου το οποίο προσομοιάζει με την πρώτη παράγωγο της καμπύλης απορρόφησης λόγω της εξάρτησης του ρεύματος από την κλίση της σε κάθε σημείο μέτρησης. (Weil and Bolton 2007)



Σχήμα 2.13 Κοιλότητα συντονισμού TE_{102} : a) Γενική άποψη με την ίριδα, την βίδα ρύθμισης και το δείγμα μαζί με το σωλήνα από χαλαζία, b) το ηλεκτρικό πεδίο και η θέση του δείγματος στο επίπεδο BC, και c) το μαγνητικό πεδίο και η θέση του δείγματος στο επίπεδο AC. (Weil and Bolton 2007)

Σύστημα ανίχνευσης

Ο ανιχνευτής είναι μία κρυσταλλική δίοδος Schottky πυριτίου η οποία λειτουργεί ως ανορθωτής. Η δίοδος τροφοδοτείται από τον βραχίονα αναφοράς με ισχύ $\sim 1 \text{ mW}$ δίνοντας ρεύμα ανάλογο της ρίζας της ισχύος του B_1 , άρα γραμμικά ανάλογο με το B_1 . Η διατήρηση της διόδου στην γραμμική περιοχή λειτουργίας επιτυγχάνεται από την ρύθμιση της ισχύος στον βραχίονα αναφοράς ή έμμεσα από την αλλαγή της εμπέδησης της κοιλότητας μέσω της ίριδας. Η φάση των μικροκυμάτων του βραχίονα αναφοράς ρυθμίζεται ώστε να είναι σε φάση με τα ανακλώμενα από το δείγμα μικροκύματα και άρα να αθροίζονται στην δίοδο χωρίς απώλειες. Το διαμορφωμένο σήμα (σχ. 2.12) ενισχύεται επιλεκτικά με τον lock-in amplifier σύμφωνα με την συχνότητα διαμόρφωσης, ενώ περνάει από ένα φίλτρο RLC που κόβει όλες τις συχνότητες εκτός από ένα στενό φάσμα $\pm \frac{1}{T_C} \text{ Hz}$ γύρω από τα 100 KHz σύμφωνα με την σταθερά χρόνου T_C που επιλέγεται από τον χρήστη για περαιτέρω μείωση του θορύβου. Το τελικό σήμα είναι μη εναλλασσόμενο ρεύμα ανάλογο του πλάτους του ρεύματος που εισέρχεται στον lock-in amplifier και καταγράφεται στον ηλεκτρονικό υπολογιστή.

Φασματοσκοπία EPR στο μάρμαρο

Η εφαρμογή της φασματοσκοπίας EPR σε δείγματα μαρμάρου έχει μελετηθεί εκτενώς στο παρελθόν τόσο για την εύρεση των βέλτιστων συνθηκών μέτρησης όσο και για τον χαρακτηρισμό των κορυφών των φασμάτων και την επιλογή των κατάλληλων από αυτές (Mandi 1993; Polikreti 1999; Polikreti and Maniatis 2002; Tambakoroulos 2007). Τα δείγματα μετρώνται σε μορφή σκόνης μάζας 220 mg, με μεγέθη κόκκων από 63 – 180μm, ενώ το δείγμα τοποθετείται 16,3 cm κάτω από την οπή εισόδου του δείγματος στην κοιλότητα συντονισμού (Mandi 1993; Polikreti 1999). Τα μικρά αρχαιολογικά δείγματα που δεν φτάνει η μάζα τους μέχρι 220 mg, μετρώνται σε μικρότερη μάζα, με ίδια μεγέθη κόκκων και σε απόσταση ως προς την είσοδο στην κοιλότητα στην οποία η ένταση των κορυφών μεγιστοποιείται (Tambakoroulos 2007). Οι σχέσεις που δίνουν τις αποστάσεις μέτρησης ανά μάζα και τους συντελεστές αναγωγής των μετρήσεων μικρότερων δειγμάτων σε αντίστοιχες των 220 mg έχουν υπολογιστεί στα πλαίσια της μεταπτυχιακής μου εργασίας και χρησιμοποιούνται στην παρούσα διατριβή όπου απαιτείται.

Για κάθε δείγμα λαμβάνονται 3 φάσματα σε 3 διαφορετικές περιοχές του μαγνητικού πεδίου με σταθερές συνθήκες μέτρησης ανά περιοχή (Πίνακας 2.2), έτσι ώστε να μπορεί να γίνει απόλυτη σύγκριση των μετρήσεων των γεωλογικών και αρχαιολογικών δειγμάτων κατά την επίλυση προβλημάτων προέλευσης μαρμάρου. Τα ασβεστιτικά και δολομικά μάρμαρα δίνουν διαφορετικής μορφής φάσματα με διαφορετικά χαρακτηριστικά. Ωστόσο, τα γνωστά δολομικά μάρμαρα της Ανατολικής Μεσογείου που χρησιμοποιούνται στην αρχαιότητα είναι αυτά της Θάσου, από τα αρχαϊκά χρόνια, και του Prilep της π.Γ.Δ. της Μακεδονίας, από τα ρωμαϊκά χρόνια, τα οποία ξεχωρίζουν από την κρυσταλλικότητα τους αλλά και τους λόγους των ισοτόπων του άνθρακα και του οξυγόνου (Capedri et al. 2004). Δολομικά μάρμαρα με εκμετάλλευση στα Ρωμαϊκά χρόνια υπάρχουν και στην Μάλαγα (Ισπανία), τα οποία παρουσιάζουν παρόμοια χαρακτηριστικά με τα δολομικά της Θάσου (Laruenta et al. 2000), ενώ λιγότερο γνωστά είναι τα δολομικά μάρμαρα των Άλπεων στο Villet (Γαλλία) και στην Crevola (Ιταλία) (Barbin et al. 1992). Τα μάρμαρα αυτά είναι σχεδόν απίθανο να έχουν εισαχθεί στην Ελλάδα και ενδιαφέρουν προβλήματα προέλευσης κυρίως στις κοντινές τους περιοχές. Για το λόγο αυτό έχει αναπτυχθεί η μεθοδολογία με την φασματοσκοπία EPR μόνο για τα ασβεστιτικά μάρμαρα, ενώ για τα δολομικά λαμβάνονται τα ίδια φάσματα με τα ασβεστιτικά ώστε να διακριθούν σε ασβεστιτικά ή δολομικά. Μελλοντικά θα γίνει έρευνα για την δημιουργία βάσης δεδομένων και δολομικών μαρμάρων.

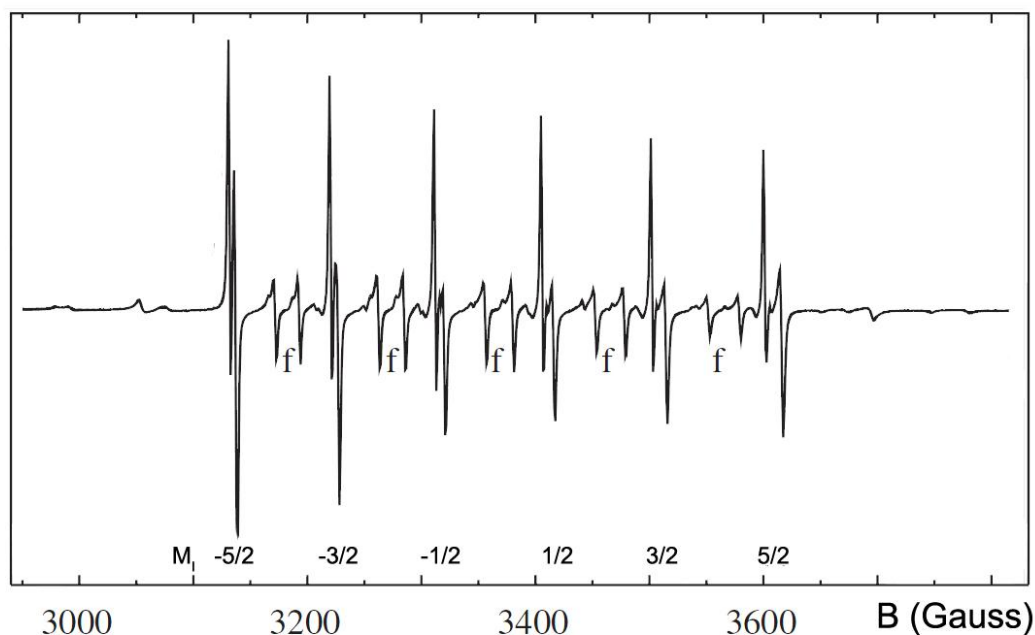
Πίνακας 2.2 Τιμές παραμέτρων μέτρησης δειγμάτων μαρμάρου για τα τρία φάσματα.

Παράμετρος	Φάσμα	Εξάδα Mn^{2+}	Κεντρική περιοχή	Χαμηλά πεδία
Μαγνητικό πεδίο (G)		3.050 → 3.650	3.325 → 3.375	200 → 2.700
Χρόνος Σάρωσης (s)		100	200	100
Ισχύς μικροκυμάτων (dB)		15	25	8
Σταθερά χρόνου T_C (ms)		100	300	100
Πλάτος Ταλάντωσης πεδίου διαμόρφωσης (Gpp)		0,4	0,4	10
Επίσχυση		2.000	20.000	20.000

Περιοχή εξάδας Mn^{2+}

Το πρώτο φάσμα που λαμβάνεται είναι το φάσμα που περιλαμβάνει την μετάπτωση $M_S: -\frac{1}{2} \rightarrow +\frac{1}{2}$ του δισθενούς μαγγανίου το οποίο έχει αντικαταστήσει ένα άτομο δισθενούς ασβεστίου στην κυψελίδα των ασβεστιτικών μαρμάρων (Hurd et al. 1954; Kikuchi and Matarrese 1960) (Σχ. 2.14) ή ένα άτομο ασβεστίου-II ή μαγνησίου-II στην κυψελίδα των δολομιτικών (Shepherd and Graham 1984).

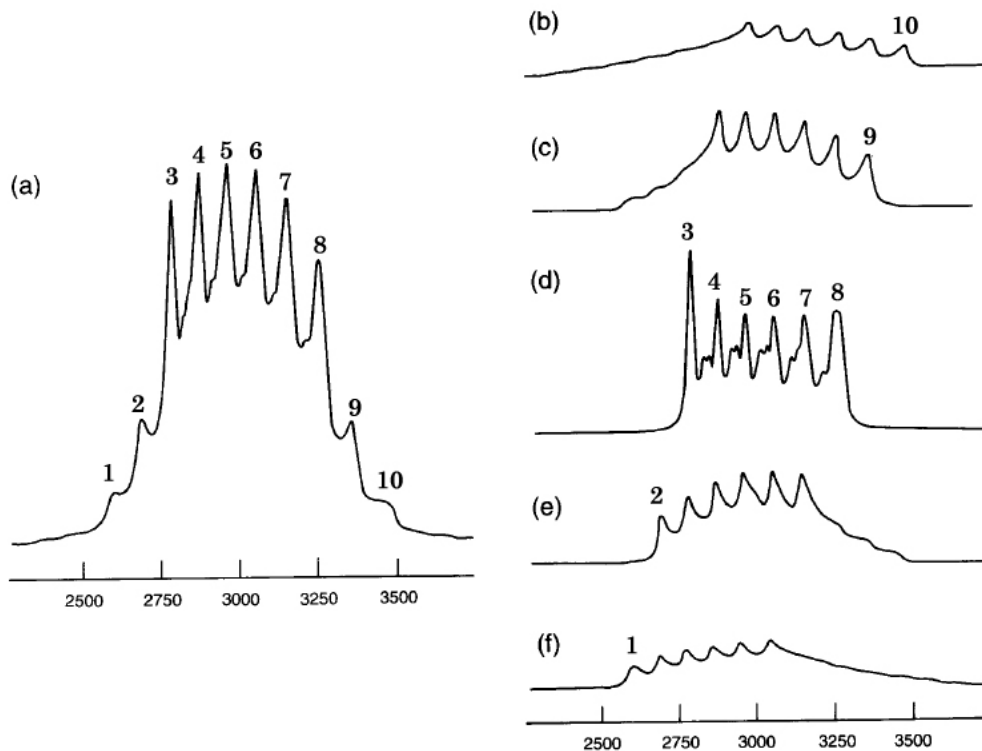
Το ^{55}Mn είναι το μόνο σταθερό ισότοπο του μαγγανίου και το μόνο που απαντάται στο μάρμαρο¹ και στην βασική του κατάσταση έχει ηλεκτρονική διαμόρφωση: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$ ($^6S_{5/2}$). Στην δισθενή του μορφή στην οποία δίνει τα 2 ηλεκτρόνια του 4s τροχιακού, μένει με τα 5 μονήρη ηλεκτρόνια του τροχιακού 3d και έχει συνολικό ηλεκτρονικό σπιν $S = \frac{5}{2}$. Σύμφωνα με την θεωρία των πυρηνικών φλοιών (Ασημακόπουλος 1981) η κατανομή των 25 πρωτονίων γίνεται ως εξής: $1s_{1/2}^2 1p_{3/2}^4 1p_{1/2}^2 1d_{5/2}^6 2s_{1/2}^2 1d_{3/2}^4 1f_{7/2}^5$ έχοντας 5 ασύζευκτα πρωτόνια στον φλοιό $1f_{5/2}$ τα οποία δίνουν πυρηνικό σπιν $I = \frac{5}{2}$. Τα νετρόνια με ζυγό συνολικό αριθμό (30) κατανέμονται τους φλοιούς χωρίς να μένει κανένα ασύζευκτο ($1s_{1/2}^2 1p_{3/2}^4 1p_{1/2}^2 1d_{5/2}^6 2s_{1/2}^2 1d_{3/2}^4 1f_{7/2}^8 2p_{3/2}^2$) και άρα δεν συνεισφέρουν περαιτέρω στο πυρηνικό σπιν.



Σχήμα 2.14 Το φάσμα της εξάδας του Mn^{2+} από δείγμα σκόνης ασβεστιτικού μαρμάρου με μορφή 1^{ης} παραγώγου της απορρόφησης. Διακρίνονται οι 6 κύριες διπλές κορυφές της μετάπτωσης $|-1/2, M_I\rangle \rightarrow |1/2, M_I\rangle$ με το M_I κάθε μίας στο κάτω μέρος και ενδιάμεσα τους οι μεταπτώσεις $|-1/2, M_I\rangle \rightarrow |1/2, M_I \mp 1\rangle$. Αριστερά και δεξιά τις εξάδας διακρίνονται αμυδρά και από μία κορυφή των υπόλοιπων τεσσάρων μεταπτώσεων (Garribba and Micera 2006; Weihe et al. 2009).

¹ Το ιχνοστοιχείο ^{53}Mn έχει χρόνο ημιζωής 3,7Μγ και απαντάται σε συγκέντρωση μερικών ppm στη φύση, ενώ τα υπόλοιπα ραδιενεργά ισότοπα έχουν χρόνο ημιζωής από μερικά ns μέχρι και 312 μέρες που σημαίνει ότι στο μάρμαρο το οποίο σχηματίζεται πριν από μερικές εκατοντάδες εκατομμύρια χρόνια θα έχουν διασπαστεί όλα.

Για $S = \frac{5}{2}$ αναμένονται 5 μεταβάσεις $|M_S\rangle \rightarrow |M_S + 1\rangle$ με $M_S = -\frac{5}{2}, -\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$, με κάθε μία από αυτές να εμφανίζεται ως εξάδα λόγω του πυρηνικού σπιν $(2I + 1)$ και να αντιστοιχεί στις μεταβάσεις $|M_S, M_I\rangle \rightarrow |M_S + 1, M_I\rangle$ με $M_I = -\frac{5}{2}, -\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}$, δηλαδή συνολικά 30 μεταβάσεις. Στην συχνότητα των μικροκυμάτων που πραγματοποιούνται οι μετρήσεις ($\sim 9,4$ GHz), η εξάδα της μετάπτωσης $|-\frac{1}{2}, M_I\rangle \rightarrow |\frac{1}{2}, M_I\rangle$ έχει την μεγαλύτερη ένταση και από τις άλλες τέσσερις εξάδες, μόνο μία κορυφή τους διακρίνεται ασθενώς εκατέρωθεν της κεντρικής (Σχ. 2.14, 2.15) (Beltrán-López and Castro-Tello 1980; Coffino and Peisach 1996). Επιπλέον, εκτός από τις 6 κύριες μεταπτώσεις που ικανοποιούν την συνθήκη $\Delta M_S = 1$ και $\Delta M_I = 0$, παρατηρούνται έντονα και οι μεταπτώσεις για τις οποίες ισχύει $\Delta M_S = 1$ και $\Delta M_I = \mp 1$ οι οποίες στην προσέγγιση πρώτου βαθμού είναι απαγορευμένες, αλλά επιτρεπτές με την θεώρηση προσεγγίσεων ανώτερης τάξης για την χαμιλτονιανή του σπιν (Πυρηνικές αλληλεπιδράσεις Zeeman, λεπτής και υπέρλεπτης υφής, αλλά και τετραπολικές πυρηνικές και σπιν αλληλεπιδράσεις, διορθώσεις κρυσταλλικού πεδίου κ.α.) (Bleaney and Rubins 1961; Mankowitz and Low 1970), σε συμφωνία με όσα ισχύουν για το άτομο του υδρογόνου (Σχ. 2.8). Σε χαμηλότερες συχνότητες μικροκυμάτων, άρα και τιμές εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, οι μεταπτώσεις αυτές γίνονται όλο και πιο έντονες μέχρι να γίνουν οι κυρίαρχες, π.χ. στο L-Band EPR, ενώ χάνουν την έντασή τους σε μεγαλύτερες συχνότητες, π.χ. για $\nu = 230$ GHz δεν εμφανίζονται καθόλου (Weihe et al. 2009).



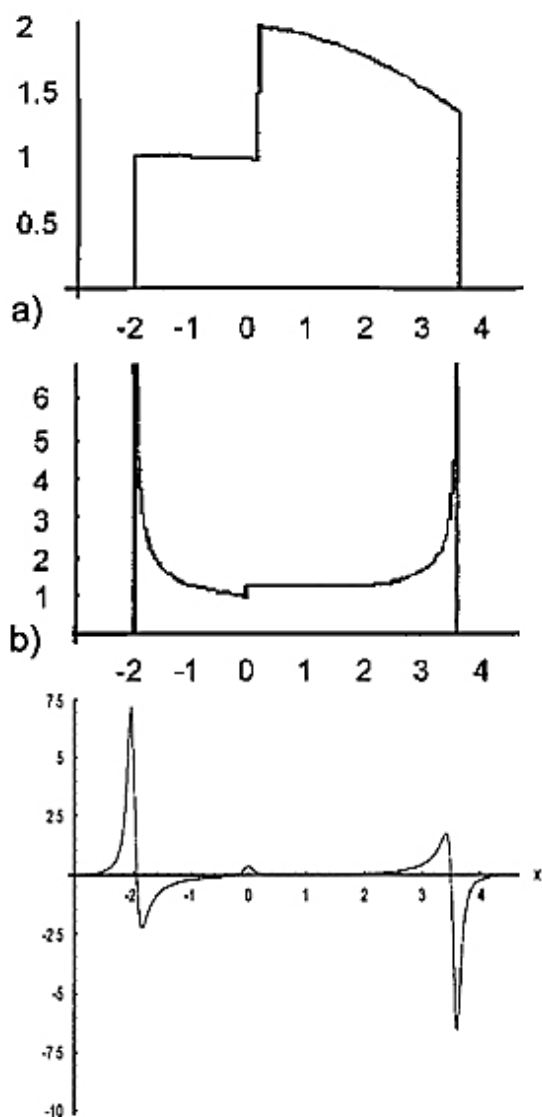
Σχήμα 2.15 a) Συνολικό φάσμα απορρόφησης του Mn^{2+} από όλες τις μεταπτώσεις, b) η μετάπτωση $M_S: \frac{3}{2} \rightarrow \frac{5}{2}$, c) η μετάπτωση $M_S: \frac{1}{2} \rightarrow \frac{3}{2}$, d) η μετάπτωση $M_S: -\frac{1}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$, e) η μετάπτωση $M_S: -\frac{3}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}$ και f) η μετάπτωση $M_S: -\frac{5}{2} \rightarrow -\frac{3}{2}$. Όλα τα φάσματα είναι στην ίδια κλίμακα και αριθμούνται οι ορατές κορυφές στο συνολικό φάσμα και στα επιμέρους φάσματα. (Coffino and Peisach 1996)

Στα ασβεστιτικά μάρμαρα κάθε μια από τις κύριες μεταπτώσεις εμφανίζεται ως διπλέτα, με την απόστασή μεταξύ τους ανά δύο να αυξάνεται με την αύξηση του μαγνητικού πεδίου. Η πρώτη εξήγηση για αυτόν τον διαχωρισμό δόθηκε από τους Kikuchi και Matarese (1960) και αποδόθηκε στην διαφορετική κατανομή του ηλεκτρικού πεδίου του κρυσταλλικού πλέγματος στις δύο θέσεις P και Q (σχ. 1.2) του ασβεστίου στην κυψελίδα του μαρμάρου. Στην συνέχεια όμως, με τον υπολογισμό της κατανομής των σπιν και της πιθανότητας μετάπτωσης για δείγμα σκόνης με αξονική συμμετρία (Σχ. 2.16), και με υπολογισμό της ενέργειας με όρους έως τρίτης τάξης έγινε δυνατή η ακριβής προσομοίωση του φάσματος, προβλέποντας: α) τον διαχωρισμό των 6 κορυφών σε 6 διπλέτες λόγω του μη μηδενικού παράγοντα διάσχισης μηδενικού πεδίου D , β) την αύξηση του εν λόγω διαχωρισμού με την αύξηση του μαγνητικού πεδίου λόγω του μη μηδενικού D και όρους 3^{ης} τάξης για την ενέργεια, γ) τον μικρό ώμο ανάμεσα στις διπλέτες λόγω ενός σημείου ασυνέχειας στην συνάρτηση πιθανότητας μετάπτωσης για δείγμα σκόνης με αξονική συμμετρία, και δ) προβλέφθηκε διαπλάτυση των απαγορευμένων κορυφών αντί για διαχωρισμό σε διπλέτες (Beltrán-López and Castro-Tello 1980; Beltrán-López 1996; Garribba and Micera 2006) απορρίπτοντας την αρχική υπόθεση των Kikuchi και Matarese.

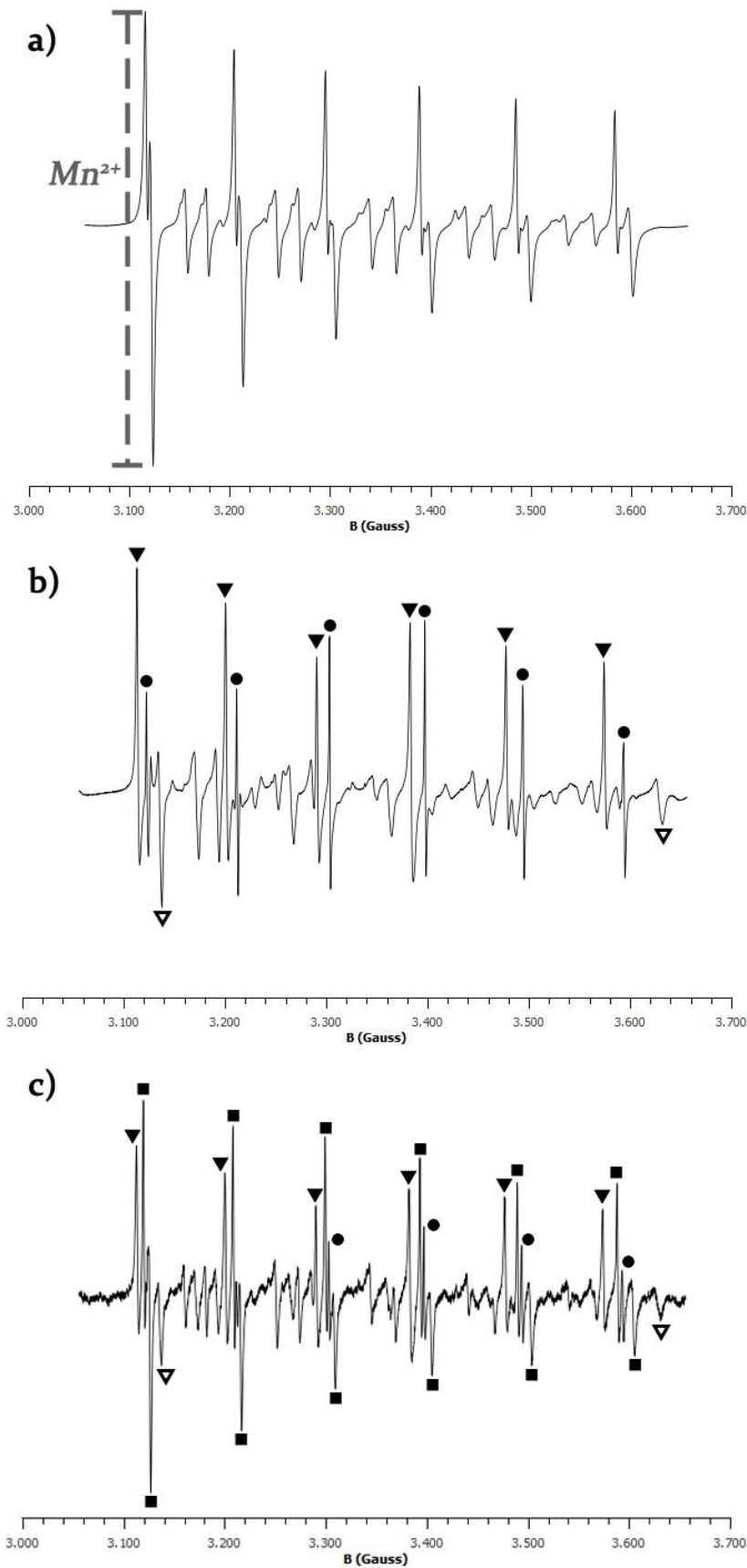
Στα δολομιτικά μάρμαρα [$CaMg(CO_3)_2$] υπάρχουν 2 κρυσταλλογραφικά διακριτές θέσεις για το Mn^{2+} , η θέση του Ca^{2+} και η θέση του Mg^{2+} , και το τελικό φάσμα είναι ουσιαστικά η υπέρθεση των 2 φασμάτων από το μαγγάνιο-II στις 2 αυτές θέσεις (Shepherd and Graham 1984). Ο παράγων διάσχισης του μηδενικού πεδίου D είναι πρακτικά μηδενικός για το μαγγάνιο-II της θέσης του ασβεστίου στον δολομίτη και δεν παρατηρείται διπλέτα στις κορυφές του. Αντίθετα για την θέση του μαγνησίου έχει τιμή $D \cong 140G$, έναντι περίπου 80G για το ασβεστιτικό μάρμαρο, και αναμένονται 6 διπλέτες με μεγαλύτερο διαχωρισμό από τις διπλέτες του ασβεστίτη. Εκτός όμως από τις 2 ακραίες κορυφές με $M_I = \mp \frac{5}{2}$, η δεύτερη κορυφή της διπλέτας επικαλύπτεται με την κορυφή που προέρχεται από το μαγγάνιο-II στη θέση του ασβεστίου (Lumsden and Lloyd 1984). Στα ασβεστιτικά μάρμαρα που περιέχουν δολομίτη εμφανίζονται και τα 2 φάσματα σε υπέρθεση και από τις σχετικές εντάσεις των κορυφών που οφείλονται στον δολομίτη και τον ασβεστίτη μπορεί να υπολογιστεί προσεγγιστικά το ποσοστό δολομίτη στο ασβεστιτικό μάρμαρο. Η αντιστοίχιση των κορυφών για δολομιτικό μάρμαρο και ασβεστιτικό που περιέχει δολομίτη ως προς τα κέντρα που τις δημιουργούν φαίνεται στο σχήμα 2.17b και 2.17c αντίστοιχα. Το ποσοστό του δολομίτη στα πλαίσια αυτής της διατριβής μετράται από το 6^ο σετ κορυφών στα υψηλά πεδία και προκύπτει από τον λόγο του αθροίσματος των υψών των κορυφών από δολομίτη προς το άθροισμα όλων των κορυφών του σετ, ο οποίος είναι μια μικρή παραλλαγή των τρόπων που έχουν προταθεί στην βιβλιογραφία (Cordischi et al. 1988; Mandi 1993; Attanasio 2003)

Στο σχήμα 2.17a φαίνεται η παράμετρος Mn^{2+} που μετράται για τον εντοπισμό της προέλευσης του μαρμάρου και αντιστοιχεί στο ύψος της πρώτης κορυφής της εξάδας. Προσεγγιστικά το ύψος της κορυφής (κατά απόλυτη αναλογία το εμβαδόν κάτω από την κορυφή) εξαρτάται από το ποσοστό του μαγκανίου-II στο πλέγμα του ανθρακικού ασβεστίου (Polikreti 1999). Η μονάδα μέτρησής της είναι αυθαίρετη, την ονομάζουμε r.u. (relative unit) και προκύπτει από το ρεύμα που ανιχνεύει η ανιχνευτική μονάδα του οργάνου. Από την αρχή των μετρήσεων δειγμάτων μαρμάρου με σκοπό τον προσδιορισμό της προέλευσης στην δεκαετία του 1980 έχουν γίνει αλλαγές στα ηλεκτρονικά του οργάνου με αποτέλεσμα να έχει αλλάξει η απόλυτη αντιστοιχία των μονάδων. Παρόλα αυτά, επειδή οι συνθήκες μέτρησης παραμένουν ίδιες από την αρχή μέχρι τώρα, τα αποτελέσματα είναι ανάλογα και μπορούν να αναχθούν στις παλιές μονάδες με τον υπολογισμό σχετικών συντελεστών.

Από μετρήσεις ενός standard δείγματος, του Πε9 από τα αρχαία λατομεία της Πεντέλης, οι οποίες γίνονται κάθε φορά στην αρχή νέων μετρήσεων, έχει προκύψει ο συντελεστής για την περιοχή της εξάδας που αναγάγει τις νέες μετρήσεις στις παλιές και ισούται με $c_6 = 29,12 \pm 1,22$ (Tambakopoulos 2007). Η παράμετρος Mn^{2+} έχει αποδειχθεί ότι έχει log-normal κατανομή (Polikreti and Maniatis 2002) και επομένως χρησιμοποιείται ο φυσικός λογάριθμος για την στατιστική επεξεργασία, γεγονός που επιπλέον μειώνει αρκετά το σφάλμα που προκύπτει από την χρήση του συντελεστή μετατροπής αλλά και την αστάθεια του οργάνου.



Σχήμα 2.16 a) Η πιθανότητα μετάπτωσης για την μετάπτωση $M_S: -\frac{1}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$, b) σχήμα πιθανότητας σκόνης για μετάπτωση $-\frac{1}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$ σε αξονικό πεδίο για $S = \frac{5}{2}$ και c) θεωρητικός υπολογισμός της κορυφής φάσματος σκόνης για την μετάπτωση $-\frac{1}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$ σε αξονικό πεδίο για $S = \frac{5}{2}$ και $I = 0$ χρησιμοποιώντας ως βασικό σχήμα γραμμής την 1η παράγωγο Lorentzian κορυφής. Στον άξονα x: $x = (B - B_i)B_i/D^2$ με $B_i = B_0 - 2D^2/B_0$ και $B_0 = h\nu/(g\beta_e)$ και D την αξονική συνιστώσα του τελεστή διάσχισης μηδενικού πεδίου \mathbf{D} . (Beltrán-López 1996).



Σχήμα 2.17 Φάσματα σκόνης
 a) ασβεστιτικού μαρμάρου,
 b) δολομιτικού μαρμάρου
 και c) ασβεστιτικού
 μαρμάρου που περιέχει και
 δολομίτη.

Με τρίγωνα σημειώνονται οι
 κορυφές που προέρχονται
 από Mn^{2+} στην θέση Mg^{2+}
 του δολομίτη, με κύκλους
 κορυφές από θέση Ca^{2+}
 δολομίτη και με τετράγωνα
 κορυφές από ασβεστίτη.
 Στο φάσμα του ασβεστίτη
 σημειώνεται και η μετρούμενη
 παράμετρος Mn^{2+} που είναι το
 ύψος της πρώτης κορυφής της
 εξαδάς και αντιστοιχεί στην
 μετάπτωση $|- \frac{1}{2}, - \frac{5}{2} \rangle \rightarrow | \frac{1}{2}, - \frac{5}{2} \rangle$.

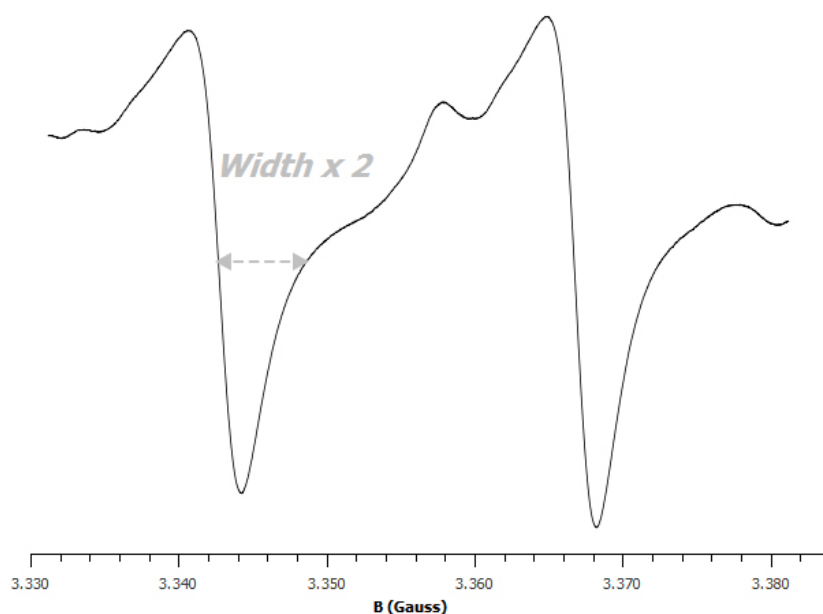
(Lumsden and Lloyd 1984;
 Shepherd and Graham 1984;
 Polikreti and Maniatis 2002)

Κεντρική περιοχή

Η δεύτερη περιοχή είναι η περιοχή γύρω από την τιμή του μαγνητικού πεδίου που αντιστοιχεί σε $g = 2,0$ και επειδή βρίσκεται στο κέντρο της εξαάδας του μαγγανίου ονομάστηκε κεντρική περιοχή. Σε αυτή την περιοχή εκτός από τις 2 «απαγορευμένες» κορυφές των μεταπτώσεων $M_S, M_I: -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \rightarrow \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ και $M_S, M_I: -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \rightarrow \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$, εμφανίζονται κορυφές που οφείλονται σε ανόργανες (φωσφορικές, θειικές, κλπ) ή οργανικές ρίζες και ατέλειες (παραμορφώσεως, οπές, παγίδες ηλεκτρονίων κλπ) και έχουν μελετηθεί εκτενώς ως προς την απόκρισή τους στην αύξηση της θερμοκρασίας και σε ακτινοβολήση από την Μαντή (1993) (Πίνακας 2.3). Ανάλογα με το πρόβλημα προέλευσης διάφορες από αυτές τις κορυφές που εμφανίζονται σε κάποια αρχαία λατομεία ενώ σε άλλα όχι, μπορούν να οδηγήσουν σε απόρριψη ή επιβεβαίωση των πιθανών τόπων προέλευσης (Pollini et al. 1998).

Η έντονη μηχανική καταπόνηση κυρίως λόγω της αυξημένης πίεσης (π.χ. με χρήση τρυπανιού), εκτός από την πτώση στις κορυφές του Mn^{2+} κατά περίπου 40-60% εισάγει και 2 νέες κορυφές στο φάσμα με $g = 2,0003$ και $g = 1,9997$ λόγω δημιουργίας ατελειών και τροφοδότησής τους με ηλεκτρόνια από παγίδες γεωλογικής προέλευσης μη ανιχνεύσιμων στο EPR (Maniatis and Mandi 1992).

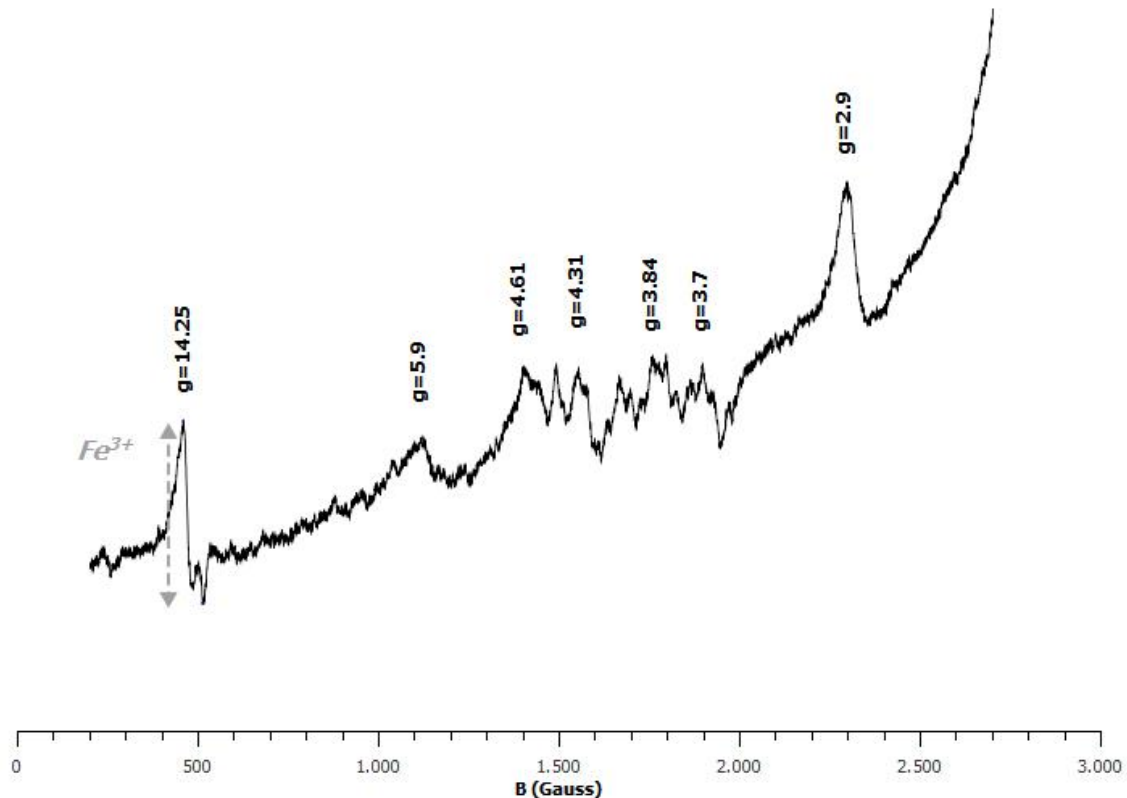
Η σταθερή παράμετρος που μετράται στην κεντρική περιοχή είναι το μισό εύρος στο μισό ύψος, **Width**, της πρώτης «απαγορευμένης» κορυφής $M_S, M_I: -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \rightarrow \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ σε μονάδες μαγνητικού πεδίου Gauss (Σχ. 2.18). Το **Width** παρουσιάζει κανονική κατανομή και χρησιμοποιείται ως έχει. Δεν απαιτείται συντελεστής διόρθωσης, αφού δεν εξαρτάται από το ανιχνευτικό σύστημα, αλλά από τις συνθήκες μέτρησης, οι οποίες είναι σταθερές.



Σχήμα 2.18 Κεντρική περιοχή της εξαάδας του Mn^{2+} . Σημειώνεται Το εύρος στο μέσο της πρώτης κορυφής που αποτελεί το διπλάσιο μήκος της παραμέτρου **Width** (Polikreti and Maniatis 2002).

Περιοχή Χαμηλών πεδίων

Στην περιοχή των χαμηλών πεδίων ανιχνεύονται αρκετές κορυφές που οφείλονται σε ιόντα Fe^{3+} , Cu^{2+} και Mn^{2+} είτε στο πλέγμα του μαρμάρου είτε σε δευτερεύοντα ορυκτά (Σχ. 2.19) (Πίνακας 2.3). Σε αυτή την περιοχή μετράται το ύψος της κορυφής με $g=14,25$ που οφείλεται στον Fe^{3+} στην κυψελίδα του μαρμάρου (Marshall and Reinberg 1963). Η παράμετρος Fe^{3+} ακολουθεί lognormal κατανομή και ο συντελεστής που εξισώνει τις παλιές με τις νέες μετρήσεις είναι $c_l = 2,8 \pm 0,2$.



Σχήμα 2.19 Περιοχή χαμηλών πεδίων για δείγμα ασβεστιτικού μαρμάρου. Σημειώνεται ο τρόπος μέτρησης της παραμέτρου Fe^{3+} (ύψος της διπλής κορυφής με $g=14,25$) καθώς και διάφορες χαρακτηριστικές κορυφές που απαντώνται στην περιοχή (Βλ. Πίνακα 2.3) (Polikreti and Maniatis 2002).

Πίνακας 2.3 Χαρακτηριστικά και συμπεριφορά στη θέρμανση και την ακτινοβολία κορυφών της κεντρικής περιοχής και της περιοχής χαμηλών πεδίων που απαντώνται σε ασβεστιτικά μάρμαρα. Τα κενά δηλώνουν έλλειψη δεδομένων. Η ισχύς κορεσμού ανφέρεται στο EPR (Mandi 1993; Polikreti 1999).

Παραμαγνητικό κέντρο	g	ΔB (Gauss)	Ισχύς Κορεσμού (mW ^{1/2})	Θερμοκρασία εξαφάνισης °C	Απόκριση στην ακτινοβολία γ
CO_2^- ορθορομβική	2,0044 2,0029 2,0022 2,0014	0,4	0,5	250	Γραμμική
CO_2^- ανισοτροπική	2,0032 2,0016	0,4	0,5	250	Γραμμική
CO_3^-	2,0055 2,0171	4,0 0,6			Γραμμική
CO_2^- αξονική	2,000	0,8	2,0	350	Για δόση >400 krads
Fe^{3+} στον ασβεσίτη	14,25 5,9 3,7 2,9	40 100 60 70	>10	350	Για δόση >20 krads
Fe^{3+} στον ασβεσίτη και πυριτικά	4,31	60	>10	250	
Mn^{2+} στον ασβεσίτη απαγορευμένες	4,7 4,51 4,26 4,01 3,78 3,50	50			Γραμμική
Cu^{2+} σε ορυκτά της αργίλου	2,70 2,69 2,50 2,42	35			
Fe^{3+} σε πυριτικά	3,84	70			
Fe^{3+} σε πυριτικά	6,35 5,55 5,35 4,61 4,52 4,40 4,20 3,60 3,52	60 40 40 40 40 40 40 50 50			
Χουμικά οξέα	2,0020	4,2	8,0	~600	Όχι
Ανόργανη ρίζα	2,0140 2,0128 1,9926 1,9912	0,6			Γραμμική

2.2.4 Ανάλυση σταθερών ισοτόπων – IRMS

Εισαγωγή

Ο όρος “stable-isotope Ratio Mass Spectrometry” αναφέρεται στον προσδιορισμό με μεγάλη ακρίβεια (4-6 σημαντικά ψηφία) της αναλογίας των ισοτοπικών λόγων στοιχείων με ελαφρούς πυρήνες και συγκεκριμένα των στοιχείων υδρογόνου, άνθρακα, αζώτου, οξυγόνου και θείου, με φασματοσκοπία μάζας αφού πρώτα μετατραπούν σε απλά αέρια όπως H_2 , CO_2 , N_2 , SO_2 κ.α. Οι ισοτοπικοί λόγοι όλων των πολυβαρών στοιχείων μπορούν να υπολογιστούν χρησιμοποιώντας μία από τις εξής τρεις παραλλαγές της φασματοσκοπίας μάζας: την IRMS, συχνά ονομαζόμενη και gas-IRMS για τους ελαφριούς πυρήνες, την *Thermal Ionization MS* (TIMS) για μέταλλα και την *static-gas* ή *noble-gas MS* για βαρύτερους πυρήνες (Welham 2005b). Στα πλαίσια αυτής της διατριβής ο όρος «ανάλυση σταθερών ισοτόπων» θα αναφέρεται πάντα στην ανάλυση με την τεχνική g-IRMS και αυτή θα περιγραφεί παρακάτω.

Αρχικά η φασματοσκοπία μάζας εφαρμόστηκε για την μέτρηση της «φυσικής» ισοτοπικής αφθονίας των στοιχείων και της ατομικής μάζας τους με ακρίβεια. Ωστόσο, πολύ σύντομα, παρατηρήθηκε ότι διάφορες φυσικές διεργασίες μεταβάλουν την ισοτοπική αναλογία των στοιχείων στα διάφορα εμπλεκόμενα υλικά δίνοντας σαφή στοιχεία για την προέλευση ή την φυσικοχημική ιστορία τους. Το γεγονός αυτό μετέτρεψε την ανάλυση των σταθερών ισοτόπων σε ένα σημαντικό εργαλείο έρευνας με ευρεία εφαρμογή σε διάφορους τομείς των επιστημών, όπως στην αρχαιομετρία με την μελέτη της προέλευσης του μαρμάρου και των μετάλλων, της παλαιοδιατροφής και του παλαιοκλίματος, στην βιολογία με την μελέτη της αναπνοής των φυτών, την αζωτοποίηση του εδάφους στα δάση, κλπ, αλλά και σε πολλές άλλες εφαρμογές στους τομείς της βιοχημείας, της οικολογίας, της ιατρικής κ.α. (Brenna et al. 1997).

Ισότοπα

Με τον όρο ισότοπα (ίσος+τόπος) χαρακτηρίζονται τα άτομα του ίδιου στοιχείου που βρίσκονται στην ίδια θέση του περιοδικού πίνακα, δηλαδή έχουν τον ίδιο αριθμό πρωτονίων αλλά διαφορετικό νετρονίων. Μόνο 21 στοιχεία είναι καθαρά, δηλαδή έχουν ένα μόνο σταθερό ισότοπο, ενώ τα υπόλοιπα είναι μίγματα ισοτόπων με τον κασσίτερο (Sn) να έχει τα περισσότερα (10). Από τα περίπου 400 φυσικά ισότοπα, 271 είναι σταθερά ή έχουν χρόνους ημιζωής αρκετές τάξεις μεγέθους μεγαλύτερες από την ηλικία της γης. Συνολικά πάνω από 1200 ραδιενεργά (ασταθή) ισότοπα στοιχείων έχουν ανακαλυφθεί μέχρι τώρα. Τα ισότοπα ενός στοιχείου εκτός από διαφορετική μάζα παρουσιάζουν και άλλες διαφορές όπως διαφορετικούς ρυθμούς αντίδρασης με τα ίδια χημικά στοιχεία, μετατόπιση φασματικών γραμμών σε φάσματα Raman ή IR, διαφορετική πυρηνική σταθερότητα κ.α., ενώ το ίδιο υλικό με διαφορετική ισοτοπική αναλογία παρουσιάζει διαφορές στα φυσικοχημικά του χαρακτηριστικά, όπως στο σημείο τήξης/βρασμού, ιξώδες κ.α. (Hoefs 2009)

Ισοτοπική κλασμάτωση

Ο διαμοιρασμός των ισοτόπων μεταξύ δύο ουσιών ή μεταξύ δύο φάσεων της ίδιας ουσίας με διαφορετικές ισοτοπικές αναλογίες ονομάζεται ισοτοπική κλασμάτωση και επιτυγχάνεται με διαδικασίες ισοτοπικής ανταλλαγής σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας και με κινητικές διαδικασίες. Οι διαδικασίες ισοτοπικής ανταλλαγής περιλαμβάνουν όλες τις διαδικασίες κατά τις οποίες η ισοτοπική αναλογία αλλάζει μεταξύ διαφορετικών χημικών ουσιών, φάσεων ή μορίων χωρίς χημική αντίδραση και εξαρτάται κυρίως από την θερμοκρασία. Οι κινητικές διαδικασίες σχετίζονται με χημικές αντιδράσεις και με ατελείς και μιας κατεύθυνσης διεργασίες όπως η

εξάτμιση, ο διαχωρισμός, η διάχυση και οι αντιδράσεις βιολογικού χαρακτήρα. Η ισοτοπική κλασμάτωση κατά τις κινητικές διεργασίες εξαρτάται κυρίως από τους διαφορετικούς ρυθμούς αντιδράσεων των ισοτοπικών μορίων που λαμβάνουν μέρος στις χημικές αντιδράσεις. (Hoefs 2009)

Ισοτοπική αναλογία – τιμές δ.

Η ισοτοπική αναλογία μεταξύ δύο ισωτόπων A και B , με το B να είναι το βαρύτερο, δίνεται από τον λόγο $R = [B]/[A]$. Λόγω της δυσκολίας στην μέτρηση του απόλυτου λόγου R για τα ισότοπα μίας ουσίας μετράται ο σχετικός λόγος ως προς την ισοτοπική αναλογία μίας διεθνούς πρότυπης ουσίας και δίνεται σε τιμές-δ επί τις χιλίους, σύμφωνα με την σχέση:

$$\delta B\text{‰} = \left(\frac{R_X}{R_S} - 1 \right) \times 1000$$

με $R_X = [B]/[A]$ στο δείγμα και $R_S = [B]/[A]$ στην στάνταρ ουσία. Η μέτρηση μπορεί να πάρει θετικές ή αρνητικές τιμές ανάλογα με το αν το Β-ισότοπο (βαρύτερο) στο δείγμα είναι αναλογικά περισσότερο ή λιγότερο από ότι στο στάνταρ. Σύμφωνα με τον παραπάνω τύπο η τιμή $\delta^{13}\text{C}$ αντιστοιχεί στην μέτρηση του λόγου $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ και η τιμή $\delta^{18}\text{O}$ αντιστοιχεί στην μέτρηση του λόγου $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$.

Η χρησιμοποίηση των τιμών-δ, δηλαδή της μέτρησης του λόγου των ισοτοπικών λόγων ενός άγνωστου δείγματος σε σχέση με ένα διακριβωμένο πρότυπο δείγμα στις ίδιες συνθήκες μέτρησης, γίνεται έτσι ώστε να απλοποιηθούν τα συστηματικά σφάλματα και οι σχετικοί όροι με την οργανολογία της μέτρησης. Γενικά η ακρίβεια στην μέτρηση των τιμών-δ είναι καλύτερη από $\pm 1\text{‰}$ για τα ισότοπα του υδρογόνου και καλύτερη από $\pm 0,1\text{‰}$ για τα υπόλοιπα ισότοπα. Για την συμφωνία των μετρήσεων των εργαστηρίων ανά τον κόσμο, έχουν ετοιμαστεί και διανέμονται πρότυπες (standard) ουσίες από το National Institute of Standards and Technology στις ΗΠΑ και την International Atomic Energy Agency στην Αυστρία, έτσι ώστε οι τιμές να είναι σχετικές και άμεσα συγκρίσιμες. (Krouse 2006)

Πρότυπες ουσίες

Για τα πέντε στοιχεία που μελετάει η g-IRMS υπάρχουν τέσσερις διεθνώς αποδεκτές πρότυπες ουσίες που χρησιμοποιούνται ως στάνταρ δείγματα στις μετρήσεις των τιμών-δ: το SMOW (Standard Mean Ocean Water) για το υδρογόνο και το οξυγόνο, το ασβεστίτικο απολίθωμα PDB, Belemniteella americana από τον Κρητιδικό σχηματισμό Peedee της South Carolina, USA, για τον άνθρακα και το οξυγόνο, ο ατμοσφαιρικός αέρας για το άζωτο και ο τροιλίτης (Troilite) από τον μετεωρίτη Canyon Diablo (CDT) για το θείο. Τα αποθέματα για τα SMOW, PDB και CDT έχουν εξαντληθεί και χρησιμοποιούνται άλλες ουσίες που έχουν εκτενώς και με ακρίβεια συγκριθεί μαζί τους, ώστε οι μετρήσεις να ανάγονται στα εξαντλημένα στάνταρ. Τέτοιες ουσίες είναι: α) το V-SMOW (Vienna-SMOW), ένα μίγμα διάφορων δειγμάτων θαλασσινού νερού με σχεδόν πανομοιότυπη ισοτοπική σύσταση με το SMOW, β) το SLAP (Standard Light Antarctic Precipitation) δείγμα νερού από το σταθμό Amundsen-Scott στην Ανταρκτική, γ) το NBS-19 από λευκό μάρμαρο και δ) το IAEA-S1 τεχνητό δείγμα ορυκτού αργεντίτη (Ag_2S) τα οποία παρασκευάζονται από την IAEA και η τιμές τους έχουν μετρηθεί και έχουν γίνει αποδεκτές διεθνώς (Gonfiantini et al. 1995). Συχνά αναφέρεται ως πρότυπη ουσία το V-PDB (Vienna PDB), το οποίο όμως είναι μία θεωρητική πρότυπη ουσία και η σύγκριση στην πραγματικότητα γίνεται με το NBS-19 για το οποίο έχουν οριστεί από την IAEA οι τιμές $\delta^{13}\text{C}_{\text{NBS/PDB}}$ και $\delta^{18}\text{O}_{\text{NBS/PDB}}$, ώστε μέσω του NBS-19 να προκύπτουν τιμές-δ ως προς το εξαντλημένο PDB.

Οργανολογία

Ο σχεδιασμός και η ανάπτυξη της φασματοσκοπίας μάζας την δεκαετία του 1940 από τον A. O. Nier (1940; 1947) για την μέτρηση ισοτοπικών λόγων αποτελούν ακόμα και σήμερα την βάση των σύγχρονων φασματογράφων μάζας και αποτελούνται από 4 βασικά μέρη (Σχ. 2.20): α) την πηγή ιόντων, β) τον αναλυτή-μαγνήτη, γ) τον συλλέκτη ιόντων και δ) τον τροφοδότη.

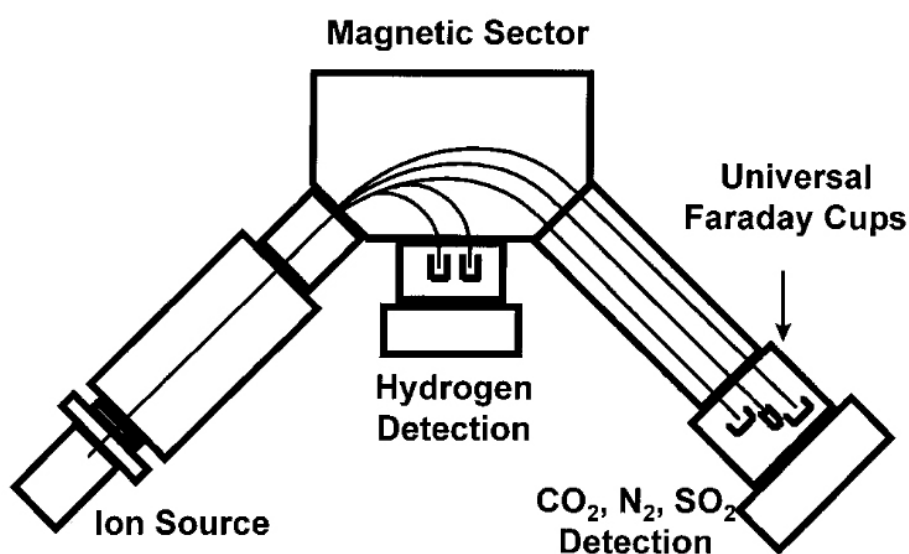
Πίνακας 2.4 Τα πρότυπα για τις μετρήσεις των τιμών-δ των 5 ελαφρών στοιχείων με την g-IRMS και η τιμές των ισοτοπικών λόγων στην διεθνή βιβλιογραφία. (Ehleringer and Rundel 1989; Gonfiantini et al. 1995; Welham 2005b)

Ισοτοπικός λόγος	Πρότυπο	Τύπος προτύπου	Απόλυτη τιμή ($\times 10^{-6}$)	$\delta\text{‰}$
$^2\text{H}/^1\text{H}$	SMOW		$155,76 \pm 0,10$	
	V-SMOW	H_2O	$155,76 \pm 0,05$	0,00 vs SMOW
	SLAP		$89,02 \pm 0,05$	-428,0 vs SMOW
$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$	SMOW		$2005,20 \pm 0,43$	
	V-SMOW	H_2O	$2005,20 \pm 0,45$	0,00 vs SMOW
	SLAP		$1893,91 \pm 0,45$	-55,50 vs SMOW
	PDB		$2067,1 \pm 2,1$	30,9 vs SMOW
	NBS-19	CaCO_3	-	-2,20 vs PDB 28,6 vs SMOW
$^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$	SMOW	H_2O	373 ± 15	
	V-SMOW		$379,9 \pm 0,8$	$(18 \pm 41 \text{ vs SMOW})^*$
	PDB	CaCO_3	$379,95 \pm 0,5$	$(16 \pm 44 \text{ vs SMOW})^*$
$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	PDB		$11237,2 \pm 9,0$	
	NBS-19	CaCO_3	-	1,95 vs PDB
$^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$	CDT	FeS	45004,5	
	IAEA-S-1	Ag_2S	-	-0,30 vs CDT
$^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$	Αέρας	N_2	$3676,5 \pm 8,1$	

* Οι τιμές-δ και τα σφάλματα υπολογίστηκαν από τις τιμές της διπλανής στήλης του πίνακα.

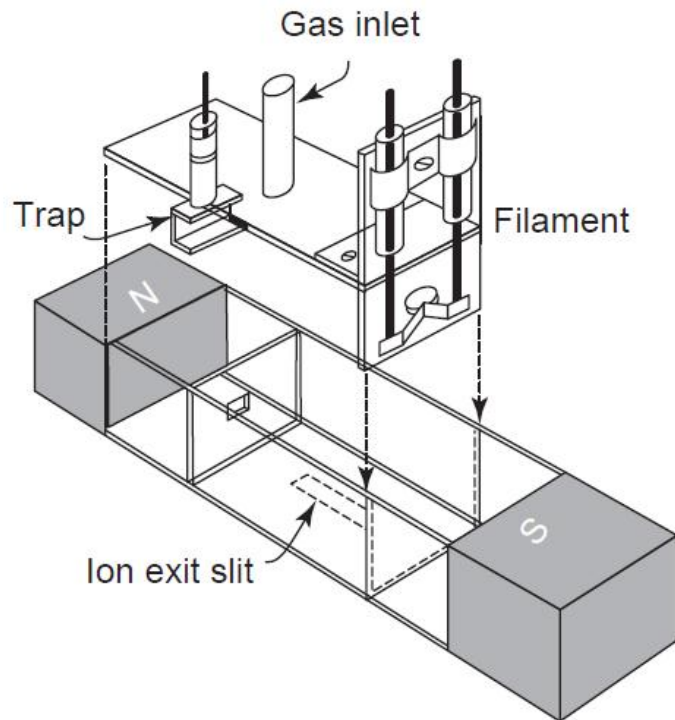
Πηγή ιόντων

Η πηγή ιόντων είναι υπεύθυνη για τον ιονισμό της ουσίας, την παραγωγή ιόντων δηλαδή, και την επιτάχυνσή τους στον μαγνήτη-αναλυτή. Ο ιονισμός της ουσίας, από την πηγή ιόντων μπορεί να γίνει με διάφορους τρόπους όπως με εκπομπή ηλεκτρονίων (EI-MS), με θερμικό ιονισμό (TI-MS), με δευτερογενή ιονισμό (SI-MS), ή με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS). Στην ανάλυση σταθερών ισotόπων με IRMS ο ιονισμός γίνεται με εκπομπή ηλεκτρονίων σε δείγμα αέριας φάσης (g-IRMS) και η σχεδίαση είναι κλειστού τύπου ώστε να μεγιστοποιεί την πιθανότητα ιονισμού της ουσίας, περίπου 1 παραγόμενο ιόν ανά 10^3 μόρια, διατηρώντας την στην κοιλότητα μέχρι να ιονιστεί πλήρως. Σε άλλες διατάξεις το αέριο απλά διέρχεται από ανοιχτού τύπου πηγή ιόντων, με την πιθανότητα ιονισμού σε αυτή την περίπτωση να είναι 1 ιόν ανά 10^6 διερχόμενα μόρια (Brenna et al. 1997).



Σχήμα 2.20 Γενικό σχεδιάγραμμα φασματογράφου μάζας για ανάλυση ισotόπων, g-IRMS, χωρίς να συμπεριλαμβάνεται ο τροφοδότης. Μία γεννήτρια ηλεκτρονίων δημιουργεί θετικά φορτισμένα ιόντα, τα οποία αναλύονται ως προς τη μάζα τους κατά την κίνησή τους στο μαγνητικό πεδίο και στη συνέχεια οδηγούνται σε κατάλληλα τοποθετημένους συλλέκτες Φαραντέυ. (Brenna et al. 1997)

Δέσμη ηλεκτρονίων παράγεται από ηλεκτροδοτούμενο νήμα και επιταχύνεται σε δυναμικό 50-100 V ιονίζοντας το αέριο (Σχ. 2.21). Κατά τον ιονισμό παράγονται κυρίως θετικά φορτισμένα ιόντα με αποβολή των εξωτερικών ηλεκτρονίων ($M + e^- \rightarrow M^{+*} + 2e^-$), ενώ στη συνέχεια είναι πιθανή και η αποβολή ολόκληρων ιόντων, (π.χ. $CO_2^{+*} \rightarrow CO^+ + O^*$) ανάλογα με το δυναμικό επιτάχυνσης των ηλεκτρονίων, την θερμοκρασία, την πίεση κ.α. (Brand 2004; Wright 2005; Krouse 2006). Παράλληλα με την τροχιά των ηλεκτρονίων προστίθεται μαγνητικό πεδίο ώστε τα ηλεκτρόνια που αποκλίνουν της τροχιάς να ακολουθούν ελικοειδείς τροχιές αυξάνοντας την απόδοση του ιονισμού έως και δέκα φορές. Η συγκρούσεις μεταξύ των μορίων στην κοιλότητα εξαρτώνται από την πίεση η οποία διατηρείται σταθερή $\sim 10^{-4}$ mbar με την χρήση ειδικών αντλιών και αερίου ηλίου ως φορέα της ουσίας προς ανάλυση.



Σχήμα 2.21 Ιονισμός αερίων με εκπεμπόμενα ηλεκτρόνια. (Krouse 2006)

Τα ιόντα εξέρχονται από λεπτή σχισμή και επιταχύνονται με δυναμικό 2-10 KV ενώ παράλληλα ευθυγραμμίζονται και εστιάζονται σε δέσμη ιόντων με ηλεκτροστατικούς φακούς μέχρι τον αναλυτή. Το ακριβές σημείο εξόδου καθώς και η τροχιά εξαρτάται και από την πίεση μέσα στην κοιλότητα ιονισμού. Το δυναμικό επιτάχυνσης είναι έτσι σχεδιασμένο ώστε να εισέρχεται και στην περιοχή ιονισμού ωθώντας τα ιόντα στην σχισμή εξόδου. Η κινητική ενέργεια των ιόντων δίνεται από την σχέση $Vq = \frac{1}{2}mv^2$, με V το εφαρμοζόμενο δυναμικό, q το ηλεκτρικό φορτίο, m την μάζα και v την ταχύτητα των ιόντων (Welham 2005b).

Αναλυτής-Μαγνήτης

Τα ιόντα με φορτίο q που εισέρχονται στο μαγνητικό πεδίο \vec{B} του αναλυτή δέχονται δύναμη \vec{F} , κάθετη στην ταχύτητά τους \vec{v} και στις δυναμικές γραμμές του μαγνητικού πεδίου σύμφωνα με την σχέση $\vec{F} = q\vec{v} \times \vec{B}$. Στις περισσότερες διατάξεις ισχύει $\vec{v} \perp \vec{B}$ και τα ιόντα ακολουθούν κυκλικές τροχιές ακτίνας r , με την δύναμη του μαγνητικού πεδίου να δρα ως κεντρομόλος:

$$F = qvB = \frac{mv^2}{r} \Rightarrow \frac{m}{q} = \frac{Br}{v}$$

Αντικαθιστώντας την ταχύτητα από την σχέση επιτάχυνσης:

$$\frac{m}{q} = \frac{B^2}{2V}r^2$$

υπολογίζεται η ακτίνα της κυκλικής τροχιάς που θα διανύσει το ιόν φορτίου q και μάζας m στο μαγνητικό πεδίο του αναλυτή. Διαφορίζοντας την παραπάνω σχέση προκύπτει:

$$\frac{m}{\Delta m} = \frac{r}{2\Delta r}$$

Ο αριστερός όρος ορίζει την διακριτική ικανότητα του οργάνου, εξαρτάται από την οργανολογία και για τις διατάξεις της g-IRMS είναι $\frac{m}{\Delta m} = 100$ η οποία είναι αρκετή για να διαχωρίσει τις μάζες των ελαφρών στοιχείων.

Ο αναλυτής είναι συνήθως ένας μόνιμος μαγνήτης, περίπου 0,75 Tesla, σε μορφή κυκλικού τομέα γωνίας μικρότερης των 180°, σχεδιασμένος έτσι ώστε να διατηρείται η εστίαση της δέσμης των ιόντων κατά την έξοδο. (Herbert and Johnstone 2003; Brand 2004; Welham 2005a)

Συλλέκτης ιόντων

Στους φασματογράφους μάζας που προορίζονται για χαρακτηρισμό αγνώστων στοιχείων ή για μελέτη δομών ως συλλέκτες χρησιμοποιούνται ηλεκτροπολλαπλασιαστές. Στην g-IRMS όμως είναι προτιμότερη η χρήση των συλλεκτών Faraday (Faraday cups), καθώς αν και έχουν μικρότερη ευαισθησία από τους ηλεκτροπολλαπλασιαστές, αντέχουν περισσότερο στα μεγάλα ρεύματα ιόντων που απαιτούνται, λειτουργούν γραμμικά χωρίς την χρήση ενίσχυσης, είναι πολύ σταθερά, και για την ανίχνευση ελαφρών πυρήνων έχουν προσδόκιμο ζωής μερικές δεκάδες χρόνια. Οι συλλέκτες Faraday τοποθετούνται ταυτόχρονα για κάθε δέσμη που απαιτείται για τις μετρήσεις των τιμών- δ , ενώ η ταυτόχρονη μέτρησή τους αυξάνει πάρα πολύ την ακρίβεια καθώς ακυρώνει τα σφάλματα από πιθανές διακυμάνσεις της έντασης των ηλεκτρονίων της πηγής ιόντων. Το συνολικό φορτίο κάθε μετρούμενου ιόντος προκύπτει με ολοκλήρωση του ρεύματος στους συλλέκτες Faraday ως προς το συνολικό χρόνο της μέτρησης. Τέλος, η χρήση αέριου ηλίου ως φορέα διασφαλίζει την επιθυμητή ροή. (Brand 2004; Krouse 2006)

Τροφοδότης δείγματος

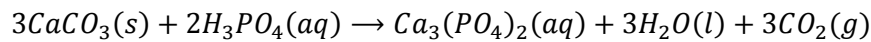
Το σύστημα τροφοδοσίας της g-IRMS συνδέεται με την πηγή ιόντων και εισαγάγει το δείγμα σε αέρια μορφή ώστε να ιονιστεί και στη συνέχεια να αναλυθεί ως προς τις μάζες των ισοτόπων που το απαρτίζουν. Υπάρχουν 2 βασικά είδη τροφοδοσίας, η διπλή και η συνεχούς ροής, ενώ για την δεύτερη το σύνθηδες στα εμπορικά όργανα είναι η αυτοματοποιημένη τροφοδοσία πολλαπλών δειγμάτων η οποία και χρησιμοποιείται για την ανάλυση των δειγμάτων της παρούσας διατριβής. Η IRMS διπλής τροφοδοσίας (dual inlet IRMS) δίνει τα ακριβέστερα αποτελέσματα όμως απαιτεί χρονοβόρα και ακριβή επεξεργασία του δείγματος και της πρότυπης ουσίας, καθώς και μεγαλύτερες ποσότητες αυτών. Το δείγμα προς ανάλυση και η πρότυπη ουσία τοποθετούνται σε ειδικά ξεχωριστά δοχεία σε αέρια μορφή και με χρήση αντλιών, χωρίς ύπαρξη φορέα, οδηγούνται στον αναλυτή εναλλάξ και αρκετές φορές αυξάνοντας με αυτόν τον τρόπο πάρα πολύ την ακρίβεια των μετρήσεων (Welham 2005b). Στην IRMS συνεχούς ροής (continuous flow IRMS) το δείγμα σε αέρια μορφή αναμιγνύεται με το αέριο φορέα, συνήθως ήλιο, και μεταφέρετε στην πηγή ιόντων, διατηρώντας σταθερή την πίεση και την ροή με χρήση αντλιών. Στις εμπορικές διατάξεις τα ανόργανα δείγματα (π.χ. τα ανθρακικά πετρώματα όπως το μάρμαρο) τοποθετούνται σε μικρές κάψουλες από κασσίτερο ή άργυρο σε στερεή ή υγρή μορφή και με την έγχυση κατάλληλου χημικού αντιδραστηρίου (π.χ. φωσφορικό οξύ) παράγεται το αέριο που περιέχει τα ισότοπα προς ανάλυση. Στην περίπτωση οργανικών δειγμάτων, αυτά καίγονται σε κατάλληλο κλίβανο και με

αέρια χρωματογραφία διαχωρίζεται το επιθυμητό αέριο, το οποίο με διερχόμενο αέριο ήλιο μεταφέρεται στην πηγή ιόντων (Brenna et al. 1997).

Ανάλυση σταθερών ισοτόπων στο Μάρμαρο

Η ανάλυση σταθερών ισοτόπων στο μάρμαρο στοχεύει στην μέτρηση των ισοτοπικών λόγων $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ και $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ εκφρασμένους σε τιμές-δ ως προς το PDB. Η κλασμάτωση των ισοτόπων εξαρτάται, όπως αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 1, από α) την ισοτοπική σύσταση του αρχικού ιζήματος, β) την μερική απομάκρυνση στοιχείων λόγω εξάχνωσης και γ) τις αλληλεπιδράσεις με τα μεταμορφικά ρευστά.

Τα δείγματα μαρμάρου κονιορτοποιούνται σε πολύ λεπτή σκόνη και περίπου 1 mg από το καθένα τοποθετείται στις κάψουλες του πολλαπλού τροφοδότη. Στην κάθε κάψουλα τοποθετείται αεροστεγώς 100% H_3PO_4 και αφήνεται να αντιδράσει με το ανθρακικό ασβέστιο του μαρμάρου περίπου για μία ώρα, δίνοντας αέριο CO_2 προερχόμενο από το ανθρακικό ασβέστιο (Craig 1957), νερό σε υγρή μορφή και διάλυμα φωσφορικού ασβεστίου σύμφωνα με την αντίδραση:



Στη συνέχεια διοχετεύεται αεροστεγώς το ήλιο (αέριο φορέας) το οποίο μαζί με το διοξείδιο του άνθρακα εξέρχονται από την έξοδο με ελεγχόμενη ροή και πίεση και οδηγούνται στην πηγή ιόντων. Από τους 12 πιθανούς συνδυασμούς των 2 ισοτόπων του άνθρακα και των 3 του οξυγόνου (πίνακας 2.5) μόνο 4 περιπτώσεις συνεισφέρουν σημαντικά στην ισοτοπική αφθονία του CO_2 : το $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ με μαζικό αριθμό 44, τα $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ και $^{12}\text{C}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$ με μαζικό αριθμό 45, και το $^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ με μαζικό αριθμό 46. Το $^{12}\text{C}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$ συνεισφέρει περίπου 6,3% στη μέτρηση της δέσμης με $m/z=45$, ενώ οι άλλες δύο περιπτώσεις με $m/z=46$ συνεισφέρουν περίπου 0,208% στην αντίστοιχη μέτρηση (Miller et al. 2007). Τα 3 γκρουπ ιόντων με m/z 45, 46 και 47 δημιουργούν 3 διακριτές δέσμες και μετρώνται από τρεις κατάλληλα τοποθετημένους συλλέκτες Faraday. Η μέτρηση των τριών δεσμών γίνεται ταυτόχρονα και υπολογίζονται οι λόγοι των φορτίων από τις δέσμες 45/44 και 46/44, οι οποίοι προσεγγίζονται συναρτήσει των ισοτοπικών λόγων $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ και $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ (Allison et al. 1995) σύμφωνα με τις σχέσεις:

$$R_{45} = \frac{[45]}{[44]} = R_{13} + 2R_{17}$$

$$R_{46} = \frac{[46]}{[44]} = 2R_{18} + 2R_{13}R_{17} + (R_{17})^2$$

Για την επίλυση των παραπάνω εξισώσεων απαιτείται μία ακόμα σχέση η οποία είναι η γνωστή και επιβεβαιωμένη εμπειρική σχέση (Craig 1957; Allison et al. 1995; Miller et al. 2007; Kaiser 2008) μεταξύ των λόγων R_{18} και R_{17} :

$$R_{17} = \frac{R_{17,REF}}{(R_{18,REF})^\lambda} (R_{18})^\lambda$$

Η σταθερά λ έχει μετρηθεί με ακρίβεια τα τελευταία χρόνια (Miller et al. 2007), αλλά για λόγους συνάφειας των αποτελεσμάτων έχει καθιερωθεί από την IAEA η πρώτη μετρημένη τιμή από τον Craig (1957) $\lambda = 0,5$. Οι δείκτες REF αναφέρονται σε ένα δείγμα αναφοράς, π.χ. το PDB. Τέλος οι τιμές $\delta^{13}\text{C}\%$ και $\delta^{18}\text{O}\%$ ως προς το PDB που προκύπτουν διορθώνονται ώστε να συμπεριληφθούν

φαινόμενα κλασμάτωσης του ^{18}O κατά την παραγωγή του CO_2 στην αντίδραση του CaCO_3 με το H_3PO_4 (Allison et al. 1995) και συστηματικά σφάλματα του οργάνου (Miller et al. 2007; Carter and Barwick 2011).

Πίνακας 2.5 Οι δώδεκα πιθανοί συνδυασμοί των ισοτόπων του CO_2 κατά αύξουσα σειρά μαζικού αριθμού (M.A.) και συνολικής μάζας σε μονάδες ατομικής μάζας (a.m.u). (Kaiser 2008; NIST 2012)

M.A	C	O	O	Μάζα (a.m.u)	Αφθονία %
44	12	16	16	43,990	98,4
45	13	16	16	44,993	1,095
45	12	17	16	44,994	0,077
46	12	18	16	45,994	0,411
46	13	17	16	45,997	0,000856
46	12	17	17	45,998	0,0000151
47	13	18	16	46,997	0,00457
47	12	18	17	46,998	0,0001607
47	13	17	17	47,002	0,0000001674
48	12	18	18	47,998	0,000429
48	13	18	17	48,002	0,000001788
49	13	18	18	49,002	0,00000477

2.3 Μεθοδολογία προσδιορισμού της προέλευσης του μαρμάρου

Οι μετρήσεις των 6 παραμέτρων, **MGS**, Mn^{2+} , **Width**, Fe^{3+} , $\delta^{13}\text{C}\%$ και $\delta^{18}\text{O}\%$ για τα γεωλογικά δείγματα από τα λατομεία αποτελούν την βάση δεδομένων με την οποία συγκρίνονται οι μετρήσεις των άγνωστων δειγμάτων για τον προσδιορισμό της προέλευσής τους. Η βάση δεδομένων του εργαστηρίου Αρχαιομετρίας του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» αποτελείται από α) μετρήσεις MGS και EPR δειγμάτων τα οποία συλλέχθηκαν και αναλύθηκαν τα τελευταία 20 χρόνια στο εργαστήριο Αρχαιομετρίας, β) αναλύσεις σταθερών ισοτόπων για τα παραπάνω δείγματα που συλλέχθηκαν και αναλύθηκαν τα τελευταία 5 χρόνια και γ) μετρήσεις σταθερών ισοτόπων και MGS από βάσεις δεδομένων δημοσιευμένων στη διεθνή βιβλιογραφία (Craig and Craig 1972; Herz 1985; Herz 1988; Gorgoni et al. 2002; Lazzarini and Antonelli 2003; Atanasio et al. 2006). Δυστυχώς, όπως γίνεται αντιληπτό υπάρχουν δείγματα μόνο με παραμέτρους EPR και MGS, ή μόνο με παραμέτρους σταθερών ισοτόπων και MGS ή τέλος μόνο με παραμέτρους σταθερών ισοτόπων. Το γεγονός αυτό απαιτεί μια σταδιακή προσέγγιση στον προσδιορισμό της προέλευσης με τμηματική χρήση της βάσης δεδομένων, αφού π.χ. δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν όλα τα δείγματα σε μια ανάλυση διαχωρισμού χρησιμοποιώντας και τις 6 παραμέτρους.

Αρχικά κατασκευάζεται το διάγραμμα $\text{Ln}(\text{MGS})-\text{Ln}(\text{Mn}^{2+})$ με στατιστικές ελλείψεις για τα αρχαία λατομεία και τα άγνωστα δείγματα και σημειώνονται οι πιθανοί τόποι προέλευσης, δηλαδή μέσα σε ποιες ελλείψεις τοποθετούνται τα άγνωστα δείγματα. Στην συνέχεια κατασκευάζεται το διάγραμμα $\delta^{18}\text{O}\%-\delta^{13}\text{C}\%$ και σημειώνονται οι κοινοί τόποι προέλευσης με το προηγούμενο διάγραμμα. Ένα μεγάλο ποσοστό των περιπτώσεων μετά από αυτή τη σύγκριση μένει με 1 ή 2 πιθανούς τόπους προέλευσης, ενώ λίγα είναι τα δείγματα που συνήθως έχουν 3 και πάνω πιθανούς

τόπους προέλευσης ή ακόμα και κανένα κοινό τόπο. Για όλες τις περιπτώσεις οι πιθανοί τόποι προέλευσης που προκύπτουν, είτε είναι ένας, είτε περισσότεροι, επιβεβαιώνονται από τα ποιοτικά μικροσκοπικά και μακροσκοπικά χαρακτηριστικά του άγνωστου δείγματος, π.χ. από την κατανομή και το σχήμα των κόκκων μπορεί να διαχωριστεί πιθανή προέλευση από την Πεντέλη ή την Carrara, από την ύπαρξη ή μη λεπτών γκρίζων παράλληλων φλεβώσεων μπορεί να διαχωριστεί η Πάρος από την Προκόννησο, η ύπαρξη εγκλεισμάτων σιδηροπυρίτη ή αργιλοπυριτικών φλεβώσεων μπορεί να επιβεβαιώσει την προέλευση από την Πεντέλη κ.α. Τέλος, για όσες περιπτώσεις εξακολουθούν να έχουν πάνω από 1 πιθανούς τόπους προέλευσης χρησιμοποιείται η στατιστική ανάλυση συναρτησιακού διαχωρισμού για τα συγκεκριμένα πιθανά λατομεία με όλες τις δυνατές παραμέτρους ή συγκεκριμένους συνδυασμούς παραμέτρων που μεγιστοποιούν τον διαχωρισμό μεταξύ των συγκεκριμένων πιθανών λατομείων . Η σύγκριση με βάσεις δεδομένων ξεχωριστών παραμέτρων γίνεται όταν για ένα λατομείο τα δείγματα τα οποία έχουν μετρηθεί οι παράμετροι EPR και MGS είναι διαφορετικά από αυτά που έχουν μετρηθεί οι παράμετροι των σταθερών ισοτόπων, λόγω συλλογής σε διαφορετικές εποχές και από διαφορετικές ομάδες. Σε αυτή την περίπτωση η στατιστική ανάλυση γίνεται τμηματικά και το συμπέρασμα εξάγεται συγκρίνοντας τα αποτελέσματα των 2 ή 3 αναλύσεων.

Κεφάλαιο 3

3. Ανάπτυξη μη-επεμβατικής μεθοδολογίας για τον χαρακτηρισμό του μαρμάρου

3.1 Εισαγωγή

Η εφαρμογή φυσικοχημικών τεχνικών για τον προσδιορισμό της προέλευσης του μαρμάρου συνεπάγεται την εφαρμογή μιας επεμβατικής μεθόδου που απαιτεί την λήψη δείγματος από πολύτιμα αρχαιολογικά αντικείμενα, πολλές φορές μοναδικά. Αρκετές φορές το μέγεθος του αντικειμένου καθώς και η προσεκτική δειγματοληψία κάνει την επέμβαση πρακτικά ασήμαντη, ωστόσο όσο το μέγεθος του αντικειμένου μικραίνει η λήψη του δείγματος γίνεται όλο και πιο επιβλαβής, ενώ όταν δεν υπάρχουν σπασμένες επιφάνειες και η δειγματοληψία πρέπει να γίνει στην αρχική επιφάνεια του γλυπτού είναι σχεδόν αδύνατο να ληφθεί δείγμα για τον προσδιορισμό της προέλευσης του μαρμάρου. Σε κάθε περίπτωση είναι πάντα επιθυμητό η επέμβαση στα αρχαία αντικείμενα να είναι όσο το δυνατό μικρότερη, το οποίο επιτυγχάνεται είτε με την μείωση του δείγματος που απαιτείται για τις επεμβατικές μεθόδους, είτε με ανάπτυξη νέων μη επεμβατικών μεθόδων για τον προσδιορισμό της προέλευσης.

Η έρευνα στον τομέα της προέλευσης του μαρμάρου ωστόσο (βλ. Κεφ. 1), έχει αποδείξει ότι η εφαρμογή μίας μόνο μεθόδου δεν είναι ικανή να διαχωρίσει τις πηγές μαρμάρου, ενώ ακόμη και η εφαρμογή 2 ή 3 μεθόδων συνδυαστικά εξακολουθεί να αφήνει σε ορισμένες περιπτώσεις κάποια άλυτα προβλήματα. Το γεγονός αυτό ουσιαστικά μηδενίζει την πιθανότητα ανάπτυξης μιας νέας (μη επεμβατικής) μεθόδου που να μπορεί να επιλύσει από μόνη της το πρόβλημα της προέλευσης του μαρμάρου, όπως έχουν αποδείξει άλλωστε και διάφορες προσπάθειες κατά το παρελθόν (Careri et al. 1992; Biricotti and Severi 2004; Serra et al. 2011). Επιπλέον, η ανάπτυξη μια νέας μεθόδου από την αρχή απαιτεί πολλές αναλύσεις εκατοντάδων δειγμάτων από λατομεία μόνο και μόνο για να ελεγχθεί αν μπορεί να διαχωρίσει κάποια από αυτά και στη συνέχεια περεταίρω αναλύσεις για την δημιουργία εκτενούς βάσης δεδομένων ώστε να αποκτήσουν οι μετρήσεις στατιστικό βάρος, διαδικασίες που για να ολοκληρωθούν χρειάζονται αρκετά χρόνια. Με αυτά τα δεδομένα και έχοντας επιτύχει ήδη την μείωση του απαιτούμενου δείγματος για τις επεμβατικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται στο Εργαστήριο Αρχαιομετρίας του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» (Tambakopoulos 2007), σχεδιάστηκε και εφαρμόστηκε μια νέα μεθοδολογία, βασισμένη στην

οπτική εξέταση με σκοπό την μείωση των απαιτούμενων δειγμάτων για τον προσδιορισμό της προέλευσης ενός συνόλου αρχαιολογικών αντικειμένων.

Εκτός αυτού, οι οπτικές ιδιότητες (διαφάνεια, χρώμα, υφή) ενός μαρμάρου είναι μέρος των ιδιοτήτων του και σε συνδυασμό με το μέγεθος του κόκκου συμπληρώνουν τις μετρούμενες παραμέτρους και μπορούν να βοηθήσουν σημαντικά στον τελικό προσδιορισμό της προέλευσης.

3.2 Περιγραφή της μεθόδου

Για ένα μεγάλο σύνολο αντικειμένων, όπως τα αντικείμενα από την ανασκαφή της Κέρου (Κεφ. 5), είναι δυνατόν να γίνει μία αρχική ομαδοποίηση τους και στη συνέχεια να γίνει δειγματοληψία μόνο σε επιλεγμένα αντιπροσωπευτικά δείγματα από κάθε ομάδα με σκοπό την πλήρη ανάλυση και τον προσδιορισμό της προέλευσης τους. Στη συνέχεια, τα αποτελέσματα της προέλευσης των επιλεγμένων δειγμάτων κάθε ομάδας μπορούν να αναχθούν και στο σύνολο της ομάδας. Στην περίπτωση που ανά ομάδα προκύπτουν πάνω από μία δυνατές προελεύσεις, πράγμα αρκετά πιθανό αφού το λευκό μάρμαρο συχνά έχει παρόμοια χαρακτηριστικά, μπορεί να εξαχθεί ένα γενικό, στατιστικό αποτέλεσμα για την προέλευση του συνόλου των αντικειμένων σύμφωνα με την κατάταξη στις αρχικές ομάδες. Αν ωστόσο για τα δείγματα μίας ομάδας η προέλευση που προκύπτει από την ανάλυση των αντιπροσωπευτικών είναι κοινή τότε η αναγωγή μπορεί να γίνει με ασφάλεια και στα υπόλοιπα δείγματα.

Στο κεφάλαιο 2 περιγράφηκε αναλυτικά πως μπορεί να γίνει η μέτρηση του MGS, ο χαρακτηρισμός της υφής του μαρμάρου και ο βαθμός διαφάνειάς του, μη-καταστρεπτικά σε ένα αρχαιολογικό αντικείμενο με την χρήση ισχυρής πηγής φωτός, μικροσκοπίου ή μεγεθυντικού φακού και κλίμακας. Με αυτή την μη-καταστροφική μέθοδο, εξετάζοντας οπτικά τα δείγματα και καταγράφοντας τα μικροσκοπικά και μακροσκοπικά χαρακτηριστικά τους κατατάσσονται σε ομάδες βάση του χρώματος, του MGS, της διαφάνειας και την υφής του μαρμάρου. Στην συνέχεια επιλέγονται τα αντικείμενα κάθε ομάδας για τα οποία ικανοποιούνται οι εξής συνθήκες: α) είναι δυνατόν να ληφθεί δείγμα, δηλαδή έχουν ήδη σπασμένες επιφάνειες ή περιοχές που δεν είναι συνήθως ορατές όπως οι βάσεις ενός αγάλματος, β) παρουσιάζουν συνολικά όλες τις μικροδιαφοροποιήσεις που παρατηρούνται στην ομάδα, π.χ. αν μια ομάδα με χαρακτηριστική υφή περιέχει διάφορες αποχρώσεις του λευκού ή γκρι είναι επιθυμητό να συμπεριληφθούν στα δείγματα όλες οι αποχρώσεις, και γ) ο αριθμός των δειγμάτων είναι σχετικά μεγάλος ώστε τα αποτελέσματα να μπορούν να αναχθούν στο σύνολο των αντικειμένων.

Μετά τη δειγματοληψία τα δείγματα μεταχειρίζονται όπως περιγράφηκε στο κεφάλαιο 2 με σκοπό τον προσδιορισμό της προέλευσης τους. Αφού πραγματοποιηθούν οι αναλύσεις, συλλεχθούν και εκτιμηθούν τα αποτελέσματα προσδιορίζεται η προέλευση του κάθε δείγματος ξεχωριστά με την καλύτερη δυνατή ακρίβεια, χωρίς να απορρίπτονται περιοχές προέλευσης αν δεν συμφωνούν με τα υπόλοιπα δείγματα της ομάδας. Στην συνέχεια κατασκευάζονται ιστογράμματα για την προέλευση, βάσει των ομάδων, του χρώματος, του MGS, της διαφάνειας κ.λ.π., και συγκρίνονται με τα αντίστοιχα ιστογράμματα του συνόλου των αντικειμένων για τα ίδια χαρακτηριστικά με σκοπό να αναχθεί η προέλευση και στα μη αναλυμένα αντικείμενα, προσεχτικά, και με πολύ επίπονη επιστημονική σκέψη και αξιολόγηση των ιστογραμμάτων και αποτελεσμάτων.

Επιπλέον, σταδιακά δημιουργείται μία βάση δεδομένων με τις οπτικές ιδιότητες του μαρμάρου κάθε περιοχής η οποία θα μπορούσε να αξιοποιηθεί στο μέλλον πιο συστηματικά για τον προσδιορισμό της προέλευσης σε συνδυασμό με τις φυσικοχημικές μεθόδους ιδιαίτερα στις περιπτώσεις που το αποτέλεσμα δεν είναι μονοσήμαντο. Για την ολοκλήρωση αυτής της βάσης οπτικών ιδιοτήτων και χαρακτηριστικών είναι απαραίτητο να εξεταστούν με τον ίδιο τρόπο και όλα τα γεωλογικά δείγματα της βάσης του εργαστηρίου που έχουν αναλυθεί στο παρελθόν, μία ιδιαίτερα χρονοβόρα αλλά ουσιώδης εργασία που όπως αναφέρθηκε είναι στα μελλοντικά πλάνα για την έρευνα του Εργαστηρίου Αρχαιομετρίας (βλ. κεφ. 9).

Κεφάλαιο 4

4. Επέκταση των βάσεων δεδομένων

4.1 Εισαγωγή

Το Εργαστήριο Αρχαιομετρίας του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» διαθέτει μία μεγάλη συλλογή δειγμάτων από τα σημαντικότερα λατομεία μαρμάρου που χρησιμοποιήθηκαν στην αρχαιότητα, από τα αρχαϊκά χρόνια και ύστερα. Οι ελλείψεις στην βάση δεδομένων περιορίζονται σε μικρότερης σημαντικότητας, λατομεία που χρησιμοποιήθηκαν τοπικά σε διάφορες περιοχές, όπως των λατομείων της Πελοποννήσου, αλλά και σε πηγές μαρμάρου που χρησιμοποιήθηκαν κατά τα προϊστορικά χρόνια στον ελλαδικό χώρο για την παραγωγή πολύ σημαντικών γλυπτών όπως τα κυκλαδικά ειδώλια. Στην προσπάθεια να καλυφθούν αυτά τα κενά και να γίνει εφικτός ο προσδιορισμός μαρμαρίνων αντικειμένων που χρονολογούνται στην προϊστορική εποχή ή αντικειμένων και μνημείων που προέρχονται από μικρότερα τοπικά λατομεία μαρμάρου έγινε εκτενής δειγματοληψία και αναλύσεις δειγμάτων για τον εμπλουτισμό της βάσης δεδομένων, τα αποτελέσματα των οποίων παρουσιάζονται στις επόμενες παραγράφους.

4.2 Κυκλάδες

4.2.1 Στρατηγική της δειγματοληψίας

Η εκτενής δειγματοληψία των μαρμαροφόρων περιοχών των Κυκλάδων που θα περιγραφεί σε αυτή την παράγραφο έγινε με σκοπό αφενός να εμπλουτιστεί η βάση δεδομένων του Εργαστηρίου Αρχαιομετρίας με πιθανές πηγές μαρμάρου που χρησιμοποιήθηκαν στα προϊστορικά χρόνια και κυρίως στην μέση εποχή του χαλκού στις Κυκλάδες, αλλά και το κυριότερο να χρησιμοποιηθούν στην συνέχεια για τον προσδιορισμό της προέλευσης των κυκλαδικών ειδωλίων και αγγείων που ήρθαν στο φως κατά την πρόσφατη ανασκαφή στην Κέρο (2006-2008) από τον καθηγητή Colin Renfrew (βλ. κεφ. 5).

Όπως θα φανεί και στις επόμενες παραγράφους, οι Κυκλάδες είναι πλούσιες σε μάρμαρο, γεγονός που καθιστά τον πλήρη χαρακτηρισμό τους σχεδόν αδύνατο λόγω του μεγάλου αριθμού δειγμάτων και αναλύσεων που απαιτούνται για να καλυφθούν όλες οι ποικιλίες μαρμάρου. Για να μειωθεί ο

αριθμός των απαιτούμενων δειγμάτων και να γίνει εφικτός ο χαρακτηρισμός του μαρμάρου των Κυκλάδων εξετάστηκαν αρχικά τα αντικείμενα από την ανασκαφή της Κέρου και αναγνωρίστηκαν και καταγράφηκαν οι ποικιλίες και τα χαρακτηριστικά του μαρμάρου που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτά με σκοπό να περιοριστεί η δειγματοληψία σε πηγές με παρόμοιες ποικιλίες μαρμάρου και να αποφευχθούν αυτές που δεν εμφανίζονται καθόλου στα αντικείμενα.

Η αρχική οπτική εξέταση ενός μεγάλου αριθμού μαρμάρινων ειδωλίων και αγγείων κατά την διάρκεια των ανασκαφών στην Κέρο (2006-2008) έδωσε μια γενική εικόνα των ποικιλιών του μαρμάρου αν και η εκτεταμένη διάβρωση πολλών εξ αυτών έκανε την αναγνώριση δύσκολη. Επιπλέον, η προγενέστερη εξέταση και ανάλυση του λεγόμενου «θησαυρού της Κέρου», μιας μεγάλης συλλογής λαθρανασκαμμένων ειδωλίων από την Κέρο (Sotirakopoulou 2005; Maniatis et al. 2009b), καθώς και η εξέταση και ανάλυση νεολιθικών αγγείων από τα Λιμενάρια της Θάσου (Maniatis et al. 2009a) συμπλήρωσαν την γενική εικόνα του μαρμάρου που χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή λατρευτικών και χρηστικών αντικειμένων κατά τα προϊστορικά χρόνια και συνεπώς τις ποικιλίες που αναζητήθηκαν στις Κυκλάδες κατά την δειγματοληψία.

Μέχρι σήμερα, δεν έχουν βρεθεί ίχνη συστηματικής λατόμησης κατά τα προϊστορικά χρόνια και όπως φαίνεται οι γλύπτες της εποχής θα χρησιμοποιούσαν κυρίως κομμάτια μαρμάρου που έβρισκαν σκόρπια ή αποκόβονταν εύκολα με ξύλινα ή λίθινα εργαλεία, πιθανόν σε συνδυασμό και με τα φυσικά ραγίσματα σε ρηγματώδης πηγές (Waelkens et al. 1988; Mandi 1993). Οι πηγές μαρμάρου είναι πιθανότερο να βρίσκονται κοντά στους οικισμούς, όπου θα μπορούσαν πιθανώς να εντοπιστούν και εργαστήρια μαρμάρου, αν και τέτοια δεν έχουν εντοπιστεί μέχρι τώρα στις Κυκλάδες σε αντίθεση με την Μικρά Ασία (Takaoglu 2006). Για αυτό το λόγο, η αναζήτηση και δειγματοληψία μαρμάρων στις Κυκλάδες ξεκίνησε αρχικά κοντά στους πολυάριθμους προϊστορικούς οικισμούς (ανεσκαμμένους ή μη) όπως καταγράφονται στην βιβλιογραφία (Zarheiroroulou 1988; Marthari 2001; Sotirakopoulou 2005) ή όπως μας υποδείχθηκαν σε προσωπική επικοινωνία με τους αρχαιολόγους. Στη συνέχεια επεκτάθηκε σε όλες τις μαρμαροφόρες περιοχές του κάθε νησιού, σύμφωνα με τους χάρτες του ΙΓΜΕ, ενώ πληροφορίες από τοπικούς μαρμαροτεχνίτες και εργολάβους μας οδήγησαν σε εντοπισμένες εμφανίσεις μαρμάρου. Οι τελευταίες αποδείχτηκαν πάρα πολύ χρήσιμες καθώς οδήγησαν σε πηγές επιθυμητής ποιότητας μαρμάρου οι οποίες δεν ήταν καταγεγραμμένες στους γεωλογικούς χάρτες. Επιπροσθέτως, εκτός από τις πληροφορίες για τις πηγές μαρμάρου, πραγματοποιήθηκε λεπτομερής εξέταση πεδίου κάθε πιθανού σχηματισμού μαρμάρου στα νησιά των Κυκλάδων, με τα πόδια, με αυτοκίνητο και μικρά πλοιάρια, και καταγράφηκε κάθε ποικιλία μαρμάρου, ενώ περιορίστηκε η εκτενής δειγματοληψία σε ποικιλίες που απαντώνται στα προϊστορικά αντικείμενα λαμβάνοντας μόνο ενδεικτικά δείγματα για τις υπόλοιπες περιοχές και ποικιλίες.

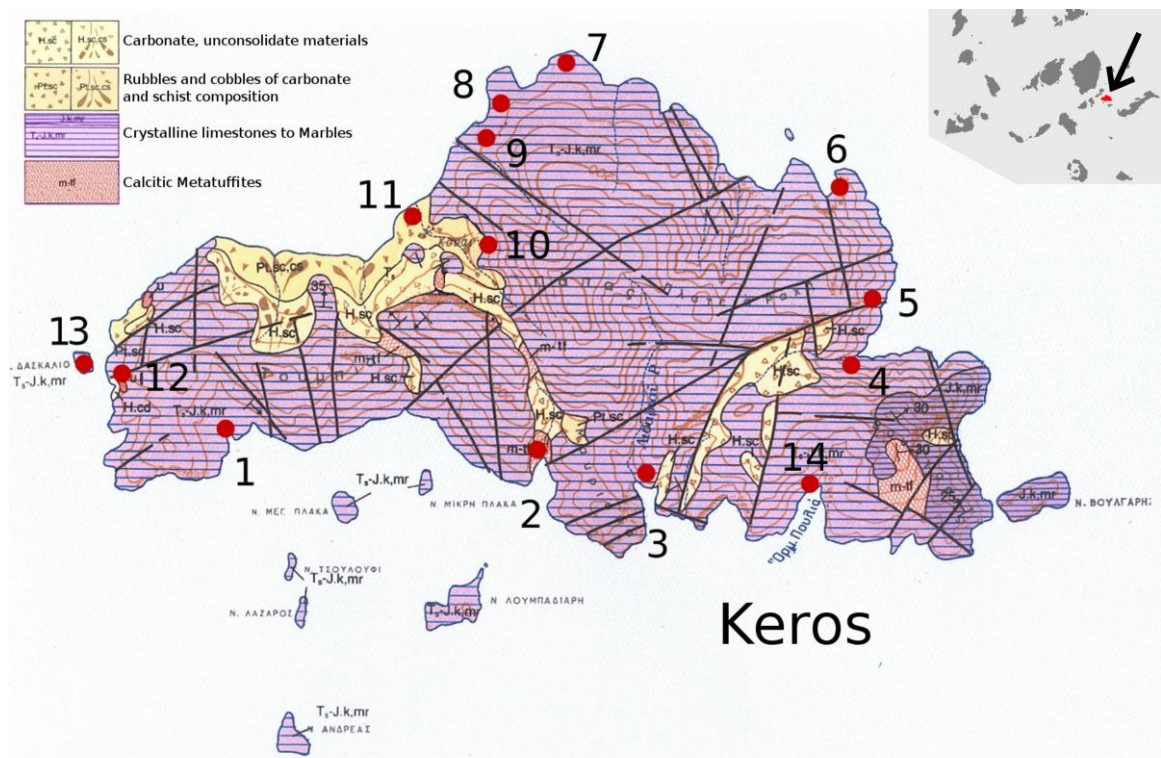
Ακολουθώντας αυτή την προσέγγιση λήφθηκε ένας μεγάλος αριθμός δειγμάτων από τα νησιά Κέρος, Νάξος, Ίος, Σύρος, Νικουριά, Σχοινούσα και Ηρακλεία και μαζί με τα δείγματα που συλλέχθηκαν κατά το παρελθόν από τα νησιά Πάρος, Νάξος και Κέρος σχημάτισαν μία νέα βάση δεδομένων για την προέλευση Κυκλαδικών προϊστορικών αντικειμένων. Ακολουθούν οι αναλυτικές περιγραφές και αναλύσεις για κάθε νησί.

4.2.2 Κέρος και Δασκαλειό

Εξέταση πεδίου

Στην Κέρο έγινε και στο παρελθόν (Mandi 1993) εξέταση και δειγματοληψία του μαρμάρου σε μικρό βαθμό όμως σε σύγκριση με τις δυο νέες που έλαβαν χώρα το 2006 και το 2007 με σκοπό να εξεταστούν οι διάφορες ποικιλίες μαρμάρου στο νησί και να εξεταστεί κατά πόσο τα ειδώλια και αγγεία που ανασκάφηκαν στο νησί προέρχονται από ντόπιο μάρμαρο, αλλά και κατά πόσο άλλα αντικείμενα προέρχονται από το μάρμαρο της Κέρου. Νέα δείγματα λήφθηκαν από 14 διαφορετικές τοποθεσίες στην Κέρο (Σχ. 4.1), και προστέθηκαν στα δείγματα του 1990.

Το νησί έχει εμβαδόν περίπου 15 Km² και αποτελείται σε πολύ μεγάλο βαθμό από μάρμαρο. Ωστόσο, η γεωμορφολογία του νησιού, ειδικά στην νότια και ανατολική πλευρά με τις απότομες βουνοκορφές, καθιστούν πολλά από τα κοιτάσματα μαρμάρου μη προσβάσιμα. Για αυτό κατά την εξέταση του 2006 έγινε ο περίπλους της Κέρου με μικρό πλοιάριο, με το οποίο προσεγγίστηκαν οι μαρμαροφόρες περιοχές κυρίως της νότιας και ανατολικής Κέρου (Σχ.4.1, σημεία 1-8) που έφταναν μέχρι το επίπεδο της θάλασσας, καταγράφηκαν τα χαρακτηριστικά τους και λήφθηκαν χαρακτηριστικά δείγματα. Την δεύτερη χρονιά, το 2007, εξετάστηκε η βόρεια και δυτική πλευρά και συγκεκριμένα όλη η κοιλάδα του Αγ. Γεωργίου (Σχ. 4.1, σημεία 10-11), η οποία είναι πλούσια σε επιφανειακά ευρήματα κεραμικών οστράκων και φολίδων οψιανού τα οποία υποδεικνύουν έντονη προϊστορική δραστηριότητα, καθώς και της περιοχής του Βόριου και Νότιου Αποθέτη στον Κάβο (Σχ. 4.1, σημείο 12) (Βλ. §5.1), αλλά και το μικρό νησάκι Δασκαλειό (Σχ. 4.1, σημείο 13) απέναντι από τον Κάβο (Renfrew 2003).



Σχήμα 4.1 Γεωλογικός χάρτης της Κέρου. Με μοβ χρώμα παριστάνονται οι περιοχές με μάρμαρο και με κόκκινες βούλες οι περιοχές δειγματοληψίας.

Χαρακτηριστικά του μαρμάρου

Τα αποτελέσματα των επαναλαμβανόμενων εξετάσεων έδειξαν ότι το μάρμαρο στην Κέρο είναι γενικά χαμηλής ποιότητας και μπορεί να βρεθεί από λευκές μέχρι σκούρες γκριζες αποχρώσεις, είτε πάρα πολύ λεπτόκοκκο, σχεδόν ημιμεταμορφωμένο, είτε πάρα πολύ χοντρόκοκκο ($MGS > 8mm$). Η σύστασή του είναι κυρίως ασβεστιτική, ενώ σπάνια απαντάται περίπου 10% δολομίτης.

Το λεπτόκοκκο μάρμαρο της Κέρου, είτε λευκό, είτε γκριζό είναι πολύ ρηγματωμένο με πυκνές αργιλοπυριτικές φλεβώσεις. Οι ποιότητες του λευκού μαρμάρου έχουν μικρή ή καθόλου διαφάνεια και είναι συνήθως ατελώς κρυσταλλωμένες, ενώ οι γκριζες ποικιλίες είναι περισσότερο συμπαγείς, χωρίς διαφάνεια και με λευκές ή κιτρινωπές φλέβες. Όλες οι λεπτόκοκκες ποικιλίες είναι πολύ χαμηλής ποιότητας και αν και βρίσκονται σε πολλές τοποθεσίες στην Κέρο δεν είναι κατάλληλες για παραγωγή αντικειμένων λόγω των πυκνών φλεβών και του εύθρυπτου χαρακτήρα τους.

Το χοντρόκοκκο μάρμαρο είναι λευκού χρώματος, αδιαφανές ή πολύ μικρής διαφάνειας, ομοβλαστικό και συνήθως παρουσιάζει πυκνές, λεπτές, κόκκινες και κίτρινες φλέβες σε δενδροειδή μορφή. Απαντάται σε μεγάλους όγκους και αποτελεί το φυσικό υπόστρωμα του Κάβου και του Δασκαλειού, ενώ βρίσκεται και στην ανατολική και βόρεια πλευρά του νησιού. Η χρήση αυτού του μαρμάρου, πέρα από το γεγονός του μεγάλου κόκκου και των φλεβώσεων που το καθιστούν ακατάλληλο τουλάχιστον για την κατασκευή ειδωλίων, απαιτεί σκληρά μέταλλα εργαλεία για να κοπεί τα οποία απουσιάζουν στην Κυκλαδική εποχή. Επιπλέον τα μακροσκοπικά και μικροσκοπικά του χαρακτηριστικά το ξεχωρίζουν από κάθε άλλο μάρμαρο των Κυκλάδων και του Αιγαίου γενικότερα.

Καλής ποιότητας μάρμαρο, λευκού χρώματος, σχετικά καλής διαφάνειας με MGS περίπου 1-3 mm εντοπίστηκε βορειοανατολικά (Σχ. 4.1, σημείο 9), αλλά μόνο σε πολύ μικρούς όγκους περίπου $1 dm^3$ σε εγκλείσματα κροκαλοπαγών αποθέσεων. Το μικρό τους μέγεθος, αλλά και η δυσκολία αποκοπής τους τα καθιστά εντελώς ακατάλληλα για οποιαδήποτε χρήση. Τέλος στο σημείο 14 (Σχ. 4.1) εντοπίστηκε από τον καθηγητή John Dixon ένας πολύ μικρός φακός υψηλής μεταμόρφωσης, με καλής κρυστάλλωσης λευκό και ελαφρώς ροζ μάρμαρο. Δύο δείγματα στάληκαν στο εργαστήριο μας για αναλύσεις αν και το μικρό μέγεθος του κοιτάσματος ελαχιστοποιεί την πιθανότητα να έχει χρησιμοποιηθεί στην αρχαιότητα.

Καμία ένδειξη λατόμησης ή εργασίας σε μάρμαρο δεν βρέθηκε στο νησί της Κέρου.

Αποτελέσματα αναλύσεων

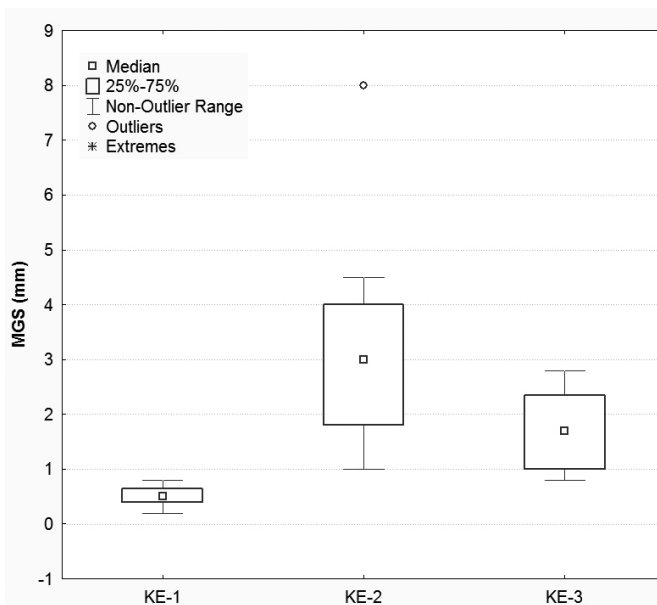
Οι μετρήσεις του MGS , των παραμέτρων της φασματοσκοπίας EPR και της ανάλυσης σταθερών ισοτόπων φαίνονται για τα νέα δείγματα φαίνονται στον πίνακα 4.1 και μαζί με τις παλαιές μετρήσεις στα σχήματα 4.2α-στ σε μορφή box plot. Για τον καλύτερο διαχωρισμό των ποικιλιών μαρμάρου της Κέρου τα δείγματα μοιράστηκαν σε 3 ομάδες. Η πρώτη, «KE-1», περιλαμβάνει όλα τα λεπτόκοκκα δείγματα ($MGS < 1 mm$), από λευκά έως γκρι, η δεύτερη, «KE-2» περιλαμβάνει τα χονδρόκοκκα ($MGS > 1 mm$), λευκά, ενώ στην τρίτη ομάδα, «KE-3», περιλαμβάνονται τα δείγματα που συλλέχθηκαν από τις κροκαλοπαγείς αποθέσεις τα οποία δεν θα χρησιμοποιούνται στην βάση δεδομένων, αφού δεν είναι δυνατόν να έχουν χρησιμοποιηθεί και παρατίθενται μόνο ενδεικτικά.

Όπως φαίνεται στα σχήματα 4.2α-στ, όλες οι παράμετροι, εκτός του MGS που επιλέχθηκε εσκεμμένα για διαχωρισμό, παρουσιάζουν έντονη επικάλυψη μεταξύ των ομάδων. Παρόλα αυτά, όπως επισημάνθηκε παραπάνω, τα χονδρόκοκκα δείγματα παρουσιάζουν χαρακτηριστική υφή και

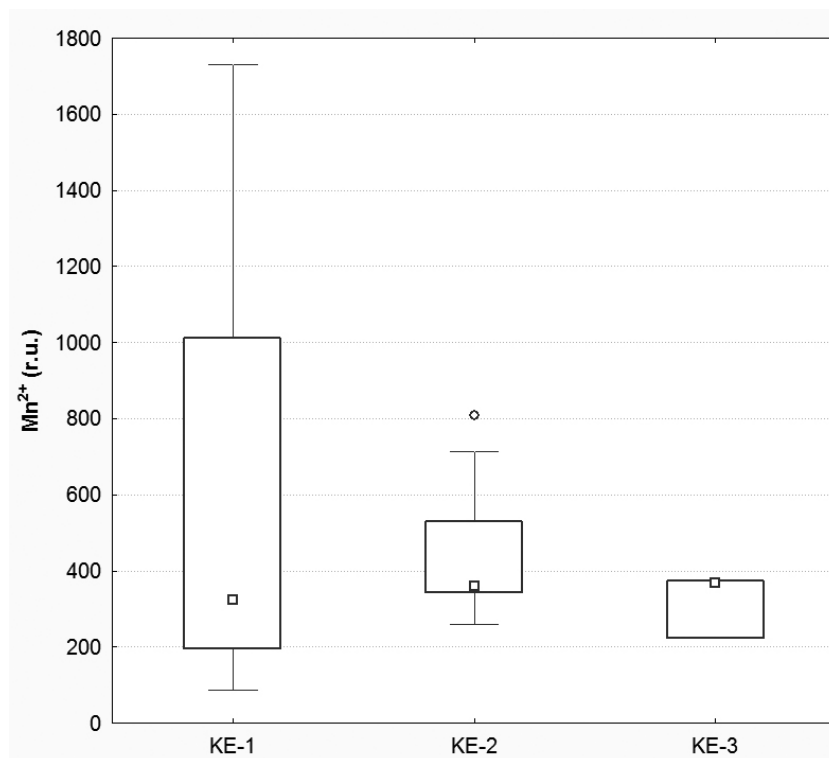
μπορούν εύκολα να διαχωριστούν από τα υπόλοιπα. Επιπλέον, στα σχήματα 4.3 και 4.4 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα διαχωρισμού χρησιμοποιώντας 2 παραμέτρους ταυτόχρονα. Στο πρώτο διάγραμμα χρησιμοποιείται ο φυσικός λογάριθμος του Mn^{2+} σε σχέση με τον φυσικό λογάριθμο του MGS και στο δεύτερο διάγραμμα χρησιμοποιούνται οι τιμές δέλτα των σταθερών ισotόπων του άνθρακα και του οξυγόνου. Τα δύο αυτά διαγράμματα αποτελούν την τυπική προσέγγιση της βάσης δεδομένων για τον προσδιορισμό της προέλευσης του μαρμάρου (Polikreti and Maniatis 2002; Maniatis et al. 2010). Όπως φαίνεται στα διαγράμματα μόνο το MGS διαχωρίζει εντελώς τις ποικιλίες μαρμάρου τη Κέρου, ενώ το $\delta^{13}C\%$ τις διαχωρίζει μερικώς.

Πίνακας 4.1 Αποτελέσματα νέων αναλύσεων για την Κέρου. Η τελευταία στήλη είναι το ποσοστό του Δολομίτη σε κάθε δείγμα, αν έχει.

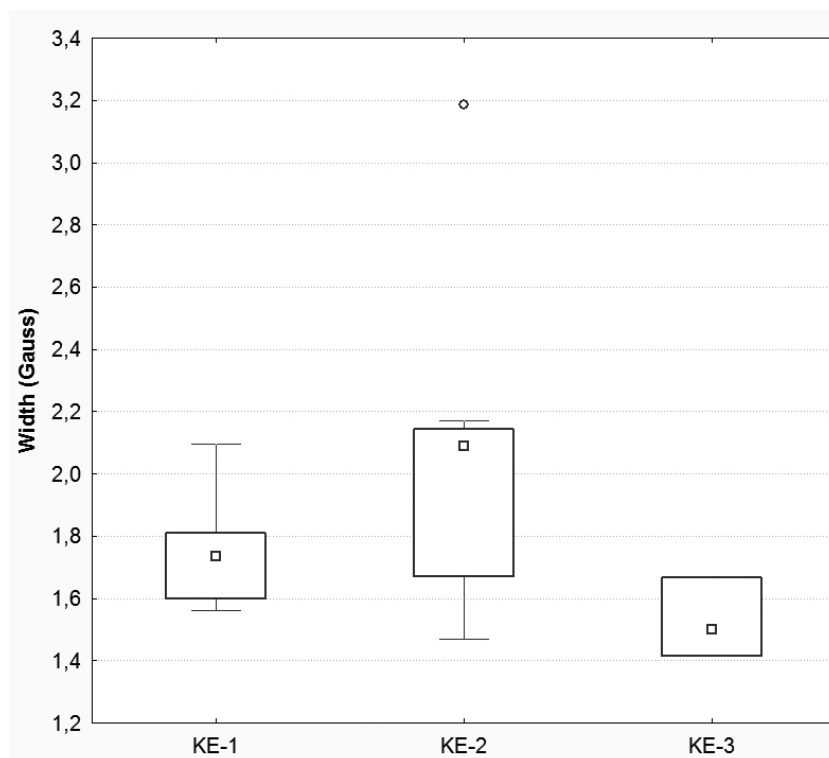
Δείγμα	Περιοχή	MGS (mm)	Mn ²⁺ (r.u.)	Width (Gauss)	Fe ³⁺ (r.u.)	$\delta^{18}O\%$	$\delta^{13}C\%$	Δολ.
KE0701a	KE-1	0,7	86,1	2,1	21,9	-3,21	0,48	
KE0702d	KE-1	0,2	243,0	1,6	39,9	-3,67	0,40	
KE0603	KE-2	1,5	528,8	1,5	5,2	-5,91	3,14	
KE0605	KE-2	3,0	808,5	1,5	30,4	-9,44	2,65	
KE0607	KE-2	4,5	259,0	2,1	8,3	-9,26	3,16	
KE0609	KE-2	4,0	331,2	2,1	19,4	-4,43	1,61	
KE0610	KE-2	3,0	342,7	1,7	16,3	-6,53	2,24	
KED0601	KE-2	4,0	713,1	2,0	15,1	-5,68	1,81	
KE0702e	KE-2	8,0	352,6	2,1	9,5	-5,76	2,10	10%
KEDIX01	KE-2	1,8	398,7	3,2	7,6	-5,19	3,75	5%
KEDIX02	KE-2	2,0	360,3	2,2	40,6	-3,24	2,27	
KE0703b	KE-3	0,8	369,2	1,42	12,90	-6,17	3,26	
KE0703f	KE-3	1,2	224,5	1,67	6,70	-4,79	3,10	
KE0703g	KE-3	0,8	374,3	1,50	15,66	-7,42	3,13	



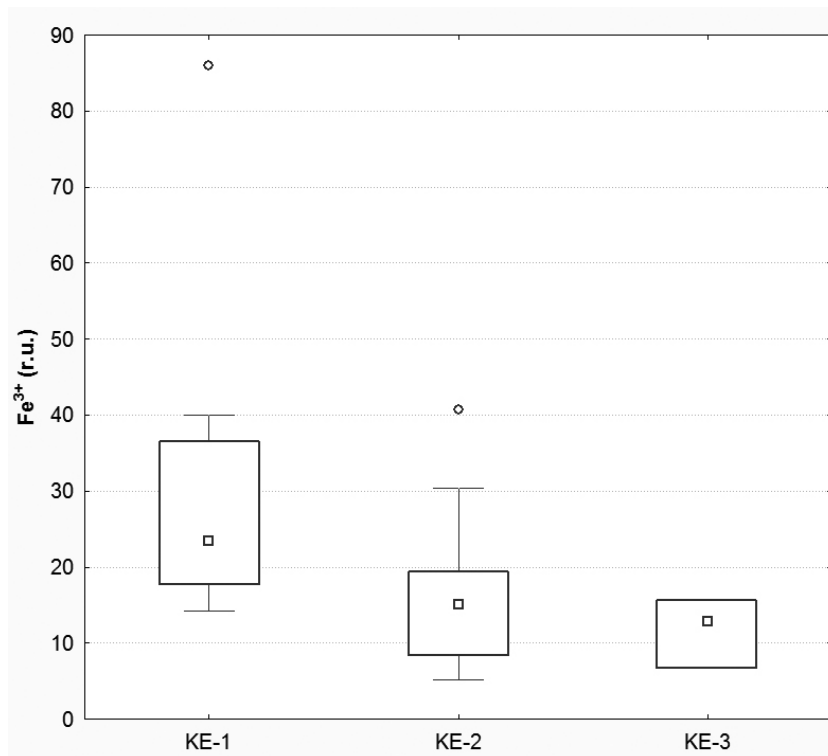
Σχήμα 4.2α Διάγραμμα boxplot του MGS για τις ομάδες της Κέρου.



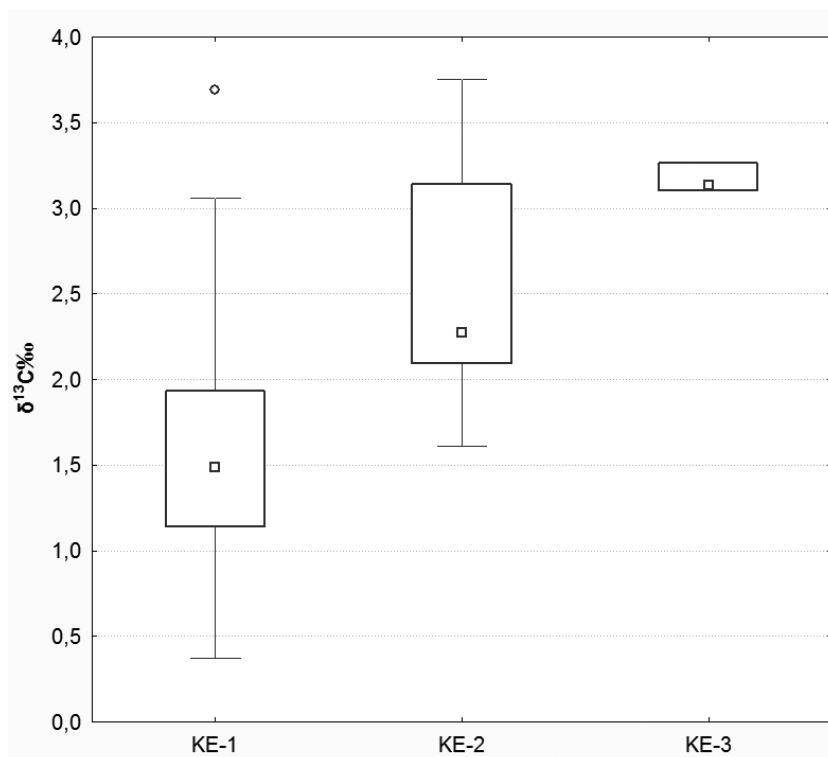
Σχήμα 4.2β Διάγραμμα boxplot του Mn^{2+} για τις ομάδες της Κέρου.



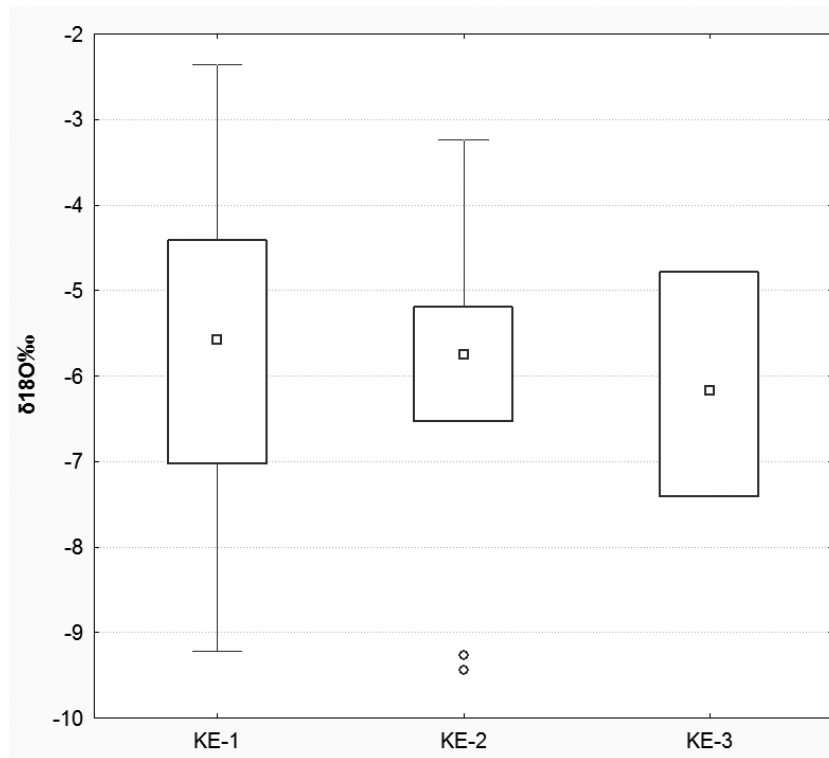
Σχήμα 4.2γ Διάγραμμα boxplot του Width για τις ομάδες της Κέρου.



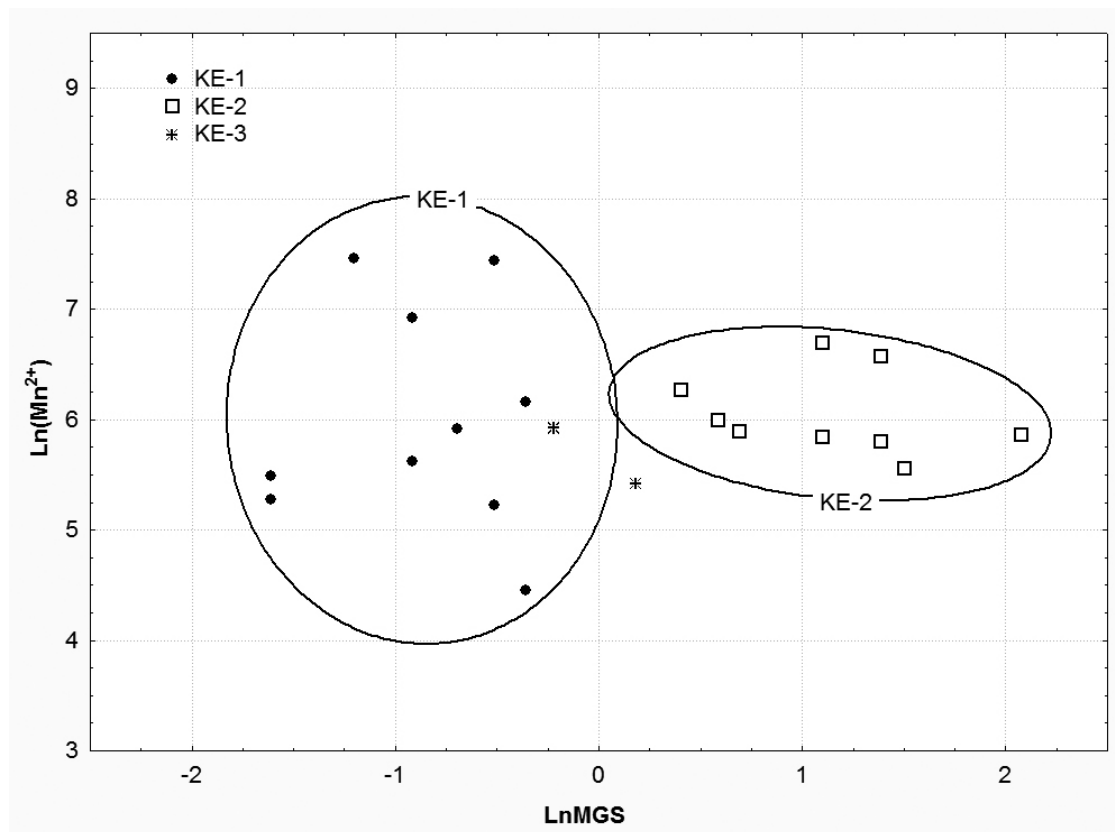
Σχήμα 4.2δ Διάγραμμα boxplot του Fe^{3+} για τις ομάδες της Κέρου.



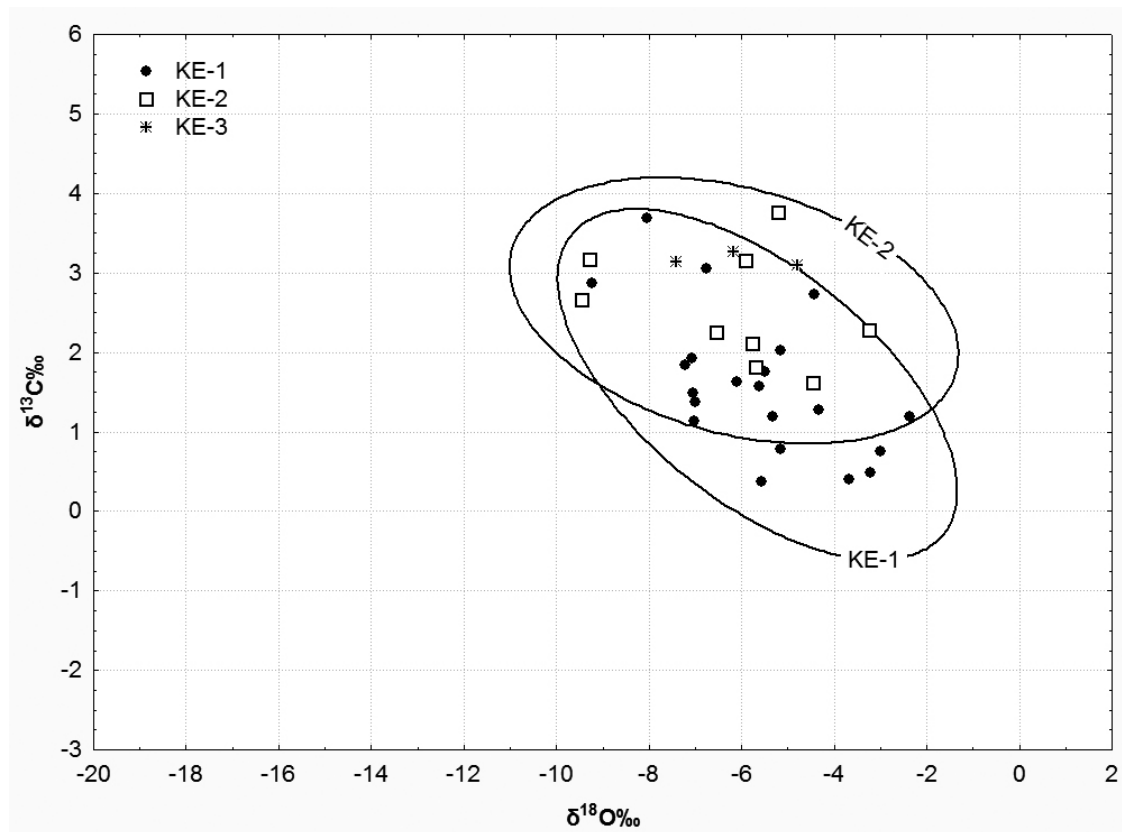
Σχήμα 4.2ε Διάγραμμα boxplot του $\delta^{13}C\text{‰}$ για τις ομάδες της Κέρου.



Σχήμα 4.2στ Διάγραμμα boxplot του $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$ για τις ομάδες της Κέρου.



Σχήμα 4.3 Διάγραμμα LnMn^{2+} vs LnMGS για τις ομάδες της Κέρου.



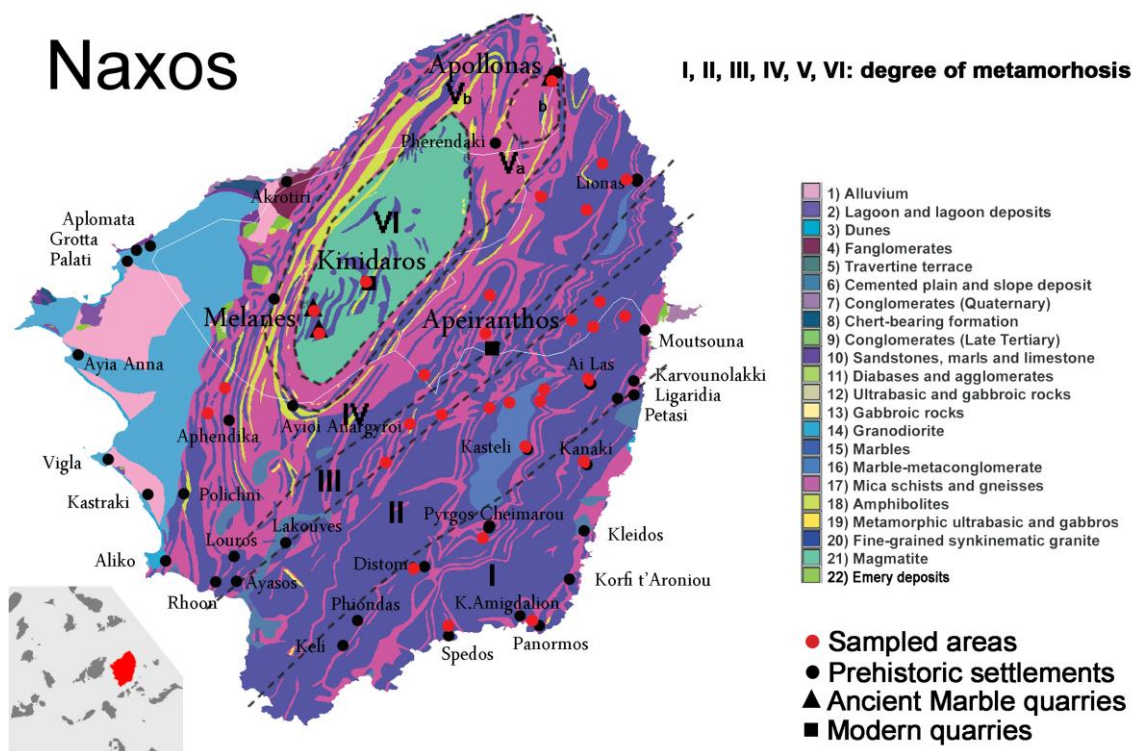
Σχήμα 4.4 Διάγραμμα σταθερών ισωτόπων για τις ομάδες της Κέρου.

4.2.3 Νάξος

Εξέταση πεδίου

Η Νάξος είναι το μεγαλύτερο νησί των Κυκλάδων με έκταση 429 Km² και πλούσιο γεωλογικό προφίλ, έχοντας στην σύνθεσή του μεταξύ άλλων: μάρμαρα, γρανίτες, σχιστόλιθους, γνεύσιους και σμύριδα. Εκτός από τα πετρώματα, εξίσου πλούσια είναι και η προϊστορική δραστηριότητα σε όλη την επικράτεια του νησιού, όπως μαρτυρούν οι προϊστορικοί οικισμοί (Σχ. 4.5) καθώς και τα αναρίθμητα προϊστορικά αντικείμενα και έργα τέχνης που έχουν βρεθεί, αλλά και η πυκνότητα των προϊστορικών κεραμικών οστράκων και των λεπίδων και πυρήνων οψιανού που βρίσκονται διασκορπισμένα σε κάθε υπαίθρια θέση του νησιού. Η πυκνότητα του μαρμάρου, που εκτείνεται σε περισσότερο από τα 2/3 του νησιού ανατολικά, από βορρά έως νότο, σε συνδυασμό με την πληθώρα των προϊστορικών οικισμών επιτάσσει μια πολύ προσεκτική εξέταση πεδίου και δειγματοληψία κάθε μαρμάρου στο νησί, ένα εγχείρημα αρκετά απαιτητικό. Κατά τη διάρκεια επαναλαμβανόμενων εξορμήσεων συλλέχθηκαν 120 νέα δείγματα από 38 διαφορετικές θέσεις, καταγράφηκε σχεδόν κάθε ποικιλία μαρμάρου και η βάση δεδομένων με δείγματα από τα αρχαϊκά και κλασικά λατομεία μαρμάρου στις Μέλανες και τον Απόλλωνα καθώς δείγματα από θέσεις στην νοτιοανατολική Νάξο επεκτάθηκε με τις νέες πληροφορίες, δείγματα και αναλύσεις.

Naxos



Σχήμα 4.5 Γεωλογικός χάρτης της Νάξου με τα σημεία δειγματοληψίας και τους προϊστορικούς οικισμούς που έχουν βρεθεί.

Χαρακτηριστικά του μαρμάρου

Η Νάξος γεωλογικά χωρίζεται σε 6 ζώνες μεταμόρφωσης (I, II, III, IV, V, VI), με την πρώτη να είναι η ζώνη με την χαμηλότερη μεταμόρφωση και την έκτη με την υψηλότερη (Jansen and Schuiling 1976). Η ζώνη I με την χαμηλότερη μεταμόρφωση βρίσκεται στην νοτιοανατολική Νάξο, ενώ ο βαθμός μεταμόρφωσης αυξάνεται σταδιακά προς τα βόρεια, με τις 2 τελευταίες ζώνες να τοποθετούνται στο βορειοανατολικό τμήμα και την ζώνη VI να βρίσκεται στο όρος Κινίδαρος. Συνεπώς, υπάρχουν πάρα πολλοί τύποι και ποικιλίες μαρμάρου από νότο έως βορά και κυρίως στην ανατολική πλευρά του νησιού. Η πλειοψηφία των μαρμάρων είναι ασβεστιτικά ή με μικρή περιεκτικότητα δολομίτη, ωστόσο σε κάθε ζώνη μπορούν να βρεθούν και πλήρως δολομιτικές πηγές. Τα μάρμαρα με μικρή περιεκτικότητα δολομίτη βρίσκονται κυρίως στον κεντρικοανατολικό τμήμα του νησιού. Ο πιο συνηθισμένος τύπος μαρμάρου στην Νάξο είναι το φυλλώδες ή στρωματοειδές γκρι/μπλε μάρμαρο με λευκές ή ανοιχτές γκριζες φλέβες, συνήθως ανάμεσα σε στρώματα σχιστολίθου. Το μάρμαρο αυτό ουσιαστικά απαντάται σε όλη την Ανατολική Νάξο νότια της Μουτσούνας, αλλά είναι αρκετά ρηγματωμένο και χρησιμοποιείται μόνο σε πρόχειρους μαντρότοιχους. Για αυτό καταγράφηκαν οι περιοχές που εμφανίζεται και λήφθηκαν μόνο 1-2 δείγματα για αναφορά.

Στην νοτιοανατολική Νάξο, δηλαδή της περιοχής με βαθμό μεταμόρφωσης I, υπάρχει πολύ λεπτόκοκκο άσπρο προς ελαφρώς γκριζό μάρμαρο με MGS από μικρότερο του 0,1 mm μέχρι και 0,8 mm, με συνήθως λεπτές μπλε ή μπεζ λεπτές φλέβες και χαμηλή γενικά διαφάνεια. Απαντάται σε μικρές φλέβες μεταξύ σχιστολίθων ή και σε μεγάλες αποθέσεις όπως στον κόλπο του Σπεδού, πολύ κοντά σε προϊστορικό οικισμό. Το μάρμαρο στο Σπεδό είναι σε στρώματα και οι φυσικοί κομμοί του επιτρέπουν την εξαγωγή μεγάλων πλακών (2x2x0,2m). Η εξαγωγή τέτοιων πλακών είναι εμφανής αλλά δεν μπορεί να προσδιοριστεί ο ακριβής χρόνος εξαγωγής τους. Παρόμοια περίπτωση

αποτελεί και ο κόλπος του Βόλακα, ο οποίος βρίσκεται μεταξύ δύο προϊστορικών θέσεων, του Πάνορμου και της Κορφής τ' Αρωνιού. Το μάρμαρο του Βόλακα είναι λεπτόκοκκο, σκούρο γκρι/μπλε με λεπτές λευκές φλέβες ή στρωματοειδές με λευκά και γκρι στρώματα, ενώ οι φυσικοί κομμοί του επιτρέπουν και πάλι την εξαγωγή πλακών. Μερικά μέτρα βορειότερα του κόλπου υπάρχουν ενδείξεις πρόσφατης λατόμησης μαρμάρου για οικοδόμηση μαντρών, ενώ μέσα στον κόλπο και ακριβώς δίπλα στη θάλασσα φαίνεται να έχει εξορυχτεί μεγάλη σχετικά ποσότητα σε πλάκες, αλλά χωρίς εμφανή σημάδια που να μαρτυρούν τον χρόνο εξόρυξης. Από την τελευταία θέση είναι πάρα πολύ πιθανό να προέρχονται τα οικοδομικά υλικά για τα κτήρια του Δασκαλειού που ανασκάφηκε από τον καθηγητή Colin Renfrew (βλ. κεφ. 5). Αρκετά μακρύτερα, στην ενδοχώρα της νοτιοανατολικής Νάξου, πολύ κοντά στον Πύργο Χειμάρρου βρέθηκε μια μικρή φλέβα λευκού λεπτόκοκκου μαρμάρου, πολύ καλά κρυσταλλωμένου και εξαιρετικής διαφάνειας. Τα ποιοτικά χαρακτηριστικά αυτού του μαρμάρου είναι ίδια με αυτά των κυκλαδικών ειδωλίων τύπου Απειράνθου-Δασκαλειού, τα οποία βρέθηκαν στον Κάβο και στο Δασκαλειό στην ανασκαφή της Κέρου (βλ. κεφ. 5), αλλά και με μερικά διάσημα κυκλαδικά ειδώλια του Εθνικού Αρχαιολογικού Μουσείου (π.χ. τον «Αρπιστή»). Καμιά άλλη παρόμοια ποικιλία μαρμάρου δεν βρέθηκε στις Κυκλάδες.

Στην κεντρική και βόρεια Νάξο εμφανίζονται ασβεστιτικά μάρμαρα μεγαλύτερου βαθμού μεταμόρφωσης και μεγαλύτερων MGS. Ωστόσο, υπάρχουν αρκετές εμφανίσεις δολομιτικού μαρμάρου διαφόρων ποικιλιών. Βορειοδυτικά του οικισμού Μουτσούνα εκατέρωθεν του δρόμου προς Απείρανθο υπάρχουν εμφανίσεις λεπτόκοκκου (MGS < 0,5 mm), λευκού ή γκριζωπού δολομιτικού μαρμάρου. Κοντά στον οικισμό Λιώνα το μάρμαρο (δολομιτικό) είναι καλά κρυσταλλωμένο με MGS περίπου 1 mm, λευκού χρώματος και αρκετά διαφανές, ενώ κοντά στην Απείρανθο υπάρχει παρόμοιο μάρμαρο αλλά όχι τόσο καλής ποιότητας (μέτρια κρυστάλλωση και μικρή διαφάνεια). Τέλος, δολομιτικό μάρμαρο με μεγαλύτερο MGS, περίπου 2 mm, γκριζου/μπλε χρώματος βρέθηκε κοντά στον προϊστορικό οικισμό του Άι Λα.

Στην κεντρικοανατολική Νάξο, μεταξύ των οικισμών Μουτσούνα, Απείρανθος και Καστέλι βρέθηκαν πολλές εμφανίσεις λευκού, ασβεστιτικού, καλά κρυσταλλωμένου μαρμάρου με MGS από 0,8 έως και 2 mm, μέτριας έως υψηλής διαφάνειας, συχνά με εμφανίσεις λεπτών, σχετικά αραιών κίτρινων ή πορτοκαλί φλεβών. Οι εμφανίσεις αυτές συχνά είναι ανάμεσα σε δολομιτικό ή γκριζο/μπλε ρηγματωμένο μάρμαρο και μπορεί να είναι από φλέβες 1-2 μέτρων ή και μεγάλα μέτωπα πάνω από 4-5 μέτρα. Μάρμαρο με παρόμοια χαρακτηριστικά έχει παρατηρηθεί σε μεγάλο αριθμό κυκλαδικών ειδωλίων της πρώιμης εποχής του χαλκού (ΠΕΧ) από την Κέρο και πριν αυτή την εργασία, όπου ήταν άγνωστη η ύπαρξή του, είχε γίνει η υπόθεση βάση ζωνών μεταμόρφωσης ότι προέρχονται βόρεια από την Μουτσούνα (Maniatis et al. 2009b).

Στις ζώνες ανώτερης μεταμόρφωσης (V και VI) βρίσκονται τα αρχαϊκά και ύστερα λατομεία μαρμάρου του Απόλλωνα (V) και των Μελάνων (VI), αλλά και τα σύγχρονα λατομεία στο όρος Κινίδαρος. Το μάρμαρο αυτών των λατομείων είναι πολύ καλά μελετημένο και αναλυμένο (Mandí 1993; Polikreti 1999; Attanasio et al. 2006), χρώματος λευκού έως ανοιχτού γκριζου, συχνά σε γκρι φόντο, με MGS που ξεκινά από 1,5 έως 5-6 mm για τα 2 αρχαϊκά λατομεία, ενώ στα σύγχρονα λατομεία συχνά ξεπερνά και τα 10mm.

Στην δυτική Νάξο εντοπίστηκαν 2 σύγχρονα λατομεία, κοντά στην Σταυροπηγή, τα οποία έχουν κακής ποιότητας ασβεστιτικό μάρμαρο, υπόλευκο, πολύ χαμηλής διαφάνειας το οποίο

χρησιμοποιείται κυρίως στην παρασκευή χαλκιού. Στη περιοχή βρέθηκαν και φλέβες δολομιτικού μαρμάρου από το οποίο λήφθηκαν χαρακτηριστικά δείγματα αναφοράς όπως και για τα ασβεστιτικά. Από την θέση Άη Λα, εκτός από το δολομιτικό μάρμαρο λήφθηκαν και μερικά δείγματα αναφοράς από σκόρπια κομμάτια μαρμάρου που βρέθηκαν κατά μήκος του δρόμου, τα οποία είχαν εμφανώς μεταφερθεί από αλλού, ωστόσο επειδή η προέλευσή τους είναι άγνωστη δεν θα χρησιμοποιηθούν στην βάση δεδομένων. Τα ποιοτικά τους χαρακτηριστικά, ωστόσο παραπέμπουν σε κάποια θέση μεταξύ Μουτσούνας, Απειράνθου και Καστέλι.

Τα γνωστά αρχαία λατομεία του Απόλλωνα και των Μελάνων/Ποταμιάς είναι πολύ καλά τεκμηριωμένα αρχαία λατομεία, με χαρακτηριστικά ίχνη εργαλείων της αρχαϊκής και κλασικής εποχής και εγκαταλελειμμένα ημίεργα. Πουθενά αλλού στο νησί, είτε κοντά σε προϊστορικούς οικισμούς είτε μακρύτερα από αυτούς, δεν βρέθηκαν ίχνη αρχαίας λατόμησης μαρμάρου. Ωστόσο ίχνη εξόρυξης πλακών βρέθηκαν στην νότιοανατολική Νάξο, στον Βόλακα και στον Σπεδό αλλά η περίοδος των εξορύξεων δεν μπορεί να προσδιοριστεί.

Αποτελέσματα αναλύσεων

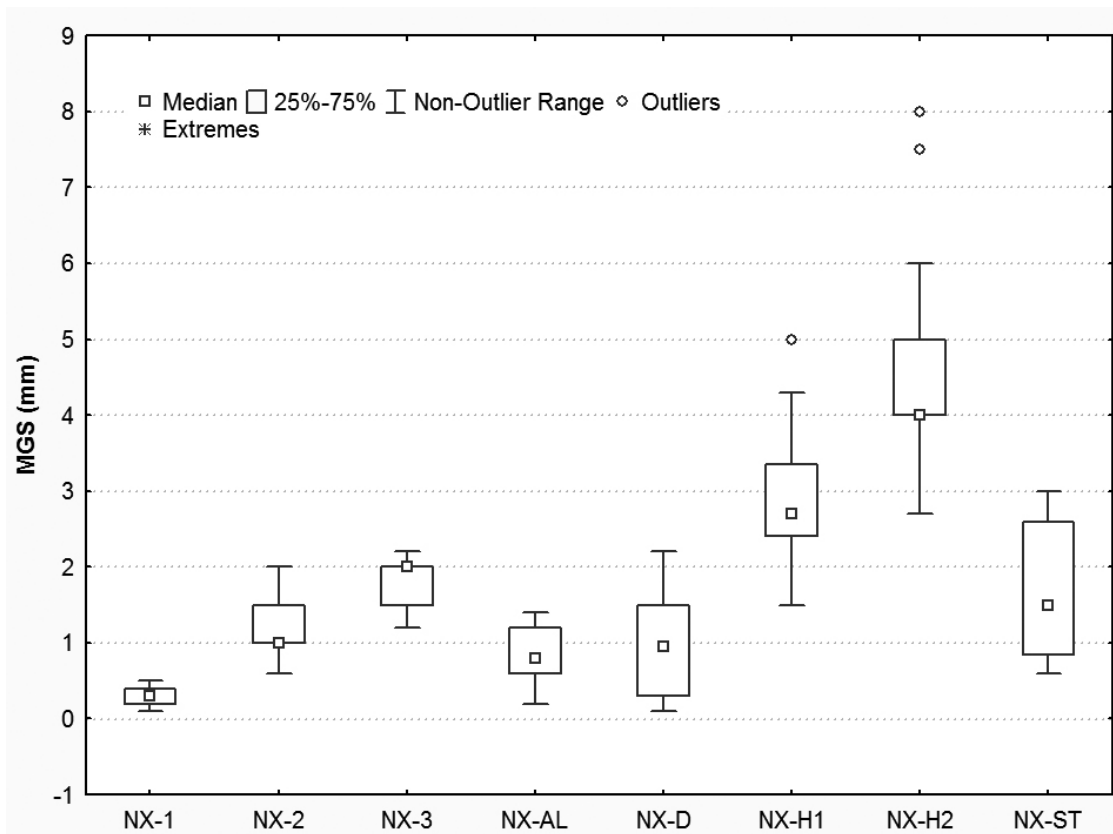
Η πλειοψηφία των δειγμάτων από την Νάξο ομαδοποιήθηκαν σε 5 ομάδες βάση της ζώνης μεταμόρφωσης που ανήκουν. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων για τα νέα δείγματα φαίνονται στον πίνακα 4.2, ενώ τα εύρη των τιμών για τις 6 παραμέτρους ανά ομάδα σε μορφή boxplot για όλα τα δείγματα της βάσης (παλιά και νέα) φαίνονται στα σχήματα 4.6α-στ. Οι ομάδες «NX-1», «NX-2» και «NX-3» περιέχουν τα δείγματα από τις ζώνες I, II και III αντίστοιχα, η ομάδα «NX-H1» τα δείγματα από τις ζώνες IV και V και η ομάδα «NX-H2» τα δείγματα από την ζώνη VI. Η ομάδα «NX-D» περιέχει τα δολομιτικά δείγματα από όλη την Νάξο και έχει τιμές μόνο για το MGS και τα σταθερά ισότοπα καθώς στα φάσματα των δολομιτικών μαρμάρων δεν γίνονται μετρήσεις (βλ. κεφ. 2). Τέλος οι ομάδες «NX-ST» και «NX-AL» περιέχουν τα δείγματα από το λατομείο της Σταυροπηγής και από την θέση Άι Λα τα οποία δεν θα συμπεριληφθούν στην βάση δεδομένων αφού όπως συζητήθηκε στην προηγούμενη παράγραφο είναι ακατάλληλα.

Πίνακας 4.2 Αποτελέσματα νέων αναλύσεων για την Νάξο. Η τελευταία στήλη είναι το ποσοστό του Δολομίτη σε κάθε δείγμα, αν έχει.

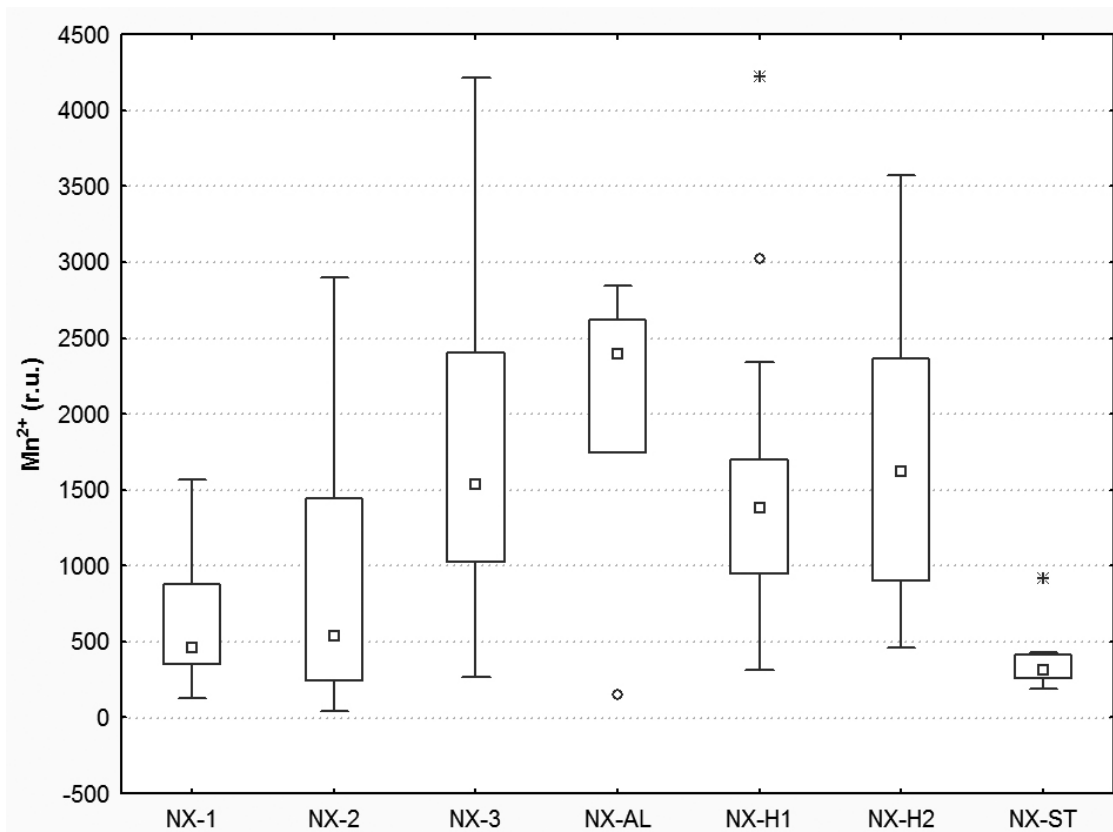
Δείγμα	Περιοχή	Ομάδα	MGS (mm)	Mn ²⁺ (r.u.)	Width (Gauss)	Fe ³⁺ (r.u.)	δ ¹³ C‰	δ ¹⁸ O‰	Δολ.
25a	Κανάκη	NX-1	0,3	347,3	1,95	35,06	0,79	-2,50	
25b	Κανάκη	NX-1	0,5	341,5	2,18	10,47	0,23	-2,65	3%
33	Πύργος Χειμάρου	NX-1	0,4	924,1	2,43	6,08	2,82	-16,28	5%
18a	Σπεδός	NX-1	0,4	842,7	1,34	2,86	-1,46	-5,71	
18b	Σπεδός	NX-1	0,3	1023,4	1,84	23,46	1,40	-5,78	
19a	Σπεδός	NX-1	0,3	353,6	2,05	9,40	2,22	-6,34	3%
19b	Σπεδός	NX-1	0,3	469,6	2,23	10,44	1,52	-7,08	10%
20a	Σπεδός	NX-1	0,3	997,3	1,99	5,66	1,65	-12,66	7%
20b	Σπεδός	NX-1	0,3	925,7	1,58	19,53	1,24	-10,83	
20c	Σπεδός	NX-1	0,5	876,8	1,85	8,35	1,89	-11,30	2%
1	Δανακός	NX-2	1,0	537,6	2,11	2,55	1,78	-17,39	
17a	Δανακός	NX-2	1,5	247,2	1,81	6,59	0,65	-6,30	5%
17b	Δανακός	NX-2	1,5	403,8	1,67	15,57	1,59	-7,26	
22a	Δανακός	NX-2	1,5	124,8	1,20	3,31	1,65	-9,97	10%

Δείγμα	Περιοχή	Ομάδα	MGS (mm)	Mn ²⁺ (r.u.)	Width (Gauss)	Fe ³⁺ (r.u.)	δ ¹³ C‰	δ ¹⁸ O‰	Δολ.
22b	Δανακός	NX-2	1,0	684,9	2,67	15,92	1,91	-11,53	
22c	Δανακός	NX-2	2,0	148,3	3,25	6,33	1,50	-9,71	18%
22d	Δανακός	NX-2	1,0	253,5	1,94	5,54	1,53	-7,40	
22e	Δανακός	NX-2	1,5	149,9	2,62	4,32	2,53	-12,31	4%
22f	Δανακός	NX-2	2,0	241,6	1,83	9,14	1,57	-7,20	
22g	Δανακός	NX-2	1,5	290,0	1,68	87,80	-1,87	-6,13	
22h	Δανακός	NX-2	1,2	254,0	2,90	5,89	0,57	-8,39	21%
23a	Δανακός	NX-2	1,5	51,4	1,73	14,38	1,69	-2,22	13%
23b	Δανακός	NX-2	2,0	43,4	1,09	12,85	2,16	-2,68	
24a	Δανακός	NX-2	1,5	232,6	2,34	11,68	1,93	-3,32	9%
24b	Δανακός	NX-2	1,8	96,8	2,04	9,62	1,92	-4,29	
31a	Δανακός	NX-2	0,9	185,8	4,50	3,82	1,64	-19,35	7%
31b	Δανακός	NX-2	1,0	302,5	3,04	2,76	2,10	-14,25	3%
31c	Δανακός	NX-2	0,9	285,7	4,41	3,54	2,40	-17,87	18%
31d	Δανακός	NX-2	1,0	267,8	3,03	5,54	1,96	-15,55	7%
31e	Δανακός	NX-2	1,0	910,3	2,08	5,45	2,22	-6,95	
34	Καστέλι	NX-2	1,0	672,9	1,32	44,54	-1,91	-3,05	
9	Πλευριές	NX-2	1,5	1120,0	2,71	8,77	1,44	-5,45	
6a	Πλευριές	NX-2	2,0	961,3	1,66	4,70	2,53	-2,53	
6b	Πλευριές	NX-2	1,0	808,0	1,55	12,80	2,13	-2,90	
7a	Πλευριές	NX-2	1,0	1440,4	1,29	3,42	-0,61	-4,61	
7e	Πλευριές	NX-2	1,0	591,6	1,58	9,62	1,36	-4,63	
7f	Πλευριές	NX-2	1,0	1747,3	1,49	27,45	1,21	-4,89	
7g	Πλευριές	NX-2	1,0	2328,4	1,71	39,59	1,36	-5,59	
7h	Πλευριές	NX-2	1,0	1704,0	1,39	22,05	-2,04	-4,95	
7i	Πλευριές	NX-2	1,0	1611,2	1,46	21,03	1,13	-4,93	
7j	Πλευριές	NX-2	1,0	1844,4	1,66	18,56	1,37	-4,19	
7k	Πλευριές	NX-2	1,0	1228,9	1,57	16,24	1,61	-5,06	
7l	Πλευριές	NX-2	1,0	1726,6	1,50	25,75	1,50	-5,21	
7m	Πλευριές	NX-2	0,6	1592,0	1,75	17,10	-1,69	-5,00	
7n	Πλευριές	NX-2	0,8	2900,0	2,00	13,60	1,26	-5,72	
7o	Πλευριές	NX-2	1,0	2411,6	1,68	25,84	1,35	-4,75	
35	Φιλώτι	NX-2	2,0	110,2	1,71	8,35	2,82	-3,29	
27a	Ζας	NX-3	1,5	1598,2	2,34	6,93	1,25	-10,30	
27b	Ζας	NX-3	1,2	2654,2	3,59	8,35	1,72	-7,03	
27c	Ζας	NX-3	2,2	832,4	2,34	13,47	1,70	-7,50	
27d	Ζας	NX-3	2,2	556,1	1,91	12,88	1,46	-10,27	
21a	Μικράρια	NX-3	2,0	1222,6	2,44	9,34	2,11	-12,28	
21b	Μικράρια	NX-3	2,0	2146,8	3,64	8,12	3,38	-8,62	
21c	Μικράρια	NX-3	2,0	2106,6	2,95	6,74	3,96	-7,47	
21d	Μικράρια	NX-3	1,5	1406,8	3,65	7,22	3,91	-7,30	
21e	Μικράρια	NX-3	2,0	1360,4	3,24	7,30	3,84	-7,35	
21f	Μικράρια	NX-3	2,0	1481,9	2,69	4,61	2,64	-14,27	
16d	Άι Λας	NX-AL	1,2	1742,3	1,49	17,26	1,52	-5,07	
16e	Άι Λας	NX-AL	0,2	2618,5	1,39	14,07	-0,31	-5,04	
16f	Άι Λας	NX-AL	0,6	2844,3	2,34	13,87	1,81	-5,63	
16g	Άι Λας	NX-AL	0,8	2392,7	1,45	13,95	-1,41	-4,65	
16h	Άι Λας	NX-AL	1,4	152,7	3,42	10,07	2,45	-9,52	19%
12a	Παναγιά- Αβδελιώτισσα	NX-H1	3,0	2244,8	2,45	5,70	1,82	-9,87	

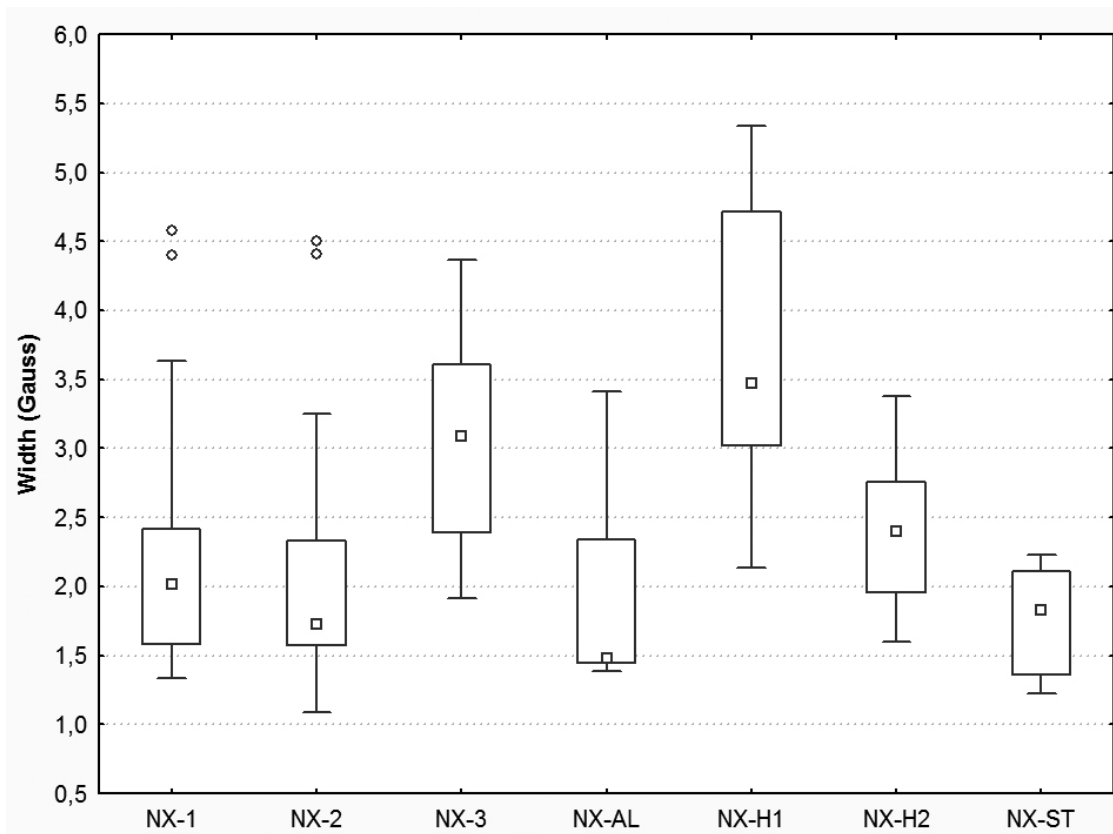
Δείγμα	Περιοχή	Ομάδα	MGS (mm)	Mn ²⁺ (r.u.)	Width (Gauss)	Fe ³⁺ (r.u.)	δ ¹³ C‰	δ ¹⁸ O‰	Δολ.
12b	Παναγιά- Αβδελιώτισσα	NX-H1	4,0	447,9	4,22	3,00	3,53	-15,50	
12c	Παναγιά- Αβδελιώτισσα	NX-H1	2,5	961,8	4,53	1,98	2,22	-16,69	14%
12d	Παναγιά- Αβδελιώτισσα	NX-H1	3,0	834,9	2,64	2,24	2,49	-14,48	4%
28a	Σταυροπηγή	NX-ST	2,0	917,3	2,13	17,40	1,89	-8,82	
28b	Σταυροπηγή	NX-ST	3,0	401,0	1,97	14,09	1,71	-15,78	
28c	Σταυροπηγή	NX-ST	2,2	193,4	2,23	8,21	2,17	-11,57	
28d	Σταυροπηγή	NX-ST	3,0	338,7	2,10	18,11	1,73	-13,66	
29a	Σταυροπηγή	NX-ST	0,6	284,1	1,23	34,67	0,19	-4,56	
29c	Σταυροπηγή	NX-ST	1,0	430,5	1,28	29,04	0,21	-4,22	
29d	Σταυροπηγή	NX-ST	0,9	285,1	1,44	36,93	0,79	-4,57	
29e	Σταυροπηγή	NX-ST	0,8	234,5	1,69	39,22	1,26	-4,32	
16a	Αι Λας	NX-D	2,0				0,82	-3,78	100%
16b	Αι Λας	NX-D	2,2				2,59	-1,54	100%
16c	Αι Λας	NX-D	2,0				2,16	-2,61	100%
11d	Απείρανθος	NX-D	0,9				2,38	1,28	100%
11f	Απείρανθος	NX-D	1,0				3,00	0,39	100%
14a	Λιώνας	NX-D	1,5				2,41	-1,57	100%
15b	Λιώνας	NX-D	1,2				0,80	-7,02	100%
15c	Λιώνας	NX-D	0,8				1,11	-6,54	100%
13	Μέση	NX-D	0,6				2,12	-2,59	100%
15d	Μουτσούνα	NX-D	1,0				0,43	-7,53	100%
Ra	Μουτσούνα	NX-D	2,0				1,87	-5,35	100%
Rb	Μουτσούνα	NX-D	0,2				2,57	-3,65	100%
Rc3	Μουτσούνα	NX-D	0,1				2,79	-2,07	100%
7b	Πλευριές	NX-D	0,1				0,58	-1,72	100%
7c	Πλευριές	NX-D	0,3				2,33	-0,01	100%
7d	Πλευριές	NX-D	0,2				1,83	-0,57	100%
10b	Σκαδό	NX-D	1,0				0,72	-5,87	100%
29b	Σταυροπηγή	NX-D	0,6				1,56	-5,20	100%
32	Φιλώτι	NX-D	0,8				2,47	-1,60	100%
10a	Φιλώτι	NX-D	0,2				0,56	-3,94	100%



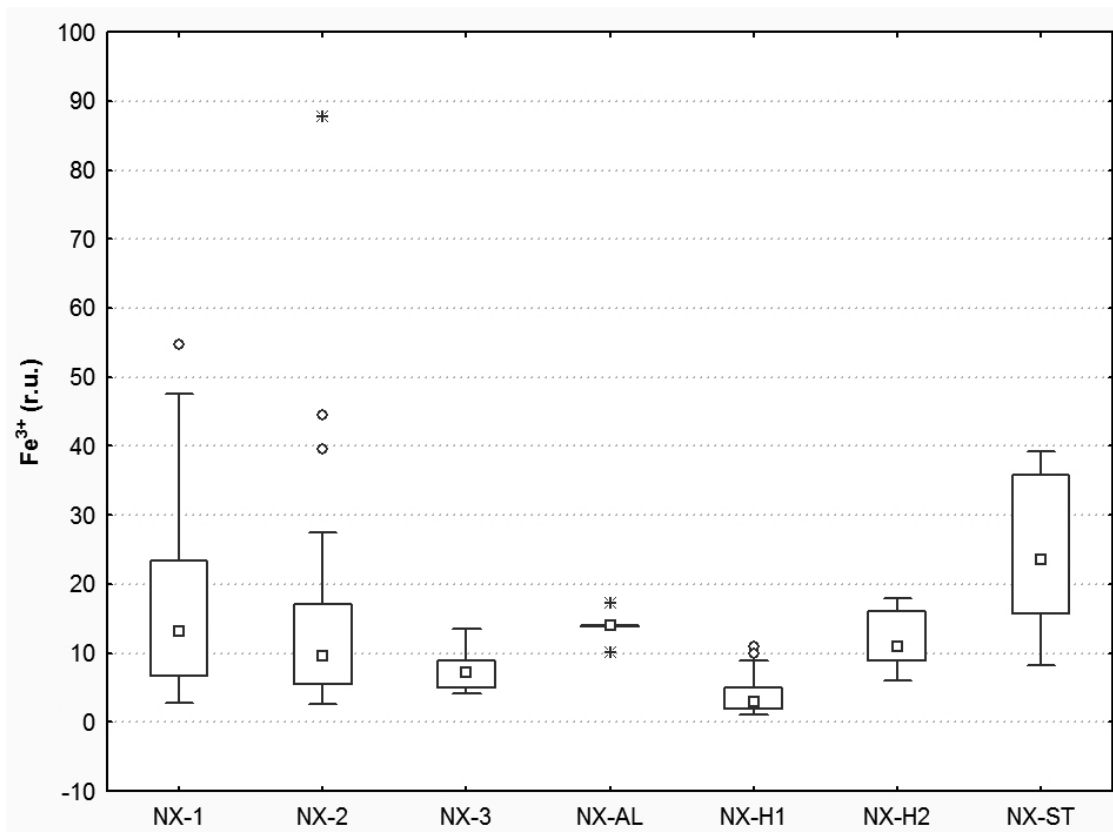
Σχήμα 4.6α Διάγραμμα boxplot του MGS για τις ομάδες της Νάξου.



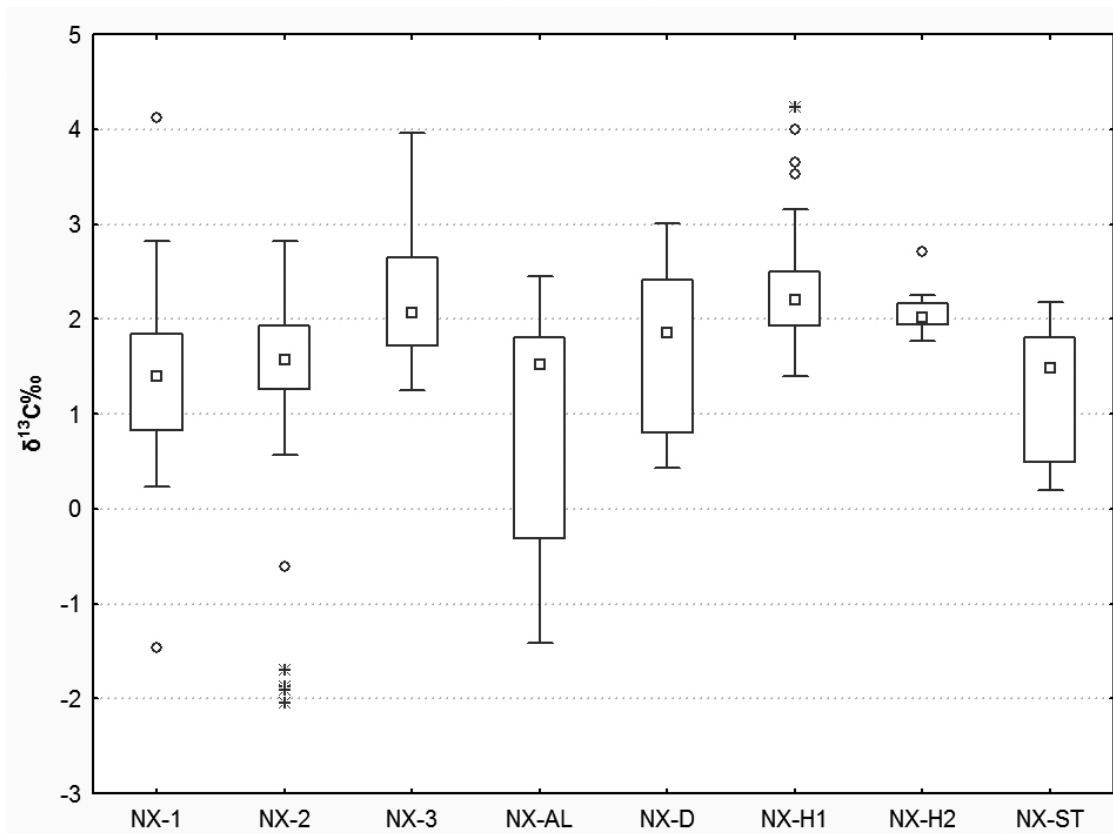
Σχήμα 4.6β Διάγραμμα boxplot του Mn²⁺ για τις ομάδες της Νάξου.



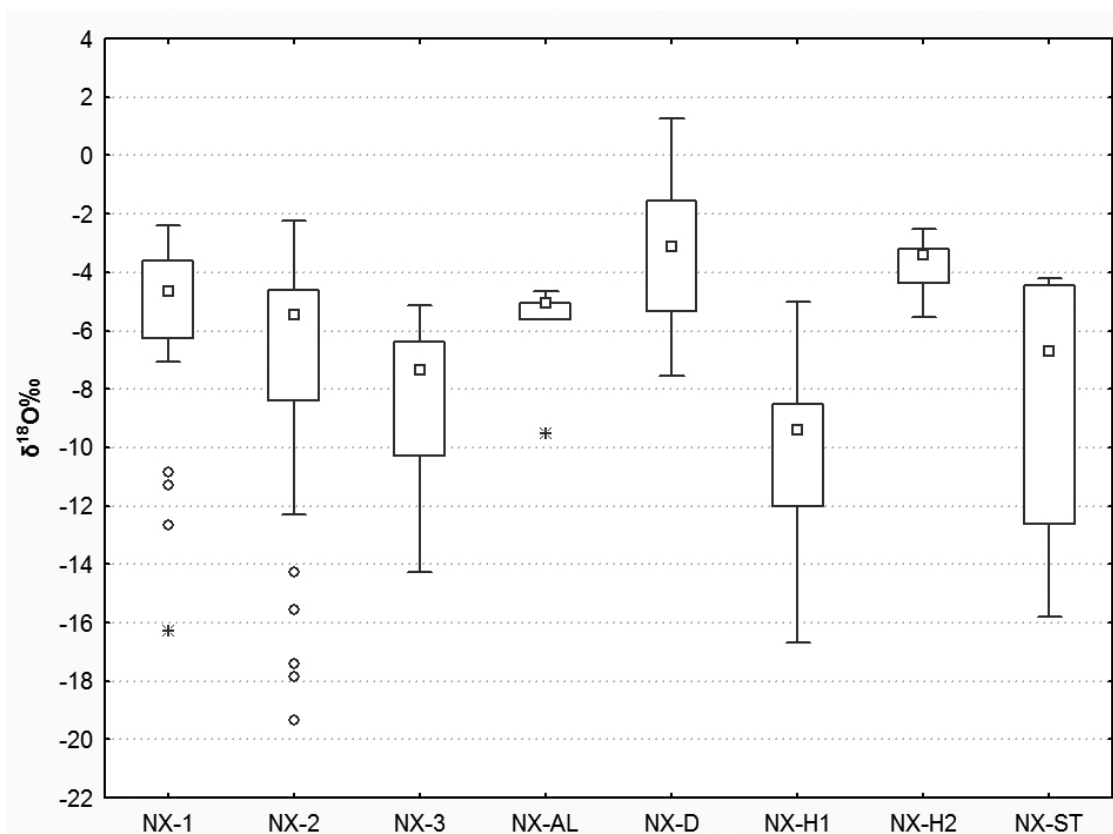
Σχήμα 4.6γ Διάγραμμα boxplot του Width για τις ομάδες της Νάξου.



Σχήμα 4.6δ Διάγραμμα boxplot του Fe³⁺ για τις ομάδες της Νάξου.

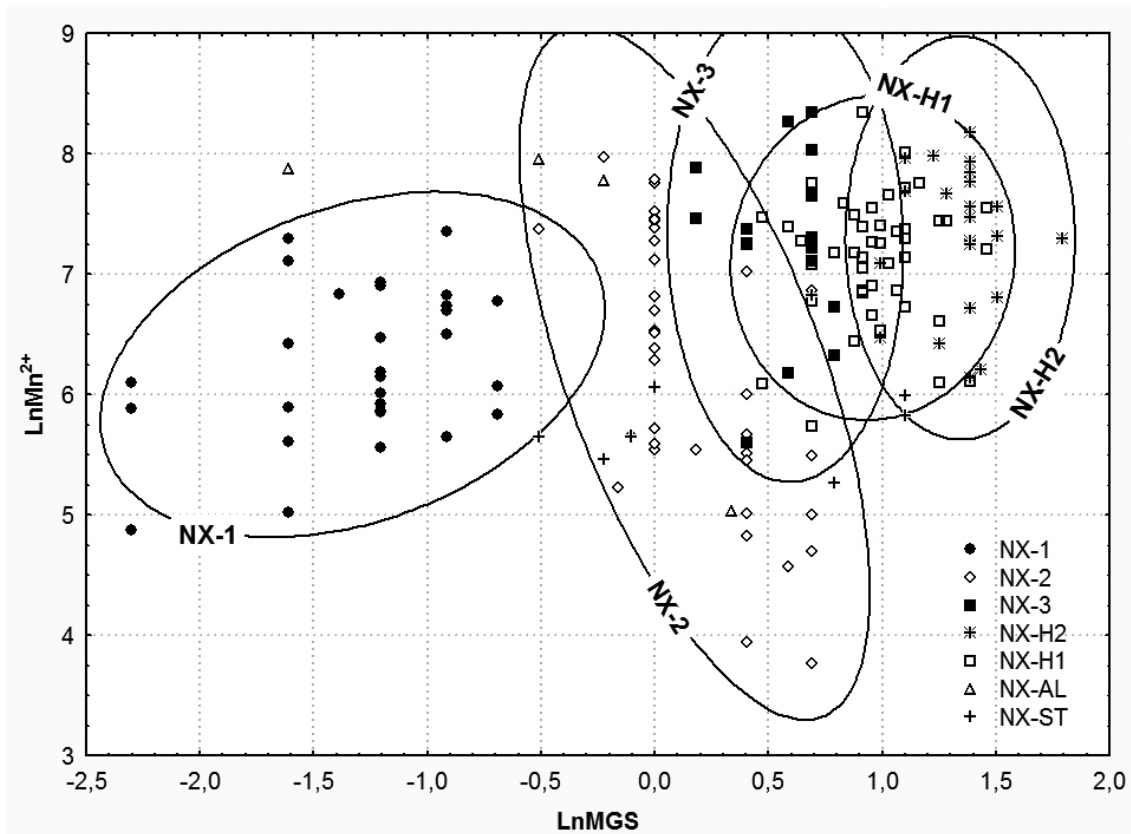


Σχήμα 4.6ε Διάγραμμα boxplot του $\delta^{13}\text{C}\text{‰}$ για τις ομάδες της Νάξου.

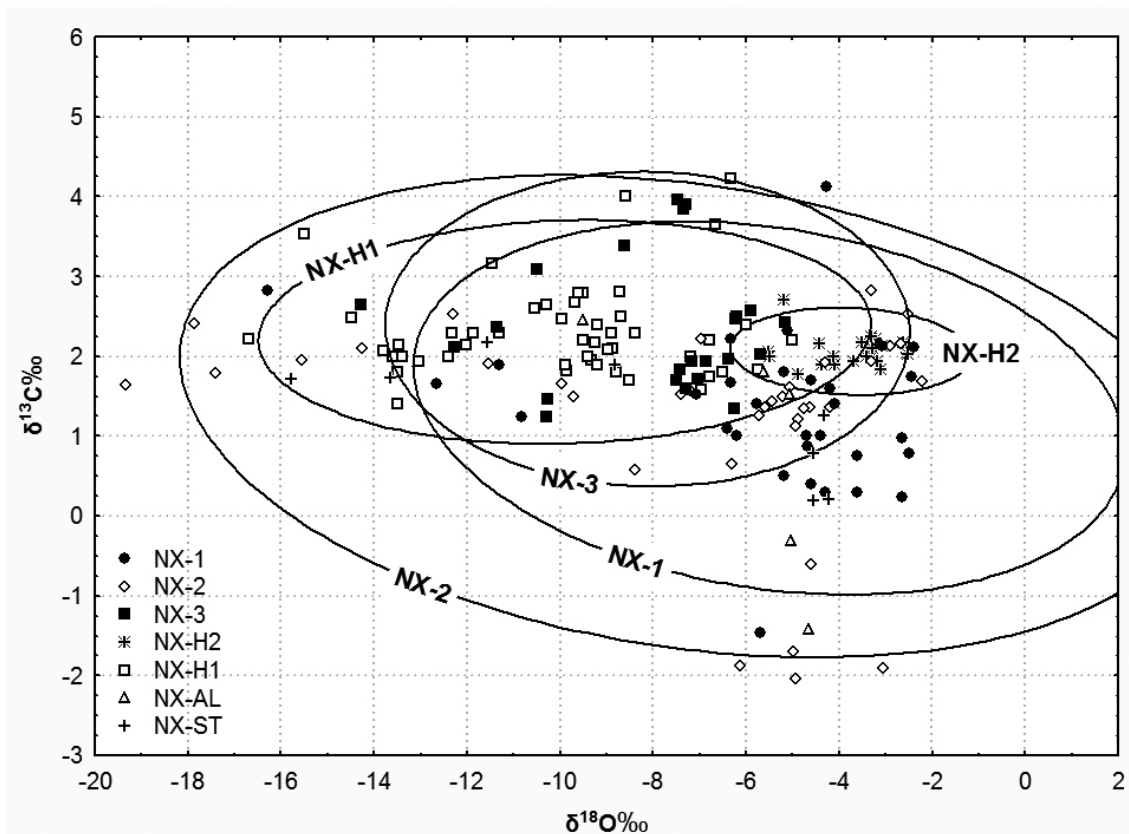


Σχήμα 4.6στ Διάγραμμα boxplot του $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$ για τις ομάδες της Νάξου.

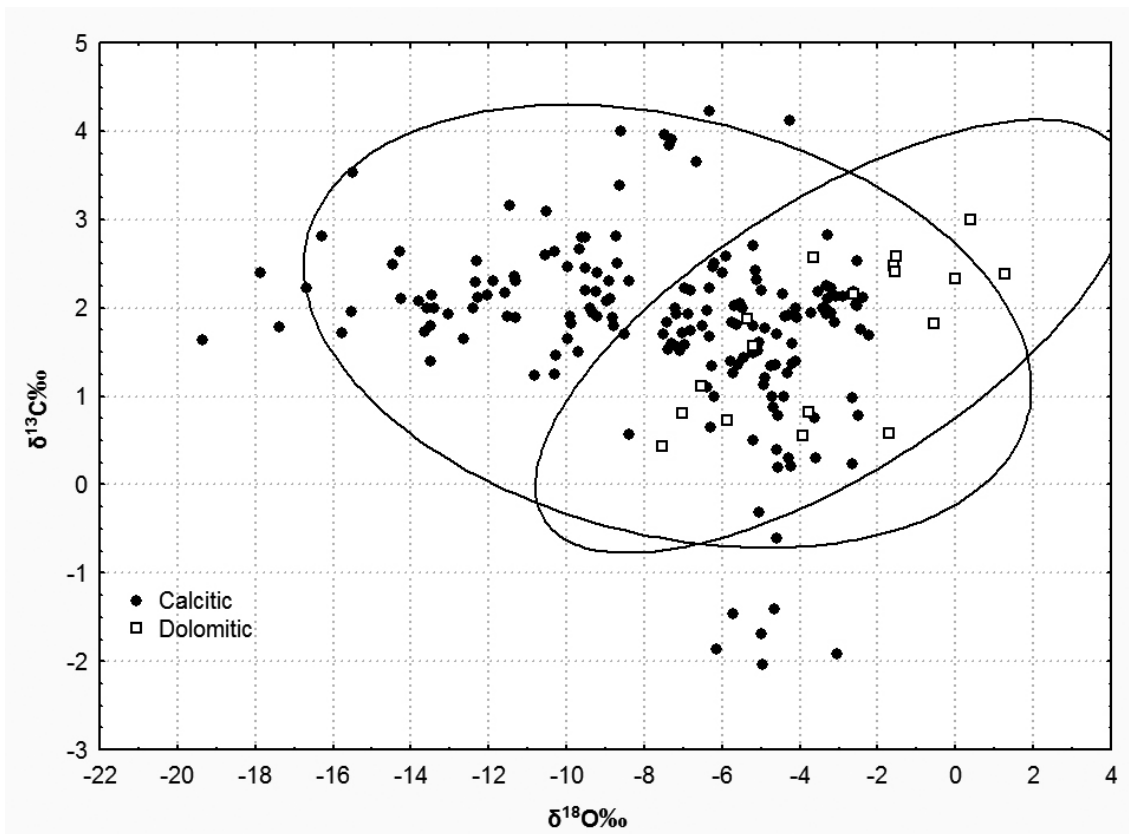
Στο διάγραμμα του φυσικού λογαρίθμου των Mn^{2+} και MGS (Σχ. 4.7) φαίνεται ότι ο διαχωρισμός των περιοχών της Νάξου οφείλεται στο MGS το οποίο αυξάνεται σταδιακά με την αύξηση του βαθμού μεταμόρφωσης. Ο βαθμός διαχωρισμού στο διάγραμμα των σταθερών ισotόπων (Σχ. 4.8) αυτής της ομαδοποίησης είναι πάρα πολύ μικρός έως μηδενικός καθώς παρατηρείται πολύ μεγάλη αλληλοεπικάλυψη των περιοχών, ωστόσο ακόμα και έτσι μπορεί να βοηθήσει σε ένα μικρό βαθμό στον προσδιορισμό της προέλευσης. Στο διάγραμμα του σχήματος 4.9 παρουσιάζονται τα σταθερά ισotόπα για το σύνολο των ασβεστιτικών και δολομιτικών μαρμάρων και παρατηρείται περίπου 50% αλληλοεπικάλυψη ωστόσο λόγω της διαφορετικής φύσης των δύο μαρμάρων στην πραγματικότητα διαχωρίζονται πλήρως. Επίσης σε αυτό το διάγραμμα φαίνεται η συνολική κατανομή των σταθερών ισotόπων για την Νάξο, η οποία παρουσιάζει μια πολύ χαρακτηριστική διαξονική κύμανση. Η οριζόντια ευρεία κύμανση γύρω από την τιμή $\delta^{13}C = 2\%$ προκαλείται κυρίως από τα δείγματα των ομάδων «NX-2» και «NX-H1», ενώ η κάθετη κύμανση γύρω από την τιμή $\delta^{18}O = -5\%$ από τις υπόλοιπες ομάδες (Σχ. 4.7 και 4.8).



Σχήμα 4.7 Διάγραμμα $LnMn^{2+}$ vs $LnMGS$ για τις ομάδες της Νάξου.



Σχήμα 4.8 Διάγραμμα σταθερών ισοτόπων για τις ομάδες της Νάξου.

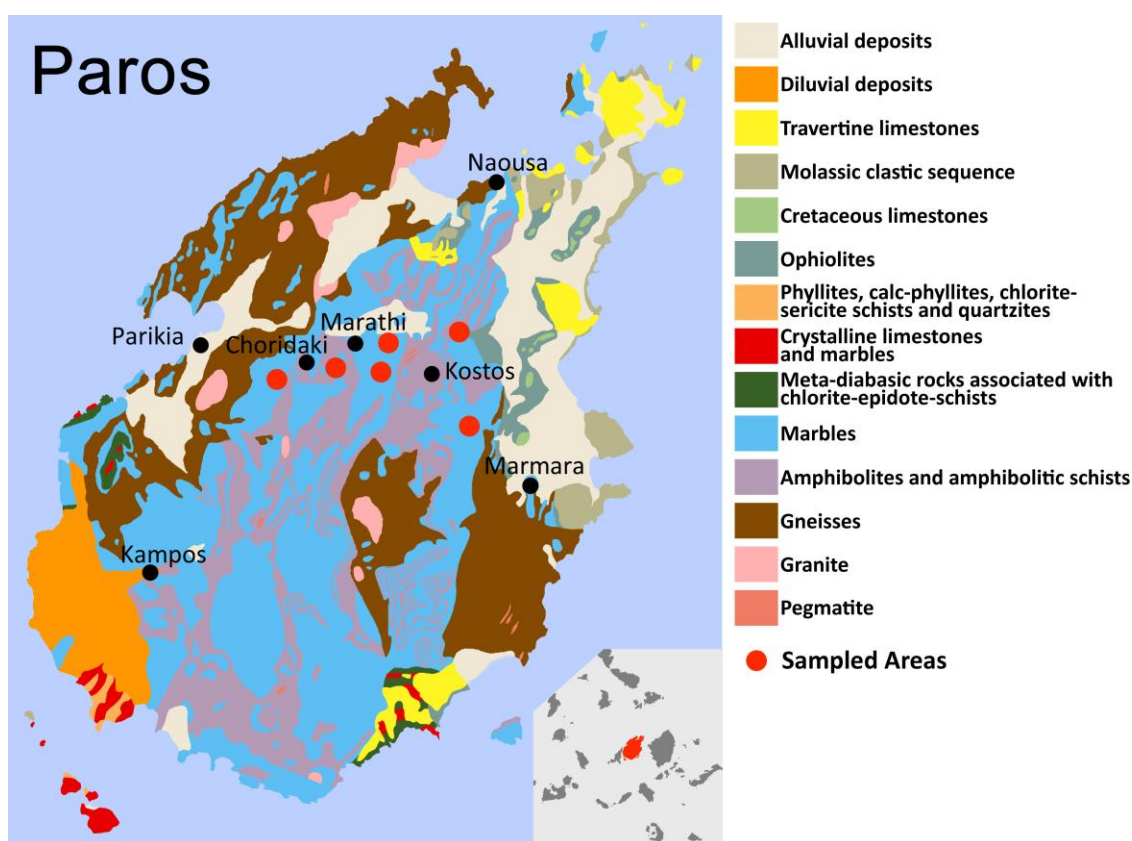


Σχήμα 4.9 Διάγραμμα σταθερών ισοτόπων για τα ασβεστιτικά και δολομιτικά δείγματα της Νάξου.

4.2.4 Πάρος

Εξέταση πεδίου

Τα δείγματα από την Πάρο που περιέχονται στην βάση δεδομένων είχαν συλλεχθεί σε προηγούμενες εξορμήσεις κατά την δεκαετία του 1990' και προέρχονται από διάφορες περιοχές του νησιού (Σχ. 4.10). Οι κύριες πηγές εμφανίζονται στις περιοχές όπου βρίσκονται τα αρχαία λατομεία, στην κοιλάδα του Μαραθίου (από το χωριό Μαράθι στην είσοδο της κοιλάδας) και στην κοιλάδα των Λάκκων (κοντά στο χωριό Χωροδάκι), ενώ διάφορα άλλα δείγματα συλλέχθηκαν από ένα άγνωστης χρονολόγησης και μικρής έκτασης λατομείο στον Κάραβο και ένα σύγχρονο λατομείο στην περιοχή Ψαρά-Γκρεμνά στο όρος Άγιοι Πάντες (Maniatis and Polikreti 2000). Οι διάφορες ποικιλίες αυτών των περιοχών είναι χαρακτηριστικές όλων των μαρμάρων της Πάρου και δεν απαιτήθηκε περαιτέρω δειγματοληψία. Τέλος, οι τιμές για τα σταθερά ισότοπα προέρχονται από διεθνείς βάσεις δεδομένων (Herz 1988; Attanasio et al. 2006) αλλά και από νέες μετρήσεις σε ένα αριθμό από τα δείγματα του Εργαστηρίου Αρχαιομετρίας.



Σχήμα 4.10 Γεωλογικός χάρτης της Πάρου, σημεία δειγματοληψίας και σύγχρονες πόλεις/χωριά.

Χαρακτηριστικά μαρμάρου

Η Πάρος παρουσιάζεται σε 3 βασικές ομάδες, τις PA-LY (Λυχνίτης), PA-MA (Μαράθι) και Pa-LK (Λάκκοι), καθώς και 3 δευτερεύουσες τις PA-K (Κάραβος), PA-PS (Ψαρά-Γκρεμνά) και PA-RG (Ρίγας). Ειδικότερα, η ομάδα PA-LY περιέχει δείγματα από το κλασσικό/ελληνιστικό υπόγειο λατομείο των Νυμφών, που βρίσκεται στην κοιλάδα του Μαραθίου και είναι διάσημο για την εξαιρετική του

ποιότητα, με την ονομασία Λυχνίτης, κατάλευκο μάρμαρο με χαρακτηριστική, πολύ μεγάλη διαφάνεια και λεπτόκοκκο μάρμαρο, από το οποίο έχουν κατασκευαστεί διάσημα γλυπτά της αρχαιότητας όπως η Νίκη της Σαμοθράκης (Maniatis et al. 2012), ο ανδριάντας του Αυγούστου στην Πρίμα Πόρτα της Ιταλίας (Pollini et al. 1998), ενδεχομένως ο Ερμής του Πραξιτέλους και η Αφροδίτη της Μήλου (χωρίς όμως να έχουν γίνει αναλύσεις) και πολλά άλλα. Αυτό το μάρμαρο αν και εξορυσσόταν υπόγεια τουλάχιστον από τους ελληνιστικούς χρόνους, πρέπει να ξεκίνησε από την επιφάνεια και συνεχίστηκε υπόγεια και όταν η πολύτιμη ποικιλία εξαντλήθηκε, το λατομείο εγκαταλείφθηκε. Αργότερα φαίνεται να ανοίχθηκε νέο υπόγειο λατομείο, το λατομείο του Πανός, αλλά η ποιότητα του, αν και με μεγάλη διαφάνεια, δεν ήταν εφάμιλλη του λατομείου των Νυμφών. Τα δείγματα του υπόγειου λατομείου του Πανός μαζί με τα άλλα υπέργεια λατομεία και εμφανίσεις μαρμάρου στην κοιλάδα του Μαραθίου αποτελούν την ομάδα PA-MA. Η ομάδα PA-LK αποτελείται από δείγματα από την γειτονική κοιλάδα των Λάκκων, που ορίζεται ως η περιοχή από τον εθνικό δρόμο μέχρι το μοναστήρι των Θαψανών (Maniatis et al. 2000; Attanasio et al. 2006). Το μάρμαρο από τις κοιλάδες Μαράθι και Λάκκοι είναι παρόμοιο σε ποιότητα, λευκό, καλά κρυσταλλωμένο, ομοβλαστικό και με υψηλή διαφάνεια, ωστόσο στις ίδιες περιοχές μπορεί να βρεθεί και ανοιχτό γκριζό μάρμαρο το οποίο φαίνεται να το απέφευγαν και δεν έχει χρησιμοποιηθεί εκτός της Πάρου. Το πιο λεπτόκοκκο μάρμαρο στην Πάρο μπορεί να βρεθεί στο υπόγειο λατομείο των Νυμφών με MGS από 0,8 έως και 1,8 mm, ομοβλαστικό με κόκκους που στο σύνολό τους είναι πάνω από 0,5 mm, αλλά ταυτόχρονα υπάρχουν και φλέβες χαμηλότερης ποιότητας χονδρόκοκκου λευκού ή γκριζού μαρμάρου με MGS μέχρι και 2,5 mm. Στις υπόλοιπες περιοχές μπορούν να βρεθούν μάρμαρα με MGS από 1 έως και 4 mm, εξίσου καλή ποιότητας, λευκά, διάφανα και ομοβλαστικά.

Το λατομείο στον Κάραβο (PA-K) παρουσιάζει ίχνη αρχαίων εργαλείων και παρήγαγε λευκό ή υπόλευκο μάρμαρο αλλά ετεροβλαστικό σε μεγάλο βαθμό με κόκκους από 0,2 έως 5 mm. Το σύγχρονο λατομείο της εταιρίας Ρήγας (PA-RG), ακριβώς πάνω από την κοιλάδα του Μαραθίου, παράγει μια πολύ χαρακτηριστική ποιότητα λευκού μαρμάρου με παχιές, παράλληλες μαύρες φλέβες και ετεροβλαστική υφή με κόκκους από 1 έως 5 mm. Τέλος, το μάρμαρο από το σύγχρονο λατομείο στα Ψαρά-Γκρεμνά (PA-PS) είναι το πιο χονδρόκοκκο του νησιού με MGS μεγαλύτερο από 5 mm, λευκό ή υπόλευκο χρώμα και σχιστολιθικές φλέβες, χαρακτηριστικά που οδήγησαν στην εγκατάλειψη του μετά από μια μικρή εκμετάλλευση. Καμία από τις ποικιλίες των σύγχρονων λατομείων δεν έχουν απαντηθεί σε προϊστορικά αντικείμενα και δεν θα συμπεριληφθούν στην βάση δεδομένων.

Αποτελέσματα αναλύσεων

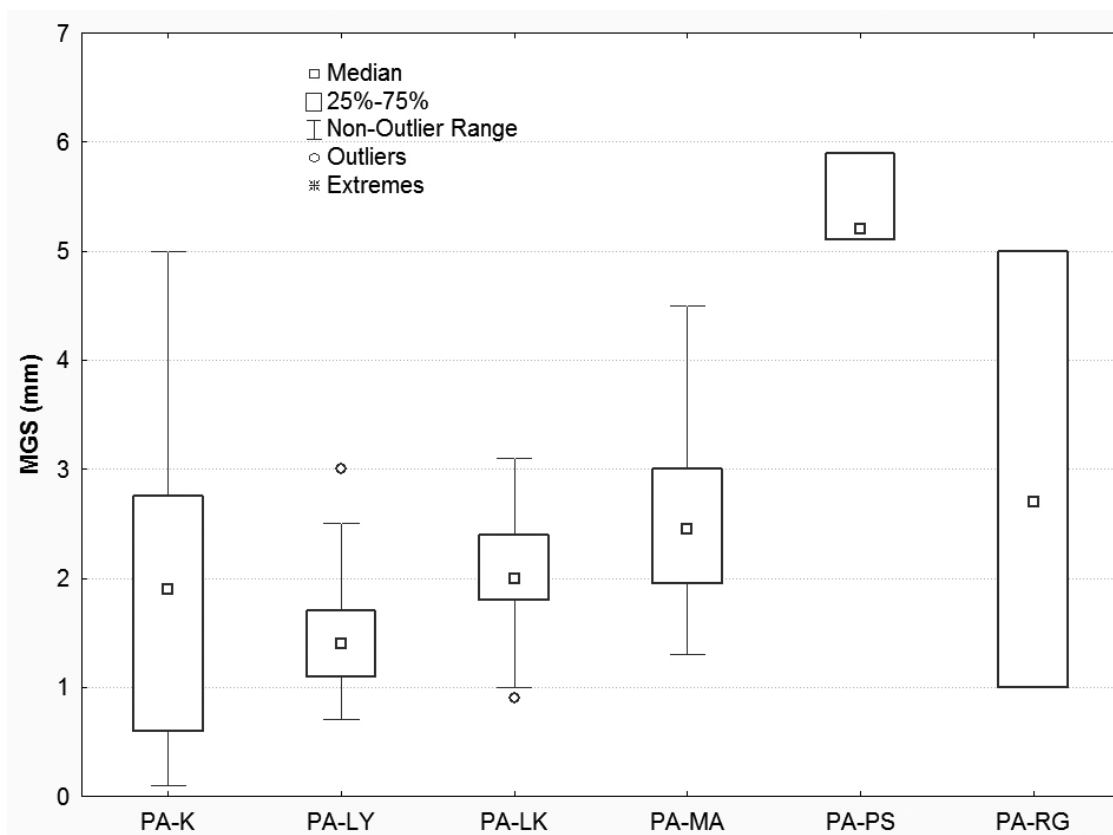
Τα αποτελέσματα των αναλύσεων για τα νέα δείγματα από την Πάρο παρατίθενται στον πίνακα 4.3 ενώ μαζί με όλες τις παλιές τιμές στα σχήματα 4.11α-στ σε μορφή boxplots. Όπως φαίνεται η παράμετρος $\delta^{18}\text{O}\%$ διαχωρίζει σε μεγάλο βαθμό τα λατομεία της κοιλάδας του Μαραθίου (PA-MA και PA-LY) από αυτά της κοιλάδας των Λάκκων (PA-LK), ενώ γενικά οι υπόλοιπες παράμετροι αλληλεπικαλύπτονται. Ωστόσο, η πολύ καλή ποιότητα «Λυχνίτης» από το υπόγειο λατομείο των Νυμφών, και ενδεχομένως από του Πάνα με MGS 1,0 - 2,0 mm, λευκού χρώματος, με κέρνη απόχρωση και εξαιρετική διαφάνεια τείνει να έχει τιμές $\delta^{13}\text{C}\%$ πάνω από 3 και σε ένα σημαντικό βαθμό μπορεί να διαχωριστεί από τις άλλες ποικιλίες.

Στο διάγραμμα των LnMn^{2+} και LnMGS (Σχ. 4.12) διαχωρίζονται αρκετά καλά οι ομάδες Πάρος-Μαράθι και Πάρος-Λυχνίτης, ενώ σε μικρότερο βαθμό διαχωρίζονται οι Πάρος-Λάκκοι και Πάρος-Κάραβος. Στο διάγραμμα των σταθερών ισοτόπων (Σχ. 4.13) διαχωρίζονται αρκετά καλά οι Πάρος-

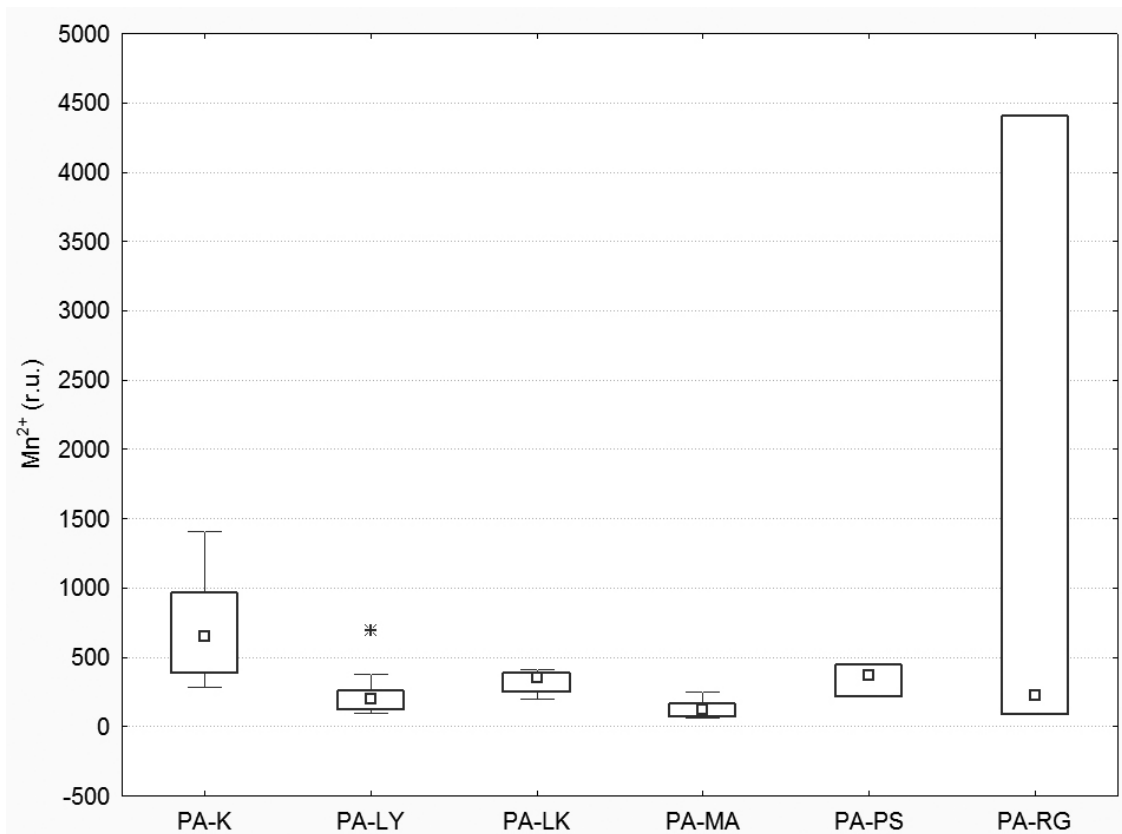
Λακκοί και Πάρος-Λυχνίτης, λιγότερο διαχωρίζονται οι Πάρος-Λάκκοι και Πάρος-Μαράθι ενώ το μάρμαρο από τον Κάραβο διαχωρίζεται πλήρως από τα υπόλοιπα.

Πίνακας 4.3 Αποτελέσματα νέων αναλύσεων για την Πάρο.

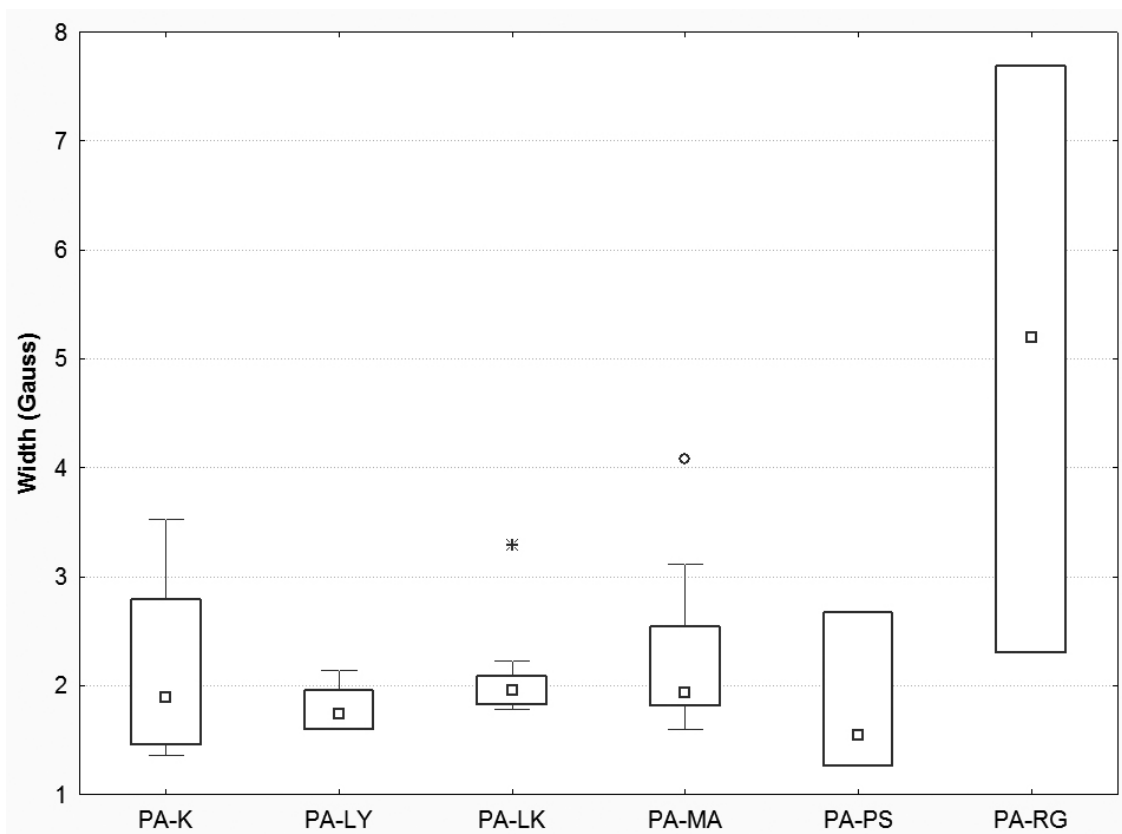
Δείγμα	Ομάδα	MGS (mm)	Mn ²⁺ (r.u.)	Width (Gauss)	Fe ³⁺ (r.u.)	δ ¹⁸ O‰	δ ¹³ C‰
MS1	PA-LK	2,20	381,36	1,87	5,21	-1,29	1,79
SK1	PA-LK	3,10	394,30	3,28	9,05	-3,13	1,30
LX4	PA-M	3,40	70,97	4,07	6,81	-2,64	2,91
LX15	PA-M	1,40	127,80	1,88	8,31	-2,69	5,27
LX16	PA-M	4,20	138,70	1,67	5,32	-2,76	5,30
LX18	PA-M	2,00	248,52	1,60	29,82	-4,58	2,94
LX19	PA-M	3,00	206,68	2,54	14,92	-4,07	3,55
LX20	PA-M	4,00	92,56	1,81	2,88	-3,26	4,84
LX21	PA-M	4,00	124,69	2,23	9,38	-3,11	3,96
LX22	PA-M	4,50	80,24	1,84	19,93	-2,67	3,81
PRAM1	PA-M	2,90	60,72	1,83	3,86	-2,77	3,50
PRAM2	PA-M	3,10	69,40	2,38	20,02	-2,72	1,29
PRAM3	PA-M	3,00	163,06	2,77	8,95	-2,39	1,07



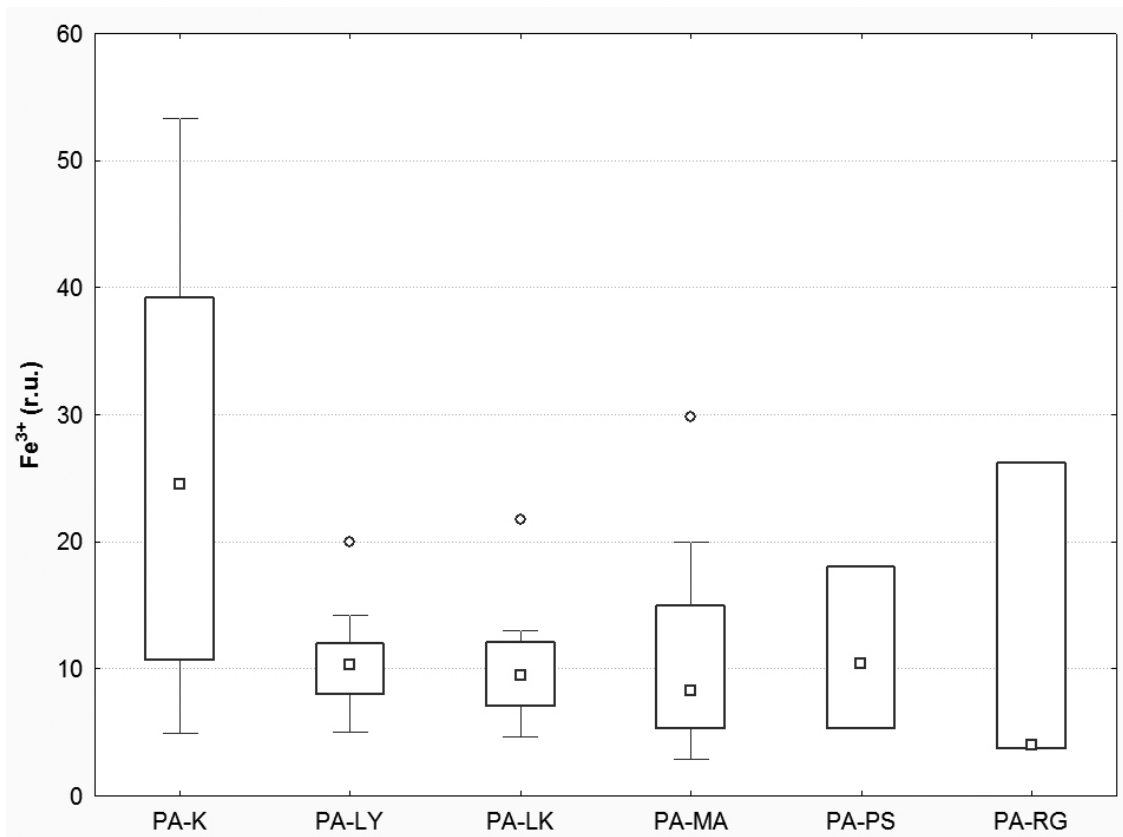
Σχήμα 4.11α Διάγραμμα boxplot του MGS για τις ομάδες της Πάρου.



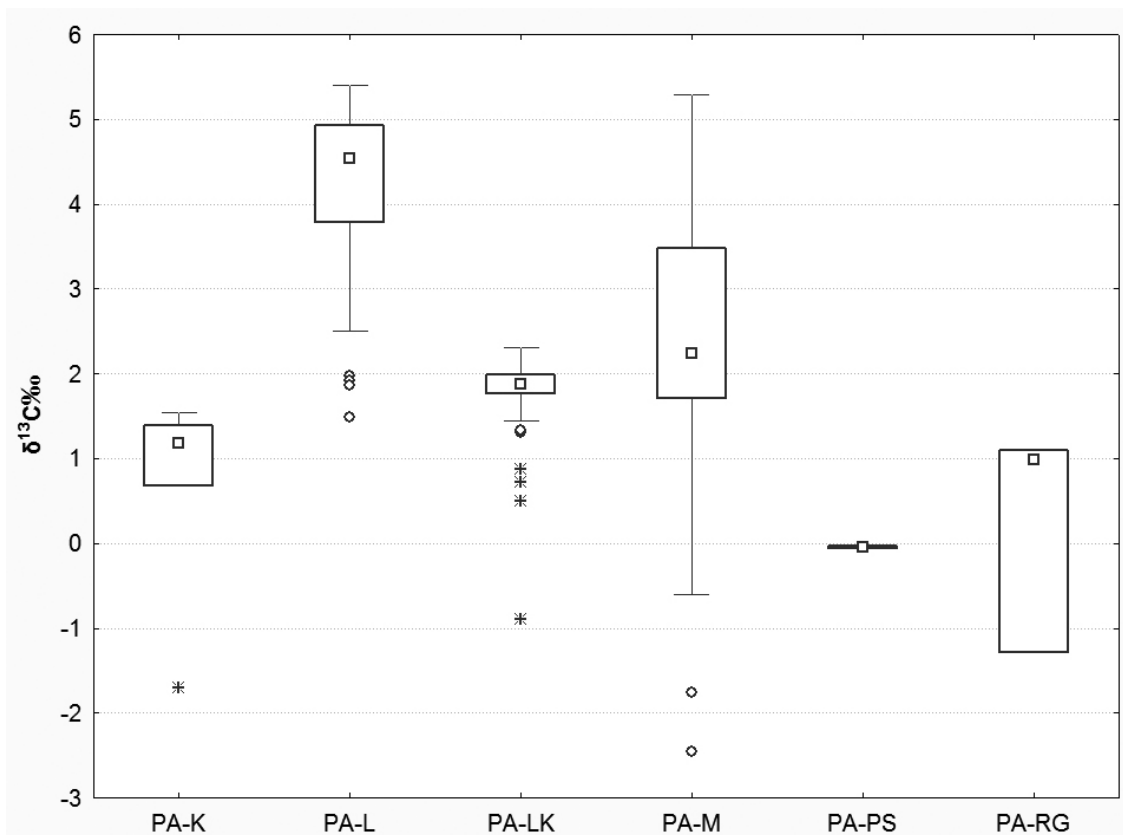
Σχήμα 4.11β Διάγραμμα boxplot του Mn^{2+} για τις ομάδες της Πάρου.



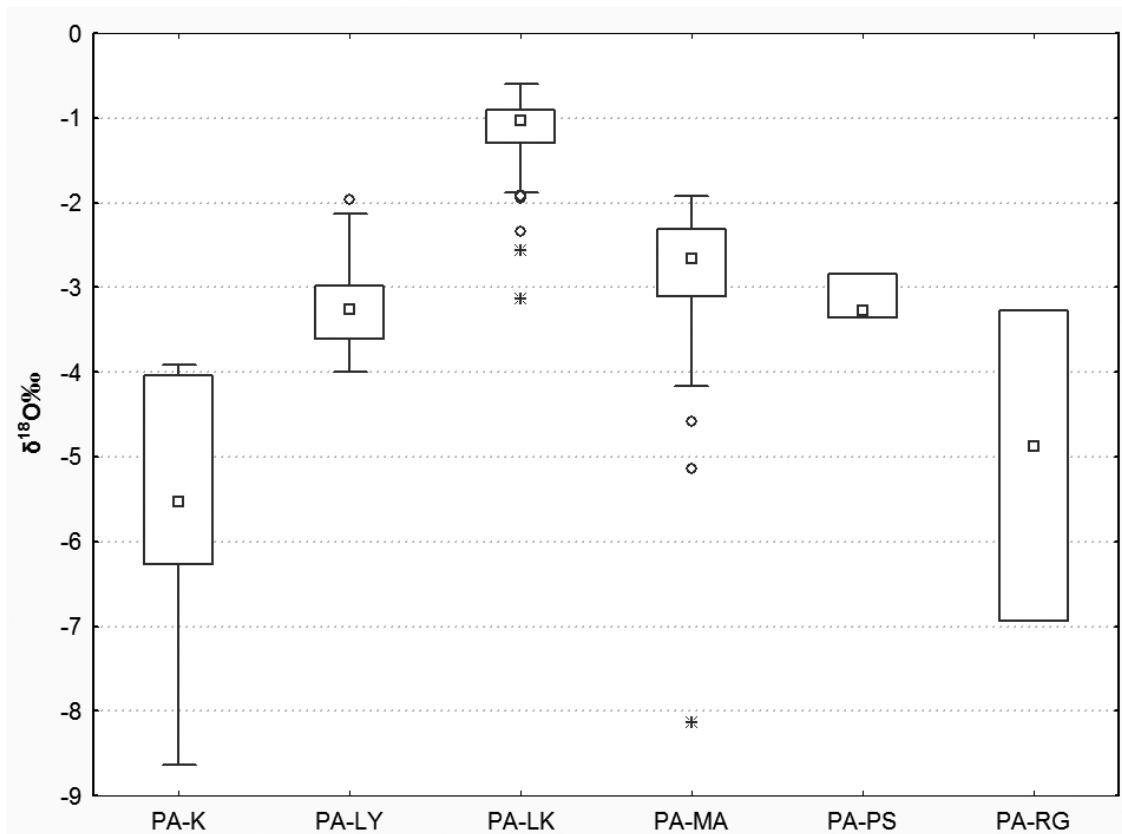
Σχήμα 4.11γ Διάγραμμα boxplot του Width για τις ομάδες της Πάρου.



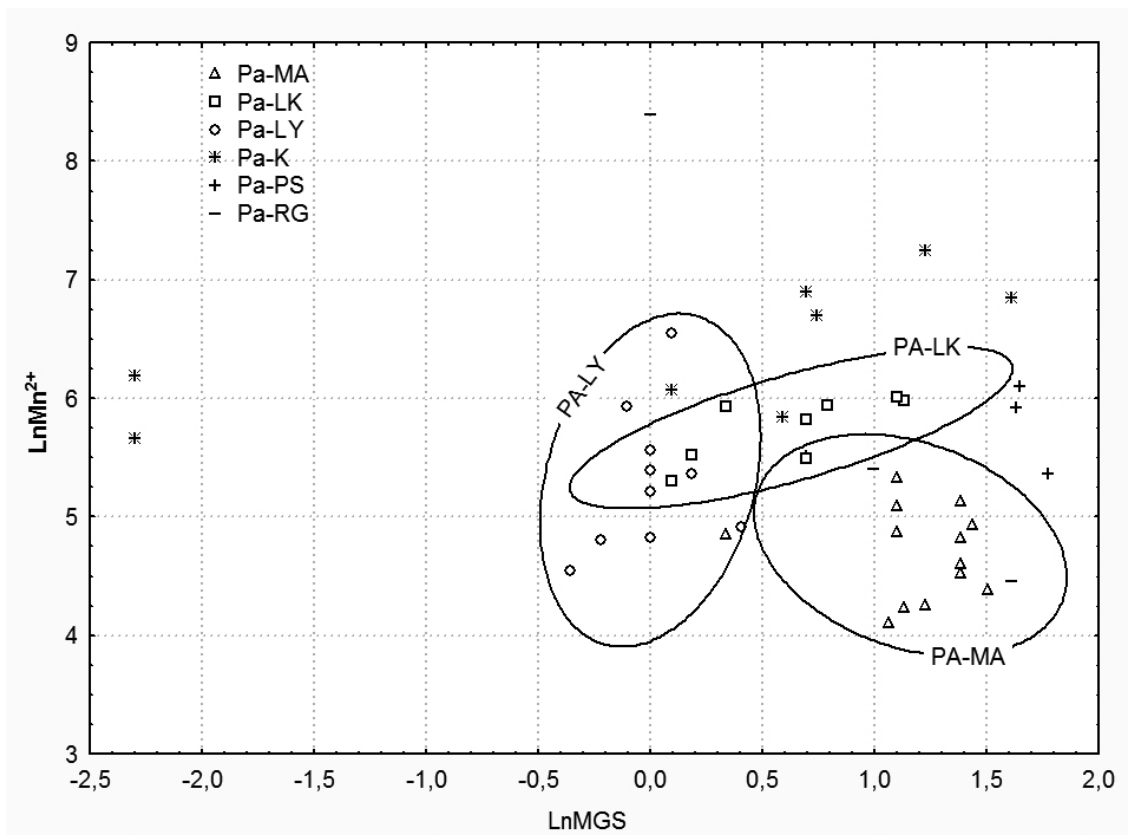
Σχήμα 4.11δ Διάγραμμα boxplot του Fe^{3+} για τις ομάδες της Πάρου.



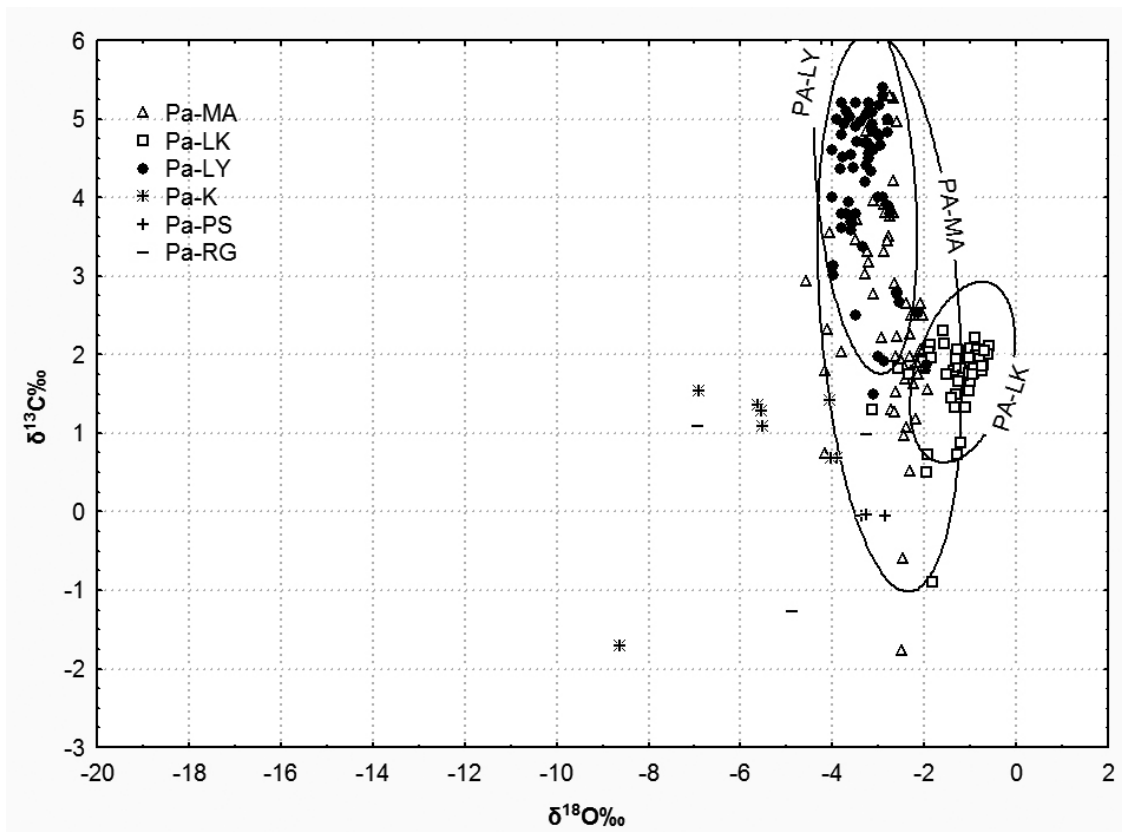
Σχήμα 4.11ε Διάγραμμα boxplot του $\delta^{13}C\text{‰}$ για τις ομάδες της Πάρου.



Σχήμα 4.11στ Διάγραμμα boxplot του $\delta^{18}O\text{‰}$ για τις ομάδες της Πάρου.



Σχήμα 4.12 Διάγραμμα LnMn^{2+} vs LnMGS για τις ομάδες της Πάρου.



Σχήμα 4.13 Διάγραμμα σταθερών ισωτόπων για τις ομάδες της Πάρου.

4.2.5 Ίος

Εξέταση πεδίου

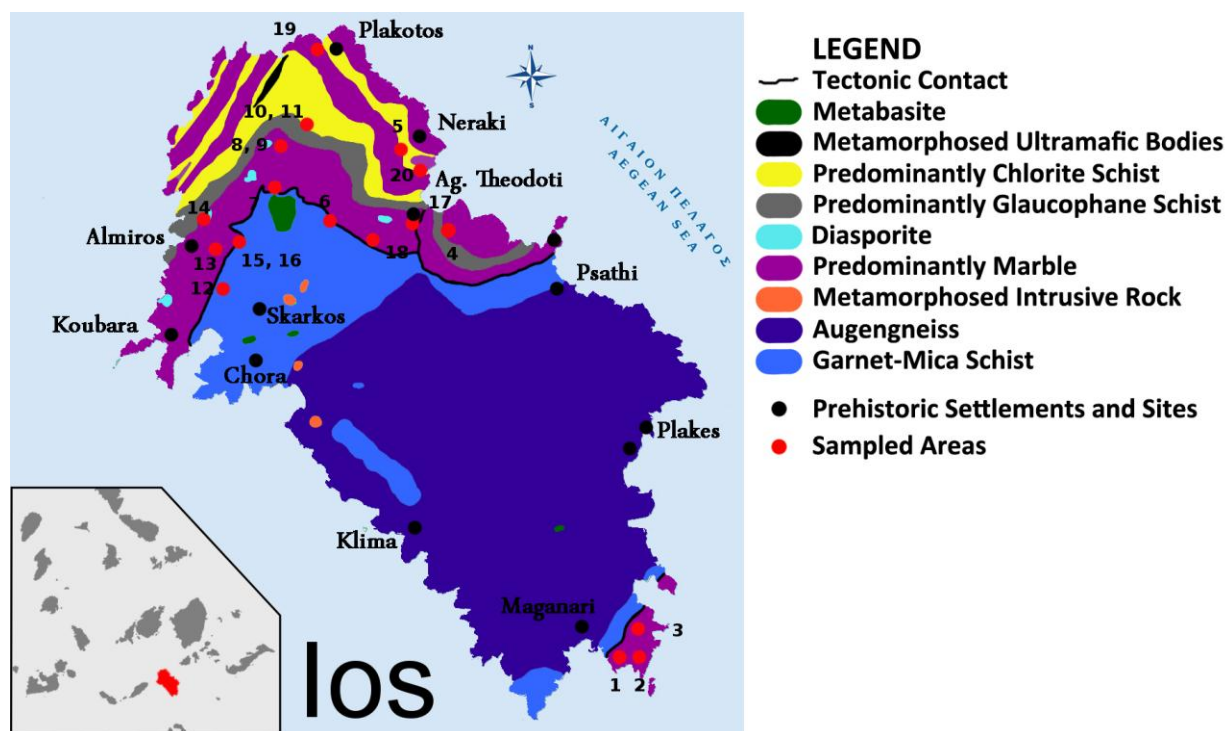
Η Ίος συγκριτικά με την Κέρο και την Νάξο έχει λιγότερα επί της εκατό επιφανειακά αποθέματα μαρμάρου (Σχ. 4.14) τα οποία βρίσκονται κυρίως στο βόρειο τμήμα του νησιού με μία μικρή εμφάνιση μαρμάρου στο νότιο άκρο του νησιού. Η εξέταση και δειγματοληψία έγινε με το αυτοκίνητο και με τα πόδια όπου δεν υπήρχε οδική πρόσβαση (βουνά, λόφοι, κλπ), ενώ χρησιμοποιήθηκε και μικρή βάρκα για την προσέγγιση απροσπέλαστων παραλιακών περιοχών. Η εξέταση έλαβε χώρα σε δύο φάσεις, μία το 2007 και μία το 2008 και από 20 διαφορετικές περιοχές συλλέχθηκαν περισσότερα από 80 δείγματα.

Χαρακτηριστικά μαρμάρου

Στην Ίο υπάρχουν διάφορες ποικιλίες μαρμάρου με τις επικρατέστερες να είναι λεπτόκοκκο (MGS: 0,4 – 1,0 mm), ανοιχτό γκριζο, υψηλής διαφάνειας μάρμαρο και μάρμαρο με ανοιχτές και σκούρες γκρι παχιές, εναλλασσόμενες ζώνες. Σε μερικές περιπτώσεις η ζώνες έχουν μπλε και άσπρο χρώμα, ενώ το μάρμαρο είναι χαμηλής ή μέσης μεταμόρφωσης, παρόμοιο με αυτό της νοτιοανατολικής Νάξου, σύμφωνα με τους van Der Maar και Jansen (1983).

Λευκό μάρμαρο, πάρα πολύ λεπτόκοκκο (MGS < 0,5 mm), με εξαιρετική διαφάνεια αλλά δολομιτικό βρέθηκε βορειοδυτικά της ακτής στην Αγ. Θεοδότη. Νοτιοανατολικά της ίδιας παραλίας, απέναντι από το Παλιόκαστρο, υπάρχει ένα εγκαταλελειμμένο λατομείο μαρμάρου του προηγούμενου αιώνα, όπως μαρτυρούν οι εγκαταστάσεις, στο οποίο εξορυσσόταν μάρμαρο το οποίο περιέχει δολομίτη από 10% έως και 44% και είναι είτε χρώματος ανοιχτό γκρι, είτε με ζώνες λευκού και

ανοιχτού γκρι μαρμάρου. Όλες οι ποικιλίες παρουσιάζουν πολύ μεγάλη διαφάνεια, ενώ το MGS κυμαίνεται από 1,0 μέχρι 2,0 mm. Το μάρμαρο μέσα στην κοιλάδα που βρίσκεται ο σύγχρονος οικισμός (Κατοικίες) στην Αγ. Θεοδότη, στην οποία υπάρχουν επίσης ευρήματα προϊστορικού οικισμού (κεραμική κ.α.) αλλά και υπολείμματα ρωμαϊκού υδραγωγείου, είναι γκριζό ή υπόλευκο με λεπτές μπλε φλέβες, χαμηλής διαφάνειας και με MGS περίπου 1,0 mm.



Σχήμα 4.14 Γεωλογικός χάρτης της Ίου. Με κόκκινες βούλες φαίνονται τα σημεία δειγματοληψίας και με μαύρες οι γνωστοί προϊστορικοί οικισμοί ή θέσεις.

Στο βουνό, νοτιοδυτικά της Αγ. Θεοδότης, έχει αποκαλυφθεί ένα αρκετά μεγάλο μέτωπο μαρμάρου περίπου 1 Km, κατά την κατασκευή του δρόμου προς την Ψάθη. Το μάρμαρο εναλλάσσεται από λεπτές σχιστολιθικές φλέβες και είναι από λευκό ή υπόλευκο, μεγάλης διαφάνειας και MGS από 1,0 – 1,8 mm μέχρι γκριζό ή γκριζόλευκο, μέτριας προς χαμηλής διαφάνειας και MGS περίπου 0,5 mm. Επιπλέον, υπάρχουν εμφανίσεις χαμηλής ποιότητας, υπόλευκου μαρμάρου με λεπτές μπλε, κίτρινες ή κόκκινες αργιλοπυριτικές φλέβες και εμφανίσεις μαρμάρου με μπλε και γκρι ζώνες, ενώ το μέτωπο στο σύνολό του φαίνεται να συνεχίζει προς την κοιλάδα της Αγ. Θεοδότης αλλά και προς την κορυφή του βουνού, αλλά όπως φάνηκε από το μάρμαρο στους πρόποδες του βουνού, ποιότητα του μαρμάρου εξασθενεί. Βορειοδυτικά του μετώπου, σχεδόν στα μισά της απόστασης Αγ. Θεοδότη – Αλμυρού υπάρχει ένα μικρό μέτωπο, περίπου 50 m, χιονόλευκου μαρμάρου, με υψηλή διαφάνεια και MGS από 0,8 έως 1,0 mm, το οποίο όμως έχει λεπτές κίτρινες αργιλοπυριτικές φλέβες και εγκλείσματα αμεταμόρφωτης, αργιλοπυριτικής σκόνης.

Στην δυτική Ίο, μεταξύ του λόφου Σκάρκος, στον οποίο βρίσκεται μεγάλος και πολύ σημαντικός προϊστορικός οικισμός (Marthari 2001), και τον Αλμυρό υπάρχουν εμφανίσεις λεπτόκοκκου, λευκού μαρμάρου με γκριζες λεπτές παράλληλες φλέβες. Οι εμφανίσεις αυτές βρίσκονται μεταξύ μπλε ασβεστόλιθων και σχιστόλιθων, ενώ πολύ συχνά εμφανίζονται μικρές φλέβες λευκού ή ανοιχτού

γκρίζου μαρμάρου με λεπτές και πυκνές κίτρινες ή κόκκινες σχιστολιθικές φλέβες. Το MGS του μαρμάρου της περιοχής κυμαίνεται από 0,5 έως 1,5 mm. Παρόμοιο λευκό ή υπόλευκο μάρμαρο σε μικρές φλέβες μέσα σε μάρμαρο με γκρι/μπλε ζώνες απαντάται και στην βόρεια πλευρά του νησιού αλλά και στην νότια πλευρά στο ακρωτήριο Χάλαρα, δίπλα στο Μαγγανάρι.

Εκτός από τα σημεία που εντοπίστηκε λατόμηση μαρμάρου κατά την σύγχρονη εποχή για δομικά υλικά και πλάκες μαρμάρου, πουθενά αλλού, είτε κοντά σε προϊστορικούς οικισμούς, στον Σκάρκο ή την Αγ. Θεοδότη, είτε σε απομακρυσμένες περιοχές δεν εντοπίστηκε λατόμηση μαρμάρου που να έλαβε χώρα σε προϊστορικούς χρόνους.

Αποτελέσματα αναλύσεων

Τα αποτελέσματα των αναλύσεων φαίνονται στον πίνακα 4.4 και στα σχήματα 4.15α-στ σε μορφή boxplots. Η ομαδοποίηση στα σχήματα 4.15 έγινε με 2 τρόπους: α) όλα τα ασβεστιτικά (IOS) και όλα τα δολομιτικά δείγματα (IOS-D) από όλη την Ίο, και β) τα δείγματα ανά περιοχή δειγματοληψίας:

- Χάλαρα (Chalara): Το νότιο ακρωτήριο κοντά στο Μαγγανάρι (Σχ. 4.14, σημεία 1,2,3).
- Παλιόκαστρο (Paliokastros): Το εγκαταλειμμένο λατομείο νότια της Αγ. Θεοδότης και ανατολικά από το Παλιόκαστρο (Σχ. 4.14, σημείο 4).
- Αγ. Θεοδότη (St. Theodoti, St. Theodoti-D): Η κοιλάδα της Αγ. Θεοδότης, τα μέτωπα νότια και τα δολομιτικά δείγματα βόρεια από την κοιλάδα (Σχ. 4.14, σημεία 17, 18, 6, 5 20).
- Πλακωτός (Plakotos): Δείγματα από εγκαταλελειμμένα μπλοκ μαρμάρου στην παραλία του Πλακωτού, τα οποία σύμφωνα με μαρτυρίες των κατοίκων προέρχονται από ένα παλιό λατομείο στην κορυφή του βουνού νότια της παραλίας (Σχ. 4.14, σημείο 19)
- Επάνω Κάμπος (E. Kampos): Η περιοχή γύρω από τον λόφο του Σκάρκου, κοιλάδα Επάνω Κάμπος. Στην ίδια ομάδα συμπεριλαμβάνονται και τα δείγματα που συλλέχθηκαν βόρεια της Χώρας τα οποία παρουσίαζαν την ίδια ποιότητα και χαρακτηριστικά με τα υπόλοιπα της ομάδας (Σχ. 4.14, σημεία 12, 13, 14, 15, 16).

Τέλος, τρεις ομάδες από το βουνό στην βόρεια Ίο με την ονομασία Βουνί:

- Βουνί (Vouni): Δείγματα από τα σημεία 8 και 9 του σχήματος 4.14.
- Βουνί-Αγ.Μαρίνα (Vouni-Ag.Marina): Δείγματα από το σημείο 7 του σχήματος 4.14.
- Βουνί-Αγ.Ιωάννης (Vouni-Ag.Ioannis): Δείγματα από τα σημεία 10 και 11 του σχήματος 4.14.

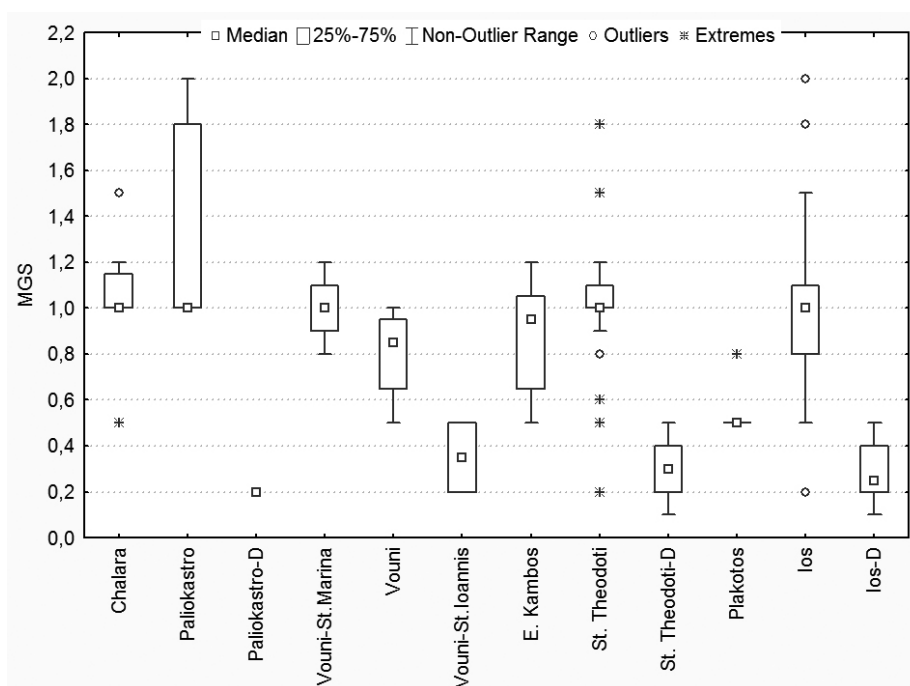
Όπως φαίνεται από την διακύμανση των παραμέτρων στα boxplot του σχήματος 4.15, τα εύρη των τιμών αλληλεπικαλύπτονται σε μεγάλο βαθμό μεταξύ των ομάδων/περιοχών. Το ίδιο φαίνεται και στα διαγράμματα 2 παραμέτρων για τις 2 βάσεις δεδομένων (Σχ. 4.16, 4.17). Στο σχήμα 4.18 φαίνεται το ισοτοπικό στίγμα των ασβεστιτικών και δολομιτικών δειγμάτων στην ίδια κλίμακα που παρουσιάστηκαν και τα δείγματα από την Νάξο (Σχ. 4.9). Είναι επίσης εμφανές ότι η κατανομή των δειγμάτων στον ισοτοπικό χάρτη είναι διαφορετική από αυτή της Νάξου, αφού αν εξαιρεθεί το δείγμα με χαμηλές τιμές $\delta^{18}\text{O}\%$ και $\delta^{13}\text{C}\%$, τα υπόλοιπα δείγματα συγκεντρώνονται πολύ κοντά μεταξύ τους σε μια επικλινή έλλειψη η οποία αποκλίνει ελάχιστα από κύκλο. Τα δείγματα της Ίου δεν παρουσιάζουν την χαρακτηριστική διαξονική συμπεριφορά της Νάξου, δηλαδή μεγάλη διακύμανση κατά τον ένα άξονα και μικρή κατά τον άλλο, γεγονός που μπορεί να αποτελέσει σημαντικό παράγοντα διαχωρισμού σε αναλύσεις ομάδων δειγμάτων.

Πίνακας 4.4 Αποτελέσματα αναλύσεων για την Ίο. Η τελευταία στήλη είναι το ποσοστό του δολομίτη σε κάθε δείγμα, αν έχει.

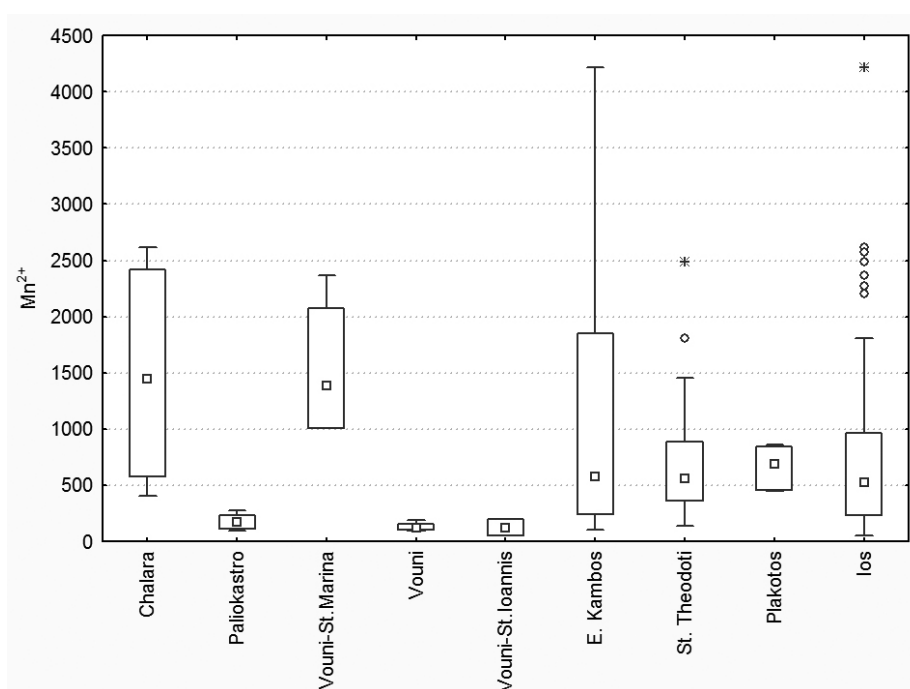
Δείγμα	Περιοχή	MGS (mm)	Mn ²⁺ (r.u.)	Width (Gauss)	Fe ³⁺ (r.u.)	δ ¹⁸ O‰	δ ¹³ C‰	Δολ.
los1a	Χάλαρα	1,0	637,3	1,8	29,0	-7,55	2,07	
los1b	Χάλαρα	0,5	1551,5	1,6	22,2	-6,33	1,80	
los1c	Χάλαρα	1,5	1347,8	1,7	7,0	-6,95	1,80	
los2a	Χάλαρα	1,0	2615,3	1,7	28,2	-8,70	1,45	
los2b	Χάλαρα	1,0	2574,1	1,6	21,5	-9,68	1,66	
los2c	Χάλαρα	1,2	2271,2	1,7	23,2	-7,35	0,55	
los3a	Χάλαρα	1,1	401,8	1,7	22,8	-4,33	2,05	
los3b	Χάλαρα	1,0	524,2	2,1	20,7	-4,74	2,05	
los4a	Παλιόκαστρο	1,0	118,9	1,9	7,6	-4,76	1,55	45%
los4b	Παλιόκαστρο	1,0	277,1	1,7	13,9	-1,60	1,85	8%
los4c	Παλιόκαστρο	1,8	176,5	1,8	19,4	-2,12	2,57	12%
los4d	Παλιόκαστρο	2,0	179,7	2,6	8,4	-1,98	2,52	25%
los4e	Παλιόκαστρο	1,2	116,4	1,8	5,5	-1,91	3,07	13%
los4f	Παλιόκαστρο	1,0	91,9	1,7	5,3	-2,04	2,90	11%
los4g	Παλιόκαστρο	1,0	237,3	1,9	13,2	-2,67	2,40	11%
los7a	Βουνί-Αγ. Μαρίνα	1,0	1006,8	1,6	22,2	-9,14	2,87	
los7b	Βουνί-Αγ. Μαρίνα	1,2	1772,6	1,7	17,4	-10,44	2,48	
los7c	Βουνί-Αγ. Μαρίνα	1,0	2367,4	1,6	26,1	-11,23	2,50	
los7d	Βουνί-Αγ. Μαρίνα	0,8	1003,7	4,6	8,7	-9,80	2,61	17%
los8a	Βουνί	0,9	99,8	1,4	14,5	-2,47	2,76	
los8b	Βουνί	1,0	119,2	1,5	15,8	-2,84	2,70	
los9a	Βουνί	0,5	188,4	2,0	14,9	-2,90	2,59	
los9b	Βουνί	0,8	116,4	2,1	6,5	-2,94	2,59	
los10	Βουνί-Αγ. Ιωάννης	0,2	198,7	2,4	12,1	-5,87	0,92	
los11	Βουνί-Αγ. Ιωάννης	0,5	52,4	1,2	7,6	-4,12	1,84	29%
los12	Ε. Κάμπος	1,0	106,6	2,0	8,8	-4,22	1,94	
los13	Ε. Κάμπος	0,5	1499,6	2,4	16,3	-13,14	0,19	
los14	Ε. Κάμπος	0,9	4221,2	3,4	26,5	-3,43	2,54	
los15a	Ε. Κάμπος	1,2	242,8	1,8	4,8	-6,45	2,34	
los15b	Ε. Κάμπος	1,1	233,3	1,8	6,1	-6,55	2,43	
los16a	Ε. Κάμπος	0,8	410,4	1,6	12,0	-4,98	1,42	
los16b	Ε. Κάμπος	1,0	2204,1	1,9	24,9	-10,55	2,02	
los16c	Ε. Κάμπος	0,5	747,4	1,7	19,8	-6,86	1,72	
los6a	Αγ. Θεοδότη	1,0	434,3	1,6	17,2	-6,54	1,88	
los6b	Αγ. Θεοδότη	1,1	388,8	1,6	20,5	-6,23	1,89	

Δείγμα	Περιοχή	MGS (mm)	Mn ²⁺ (r.u.)	Width (Gauss)	Fe ³⁺ (r.u.)	δ ¹⁸ O‰	δ ¹³ C‰	Δολ.
los6c	Αγ. Θεοδότη	1,0	497,7	1,9	29,6	-7,44	1,65	
los6d	Αγ. Θεοδότη	1,0	1401,1	2,6	10,5	-12,22	1,74	
los6e	Αγ. Θεοδότη	0,8	261,8	1,5	19,6	-6,08	0,43	
los6f	Αγ. Θεοδότη	1,0	158,4	2,3	12,7	-5,68	2,02	
los6g	Αγ. Θεοδότη	1,0	692,1	1,7	24,9	-5,53	2,01	
los6h	Αγ. Θεοδότη	0,9	2484,0	2,5	8,0	-7,59	2,13	
los6i	Αγ. Θεοδότη	0,2	137,4	3,3	7,3	-5,76	1,95	18%
los17a	Αγ. Θεοδότη	1,2	519,0	2,5	15,9	-3,72	2,13	
los17b	Αγ. Θεοδότη	1,2	732,7	2,4	13,9	-4,60	1,89	
los18a	Αγ. Θεοδότη	1,0	371,5	1,4	3,6	-4,59	2,59	
los18b	Αγ. Θεοδότη	1,1	769,0	1,9	4,1	-6,14	3,53	
los18c	Αγ. Θεοδότη	1,0	233,3	1,8	11,0	-5,09	3,46	
los18d	Αγ. Θεοδότη	1,2	852,5	2,1	2,2	-6,11	3,57	
los18e	Αγ. Θεοδότη	1,8	582,6	1,8	6,8	-5,96	3,50	
los18f	Αγ. Θεοδότη	1,1	351,6	1,8	7,2	-4,18	2,71	
los18g	Αγ. Θεοδότη	1,0	963,4	1,6	9,4	-3,78	2,22	
los18h	Αγ. Θεοδότη	1,0	360,0	1,7	7,5	-4,07	2,06	
los18i	Αγ. Θεοδότη	1,0	889,9	1,5	6,8	-4,10	2,01	
los18j	Αγ. Θεοδότη	1,2	929,4	1,5	9,4	-4,16	2,02	
los18k	Αγ. Θεοδότη	1,5	1811,5	2,8	8,0	-5,97	2,39	
los18l	Αγ. Θεοδότη	0,5	1262,3	1,6	14,1	-10,36	1,07	
los18m	Αγ. Θεοδότη	1,0	428,8	1,5	6,1	-5,31	1,79	
los18n	Αγ. Θεοδότη	1,0	176,5	1,9	5,7	-5,43	1,91	
los18o	Αγ. Θεοδότη	1,5	635,6	1,7	9,8	-7,10	1,67	
los18p	Αγ. Θεοδότη	1,0	557,9	1,7	6,1	-7,17	1,77	
los18q	Αγ. Θεοδότη	1,0	501,1	1,9	11,8	-8,85	1,76	
los18r	Αγ. Θεοδότη	1,0	269,6	1,6	14,0	-4,85	1,73	
los18s	Αγ. Θεοδότη	0,9	759,5	1,9	60,3	-3,36	1,60	
los18t	Αγ. Θεοδότη	0,6	1451,8	3,2	3,3	-4,04	2,53	
los19a	Πλακωτός	0,8	451,6	1,8	6,5	-1,87	2,00	
los19b	Πλακωτός	0,5	525,9	2,0	8,0	-2,53	2,10	
los19c	Πλακωτός	0,5	858,2	2,1	3,8	-2,12	2,12	
los19d	Πλακωτός	0,5	846,7	2,0	5,3	-1,81	2,13	
los19e	Πλακωτός	0,5	452,7	1,8	7,6	-2,60	2,12	
los19f	Πλακωτός	0,5	838,9	1,8	5,8	-3,04	1,90	
los19g	Πλακωτός	0,5	687,7	1,9	7,0	-2,68	2,12	
los4h	Παλιόκαστρο	0,2				-6,35	0,89	100%
los5a	Αγιούπας	0,2				-3,78	2,05	100%
los5b	Αγιούπας	0,2				-4,68	1,97	100%
los5c	Αγιούπας	0,3				-2,55	1,88	100%
los5d	Αγιούπας	0,1				-2,68	2,02	100%

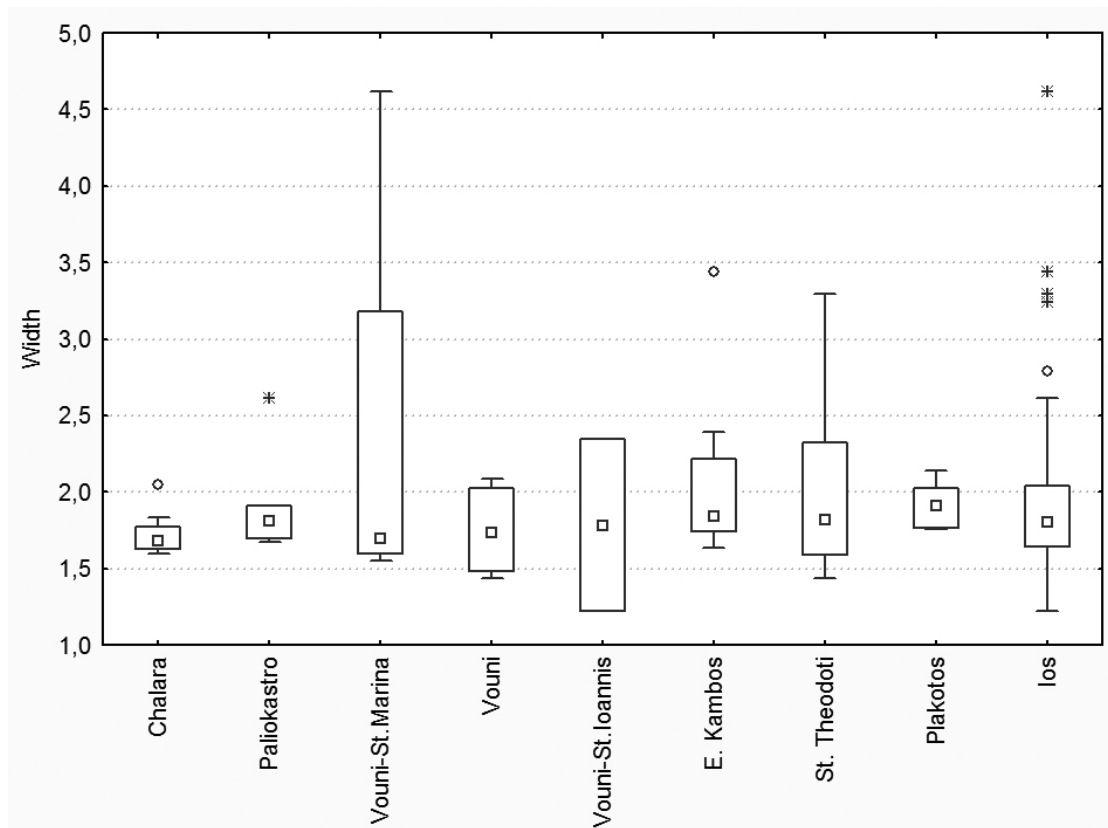
Δείγμα	Περιοχή	MGS (mm)	Mn ²⁺ (r.u.)	Width (Gauss)	Fe ³⁺ (r.u.)	δ ¹⁸ O‰	δ ¹³ C‰	Δολ.
los20a	Αγ. Θεοδότη	0,4				-3,21	1,05	100%
los20b	Αγ. Θεοδότη	0,4				-5,14	1,31	100%
los20c	Αγ. Θεοδότη	0,2				-3,42	1,56	100%
los20d	Αγ. Θεοδότη	0,4				-3,71	1,40	100%
los20e	Αγ. Θεοδότη	0,5				-4,55	1,69	100%



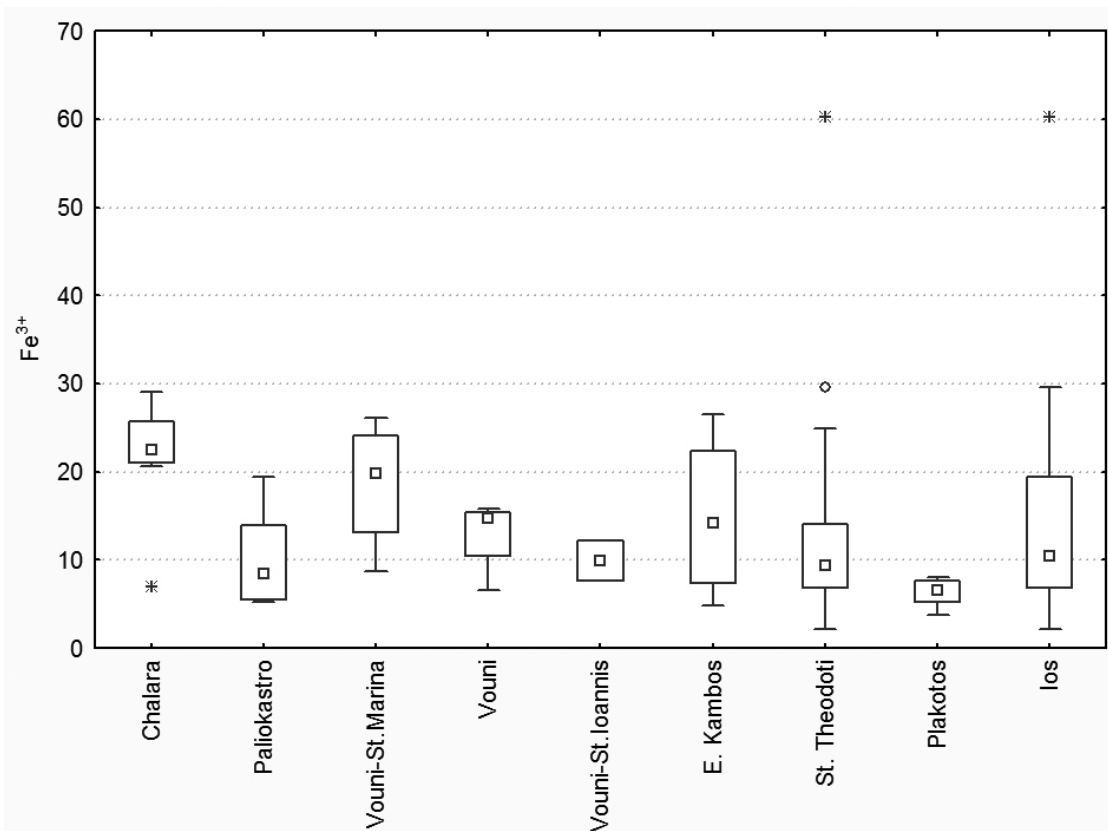
Σχήμα 4.15α Διάγραμμα boxplot του MGS για τις ομάδες της Ύου.



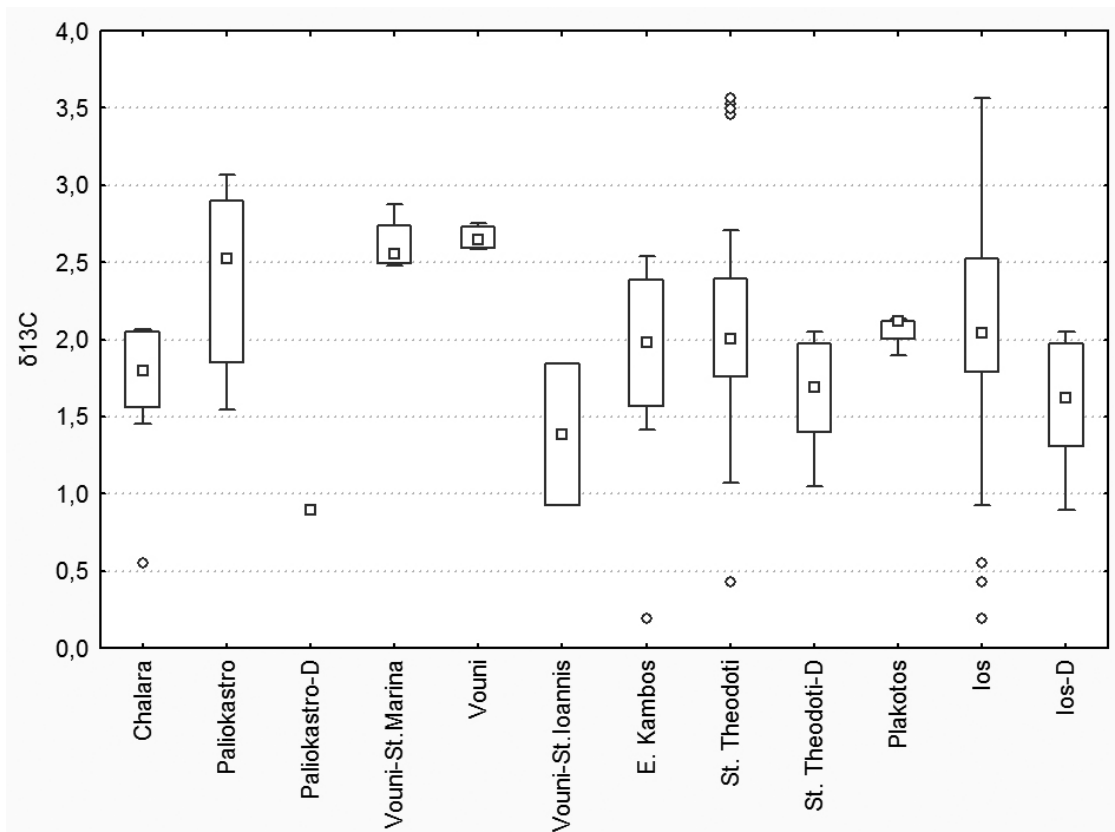
Σχήμα 4.15β Διάγραμμα boxplot του Mn²⁺ για τις ομάδες της Ύου.



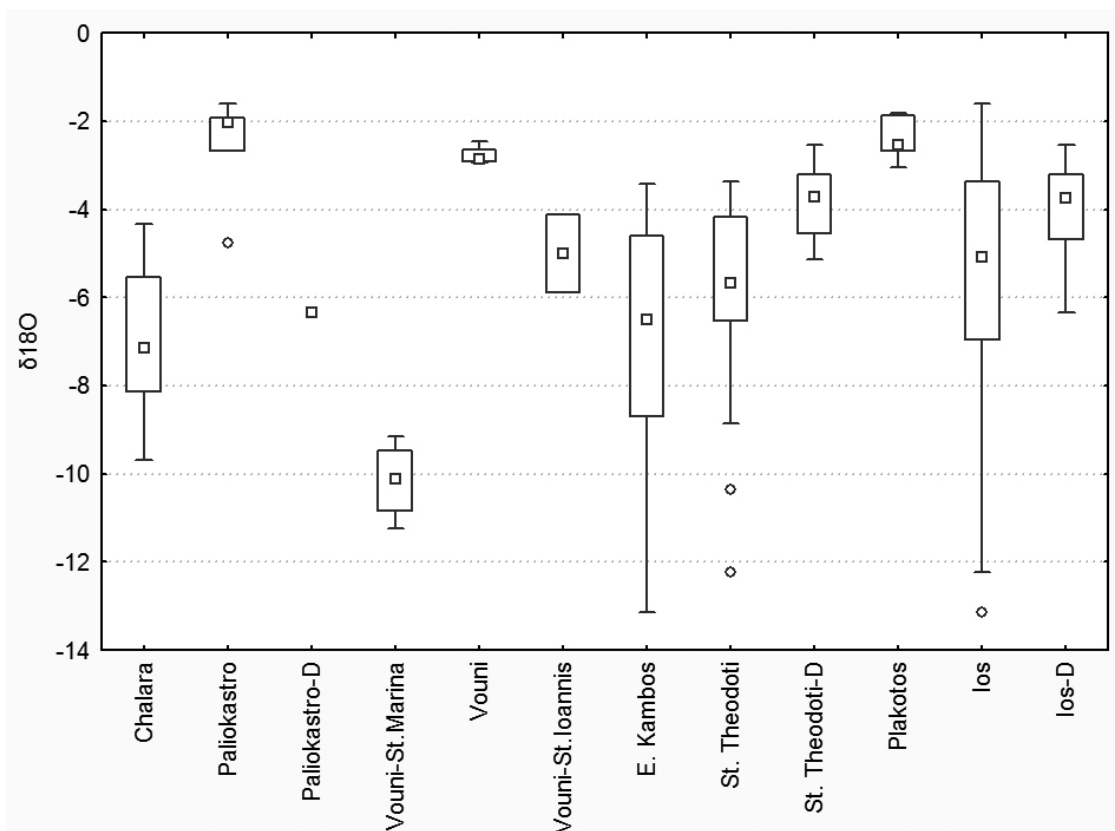
Σχήμα 4.15γ Διάγραμμα boxplot του Width για τις ομάδες της Ίου.



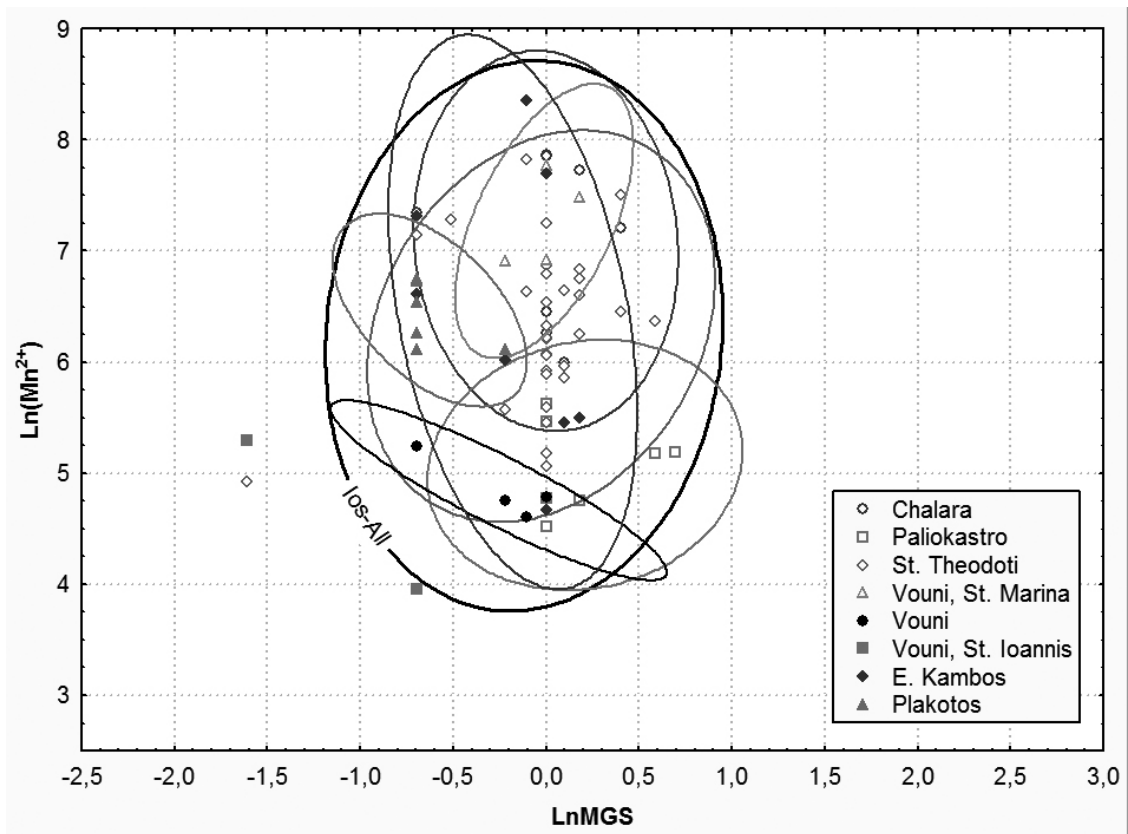
Σχήμα 4.15δ Διάγραμμα boxplot του Fe³⁺ για τις ομάδες της Ίου.



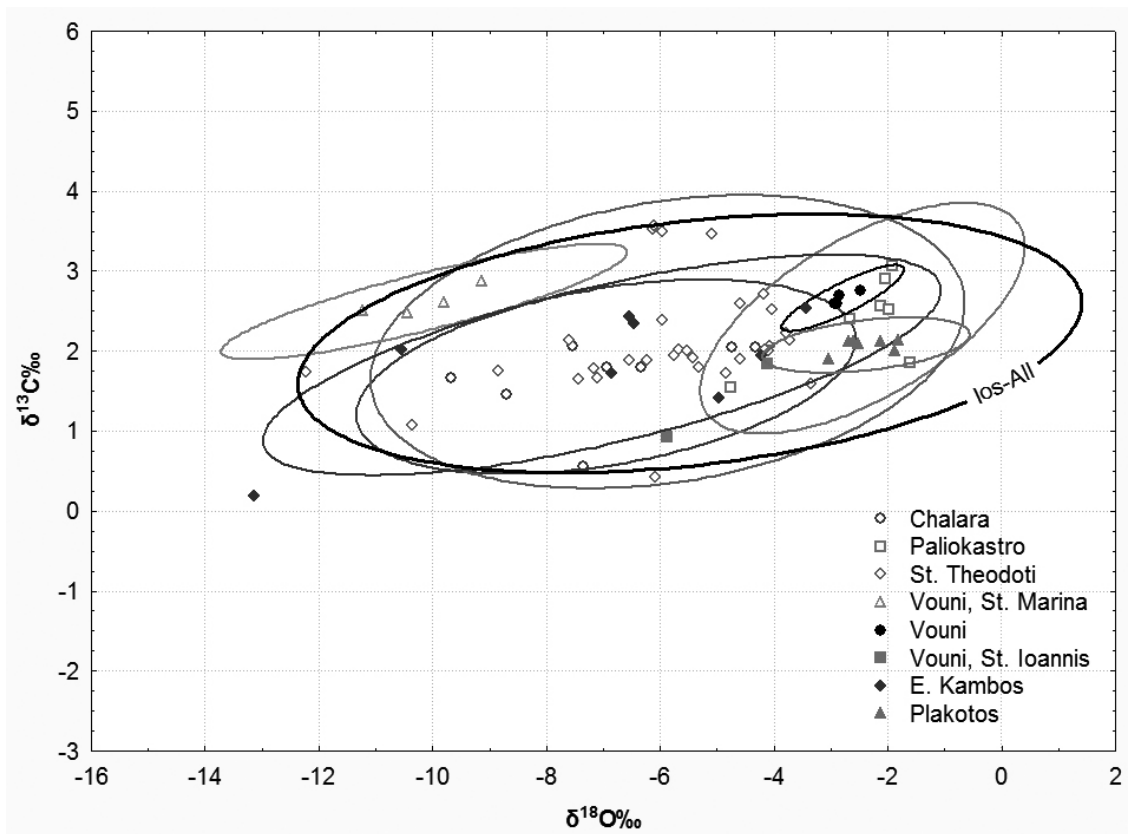
Σχήμα 4.15ε Διάγραμμα boxplot του δ¹³C‰ για τις ομάδες της Ύου.



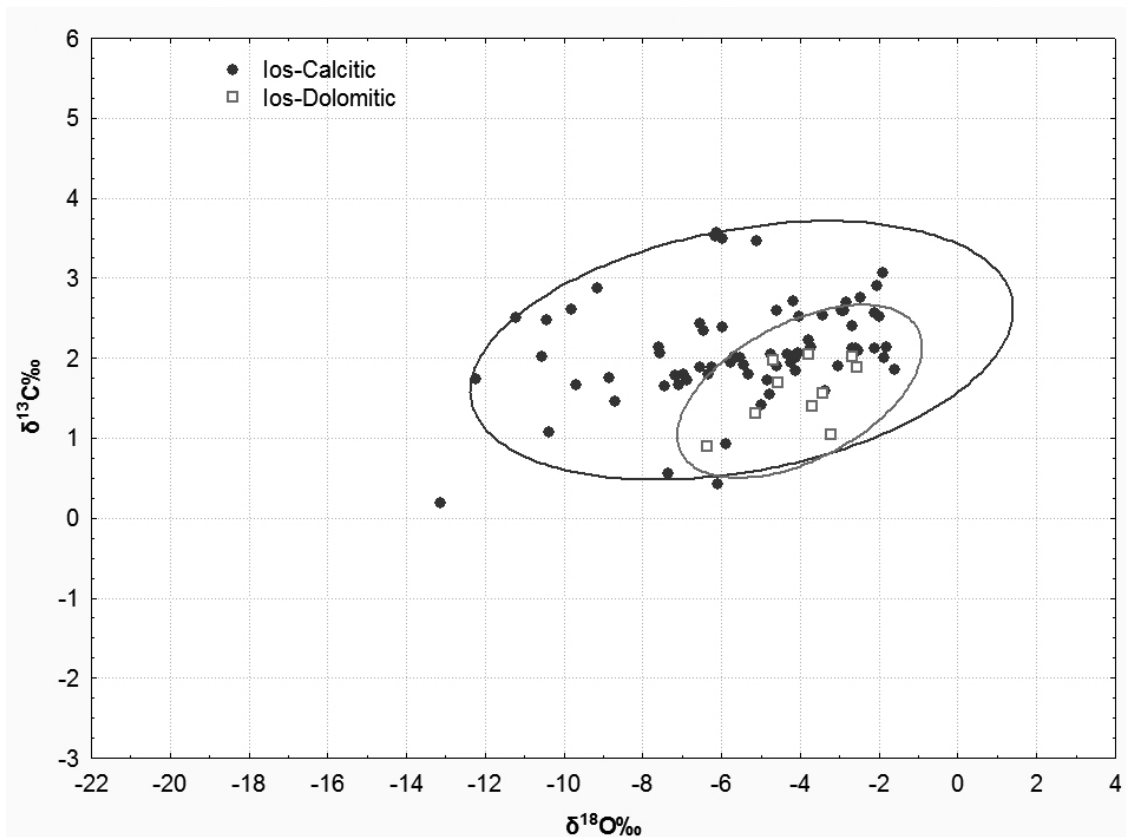
Σχήμα 4.15στ Διάγραμμα boxplot του δ¹⁸O‰ για τις ομάδες της Ύου.



Σχήμα 4.16 Διάγραμμα LnMn^{2+} vs LnMGS για τις ομάδες της Ύψης.



Σχήμα 4.16 Διάγραμμα σταθερών ισotόπων για τις ομάδες της Ύψης.



Σχήμα 4.17 Διάγραμμα σταθερών ισωτόπων για τα ασβεστιτικά και δολομιτικά δείγματα της Ίου.

Εξαιτίας της μεγάλης αλληλοεπικάλυψης των περιοχών της Ίου αλλά και της παρόμοιας κατανομής των τιμών των παραμέτρων δεν μπορεί να λάβει χώρα σημαντικός διαχωρισμός τους και η Ίος θα χρησιμοποιείται ως μια ομάδα για τον προσδιορισμό της προέλευσης αρχαίων αντικειμένων. Ωστόσο, αν μετά το πρώτο στάδιο της επεξεργασίας των αποτελεσμάτων η Ίος είναι πιθανός τόπος προέλευσης του μαρμάρου κάποιου αντικειμένου τότε τα διαγράμματα με όλες τις ομάδες λαμβάνονται υπόψη με σκοπό τον προσδιορισμό της προέλευσης σε συγκεκριμένες περιοχές της Ίου αν αυτό είναι δυνατό.

4.2.6 Αμοργός και Νικουριά

Εξέταση πεδίου

Αμοργός

Το μάρμαρο του κυρίως νησιού της Αμοργού, όπου εμφανίζεται είναι πάρα πολύ λεπτόκοκκο, γκριζο/μπλέ έως σκούρο γκριζο με άσπρα εγκλείσματα. Δεν λήφθηκαν δείγματα από το μάρμαρο, καθώς είναι εμφανές από τα χαρακτηριστικά του, ότι εκτός από ένα ειδύλιο και ίσως 1 ή 2 αγγεία στο αρχαιολογικό μουσείο της Αμοργού, σε κανένα άλλο γνωστό προϊστορικό αντικείμενο δεν έχει χρησιμοποιηθεί τέτοιο μάρμαρο.

Νικουριά

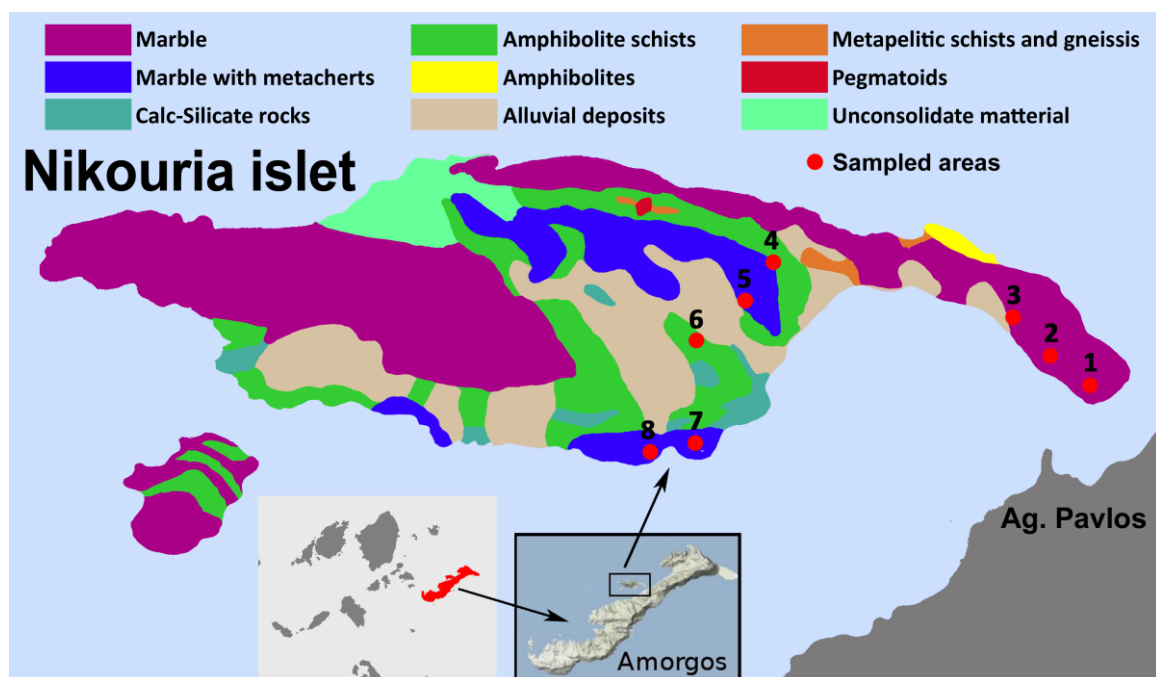
Η Νικουριά είναι ένα μικρό νησί βορειοδυτικά της Αμοργού και απέναντι και πολύ κοντά από την παραλία Άγιος Παύλος. Στην σύγχρονη εποχή δεν κατοικείται, ωστόσο η επιφανειακή κεραμική καθώς και άλλα ευρήματα υποδεικνύουν προϊστορική δραστηριότητα, κυρίως στην περιοχή

ακριβώς απέναντι από την παραλία του Αγ. Παύλου. Αρχικά εξετάστηκε με τα πόδια το μάρμαρο της ανατολικής πλευράς (Σχ. 4.19) στην οποία φαίνονταν εμφανίσεις λευκού μαρμάρου ακόμα και από την θάλασσα. Το υπόλοιπο νησί ωστόσο είναι πολύ ορεινό και δύσβατο, με απότομα μέτωπα βράχων που δεν επιτρέπουν την εξέταση των υπόλοιπων περιοχών. Παρά ταύτα, με την χρήση μικρού πλοιαρίου εξετάστηκαν οι εμφανίσεις μαρμάρου στο επίπεδο της θάλασσας οι οποίες αποτελούν μέρος του υποστρώματος που εκτίνεται μέχρι την κορυφή του βουνού. Τα χαρακτηριστικά του μαρμάρου της νοτιοδυτικής ακτής είναι ίδια με τις εμφανίσεις για τις οποίες λήφθηκαν δείγματα από την ανατολική πλευρά και άρα το σύνολο των δειγμάτων που συλλέχθηκαν από την ανατολική πλευρά μπορεί να θεωρηθεί αντιπροσωπευτικό και ικανοποιητικού μεγέθους για τον χαρακτηρισμό του μαρμάρου της Νικουριάς.

Χαρακτηριστικά μαρμάρου

Σε αντίθεση με την Αμοργό το μάρμαρο στην Νικουριά είναι λευκό ή υπόλευκο, με κίτρινες λεπτές φλέβες, χονδρόκοκκο και γενικά χαμηλής ποιότητας. Το πιο χονδρόκοκκο μάρμαρο βρίσκεται στο ανατολικό ακρωτήριο με MGS από 4,8 έως 6,5 mm, ενώ ελάχιστα πιο λεπτό μάρμαρο βρέθηκε στην μέση του νησιού με MGS από 2,8 μέχρι 6,0 mm.

Καμία ένδειξη αρχαίας λατόμησης δεν βρέθηκε στο νησί.



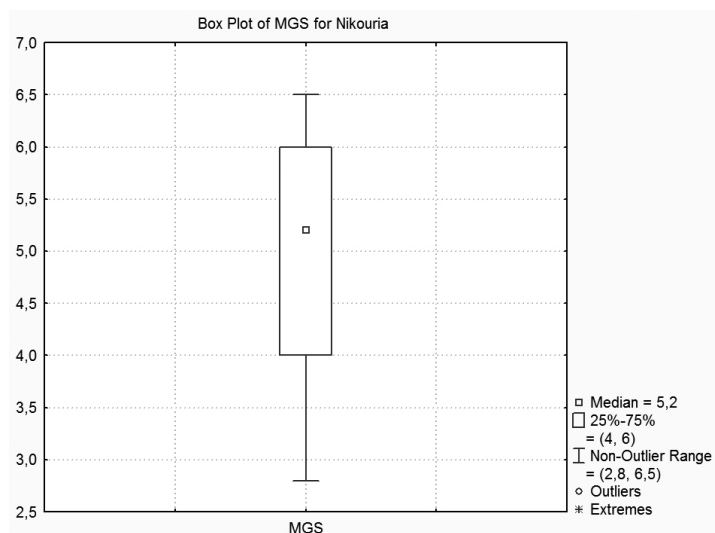
Σχήμα 4.19 Γεωλογικός χάρτης Νικουριάς και σημεία δειγματοληψίας.

Αποτελέσματα αναλύσεων

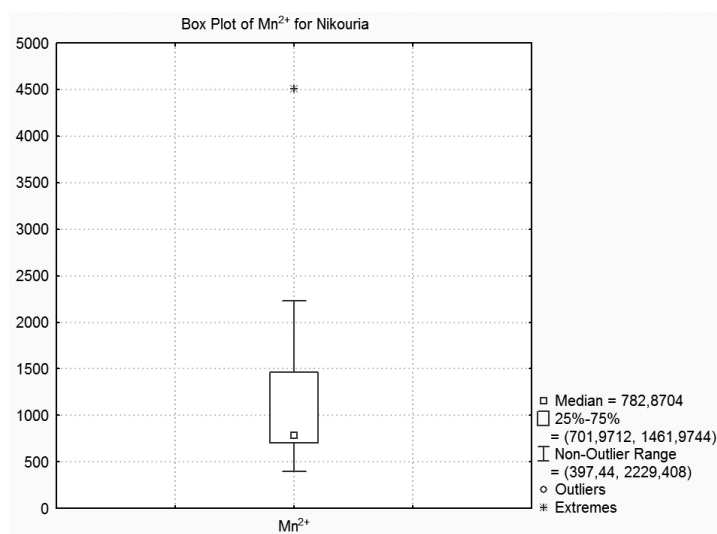
Τα αποτελέσματα των αναλύσεων παρατίθενται στον πίνακα 4.5, ενώ στα σχήματα 4.20α-στ φαίνονται τα boxplots με τα εύρη των μετρούμενων παραμέτρων. Το μάρμαρο της Νικουριάς είναι ουσιαστικά μία ποικιλία και παρουσιάζεται ως μία μεμονωμένη ομάδα. Στα σχήματα 4.21 και 4.22 φαίνεται η θέση της Νικουριάς στα διαγράμματα των 2 βάσεων δεδομένων.

Πίνακας 4.5 Αποτελέσματα αναλύσεων για την Νικουριά.

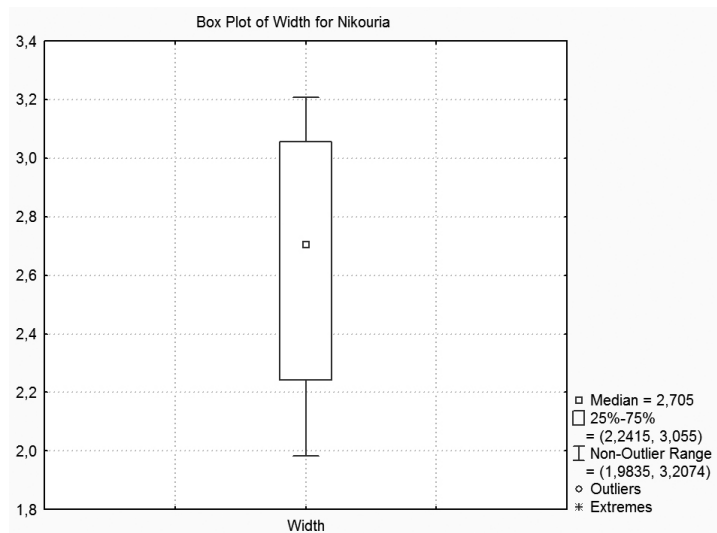
Δείγμα	MGS (mm)	Mn ²⁺ (r.u.)	Width (Gauss)	Fe ³⁺ (r.u.)	δ ¹⁸ O‰	δ ¹³ C‰
AMNIK-01	6,2	782,8	2,8	18,8	-2,46	3,45
AMNIK-03	4,8	619,6	2,7	14,2	-3,91	3,53
AMNIK-04	6,0	397,4	2,0	176,1	-6,73	0,36
AMNIK-05	6,0	702,0	2,4	35,3	-5,15	3,18
AMNIK-06	6,5	733,0	2,0	79,9	-8,08	2,79
AMNIK-07	5,0	906,0	2,2	28,2	-4,80	3,27
AMNIK-08	2,8	1433,4	3,1	10,6	-2,08	2,49
AMNIK-09	5,2	782,9	2,9	33,6	-3,91	3,27
AMNIK-10	4,0	1462,0	3,1	13,0	-2,06	2,51
AMNIK-11	6,0	4508,4	2,5	19,5	-4,94	3,04
AMNIK-12	2,8	2229,4	3,2	17,8	-4,31	2,37



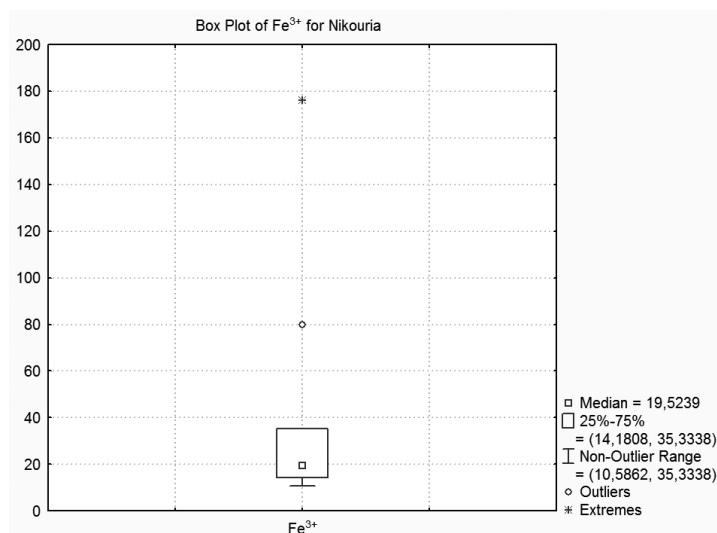
Σχήμα 4.20α Διάγραμμα boxplot για το MGS της Νικουριάς.



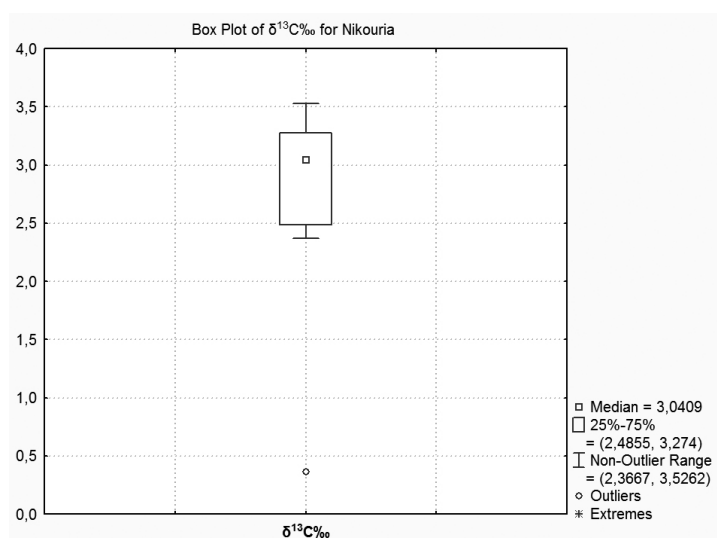
Σχήμα 4.20β Διάγραμμα boxplot για το Mn²⁺ της Νικουριάς.



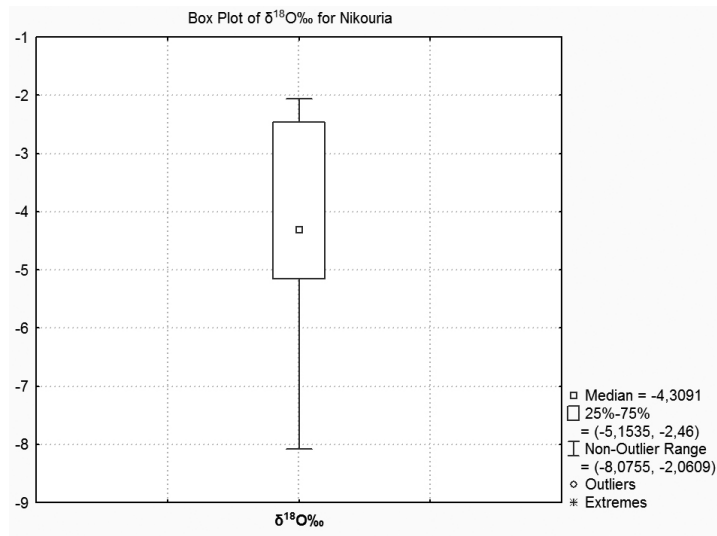
Σχήμα 4.20γ Διάγραμμα boxplot για το Width της Νικουριάς.



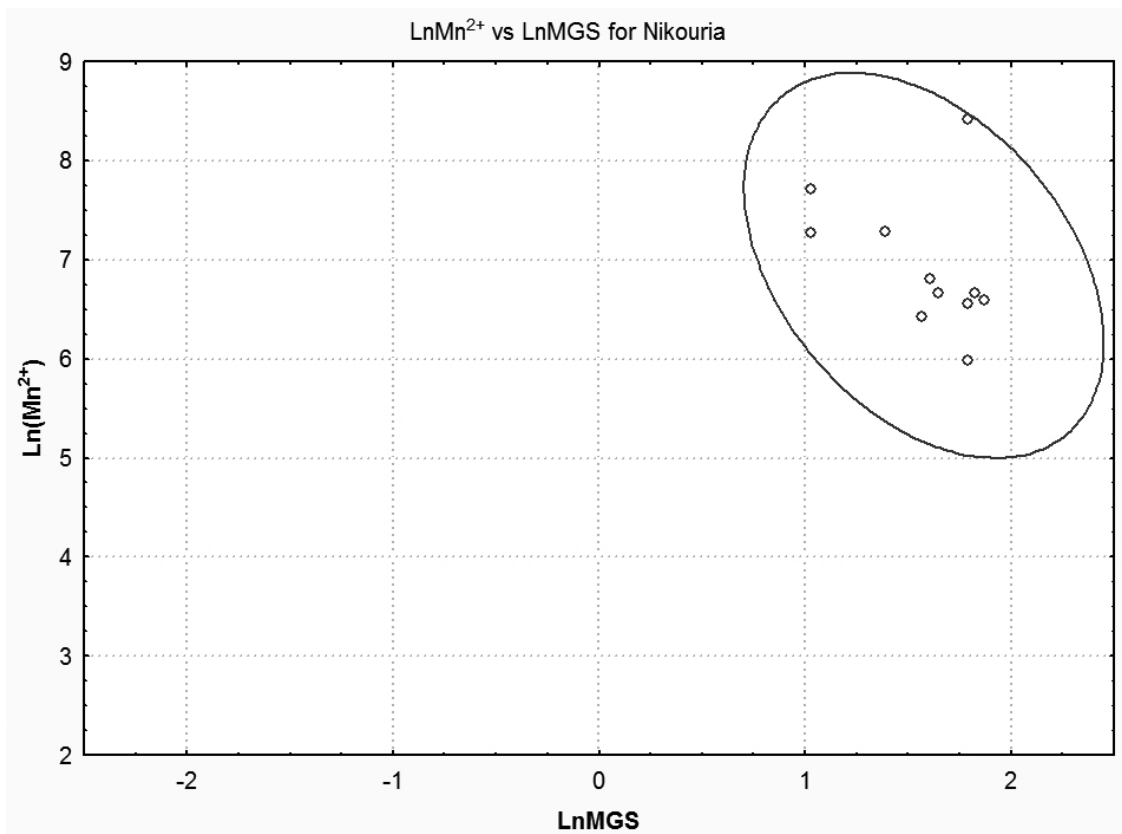
Σχήμα 4.20δ Διάγραμμα boxplot για το Fe³⁺ της Νικουριάς.



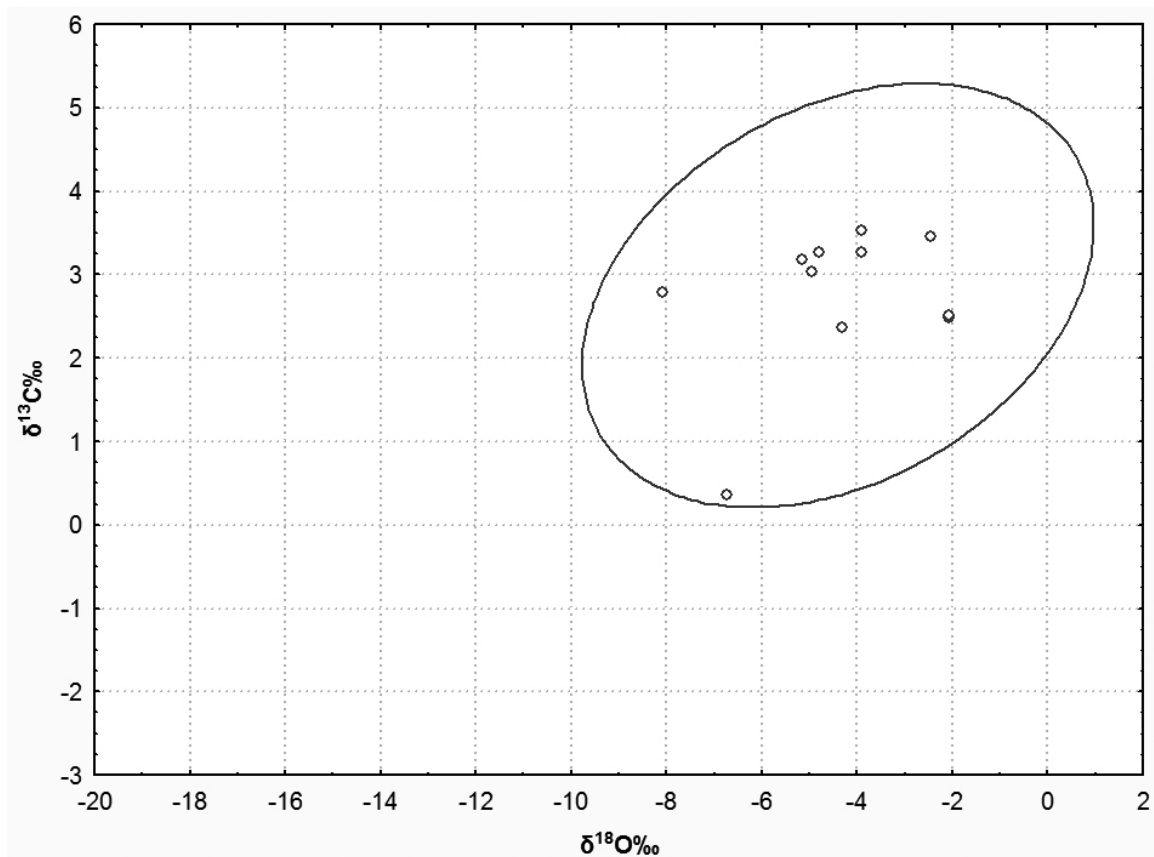
Σχήμα 4.20ε Διάγραμμα boxplot για το δ¹³C‰ της Νικουριάς.



Σχήμα 4.20στ Διάγραμμα boxplot για το $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$ της Νικουριάς.



Σχήμα 4.21 Διάγραμμα LnMn²⁺ vs LnMGS για την Νικουριά.



Σχήμα 4.21 Διάγραμμα σταθερών ισοτόπων για την Νικουριά.

4.2.7 Σχοινούσα και Ηρακλειά

Εξέταση πεδίου

Η Σχοινούσα και η Ηρακλειά, μαζί με τα 2 Κουφονήσια (βόρειο και νότιο) και την Κέρο που βρίσκεται πολύ κοντά τους αποτελούν το νησιωτικό σύμπλεγμα των Μικρών Κυκλάδων. Στα Κουφονήσια, ο γεωλογικός χάρτης καθώς και η εξέταση πεδίου έδειξε ότι δεν έχουν εμφανίσεις μαρμάρου και αποτελούνται κυρίως από ασβεστόλιθους και άλλα ιζηματογενή, ασβεστολιθικά πετρώματα και εδάφη. Η Σχοινούσα και η Ηρακλειά, σύμφωνα με το γεωλογικό χάρτη (Σχ. 4.23), έχουν εμφανίσεις μαρμάρου στην επιφάνειά τους, το οποίο επιβεβαιώθηκε και από την εξέταση πεδίου. Αρχικά έγινε ο περίπλους των 2 νησιών και σε διάφορα σημεία προσεγγιζόταν η ακτή, εξεταζόταν το μάρμαρο της περιοχής με τα πόδια και λαμβάνονταν δείγματα. Επιπλέον, έγιναν και εξορμήσεις σε συγκεκριμένα σημεία στο εσωτερικό των νησιών στα οποία οι γεωλογικοί χάρτες έδειχναν την εμφάνιση μαρμάρου. Από τα σημεία με τις κόκκινες βούλες του σχήματος 4.23 λήφθηκαν δείγματα αναφοράς του μαρμάρου των νησιών.

Χαρακτηριστικά μαρμάρου

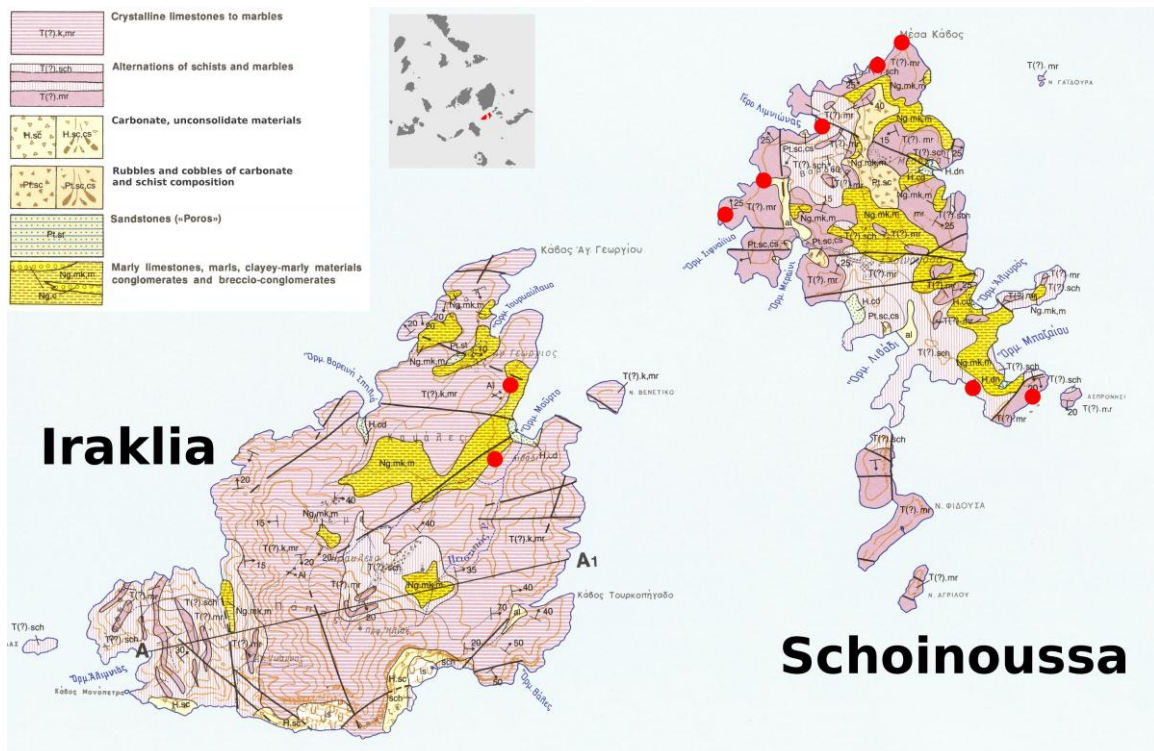
Το μάρμαρο και στα 2 νησιά είναι πολύ παρόμοιο. Εμφανίζεται σε αποχρώσεις του γκρι, είναι πολύ λεπτόκοκκο και κυρίως πολύ ρηγματωμένο. Μερικές εμφανίσεις κακής ποιότητας μαρμάρου με γκρι και λευκές ζώνες βρέθηκαν μαζί με σκούρο γκρι breccia στην Σχοινούσα. Το μάρμαρο είναι γενικά πολύ κακής ποιότητας και ακατάλληλο για την κατασκευή αντικειμένων ή ακόμα και ως οικοδομικό υλικό. Ακόμα και οι σημερινές ανάγκες των νησιών σε μάρμαρο για χρήση σε οικοδομήσεις, εξωτερικούς τοίχους (μάντρες) και διακόσμηση καλύπτονται από μάρμαρο που

εισάγεται από την Νάξο και την Αμοργό, ενώ η μόνη χρήση του τοπικού μαρμάρου είναι για παραγωγή χαλικιού.

Σε κανένα από τα δύο νησιά δεν εντοπίστηκε αρχαία λατόμηση μαρμάρου.

Αποτελέσματα αναλύσεων

Το μάρμαρο και τα δείγματα αναφοράς που συλλέχθηκαν είναι πολύ κακής ποιότητας. Επιπλέον δεν έχουν εντοπιστεί προϊστορικά αντικείμενα από αντίστοιχης ποιότητας και ποικιλίας μάρμαρο και για αυτό δεν έγιναν αναλύσεις των δειγμάτων.

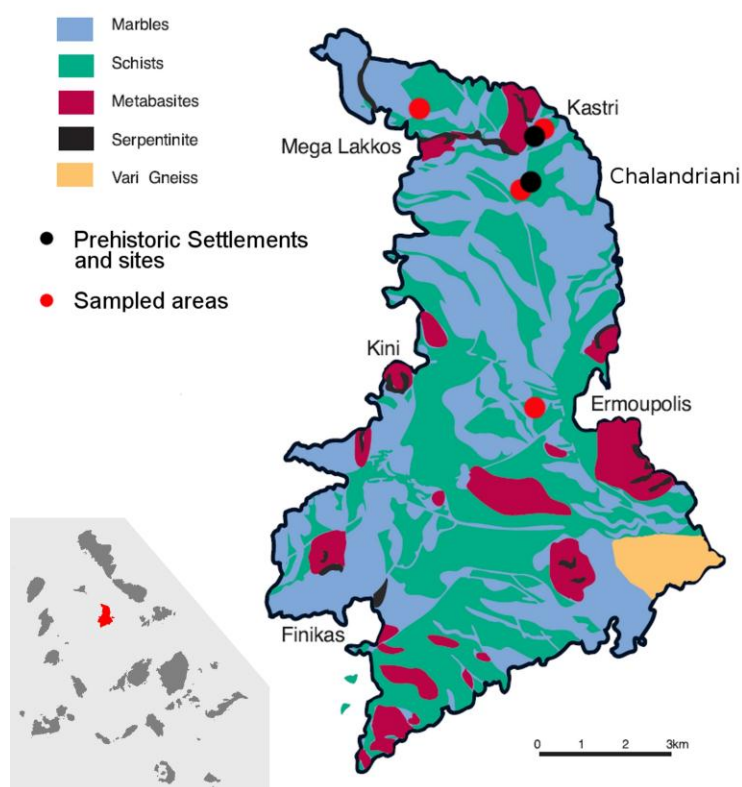


Σχήμα 4.23 Γεωλογικός χάρτης Σχοινούσας και Ηρακλείας. Με κόκκινες βούλες σημειώνονται τα σημεία δειγματοληψίας.

4.2.8 Σύρος

Εξέταση πεδίου

Σύμφωνα με τους γεωλογικούς χάρτες και τις περιγραφές του μαρμάρου από τον καθηγητή John Dixon, ο οποίος έχει μελετήσει την γεωλογία της Σύρου και μας έδωσε οδηγίες για τον εντοπισμό των πιο ποιοτικών εμφανίσεων μαρμάρου, πραγματοποιήθηκε η οπτική εξέταση και δειγματοληψία του μαρμάρου της Σύρου χρησιμοποιώντας αυτοκίνητο ή με τα πόδια όπου η πρόσβαση ήταν αδύνατη. Η εξέταση εντοπίστηκε στις εμφανίσεις μαρμάρου στην κεντρική και βόρεια Σύρο, καθώς το μάρμαρο της νότιας Σύρου δεν είναι κατάλληλο για παραγωγή ειδωλίων και αγγείων λόγω της κακής ποιότητάς του. Τα σημεία δειγματοληψίας φαίνονται στο σχήμα 4.24 και περιλαμβάνουν μεταξύ άλλων και εμφανίσεις μαρμάρου κοντά στους προϊστορικούς οικισμούς της Χαλανδριανής και του Καστριού. Συνολικά συλλέχθηκαν 23 δείγματα.



Σχήμα 4.24 Γεωλογικός χάρτης Σύρου. Με μαύρες βούλες σημειώνονται οι προϊστορικές θέσεις και με κόκκινες τα σημεία δειγματοληψίας.

Χαρακτηριστικά μαρμάρου

Το μάρμαρο της Σύρου έχει πολύ ιδιαίτερα χαρακτηριστικά που το κάνουν να ξεχωρίζει από κάθε άλλο μάρμαρο στις Κυκλάδες. Οι περισσότερες εμφανίσεις μαρμάρου στη Σύρο παρουσιάζουν χαρακτηριστική στρωματοειδή υφή, με τους κρυστάλλους να έχουν υποστεί σχεδόν οριζόντια επιμήκυνση, με ένταση που διαφοροποιείται ανά περιοχή του νησιού (Dixon and Ridley 1987; Cheney et al. 2001). Επιπλέον, οι κρύσταλλοι του μαρμάρου παρουσιάζουν ασαφή όρια, κάνοντας πολύ δύσκολο τον εντοπισμό των ορίων τους και άρα την μέτρηση του MGS. Εξαιτίας αυτού του φαινομένου η μέτρηση του MGS των δειγμάτων είναι πιθανό να έχει υπερεκτιμηθεί.

Ειδικότερα, το μάρμαρο της βόρειας Σύρου παρουσιάζει τα ίδια χαρακτηριστικά και στις περιοχές κοντά στις προϊστορικές θέσεις Καστρί και Χαλανδριανή, αλλά και στον λόφο ανατολικά του Μεγάλου Λάκκου στο όρος Πανιαβλέ όπου και βρέθηκε ένα λατομείο μαρμάρου, πιθανότατα του προηγούμενου αιώνα. Το μάρμαρο είναι υπόλευκο με καφέ υπόβαθρο, υψηλής διαφάνειας και MGS που κυμαίνεται από 1,2 έως 3,0 mm, παρουσιάζονται τους χαρακτηριστικούς επιμήκεις κρυστάλλους της Σύρου με ασαφή όρια. Στις περισσότερες των περιπτώσεων το μάρμαρο περιέχει δολομίτη (17 δείγματα) που ξεπερνά το 20% (15 από τα 17). Μεγάλες ποσότητες μαρμάρου χρησιμοποιήθηκαν κατά την προϊστορική περίοδο για την ανέγερση του οχυρωματικού τοίχους αλλά και των κατοικιών στο Καστρί, στην κορυφή του λόφου. Είναι εμφανές από τα χαρακτηριστικά του μαρμάρου, ότι προέρχεται από την περιοχή γύρω από τον οικισμό, ωστόσο δεν εντοπίστηκαν ίχνη λατόμησης, αφού το πιθανότερο είναι να εξορύσσονταν σε μορφή πλακών ή μικρών μπλοκ μαρμάρου από τα φυσικά ρηγματωμένα πετρώματα.

Το μάρμαρο της κεντρικής Σύρου, στο όρος Ρωμανού, μεταξύ της Ερμούπολης και του Κίνη, δεν παρουσιάζει τους χαρακτηριστικούς επιμήκεις κρυστάλλους σε τόσο έντονο βαθμό, αλλά έχει εμφανή οριζόντια επίπεδα και ασαφή όρια στους κρυστάλλους του. Επιπλέον, το μάρμαρο είναι λευκό με υψηλή διαφάνεια και αρκετά δολομιτικό, είτε πλήρως (3 από 7 δείγματα) ή δολομιτικό με μικρή ποσότητα ασβεσίτη, περίπου 20%. Το MGS των δειγμάτων κυμαίνεται από 0,8 έως 3.0 mm.

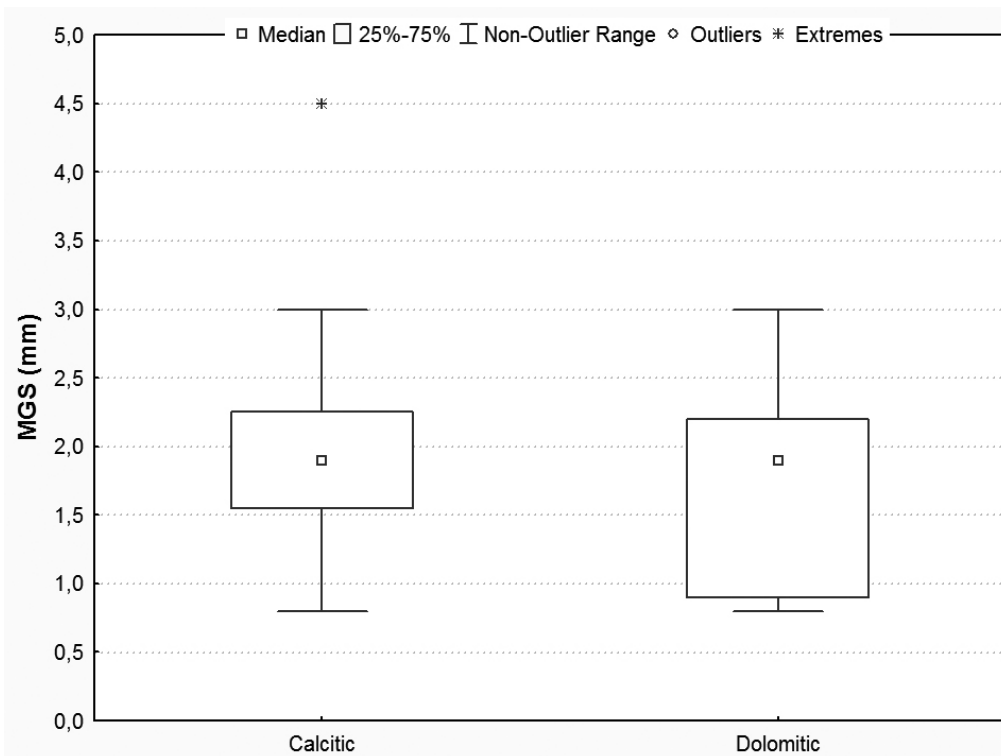
Αποτελέσματα αναλύσεων

Τα αποτελέσματα των αναλύσεων παρατίθενται στον πίνακα 4.5, ενώ στα σχήματα 4.25α-στ φαίνονται τα αποτελέσματα των αναλύσεων σε μορφή boxplot. Όπως αναφέρθηκε στην προηγούμενη παράγραφο, το μάρμαρο της βόρειας Σύρου παρουσιάζει τα ίδια χαρακτηριστικά, ενώ το μάρμαρο της κεντρικής Σύρου είναι δολομιτικό, γεγονός που οδήγησε στην ομαδοποίηση των δειγμάτων σε 2 ομάδες ασβεσιτικά και δολομιτικά, οι οποίες ανταποκρίνονται και στον γεωγραφικό διαχωρισμό σε βόρεια και κεντρική Σύρος αντίστοιχα. Τα φάσματα EPR των δολομιτικών μαρμάρων είναι πολύ διαφορετικά και δεν μετρώνται οι αντίστοιχοι παράμετροι με τα ασβεσιτικά (Mn^{2+} , Width και Fe^{3+}).

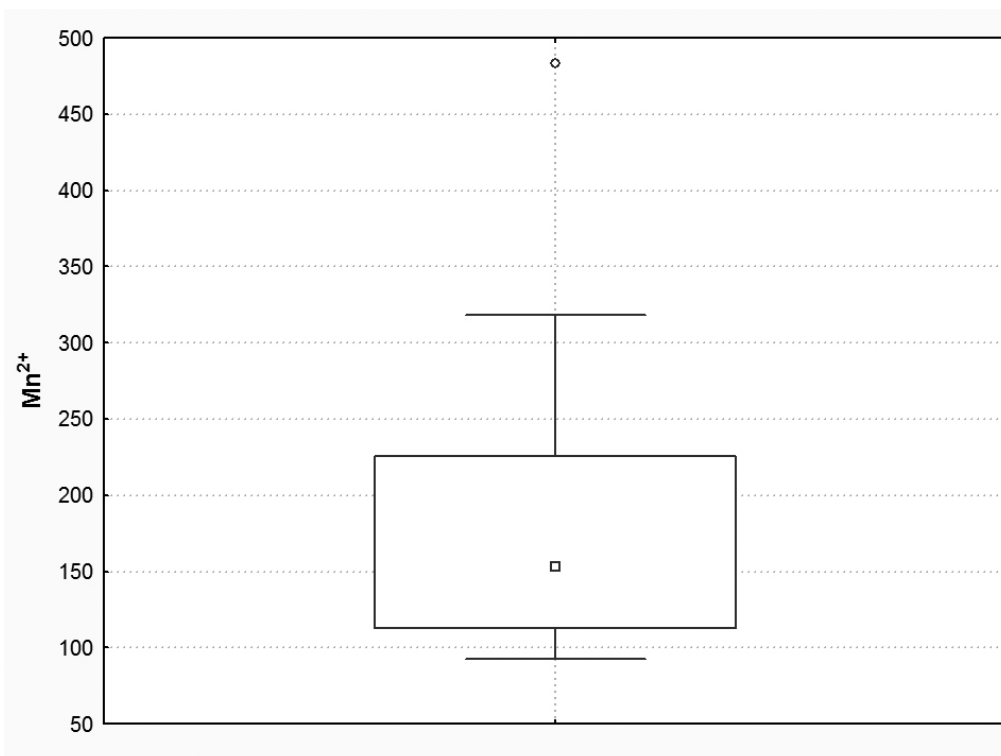
Στα τυπικά διαγράμματα των $LnMn^{2+}$ vs $MnMGS$ (Σχ. 4.26) και $\delta^{13}C\%$ vs $\delta^{18}O\%$ (Σχ. 4.27) παρατηρείται η πολύ μικρή κύμανση των παραμέτρων για τα δείγματα της Σύρου, τα οποία δημιουργούν μικρές και κλειστές ελλείψεις.

Πίνακας 4.5 Αποτελέσματα αναλύσεων για την Σύρο. Η τελευταία στήλη είναι το ποσοστό του δολομίτη σε κάθε δείγμα, αν αυτό έχει.

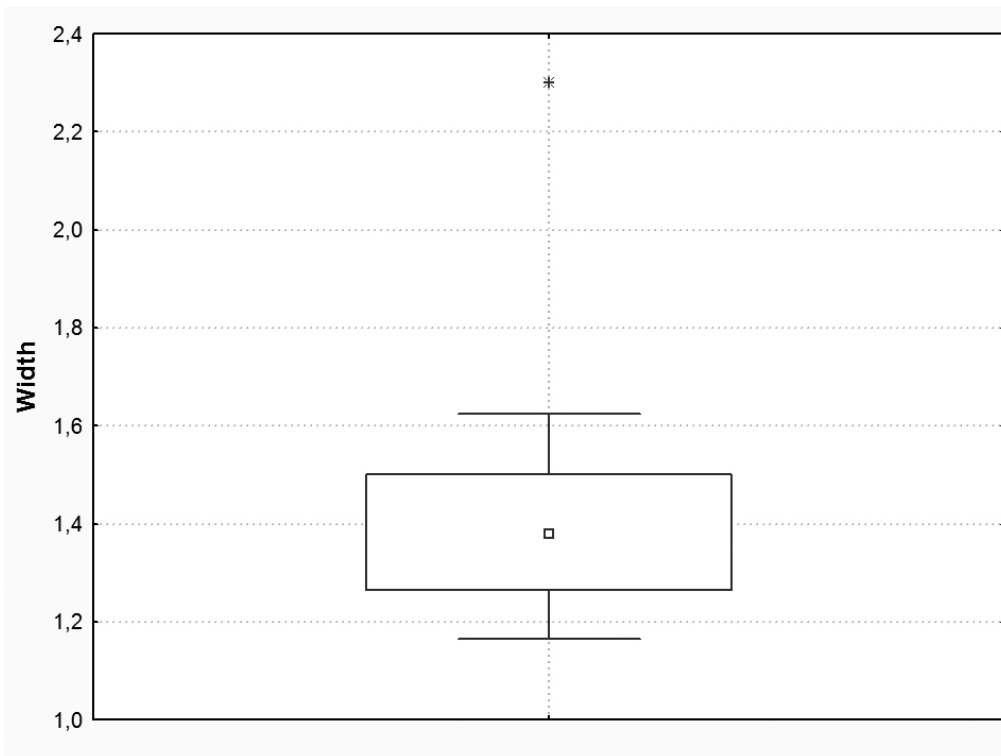
Δείγμα	Περιοχή	MGS (mm)	Mn^{2+} (r.u.)	Width (Gauss)	Fe^{3+} (r.u.)	$\delta^{18}O\%$	$\delta^{13}C\%$	Δολ.
SYR01	Καστρί	0,8	259,2	1,5	3,56	-2,27	2,22	
SYR02	Καστρί	2,0	318,1	1,5	7,45	-5,99	2,25	11%
SYR03	Καστρί	1,8	288,6	1,4	13,62	-4,50	2,06	16%
SYR04	Καστρί	1,6	188,6	1,4	3,03	-2,79	2,21	
SYR06	Πανιαβλέ	1,9	101,1	2,3	1,03	-2,33	2,06	35%
SYR07	Πανιαβλέ	1,5	124,7	1,3	6,23	-2,89	2,09	19%
SYR08	Πανιαβλέ	2,0	93,3	1,2	9,59	-2,52	1,96	25%
SYR09	Πανιαβλέ	3,0	140,9	1,2	8,34	-4,03	2,12	24%
SYR10	Πανιαβλέ	1,5	165,3	1,5	3,33	-3,96	2,00	25%
SYR11	Πανιαβλέ	2,0	97,7	1,4	10,79	-2,83	2,01	29%
SYR12	Πανιαβλέ	4,5	128,1	1,6	2,97	-2,43	2,05	35%
SYR13	Πανιαβλέ	2,50	189,80	1,39	12,48	-3,30	2,06	12%
SYR14	Πανιαβλέ	1,90	140,65	1,30	3,11	-4,02	2,03	32%
SYR15	Πανιαβλέ	3,00	192,40	1,24	6,76	-7,15	1,90	21%
SYR16	Πανιαβλέ	1,80	92,23	1,18	4,73	-3,57	2,01	29%
SYR17	Πανιαβλέ	1,50	483,55	1,33	8,67	-4,94	1,88	12%
SYR18	Ρωμανού	0,80				-2,39	2,38	100%
SYR19	Ρωμανού	1,80				-2,46	2,18	100%
SYR20	Ρωμανού	3,00				-2,33	1,57	100%
SYR21	Ρωμανού	0,90				-2,75	2,05	100%
SYR22	Ρωμανού	2,20				-2,51	1,39	100%
SYR23	Ρωμανού	2,00				-3,05	2,41	100%



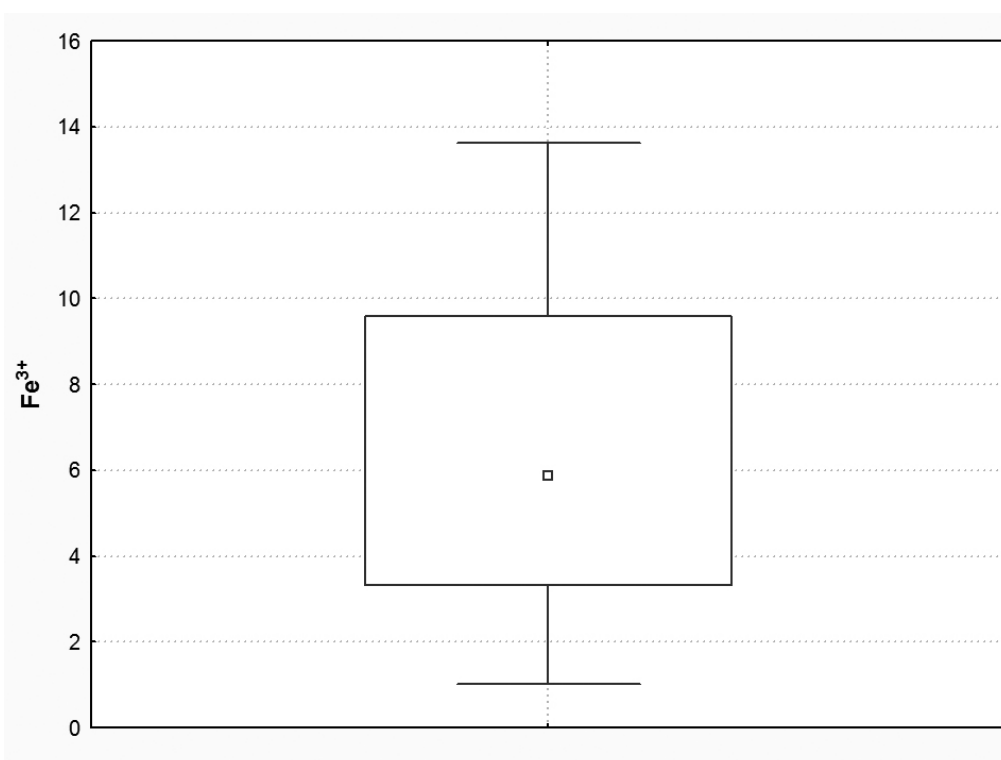
Σχήμα 4.25α Διάγραμμα boxplot του MGS για τα δείγματα της Σύρου χωρισμένα σε ασβεστιτικά και δολομιτικά.



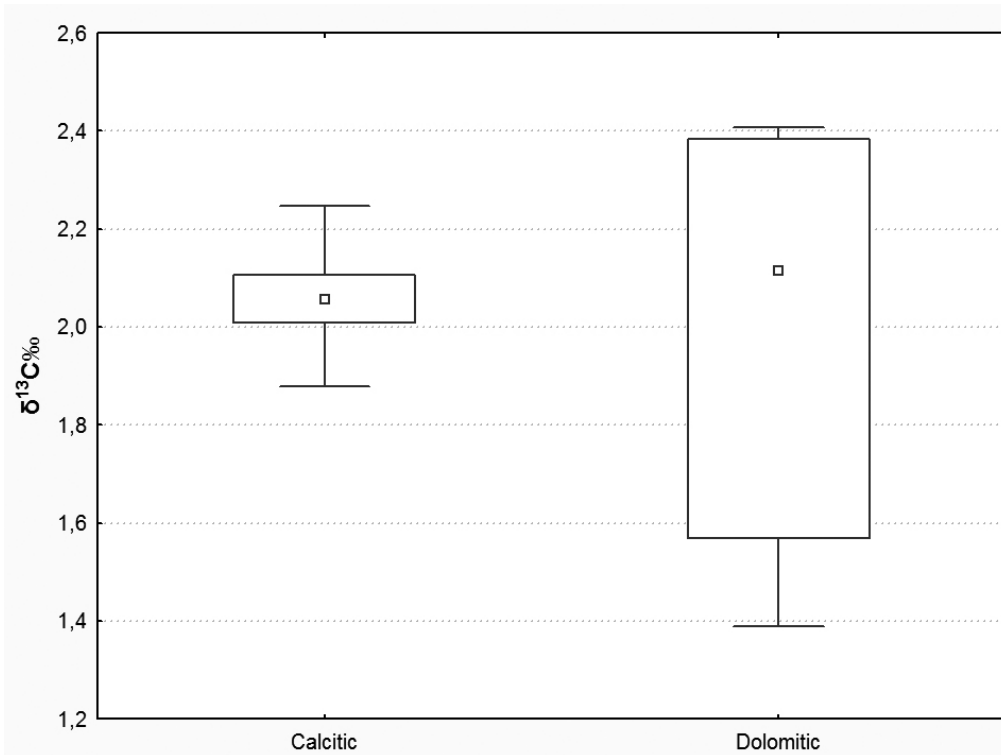
Σχήμα 4.25β Διάγραμμα boxplot του Mn²⁺ για τα ασβεστιτικά δείγματα της Σύρου.



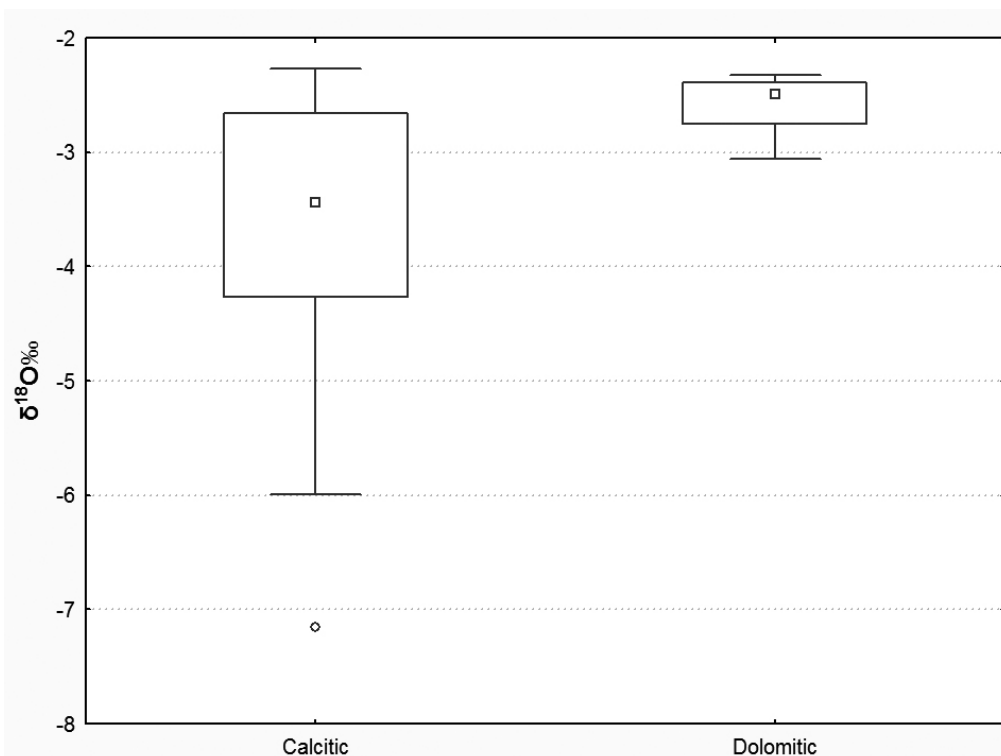
Σχήμα 4.25γ Διάγραμμα boxplot του Width για τα ασβεστιτικά δείγματα της Σύρου.



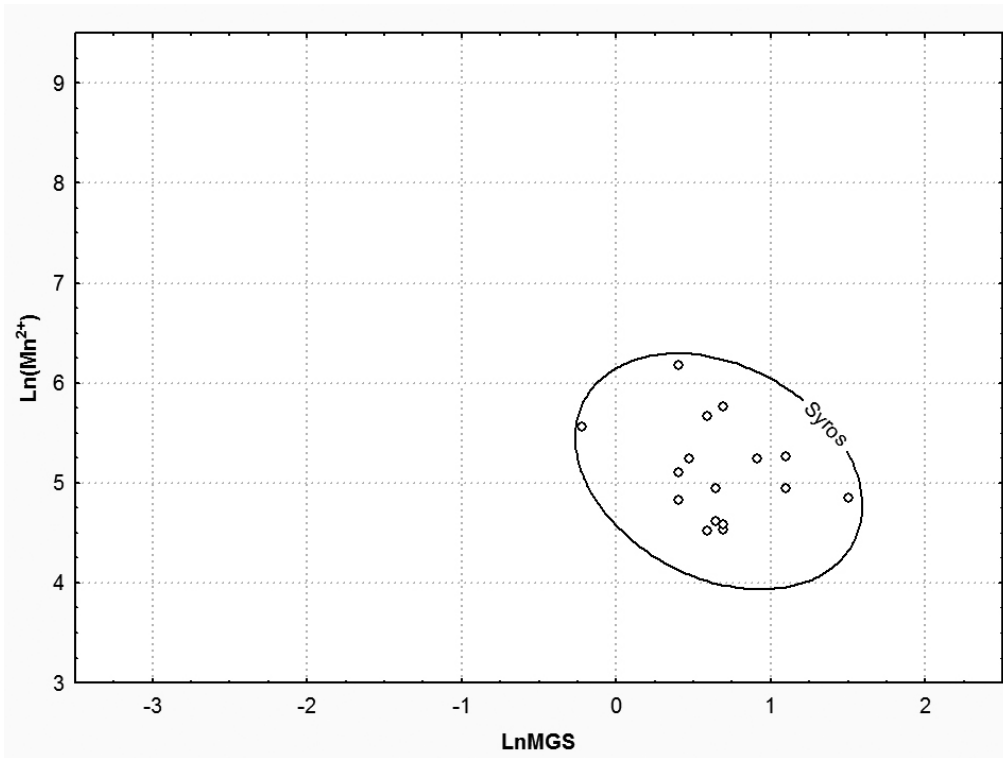
Σχήμα 4.25δ Διάγραμμα boxplot του Fe³⁺ για τα ασβεστιτικά δείγματα της Σύρου.



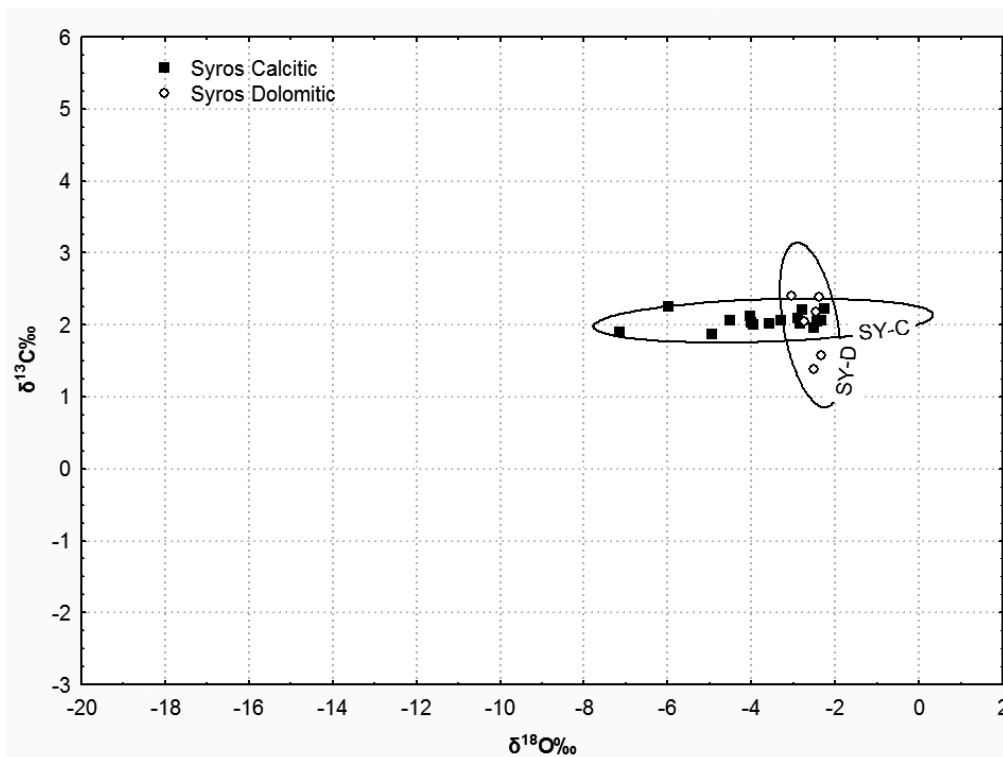
Σχήμα 4.25ε Διάγραμμα boxplot του $\delta^{13}\text{C}\text{‰}$ για τα ασβεστίτικα και δολομιτικά δείγματα της Σύρου.



Σχήμα 4.25στ Διάγραμμα boxplot του $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$ για τα ασβεστίτικα και δολομιτικά δείγματα της Σύρου.



Σχήμα 4.26 Διάγραμμα LnMn^{2+} vs LnMGS για τα ασβεστιτικά δείγματα της Σύρου.



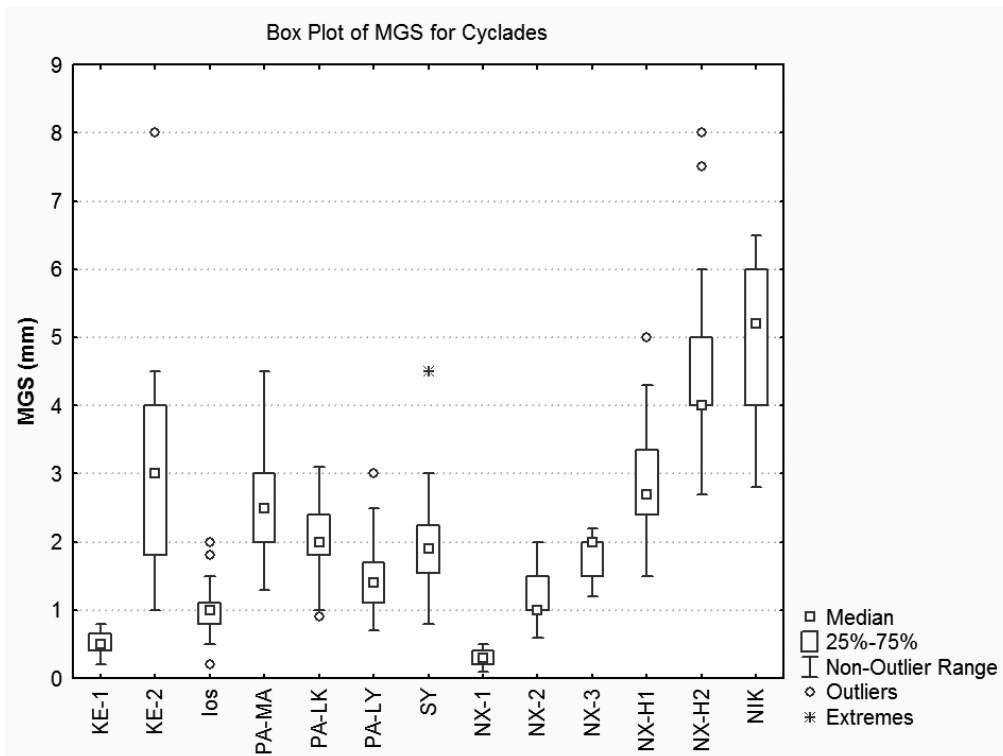
Σχήμα 4.27 Διάγραμμα σταθερών ισotόπων για τα ασβεστιτικά (C) και δολομιτικά (D) δείγματα της Σύρου.

4.2.9 Διαχωρισμός των πηγών μαρμάρου των Κυκλάδων

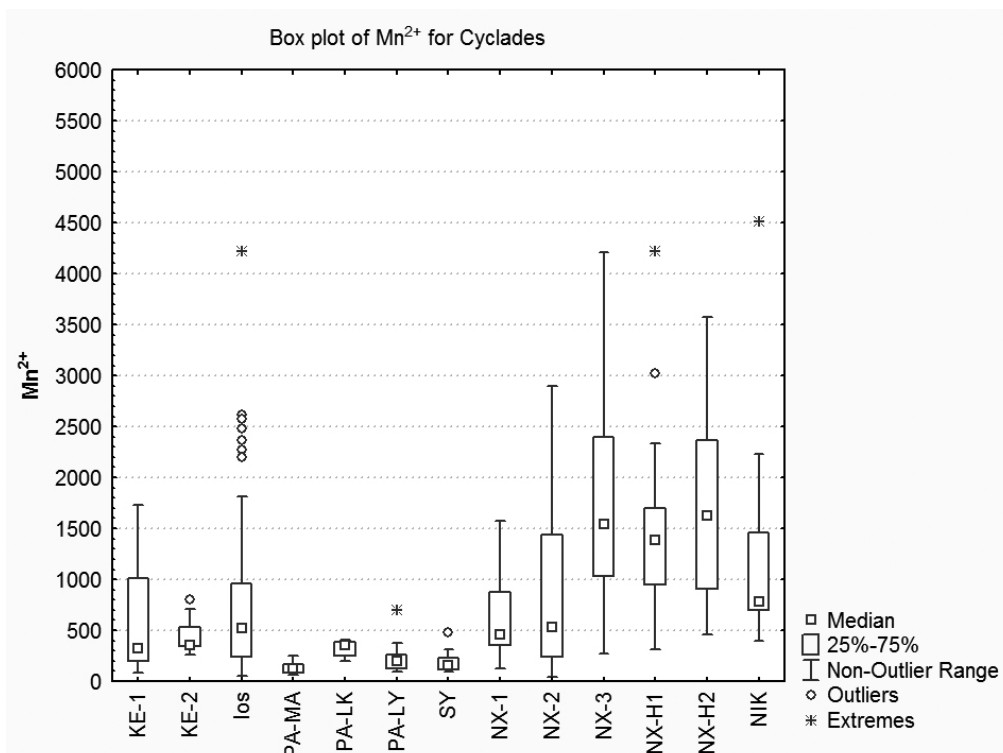
Τα αποτελέσματα των προηγούμενων παραγράφων αποτελούν την βάση δεδομένων των πηγών μαρμάρου στις Κυκλάδες, η οποία θα χρησιμοποιηθεί στον προσδιορισμό της προέλευσης των ευρημάτων από την Κέρο (βλ. Κεφ. 5) αλλά και άλλων προϊστορικών αντικειμένων στο μέλλον. Τα αποτελέσματα των ομάδων της βάσης δεδομένων φαίνονται στα σχήματα 4.28 έως 4.33 σε μορφή boxplot. Τα τυπικά διαγράμματα των LnMn^{2+} vs MnMGS (Σχ. 4.34) και $\delta^{13}\text{C}\text{‰}$ vs $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$ (Σχ. 4.35) με όλα τα γεωλογικά δείγματα χρησιμοποιούνται στο πρώτο στάδιο του προσδιορισμού της προέλευσης.

Όπως φαίνεται υπάρχει αρκετά μεγάλη αλληλοεπικάλυψη μεταξύ των ομάδων των Κυκλάδων, γεγονός που κάνει τον διαχωρισμό τους αρκετά δύσκολη αποστολή. Η ανάλυση διαχωρισμού χρησιμοποιώντας όλες τις ομάδες και όλες τις παραμέτρους δεν βελτιώνει απαραίτητα τον διαχωρισμό και σε πολλές περιπτώσεις μπορεί να επιφέρει το ακριβώς αντίθετο αποτέλεσμα (Polikreti and Maniatis 2002). Επιπλέον, κάποιες ομάδες της Νάξου (NX-H1, NX-H2), της Κέρου και της Πάρου αποτελούνται από δείγματα και αναλύσεις διαφορετικών βάσεων δεδομένων, με τις μετρήσεις των σταθερών ισοτόπων να έχουν γίνει σε διαφορετικά δείγματα από αυτά των μετρήσεων με την φασματοσκοπία EPR, γεγονός που κάνει αδύνατη την χρησιμοποίηση ταυτόχρονα όλων των παραμέτρων για αυτές τις ομάδες. Αυτό συμβαίνει γιατί εκτός από τα δείγματα που συλλέχθηκαν στα πλαίσια αυτής της διατριβής, και υποβλήθηκαν σε μετρήσεις MGS, EPR και σταθερών ισοτόπων, η βάση δεδομένων περιέχει και δείγματα που συλλέχθηκαν κατά τα τελευταία 25 χρόνια στο Εργαστήριο Αρχαιομετρίας και υποβλήθηκαν μόνο σε μετρήσεις MGS και EPR, αλλά και δείγματα τα οποία συλλέχθηκαν από άλλους και οι μετρήσεις MGS και σταθερών ισοτόπων έχουν δημοσιευθεί στην διεθνή βιβλιογραφία. Για τους παραπάνω λόγους, είναι εφικτή η στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων στο σύνολό τους χρησιμοποιώντας 2 ξεχωριστές βάσεις δεδομένων (MGS/EPR και MGS/IRMS) ενώ σε κάποιες περιπτώσεις είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν όλες οι παράμετροι μαζί αν πρόκειται για διαχωρισμό ομάδων που έχουν δείγματα με όλες τις μετρήσεις.

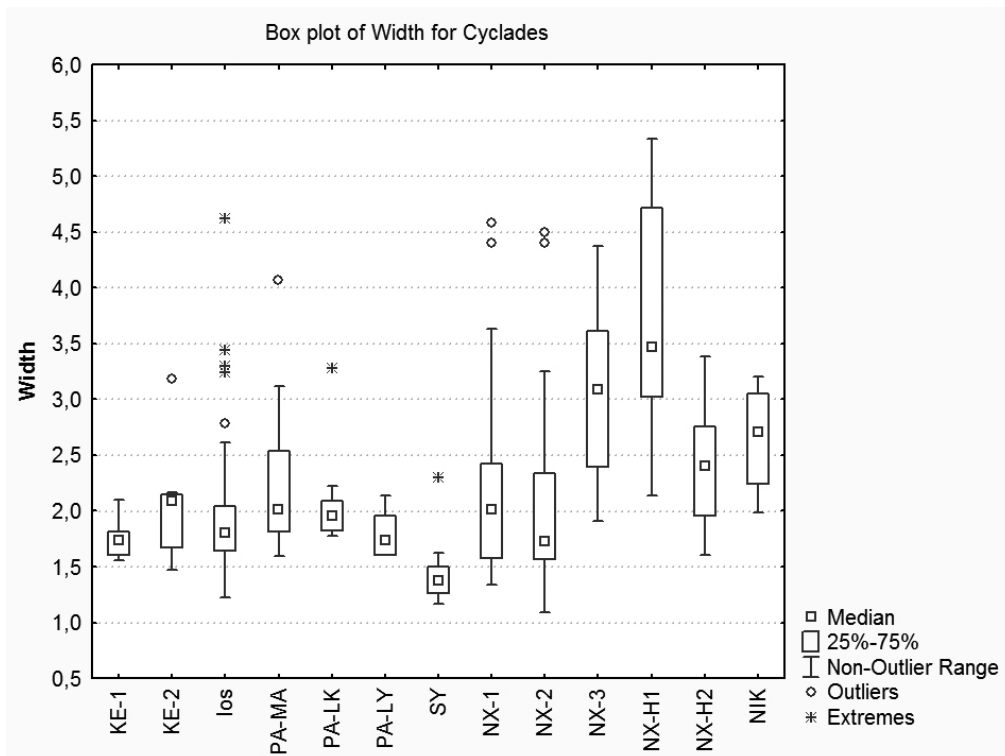
Σε κάθε περίπτωση, κατά τον προσδιορισμό της προέλευσης μαρμάρινων αντικειμένων, χρησιμοποιείται η ίδια μέθοδος που περιγράφηκε στο κεφάλαιο 2, δηλαδή σταδιακός αποκλεισμός των πιθανών πηγών των 2 βάσεων δεδομένων και στη συνέχεια εφαρμογή στατιστικών μεθόδων με περισσότερες παραμέτρους για τις κοινές πηγές και ποιοτική επαλήθευση από τα οπτικά χαρακτηριστικά. Η διαδικασία αυτή πραγματοποιείται κάθε φορά με διαφορετικές παραμέτρους και ομάδες ανάλογα με το εκάστοτε πρόβλημα και παραδείγματα αυτής της διαδικασίας παρατίθενται στα επόμενα κεφάλαια.



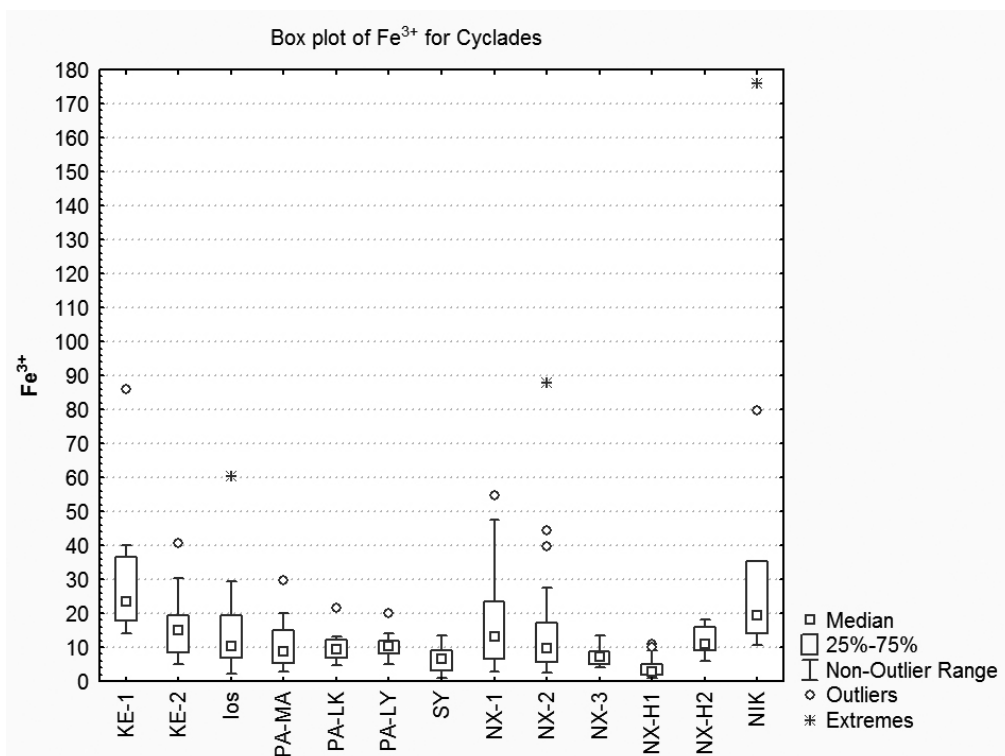
Σχήμα 4.28 Διάγραμμα boxplot για το MGS των ομάδων από τις Κυκλάδες. Οι ομάδες είναι Κέρος (KE-1,2), Ίος (Ios), Πάρος (PA-MA,LK,LY), Σύρος (SY), Νάξος (NX-1,2,3,H1,H2) και Νικουριά (NIK).



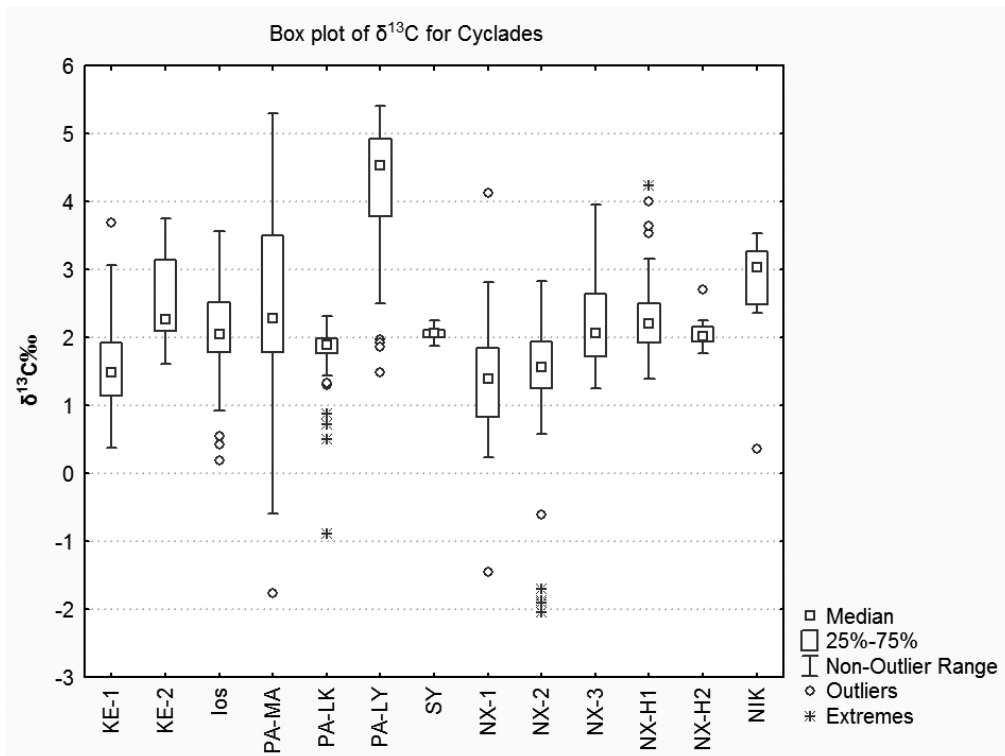
Σχήμα 4.29 Διάγραμμα boxplot για το Mn²⁺ σε μονάδες r.u. των ομάδων από τις Κυκλάδες. Οι ομάδες είναι Κέρος (KE-1,2), Ίος (Ios), Πάρος (PA-MA,LK,LY), Σύρος (SY), Νάξος (NX-1,2,3,H1,H2) και Νικουριά (NIK).



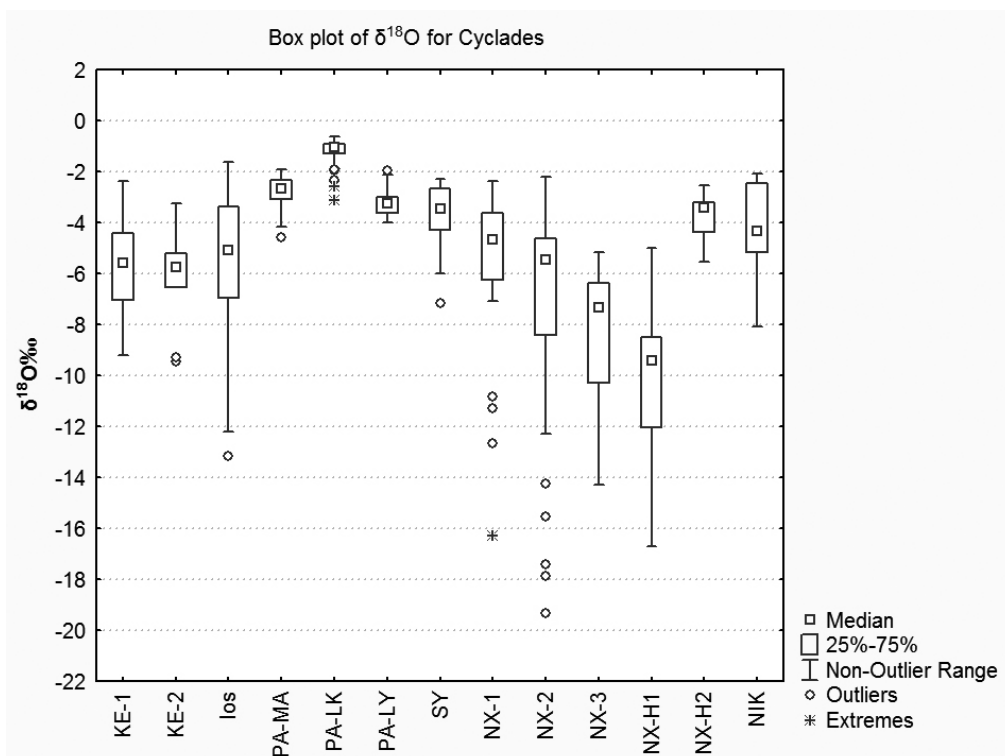
Σχήμα 4.30 Διάγραμμα boxplot για το Width σε μονάδες Gauss των ομάδων από τις Κυκλάδες. Οι ομάδες είναι Κέρος (KE-1,2), Ίος (Ios), Πάρος (PA-MA,LK,LY), Σύρος (SY), Νάξος (NX-1,2,3,H1,H2) και Νικουριά (NIK).



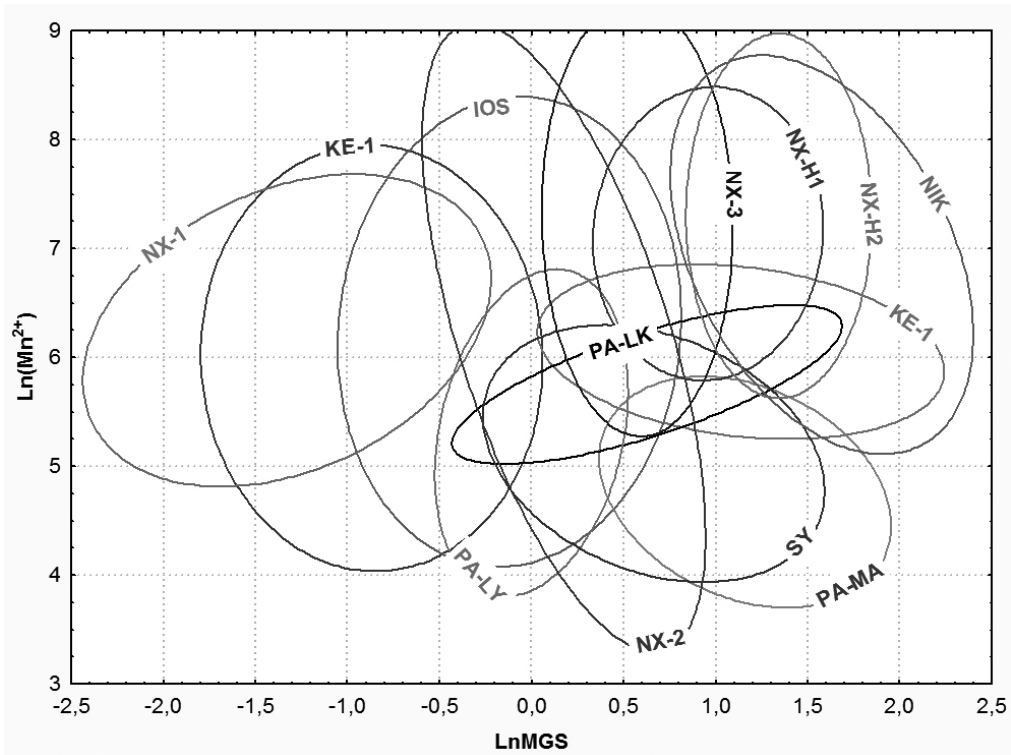
Σχήμα 4.31 Διάγραμμα boxplot για το Fe³⁺ σε μονάδες r.u. των ομάδων από τις Κυκλάδες. Οι ομάδες είναι Κέρος (KE-1,2), Ίος (Ios), Πάρος (PA-MA,LK,LY), Σύρος (SY), Νάξος (NX-1,2,3,H1,H2) και Νικουριά (NIK).



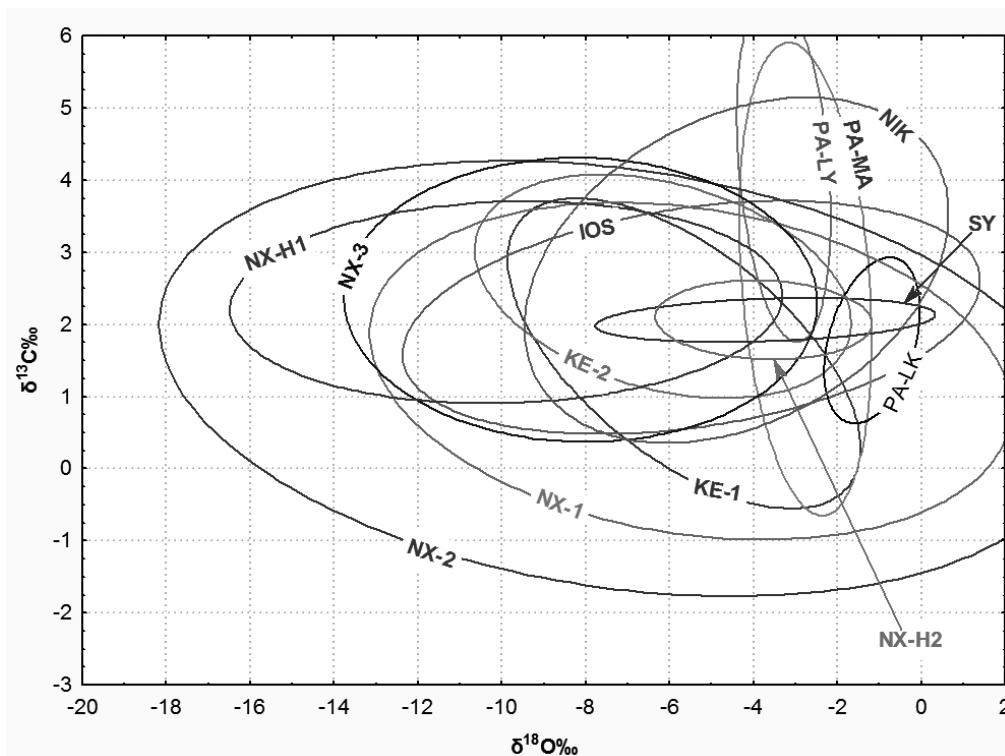
Σχήμα 4.32 Διάγραμμα boxplot για το $\delta^{13}\text{C}\text{‰}$ των ομάδων από τις Κυκλάδες. Οι ομάδες είναι Κέρος (KE-1,2), Ίος (Ios), Πάρος (PA-MA,LK,LY), Σύρος (SY), Νάξος (NX-1,2,3,H1,H2) και Νικουριά (NIK).



Σχήμα 4.33 Διάγραμμα boxplot για το $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$ των ομάδων από τις Κυκλάδες. Οι ομάδες είναι Κέρος (KE-1,2), Ίος (Ios), Πάρος (PA-MA,LK,LY), Σύρος (SY), Νάξος (NX-1,2,3,H1,H2) και Νικουριά (NIK).



Σχήμα 4.34 Διάγραμμα LnMn^{2+} vs LnMGS των ομάδων από τις Κυκλάδες. Οι ομάδες είναι Κέρος (KE-1,2), Ίος (IOS), Πάρος (PA-MA,LK,LY), Σύρος (SY), Νάξος (NX-1,2,3,H1,H2) και Νικουριά (NIK).



Σχήμα 4.35 Διάγραμμα σταθερών ισotόπων των ομάδων από τις Κυκλάδες. Οι ομάδες είναι Κέρος (KE-1,2), Ίος (IOS), Πάρος (PA-MA,LK,LY), Σύρος (SY), Νάξος (NX-1,2,3,H1,H2) και Νικουριά (NIK).

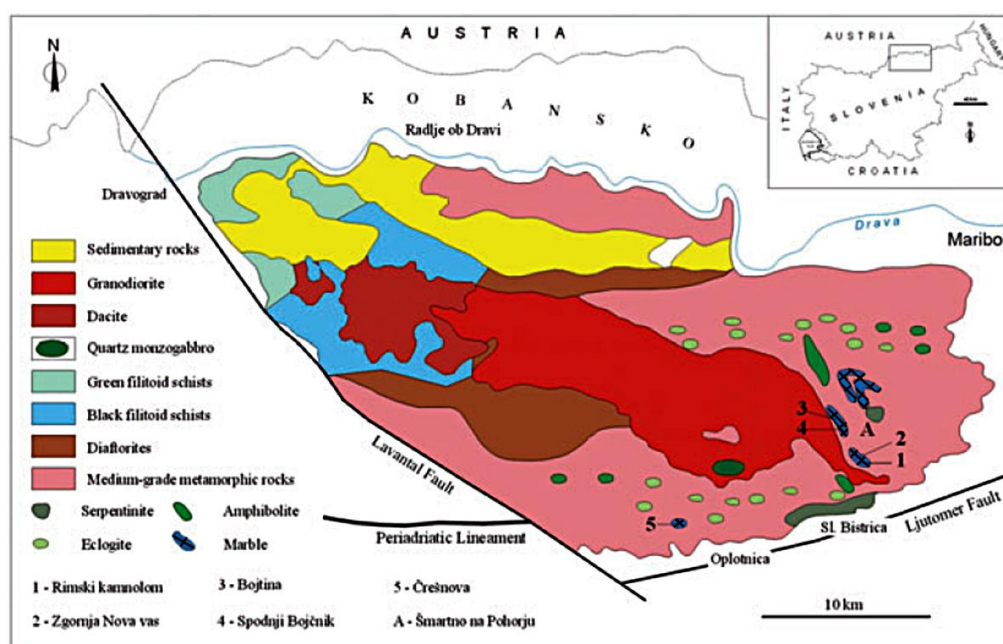
4.3 Pohorje, Σλοβενία

4.3.1 Εισαγωγή

Τα όρη Pohorje στην κεντρική Σλοβενία αποτελούν την μοναδική πηγή μαρμάρου της χώρας. Σε διάφορες περιοχές των ορέων απαντώνται μικρά λατομεία και εμφανίσεις μαρμάρου μεταξύ σχιστόλιθων και γνεύσιων, με πάχη που δεν ξεπερνούν τα 10 μέτρα. Ωστόσο, δεν έχουν εντοπιστεί πουθενά ίχνη αρχαίων εργαλείων στα μέτωπα, ενώ και τα μεγέθη τους είναι αρκετά μικρότερα από αυτά που εκμεταλλεύονταν συνήθως οι ρωμαίοι (μερικές δεκάδες μέτρα). Παρόλα αυτά στην ευρύτερη περιοχή έχουν βρεθεί 2 βωμοί αφιερωμένοι στον προστάτη των μαρμαρογλυπτών Σάξανο (Saxanus), αρκετά μπλοκ μαρμάρου που παρουσιάζουν ίχνη πρώιμης επεξεργασίας αλλά και ημίεργα μαρμάρου (Djuric 2001). Επομένως, η εκμετάλλευση των λατομείων κατά την ρωμαϊκή εποχή είναι δεδομένη και η έλλειψη ιχνών λατόμησης στα μέτωπα μπορεί να αποδοθεί σε καταστροφή τους από νεότερες/σύγχρονες εκμεταλλεύσεις.

Η μόνη επιστημονική μελέτη του μαρμάρου από το Pohorje έχει γίνει από τους Djuric et al. (2004) στην οποία με ανάλυση σταθερών ισotόπων και γεωχημικές αναλύσεις του μαρμάρου του Pohorje αλλά και δειγμάτων από πηγές μαρμάρου της Αυστρίας προσπάθησαν να προσδιορίσουν την προέλευση αρχαιολογικών αντικειμένων. Τα αποτελέσματα τους εκτός από τον προσδιορισμό της προέλευσης των αντικειμένων σε πηγές και από τις δύο χώρες, ήταν ότι με τα δεδομένα που είχαν δεν ήταν δυνατός ο διαχωρισμός των λατομείων του Pohorje μεταξύ τους ενώ παρουσιάζονταν και αρκετές ομοιότητες με το μάρμαρο της Αυστρίας.

Ο σκοπός των αναλύσεων και της επεξεργασίας τους στα πλαίσια αυτής της διατριβής είναι ο εκ νέου χαρακτηρισμός των λατομείων του Pohorje, χρησιμοποιώντας τις τεχνικές της φασματοσκοπίας EPR, των σταθερών ισotόπων και της μέτρησης του MGS και ο διαχωρισμός τους από τα υπόλοιπα λατομεία της Μεσογείου, της Αυστρίας αλλά και μεταξύ τους.



Σχήμα 4.36 Γεωλογικός χάρτης του Pohorje και οι θέσεις δειγματοληψίας των εμφανίσεων μαρμάρου: 1 - Rimski kamnolom, 2 - Zgornja Nova vas, 3 - Bojtina, 4 - Spodnji Bojcnik και 5 - Cresnova.

4.3.2 Δείγματα και αναλύσεις

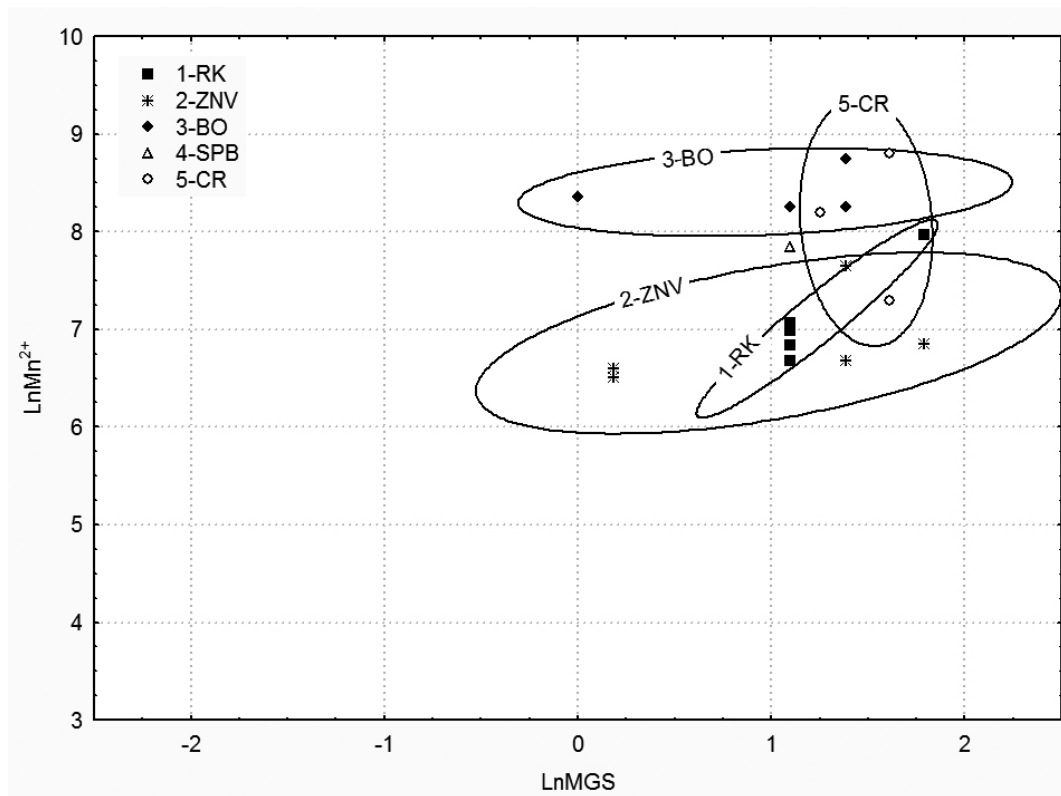
Τα 20 δείγματα που στάλθηκαν στο Εργαστήριο Αρχαιομετρίας προέρχονται από 5 διαφορετικά λατομεία και εμφανίσεις μαρμάρου στο Ροχορje: ανατολικά από τα Rimski kamnolom (1), Zgornja Nona vas (2), Bojtina (3) και Sprodnji Bojcnik (4), και δυτικά από την Cresnova (5) (Σχ. 4.36). Τα δείγματα καθαρίστηκαν, προετοιμάστηκαν και αναλύθηκαν σύμφωνα με τις διαδικασίες που περιγράφονται στο κεφάλαιο 2.

4.3.3 Αποτελέσματα αναλύσεων

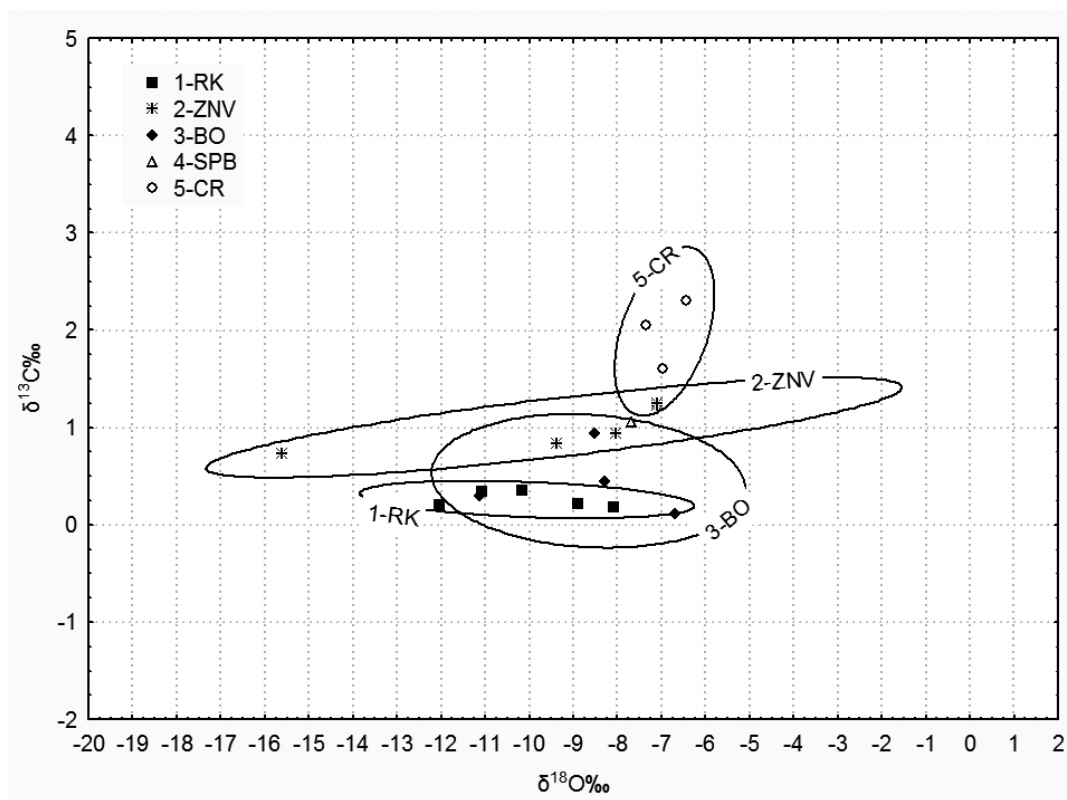
Όλα τα δείγματα από το Ροχορje είναι λευκά, με κάποια από αυτά να παρουσιάζουν γκρίζο ή ροζ φόντο, χαμηλής διαφάνειας, ετεροβλαστικά με MGS από 1 έως και 6 mm. Από τις ορυκτολογικές αναλύσεις (Jarc et al. 2010) προκύπτει ότι τα δείγματα είναι μέσης μεταμόρφωσης, κυρίως ασβεστιτικά με κάποιες δολομιτικές φλέβες στο Rimski kamnolom και στο Zgornja Nona vas, το οποίο επιβεβαιώθηκε και από τα χαρακτηριστικά φάσματα EPR των δολομιτικών δειγμάτων κάθε περιοχής. Στον πίνακα 4.6 παρατίθενται τα αποτελέσματα των αναλύσεων για τα ασβεστιτικά δείγματα ενώ στα σχήματα 4.37 και 4.38 φαίνονται τα 2 διαγράμματα που χρησιμοποιούνται στην προέλευση του μαρμάρου.

Πίνακας 4.6 Τα αποτελέσματα των αναλύσεων για τα δείγματα από την Σλοβενία.

Δείγμα	Λατομείο	MGS (mm)	$\delta^{13}\text{C}\%$	$\delta^{18}\text{O}\%$	Mn^{2+} (r.u.)	Fe^{3+} (r.u.)	Width (Gauss)
Si1	2 - ZNV	1,2	1,23	-7,09	732	11	2,6
Si2	2 - ZNV	1,2	0,94	-8,03	673	15	2,2
Si3	2 - ZNV	4,0	1,25	-7,10	798	7	2,4
Si6	2 - ZNV	4,0	0,73	-15,62	2107	20	2,8
Si7	2 - ZNV	6,0	0,84	-9,37	943	5	2,7
Si8	1 - RK	3,0	0,34	-11,07	937	4	5,1
Si9	1 - RK	3,0	0,35	-10,16	1087	8	3,1
Si10	1 - RK	3,0	0,20	-12,03	791	5	5,0
Si11	1 - RK	3,0	0,18	-8,10	1175	7	3,7
Si12	1 - RK	6,0	0,22	-8,89	2893	28	3,6
Si14	3 - BO	3,0	0,30	-11,13	3832	35	1,6
Si15	3 - BO	1,0	0,94	-8,53	4258	83	1,2
Si16	3 - BO	4,0	0,45	-8,28	6271	50	3,3
Si17	3 - BO	4,0	0,11	-6,69	3864	15	2,5
Si18	4 - SPB	3,0	1,05	-7,67	2553	42	1,7
Si19	5 - CR	3,5	1,61	-6,97	3639	12	1,7
Si20	5 - CR	5,0	2,05	-7,36	1465	4	5,0
Si21	5 - CR	5,0	2,30	-6,45	6654	54	3,9

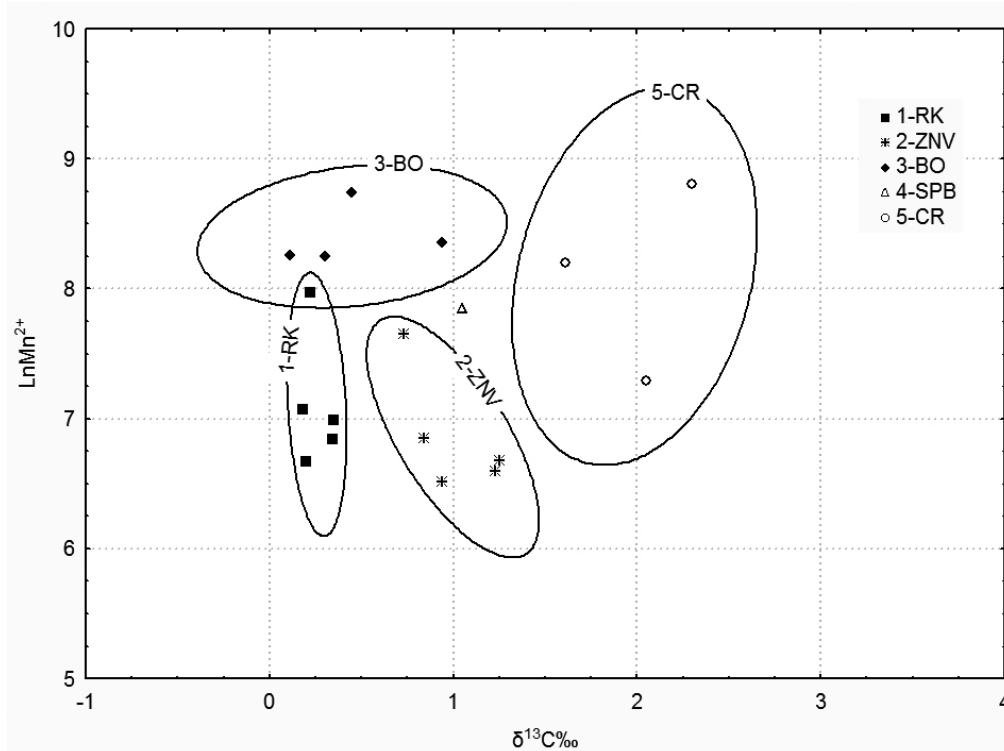


Σχήμα 4.37 Διάγραμμα LnMn^{2+} vs LnMGS για τα λατομεία του Ροχορτζε.

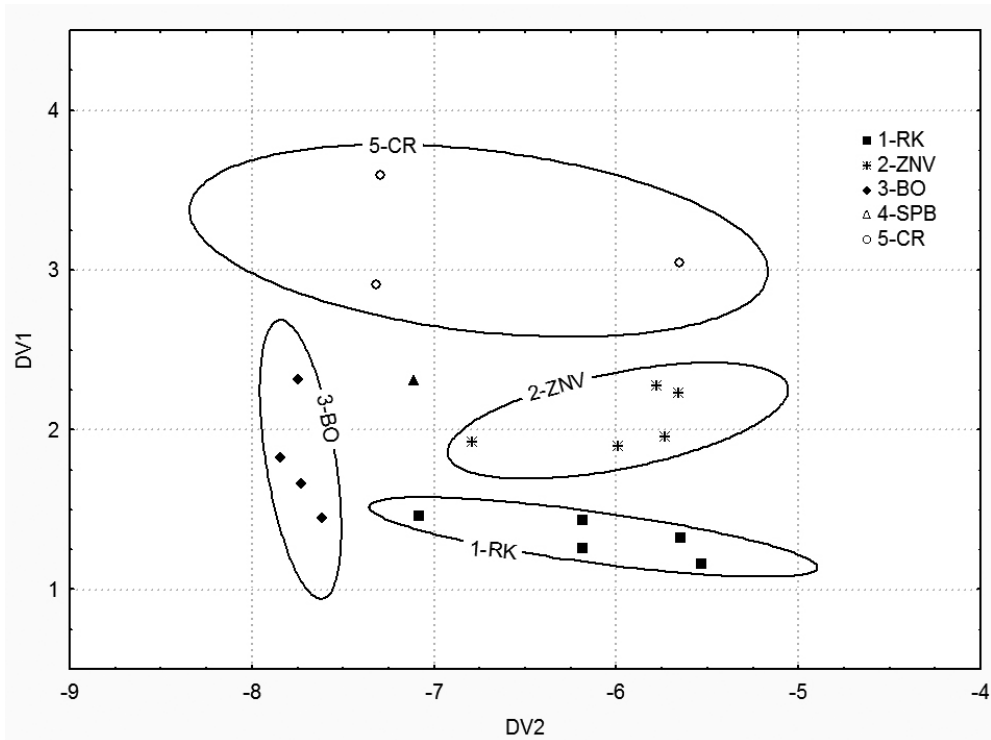


Σχήμα 4.38 Διάγραμμα σταθερών ισωτόπων για τα λατομεία του Ροχορτζε.

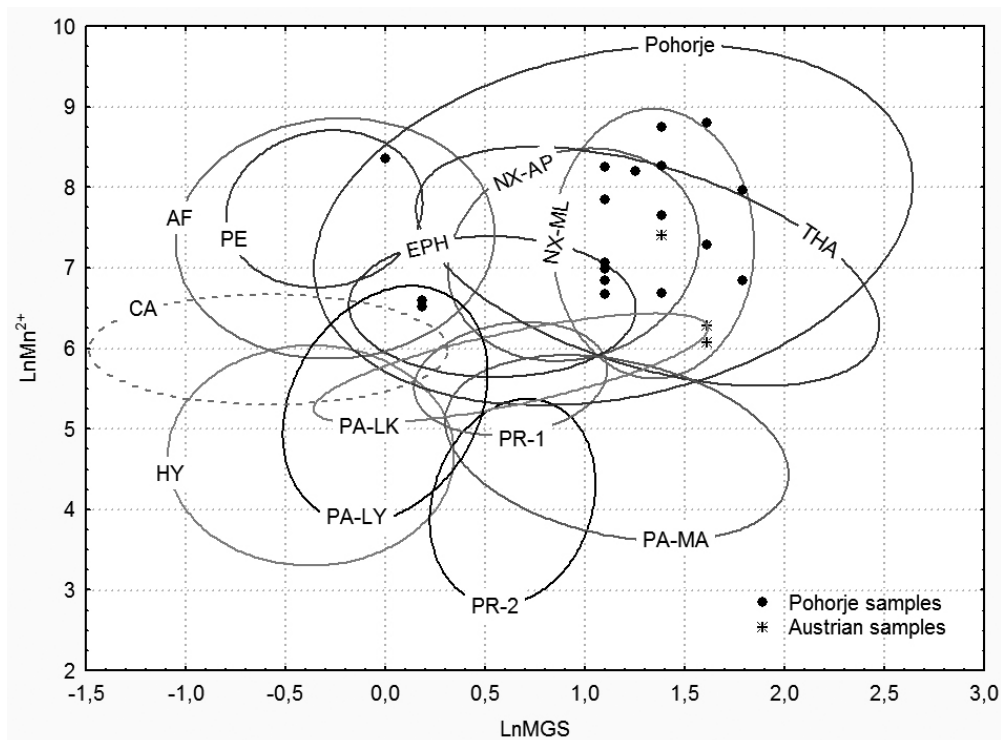
Ο μέγιστος διαχωρισμός των λατομείων από την Σλοβενία επιτυγχάνεται με τον συνδυασμό των παραμέτρων Mn^{2+} και $\delta^{13}C\%$ (Σχήμα 4.39). Σε αντίθεση με τις πηγές μαρμάρου των Κυκλάδων, όλα τα δείγματα από το Ροχορje αναλύθηκαν και με τις τρεις τεχνικές και επομένως μπορούν να χρησιμοποιηθούν συνδυαστικά και οι 6 παράμετροι για την επίτευξη ακόμα μεγαλύτερου διαχωρισμού με την εφαρμογή της ανάλυσης (συναρτησιακού) διαχωρισμού. Ωστόσο, στην εφαρμογή της ανάλυσης διαχωρισμού ο αριθμός των νέων παραμέτρων που προκύπτουν είναι ή ίσος με τον αριθμό των δειγμάτων της μικρότερης ομάδας ή μία λιγότερη από τον αριθμό των ομάδων που χρησιμοποιούνται, ανάλογα με το πιο είναι μικρότερο. Τέλος, κάθε ομάδα πρέπει να αποτελείται από 2 δείγματα και πάνω. Αυτό σημαίνει ότι στην περίπτωση των δεδομένων από την Σλοβενία, δεν μπορεί να συμπεριληφθεί το λατομείο 4-SPB, και το σύνολο των παραμέτρων που θα προκύψουν θα είναι 3 αφού ταυτόχρονα η μικρότερη ομάδα περιέχει 3 δείγματα, εξαιρουμένης της 4-SPB, και οι ομάδες είναι 4 ($4-1=3$ παράμετροι). Παρόλα αυτά με την εφαρμογή της ανάλυσης διαχωρισμού στα δείγματα και ελέγχοντας τις τιμές λάμδα για τις παραμέτρους που δίνουν την δυνατότητα διαχωρισμού των ομάδων με βάση την κάθε παράμετρο προκύπτει ότι μόνο οι 2 προαναφερθέντες παράμετροι, Mn^{2+} και $\delta^{13}C\%$, έχουν σημαντικά μεγάλους συντελεστές με τρίτη σε σειρά την Width. Δοκιμάστηκε ανάλυση συναρτησιακού διαχωρισμού με όλες τις παραμέτρους, αλλά όπως αναμενόταν ο μέγιστος διαχωρισμός επιτεύχθηκε με την χρησιμοποίηση των 3 παραμέτρων με το μεγαλύτερο λάμδα, δηλαδή τις παραμέτρους Mn^{2+} , Width και $\delta^{13}C\%$. Από τις 3 παραμέτρους που προέκυψαν το διάγραμμα που παρουσιάζει την καλύτερη διάκριση των λατομείων φαίνεται στο σχήμα 4.40. Τέλος στα διαγράμματα των σχημάτων 4.41 και 4.42 παρουσιάζεται συνολικά η περιοχή του Ροχορje σε σχέση με τα λατομεία της Μεσογείου και της Αυστρίας.



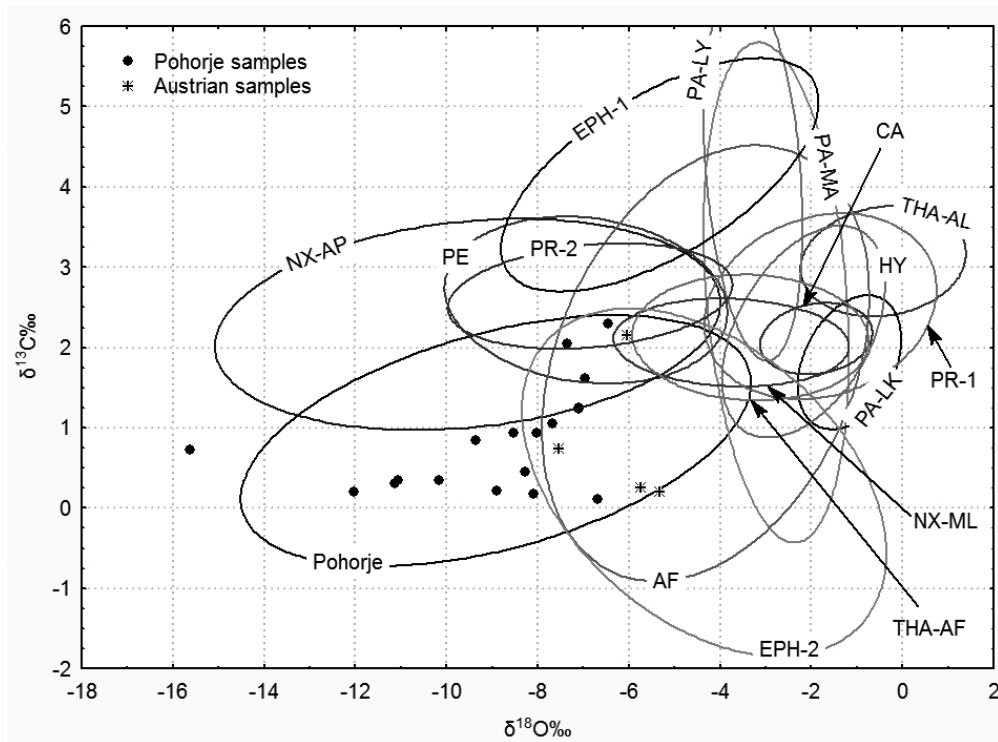
Σχήμα 4.39 Διάγραμμα μέγιστου διαχωρισμού των λατομείων του Ροχορje χρησιμοποιώντας τις παραμέτρους Mn^{2+} και $\delta^{13}C\%$.



Σχήμα 4.40 Διάγραμμα μέγιστου διαχωρισμού των λατομείων του Pohorje χρησιμοποιώντας ανάλυση διαχωρισμού με τις παραμέτρους Mn^{2+} , Width και $\delta^{13}C\%$. Οι δύο παράμετροι που προέκυψαν, DV1 και DV2, είναι γραμμικός συνδυασμός των 3 παραμέτρων Mn^{2+} , Width και $\delta^{13}C\%$.



Σχήμα 4.41 Διάγραμμα $LnMn^{2+}$ vs $LnMGS$ για τα λατομεία της Μεσογείου, του Pohorje και 3 δειγμάτων από την Αυστρία. Τα λατομεία είναι: Αφyon (AF), Πεντέλη (PE), Carrara (CA), Υμηττός (HY), Πάρος (PA-MA,LK,LY), Νάξος (NX-AP,ML), Θάσος (THA), Έφεσος (EPH), Προκόννησος (PR-1,2).



Σχήμα 4.42 Διάγραμμα σταθερών ισotόπων για τα λατομεία της Μεσογείου, του Ροχορτζε και 4 δειγμάτων από την Αυστρία. Τα λατομεία είναι: Αφγιον (AF), Πεντέλη (PE), Carrara (CA), Υμηττός (HY), Πάρος (PA-MA,LK,LY), Νάξος (NX-AP,ML), Θάσος (THA-AL,AF), Έφεσος (EPH-1,2), Προκόννησος (PR-1,2).

Στα διαγράμματα 4.41 και 4.42 παρατηρείται μεγάλη αλληλοεπικάλυψη μεταξύ των παραμέτρων του Ροχορτζε και των παραμέτρων από τα 3 δείγματα Αυστριακών λατομείων. Επιπλέον, τα παρόμοια μακροσκοπικά χαρακτηριστικά του μαρμάρου των δύο περιοχών κάνουν την διάκρισή τους εξαιρετικά δύσκολη. Αντίθετα, το μάρμαρο από το Ροχορτζε ξεχωρίζει σχεδόν πλήρως από τα λατομεία της ανατολικής Μεσογείου. Στο διάγραμμα 4.41 αλληλεπικαλύπτεται με τα λατομεία της Νάξου και της Θάσου και σε μικρότερο βαθμό με αυτά της Εφέσου και του Αφγιον, ενώ στο διάγραμμα 4.42 ξεχωρίζει εντελώς από την Θάσο, επικαλύπτεται μερικώς με την Νάξο, την Έφεσο και το Αφγιον, ενώ ένα μεγάλο μέρος των δειγμάτων βρίσκεται σε περιοχή που δεν υπάρχει αλληλοεπικάλυψη με άλλο λατομείο.

4.4 Συμπεράσματα

Η βάση δεδομένων με τα σημαντικότερα αρχαία λατομεία του Εργαστηρίου Αρχαιομετρίας επεκτάθηκε με δείγματα και αναλύσεις σταθερών ισotόπων και φασματοσκοπίας EPR από 2 περιοχές καλύπτοντας δυο διαφορετικές χρονικές περιόδους. Συγκεκριμένα έγινε εμπλουτισμός της αρχικής, και με λίγα δείγματα, βάσης δεδομένων των πηγών μαρμάρου των Κυκλάδων με σκοπό την χρησιμοποίησή της στον προσδιορισμό της προέλευσης προϊστορικών αρχαιολογικών αντικειμένων από το Αιγαίο, και επέκταση της βάσης δεδομένων των αρχαίων λατομείων με τα ρωμαϊκά λατομεία του όρους Ροχορτζε, Σλοβενία με σκοπό την μελλοντική ανάλυση και προσδιορισμό της προέλευσης αρχαιολογικών αντικειμένων στην Ελλάδα αλλά και διεθνώς..

Η βάση δεδομένων των Κυκλάδων αρχικά περιλάμβανε τα δείγματα από τα αρχαία λατομεία (Αρχαϊκά και ύστερα) της Πάρου και της Νάξου καθώς και λιγοστά δείγματα από την Νοτιοανατολική Νάξο και την Κέρο. Με την πραγματοποίηση εκτενούς και μακρόχρονης εξόρυξης στα νησιά των Κυκλάδων Νάξο, Κέρο, Ίο, Σύρο, Νικουριά, Σχοινούσα και Ηρακλεία, εξετάστηκε και χαρακτηρίστηκε το μάρμαρο συνολικά των παραπάνω νησιών και έγινε στοχευμένη δειγματοληψία σε καλής ποιότητας μάρμαρο το οποίο είναι πιθανό να έχει χρησιμοποιηθεί κατά την αρχαιότητα. Συνολικά 280 δείγματα και οι αναλύσεις αυτών με την φασματοσκοπία EPR, τα σταθερά ισότοπα και την μέτρηση του MGS, προστέθηκαν στην βάση δεδομένων. Τέλος, χρησιμοποιώντας στατιστικές μεθόδους έγινε ο μέγιστος διαχωρισμός των περιοχών αυτών, ο οποίος όμως εξαιτίας των ομοιοτήτων του μαρμάρου των πηγών δεν είναι πάντα δυνατός σε ένα καθαρά μαθηματικό σύστημα δεδομένων αλλά απαιτεί σε πολλές περιπτώσεις και αξιοποίηση ποιοτικών χαρακτηριστικών και ιστορικών και πληροφοριών, όπως θα συζητηθεί παρακάτω. Η βάση δεδομένων για τις Κυκλάδες και τα διαγράμματα διαχωρισμού χρησιμοποιήθηκαν στο κεφάλαιο 5 για τον προσδιορισμό της προέλευσης των ειδωλίων και αγγείων από την ανασκαφή της Κέρου.

Για τον χαρακτηρισμό των ρωμαϊκών λατομείων της Σλοβενίας στο όρο Pohorje, την μόνη πηγή μαρμάρου της χώρας, στάλθηκαν 20 δείγματα από 5 λατομεία για αναλύσεις με τις τεχνικές του EPR, σταθερών ισωτόπων και μέτρησης MGS. Από τα αποτελέσματα των αναλύσεων έγινε εφικτός ο χαρακτηρισμός των αρχαίων λατομείων και με εφαρμογή στατιστικών μεθόδων πραγματοποιήθηκε πλήρης διαχωρισμός των λατομείων. Τα αποτελέσματα από τα 20 δείγματα θεωρούνται ικανοποιητικά και αρκετά σε πρώτο στάδιο για τον προσδιορισμό της προέλευσης αρχαιολογικών αντικειμένων που θα πραγματοποιηθούν στο μέλλον. Ωστόσο, είναι πιθανό, να χρειαστούν και άλλες αναλύσεις νέων δειγμάτων, αν τα αρχαιολογικά δείγματα δείξουν μεγαλύτερη κύμανση των παραμέτρων τους από αυτά που μετρήθηκαν στα 20 γεωλογικά δείγματα.

Κεφάλαιο 5

5. Προέλευση του μαρμάρου προϊστορικών ειδωλίων και αγγείων από την ανασκαφή της Κέρου

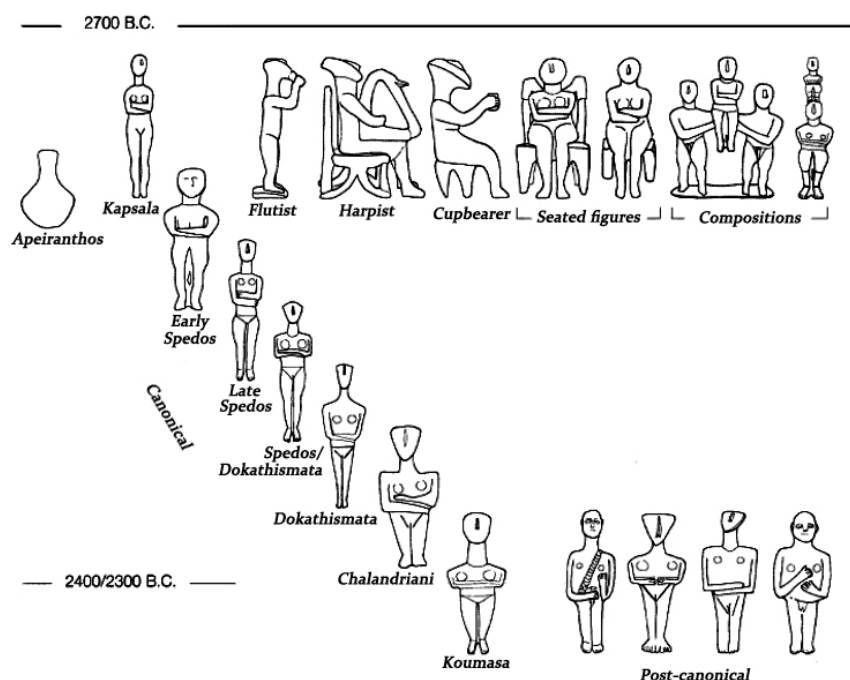
5.1 Εισαγωγή

Ο κυκλαδικός πολιτισμός, ο οποίος άκμασε στην εποχή του χαλκού, έγινε γνωστός κατά πρώτο λόγο από τα μαρμάρινα αγαλματίδια γυναικείων κυρίως μορφών με τα διπλωμένα χέρια, τα οποία έρχονταν στο φως από τις αρχές και τα μέσα του προηγούμενου αιώνα, στην Νάξο και στην Κέρο, κυρίως από λαθρανασκαφές σε τάφους. Στην περιοχή του Κάβου, στο δυτικό άκρο της Κέρου και απέναντι από την νησίδα Δασκαλειό, έχει ανασκαφεί ο λεγόμενος «βόρειος αποθέτης» από τον Χρ. Ντούμα το 1963, και παρά το γεγονός ότι τα προηγούμενα χρόνια είχε εκτενώς λαθρανασκαφεί, κατά την ανασκαφή ήρθαν στο φως εκατοντάδες θραύσματα κυκλαδικών ειδωλίων. Το ίδιο έγινε και κατά τις επόμενες ανασκαφές στην ίδια θέση από την Φ. Ζαφειρόπουλου, το 1966 και 1967, αλλά και τους Χρ. Ντούμα, Λ. Μαραγκού και C. Renfrew το 1987, χωρίς να μπορεί να επιλυθεί το μεγάλο μυστήριο της χρήσης και της προέλευσης των σπασμένων κυκλαδικών ειδωλίων.

Την τριετία 2006-2008 πραγματοποιήθηκαν νέες συστηματικές ανασκαφές από τον καθηγητή Colin Renfrew στον ονομαζόμενο «νότιο αποθέτη», μερικές εκατοντάδες μέτρα νοτιότερα από την θέση του βόρειου αποθέτη καθώς και στην νησίδα Δασκαλειό με σκοπό την ανεύρεση νέων στοιχείων τόσο για το μυστήριο των ειδωλίων όσο και για το ρόλο και την σπουδαιότητα της Κέρου στην αρχαιότητα, αφού και τα ευρήματα των προηγούμενων χρόνων μαρτυρούν μια πολύ σημαντική θέση για την εποχή του χαλκού. Τα μαρμάρινα ευρήματα της νέας αυτής ανασκαφής, ειδώλια και αγγεία, αποτελούν το αντικείμενο μελέτης αυτού του κεφαλαίου, για τα οποία θα προσδιοριστεί η προέλευσή τους χρησιμοποιώντας τις τεχνικές, μεθοδολογίες και βάσεις δεδομένων που αναλύθηκαν και αναπτύχθηκαν στα κεφάλαια 2, 3 και 4.

5.2 Κυκλαδικά ειδώλια της Κέρου

5.2.1 Δείγματα και δειγματοληψία



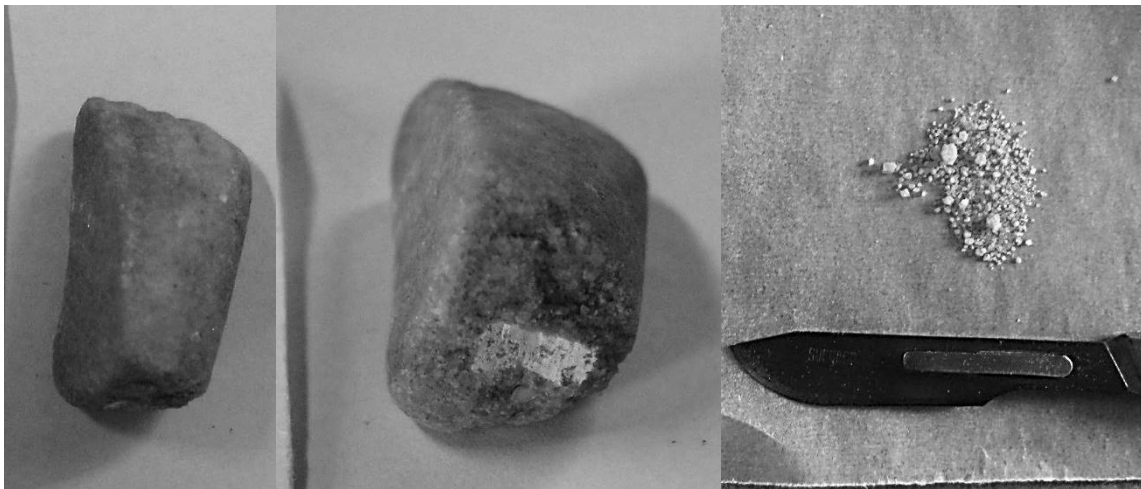
Σχήμα 5.1 Τύποι κυκλαδικών ειδωλίων (Sotirakoroulou 2005)

Όλα τα κυκλαδικά ειδώλια που ανασκάφηκαν το 2006-2008 εξετάστηκαν λεπτομερώς, είτε στην προσωρινή αποθήκη της ανασκαφής, είτε στην αποθήκη του αρχαιολογικού μουσείου της Νάξου, όπου μεταφέρθηκαν, τα επόμενα χρόνια. Όπως περιγράφηκε στο κεφάλαιο 2 χρησιμοποιήθηκε δυνατή πηγή ψυχρού φωτός, γεωλογικός μεγεθυντικός φακός (λούπα) και κλίμακα. Στα ειδώλια που εξετάστηκαν στο μουσείο χρησιμοποιήθηκε και οπτικό μικροσκόπιο, ενώ το ίδιο έγινε και για αρκετά από αυτά, όταν ήταν απαραίτητο, κατά την εξέταση στο χώρο της ανασκαφής, αφού υπήρχε μόνο ένα μικροσκόπιο και μοιραζόταν από διάφορες ερευνητικές ομάδες.

Κατά την οπτική εξέταση των συνολικά 565 θραυσμάτων κυκλαδικών ειδωλίων που βρέθηκαν σε Κάβο και Δασκαλειό, έγινε η ακριβής μέτρηση του MGS, είτε από φυσικά σπασμένες επιφάνειες είτε από την αρχική επιφάνεια των αντικειμένων, ο χαρακτηρισμός του χρώματος, της διαφάνειας και των χαρακτηριστικών της υφής του μαρμάρου, ενώ έγινε και κατάταξη των αντικειμένων σε ομάδες βάση της συνολικής διάβρωσής τους, η οποία σε πολλές περιπτώσεις ήταν πολύ έντονη σε βαθμό που να καθιστά τον ακριβή χαρακτηρισμό της διαφάνειας, του χρώματος και των χαρακτηριστικών του μαρμάρου αρκετά δύσκολη. Σε αυτές τις περιπτώσεις, της έντονης διάβρωσης, τα χαρακτηριστικά καταγράφηκαν με βάση την εμπειρία που έχουμε αποκομίσει από εξέταση πολλών μαρμάρινων αντικειμένων στο παρελθόν, σε αρκετές βέβαια περιπτώσεις η καταγραφή εμπεριέχει μεγάλο βαθμό αβεβαιότητας.

Προκειμένου να επιταχυνθεί ο χρόνος δειγματοληψίας και με δεδομένο ότι η άδεια συνήθως καθυστερεί, η επιλογή των δειγμάτων και η αίτηση έγινε πριν ολοκληρωθεί η εξέταση όλων των αντικειμένων αλλά αφού είχε εξεταστεί περίπου το 50% αυτών. Από τα αποτελέσματα της οπτικής

εξέτασης, επιλέχθηκαν 89 θραύσματα ειδωλίων, τα οποία αντιπροσωπεύουν όλες τις ποικιλίες μαρμάρου που εντοπίστηκαν, αλλά και όλες τις τυπολογικές ομάδες ειδωλίων (Σπεδού, Χαλανδριανής, Δωκαθισμάτων κλπ) με αρκετά δείγματα ανά κατηγορία. Αφού εκδόθηκε η άδεια πραγματοποιήθηκε η δειγματοληψία των επιλεγμένων αντικειμένων στην αποθήκη του αρχαιολογικού μουσείου της Νάξου. Το μικρό μέγεθος πολλών από αυτά, καθώς και η έντονη διάβρωση τους περιέπλεξε αρκετά την διαδικασία της λήψης δείγματος αλλά και την επεξεργασία τους στην συνέχεια. Η θέση δειγματοληψίας ήταν πάντα σε σπασμένη επιφάνεια και το δείγμα λήφθηκε με την βοήθεια λεπτού καλεμιού. Στις περισσότερες των περιπτώσεων το δείγμα αποτελούταν από τρίμματα μερικών κόκκων μαρμάρου (Σχ. 5.2).



Σχήμα 5.2 Από αριστερά προς δεξιά, άκρο ποδιού κυκλαδικού ειδωλίου τύπου Σπεδού, μήκους 3,6cm, θέση δειγματοληψίας στην σπασμένη πίσω επιφάνεια και τελικό δείγμα.

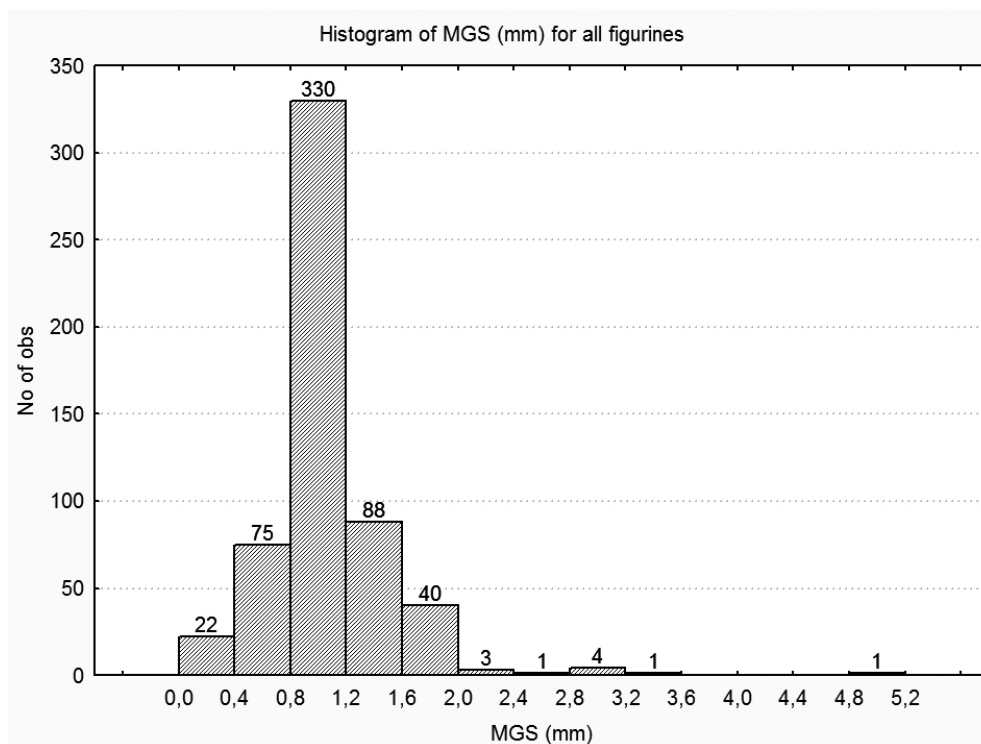
5.2.2 Αποτελέσματα οπτικής εξέτασης των ειδωλίων

Τα αποτελέσματα της οπτικής εξέτασης φαίνονται στον πίνακα 1 του παραρτήματος (λόγω του μεγάλου μεγέθους του). Σε αυτόν παρατίθενται το χρώμα και οι πιθανές φλέβες που αναγνωρίστηκαν, η διαφάνεια και το MGS μαζί με τον κωδικό του αντικειμένου, το ανασκαφικό τετράγωνο που βρέθηκε, το τμήμα του ειδωλίου που σώζεται, τον τύπο του ειδωλίου όπως αποδόθηκε από τους αρχαιολόγους μετά από την αρχαιολογική εξέταση και τον βαθμό διάβρωσης με τιμές από 1 έως 5, με 1 να έχουν τα καλύτερα διατηρημένα και 5 να έχουν τα περισσότερο διαβρωμένα. Ο βαθμός διάβρωσης προσδιορίστηκε συγκριτικά από τα μικροσκοπικά χαρακτηριστικά (επικαθίσεις, ρηγματώσεις, αποκολλήσεις κόκκων κ.α.) (Maniatis and Tambakopoulos in print).

Μετρήσεις Maximum Grain Size

Στο σχήμα 5.3 φαίνεται η κατανομή του MGS για τα 565 ειδώλια σε μορφή ιστογράμματος. Όπως παρατηρείται η μεγάλη πλειοψηφία των ειδωλίων είναι φτιαγμένα από μάρμαρο με MGS από 0,2 έως 2 mm, ενώ η μέση τιμή της κατανομής είναι περίπου στο 1.0 mm. Από τα 565 ειδώλια, μόνο 10 έχουν MGS > 2, από τα οποία 6 έχουν περίπου 3.0 mm και ένα έχει 5.0 mm. Αυτό το αποτέλεσμα αποκτά ιδιαίτερο ενδιαφέρον αν ληφθεί υπόψη ότι το χονδρόκοκκο μάρμαρο στις Κυκλάδες είναι άφθονο και αν η επιλογή του μαρμάρου γινόταν τυχαία η κατανομή όφειλε να είναι μετατοπισμένη προς τις μεγαλύτερες τιμές του MGS. Το αποτέλεσμα λοιπόν του σχήματος 5.3 μας δείχνει ότι, οι

τεχνίτες που κατασκεύαζαν τα κυκλαδικά ειδώλια, είτε α) επέλεξαν προσεκτικά τις ποικιλίες μαρμάρου που χρησιμοποιούσαν, ώστε να είναι λεπτόκοκκο που ενδεχομένως σκαλίζονταν και γυαλιζονταν ευκολότερα, είτε β) έμεναν και εργάζονταν σε περιοχές που υπήρχε μόνο λεπτόκοκκο μάρμαρο.



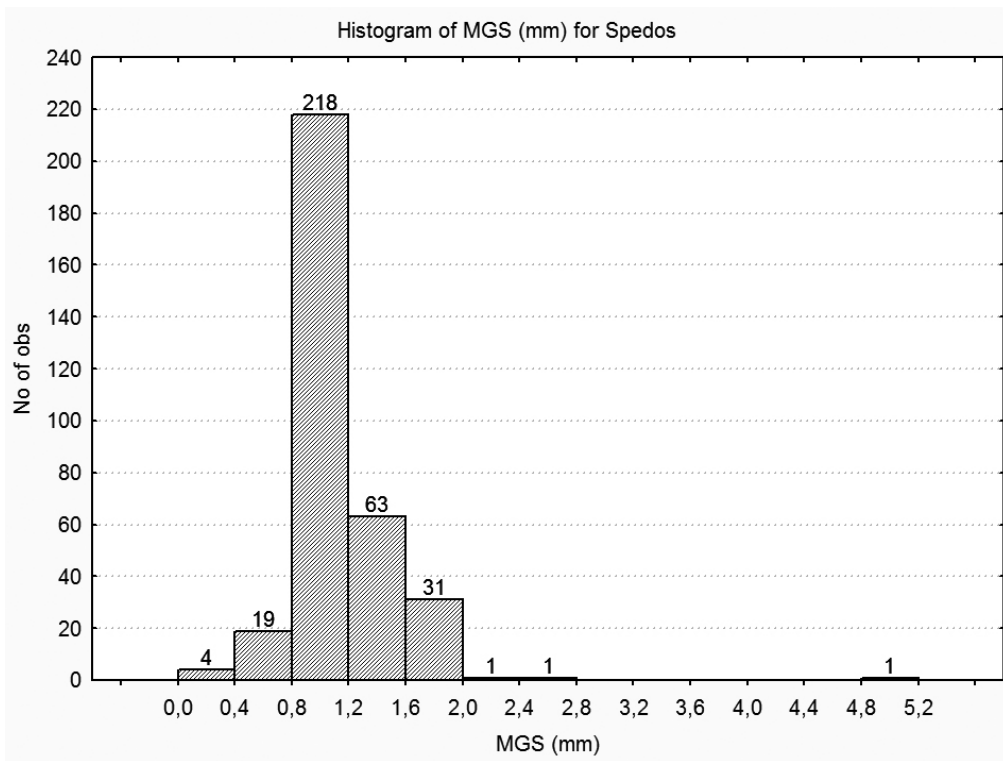
Σχήμα 5.3 Ιστόγραμμα του MGS για τα 565 ειδώλια της ανασκαφής της Κέρου.

Εξετάζοντας την κατανομή του MGS ανά τυπολογική κατηγορία ειδωλίων τα αποτελέσματα συνοψίζονται ως εξής:

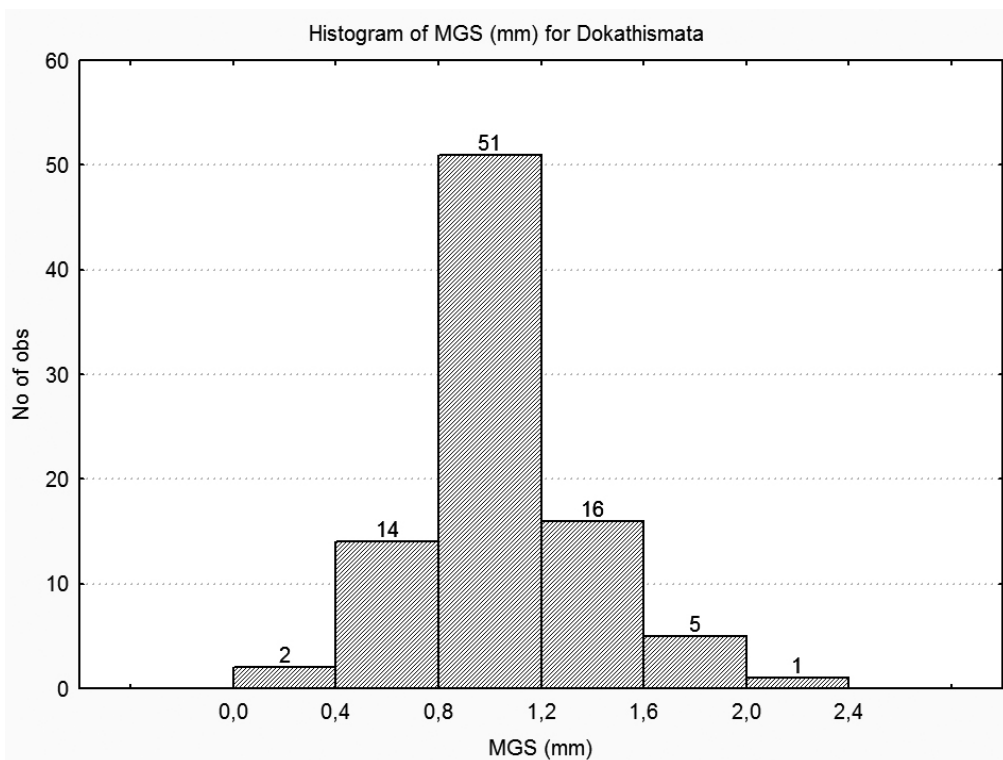
Τα ειδώλια τύπου *Σπεδού* (Σχ. 5.4) ακολουθούν την γενική κατανομή (όντας και τα περισσότερα, σε μεγάλο βαθμό διαμορφώνουν και την συνολική κατανομή) με την διαφορά ότι συγκεντρώνονται στην περιοχή MGS από 0,8 έως 2,0 mm, ενώ τα πολύ λεπτόκοκκα ($MGS < 0,8$ mm) αποτελούν μόλις το 3,8% του συνόλου των ειδωλίων τύπου *Σπεδού*. Επιπλέον μόνο δύο ειδώλια είναι φτιαγμένα από χονδρόκοκκο μάρμαρο, ένα με $MGS = 3,0$ mm και ένα με 5,0 mm. Στην ίδια κατηγορία έχουν συμπεριληφθεί και 3 ειδώλια υποκατηγορίας *Σπεδού-Κάβου* τα οποία έχουν $MGS = 1,5$ mm, αλλά και 2 ειδώλια υποκατηγορίας *Σπεδού-Καψάλα*, τα οποία έχουν $MGS 1,0$ και 1,4 mm και δεν διαφοροποιούνται από τα υπόλοιπα ειδώλια τύπου *Σπεδού*.

Τα ειδώλια τύπου *Δωκαθισμάτων* (Σχήμα 5.5α) φαίνεται να έχουν φτιαχτεί στην πλειοψηφία τους από μάρμαρο με MGS από 0,4 έως 1,6 mm, με το μέγιστο της κατανομής να είναι στο 1,0 mm, όπως και στην κατανομή του τύπου *Σπεδού*. Ωστόσο αυτά με πολύ λεπτόκοκκο μάρμαρο, $MGS \leq 0,8$ mm, είναι αρκετά περισσότερα από αυτά του τύπου *Σπεδού*, με ποσοστό 19% έναντι 3,8%, ενώ απουσιάζουν εντελώς ειδώλια από μάρμαρο με MGS μεγαλύτερο από 2,2mm. Όσο αφορά την υποκατηγορία *Δωκαθίσματα-Ακρωτήρι* (Σχ. 5.5β) φαίνεται ότι απουσιάζουν οι ακραίες τιμές σε

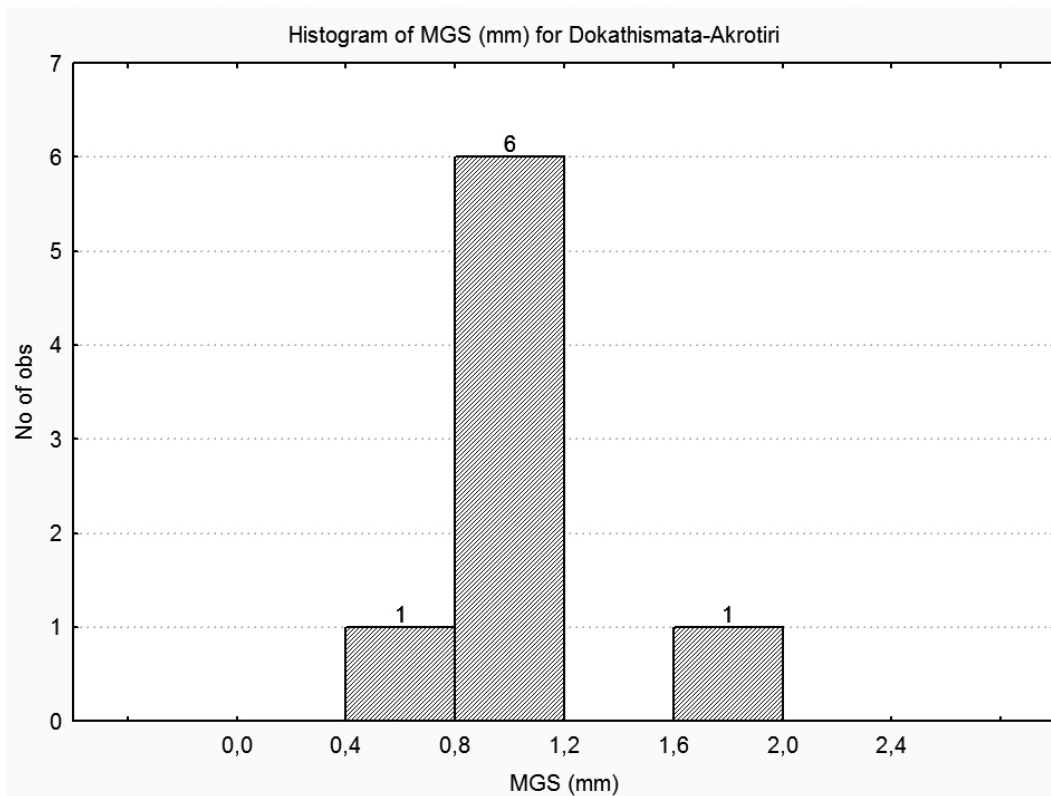
σχέση με τα *Δωκαθίσματα*, ωστόσο τα λίγα δείγματα δεν είναι ικανά για να τα διαφοροποιήσουν από την γενική κατανομή της κατηγορίας.



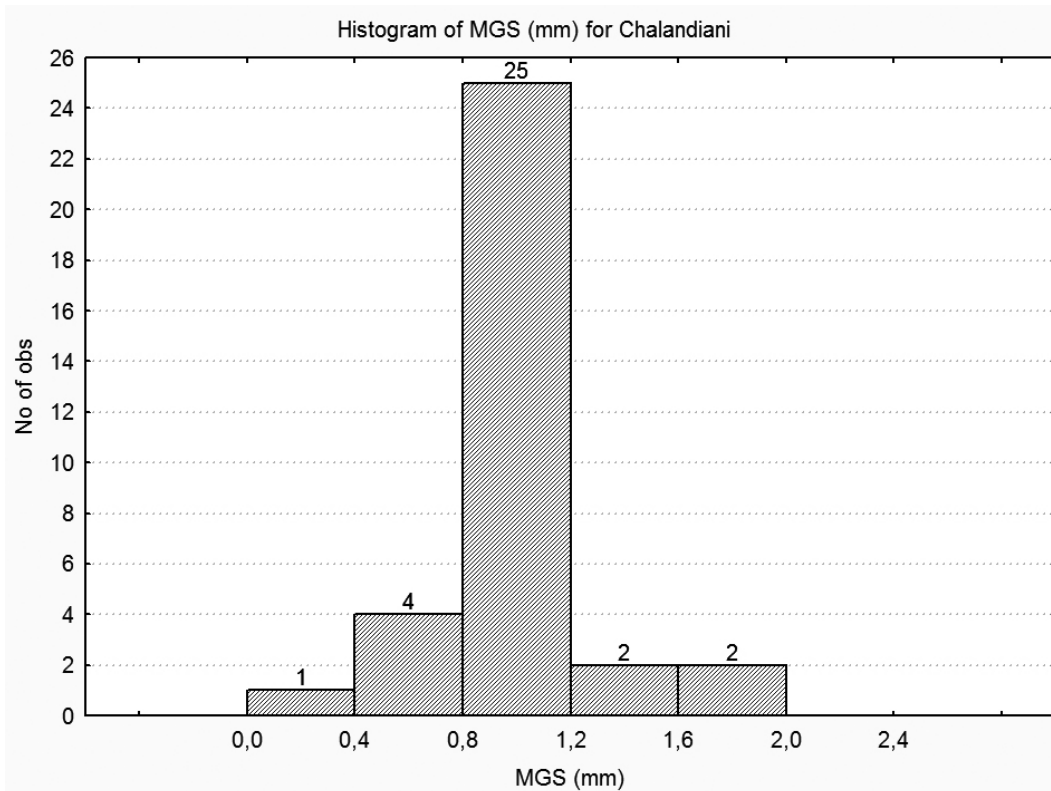
Σχήμα 5.4 Ιστόγραμμα του MGS για τα ειδώλια τύπου *Σπεδού*.



Σχήμα 5.5α Ιστόγραμμα του MGS για τα ειδώλια τύπου *Δωκαθισμάτων*.



Σχήμα 5.5β Ιστόγραμμα του MGS για τα ειδώλια τύπου Δωκαθισμάτων και υποκατηγορίας Ακρωτήρι.



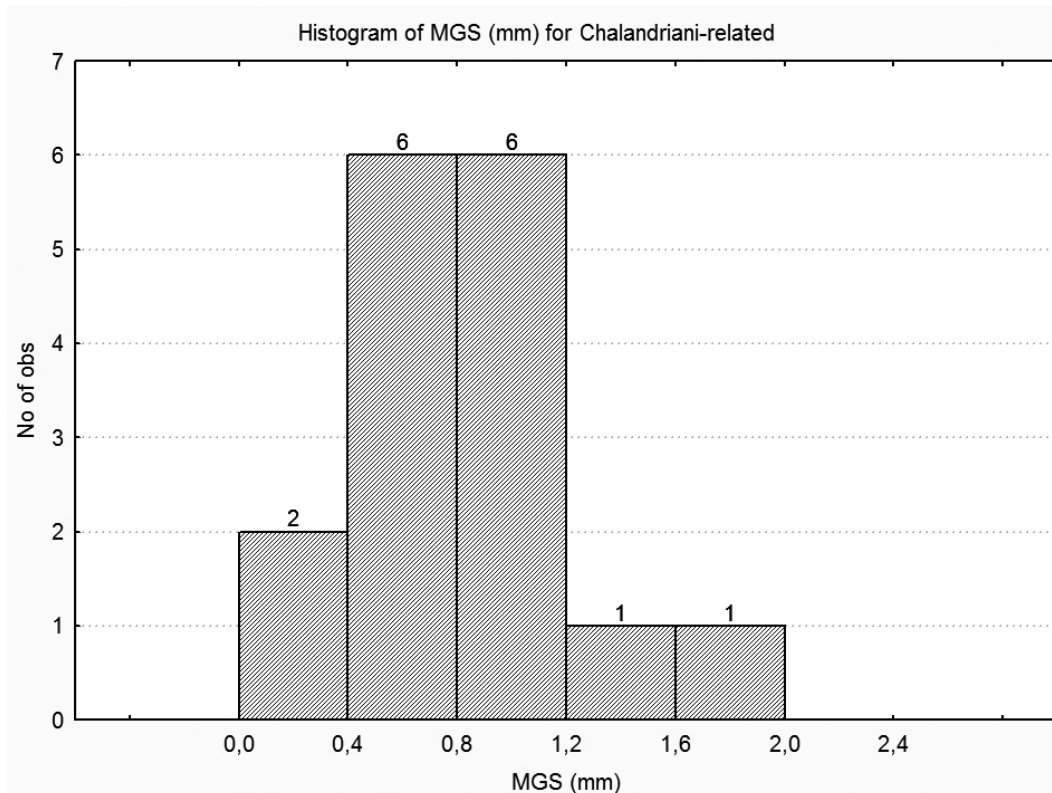
Σχήμα 5.6 Ιστόγραμμα του MGS για τα ειδώλια τύπου Χαλανδριανής.

Τα ειδώλια τύπου *Χαλανδριανής* (Σχ. 5.6) συγκεντρώνονται σε ποσοστό σχεδόν 74% στην τιμή 1,0 mm (0,8-1,2 mm), ενώ τα υπόλοιπα μοιράζονται σε πιο λεπτόκοκκα με MGS από 0 έως 0,8 mm (14%) και πιο χονδρόκοκκα με MGS από 1,2 έως 2,0 mm (12%). Η εικόνα αυτή για τα ειδώλια τύπου *Χαλανδριανής* υποδεικνύει σε μεγάλο βαθμό την συστηματική εκμετάλλευση μίας συγκεκριμένης πηγής μαρμάρου για την παραγωγή των περισσότερων από αυτά.

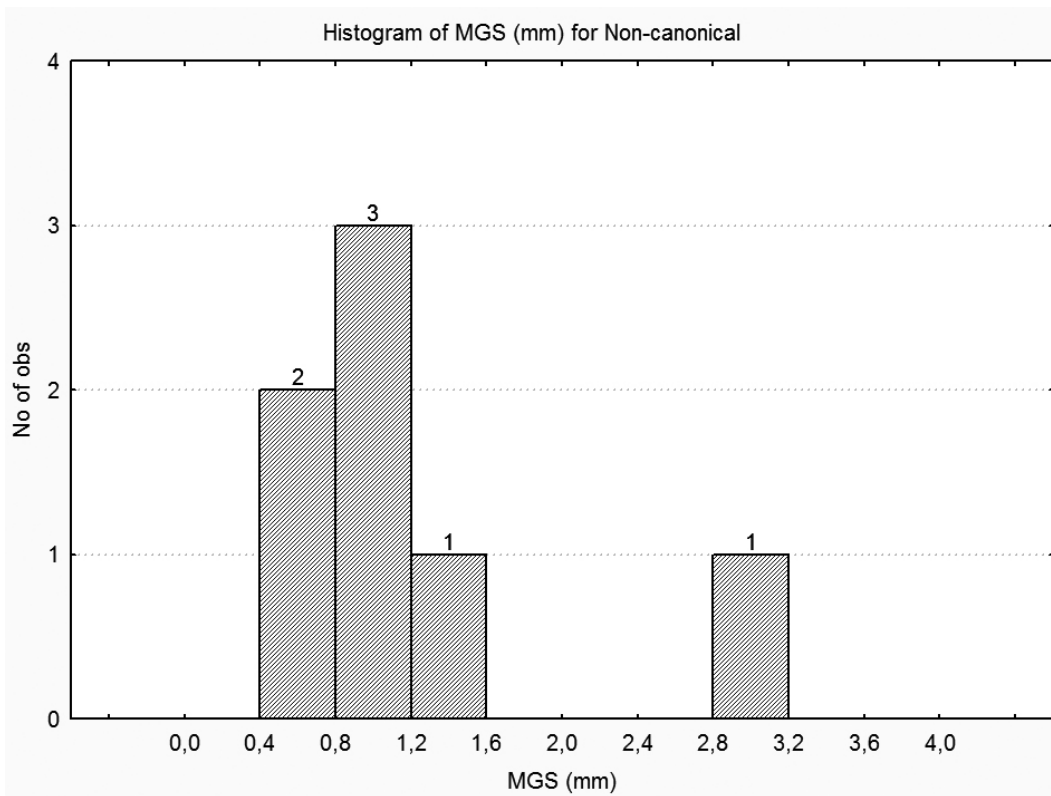
Τα ειδώλια τύπου *Παραλλαγή-Χαλανδριανής* (Chalandriani-Related) (Σχ. 5.7) έχουν παρόμοια κατανομή MGS με τα τύπου *Χαλανδριανή*, αφού είναι φτιαγμένα από μάρμαρο με MGS από 0,1 μέχρι 2,0 mm. Η διαφορά τους όμως είναι ότι σε ποσοστό 50% είναι φτιαγμένα από λεπτόκοκκο ή πολύ λεπτόκοκκο μάρμαρο (MGS ≤ 0,8 mm).

Τα ειδώλια *Μη-Κανονικού* (Non-Canonical) τύπου αν και μόλις 7 αντικείμενα φαίνεται να έχουν την γενική κατανομή των ειδωλίων με MGS από 0,5 έως 3,2 (Σχ. 5.8). Συγκεκριμένα 2 ειδώλια έχουν MGS = 0,5 mm, 4 ειδώλια με MGS από 0,9 έως 1,5 και 1 με MGS = 3,2 mm.

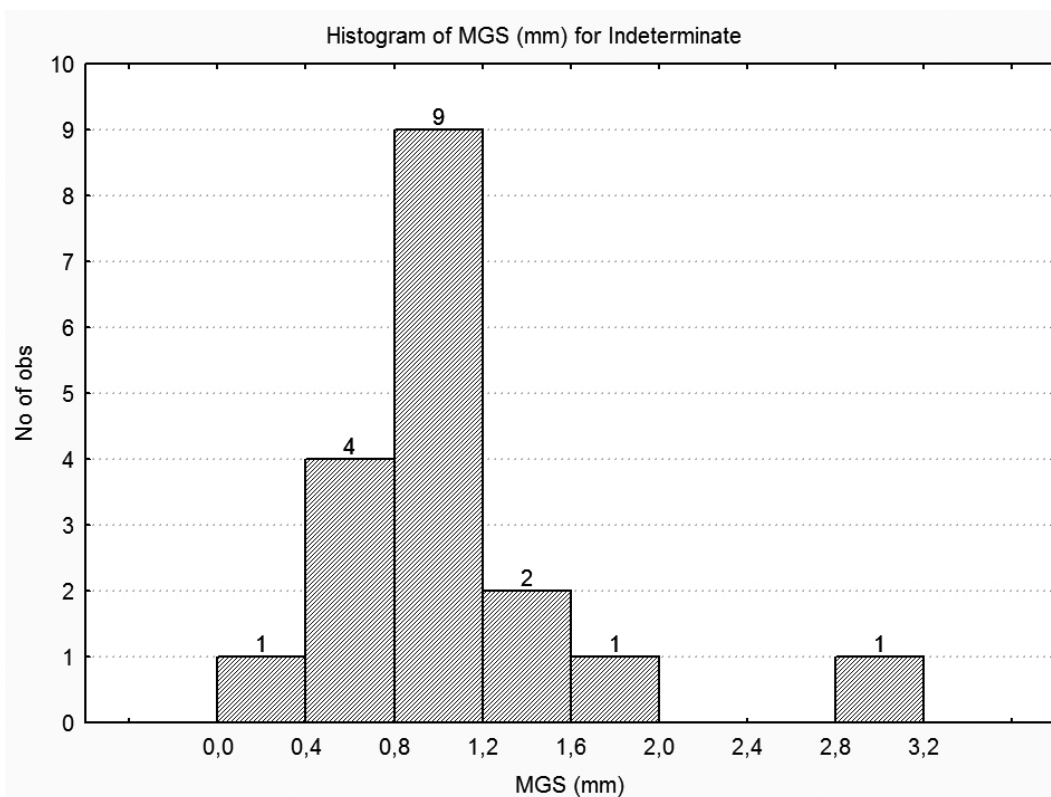
Στο σχήμα 5.9 φαίνεται η κατανομή του MGS για τα ειδώλια με διπλωμένα χέρια (Folded arms Figurine – F.A.F.) των οποίων ο τύπος δεν είναι κάποιος από τους προηγούμενους ή δεν μπορεί να καθοριστεί από το σωζόμενο τμήμα του ειδωλίου (*Indeterminate variety*). Όπως αναμένεται η κατανομή τους ακολουθεί σε μεγάλο βαθμό την γενική κατανομή, με MGS από 0,2 έως και 3,0 mm και την πλειονότητα αυτών να συγκεντρώνονται στην τιμή 1,0 mm. Ωστόσο, περίπου το 1/3 από αυτά είναι λεπτόκοκκα με MGS ≤ 0,8 mm, αν και πάλι ο αριθμός των αντικειμένων είναι σχετικά μικρός.



Σχήμα 5.7 Ιστόγραμμα του MGS για τα ειδώλια τύπου *Παραλλαγή-Χαλανδριανής*.

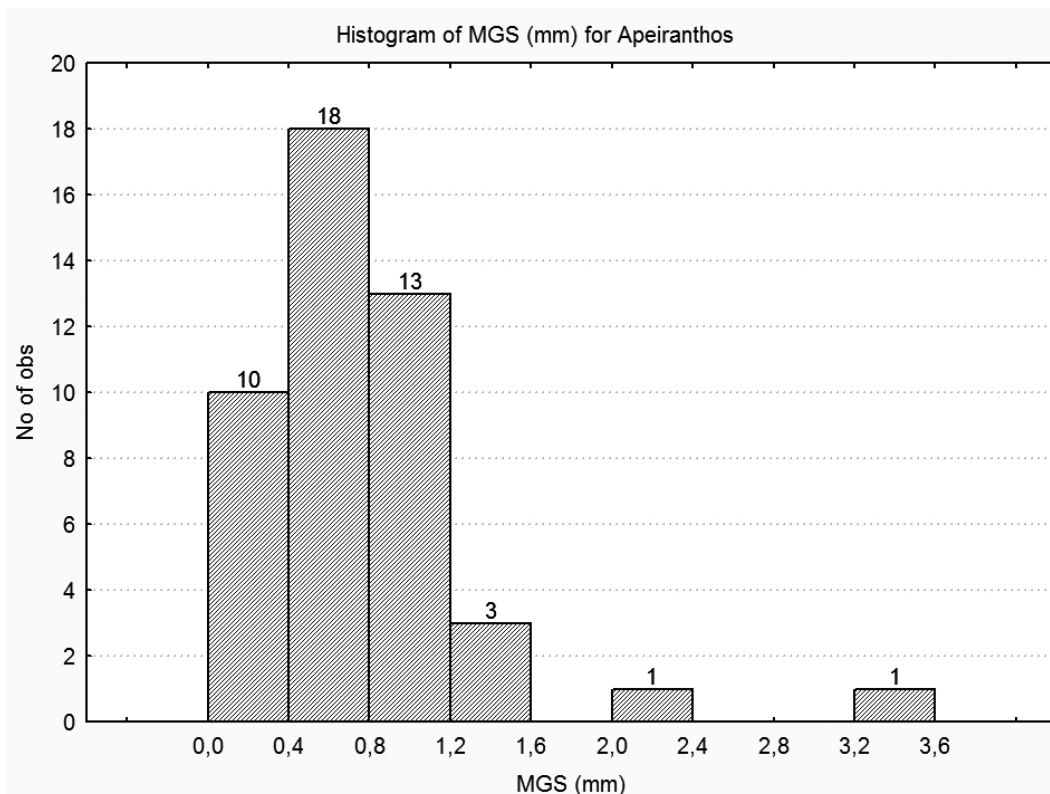


Σχήμα 5.8 Ιστόγραμμα του MGS για τα ειδώλια Μη-Κανονικού τύπου.

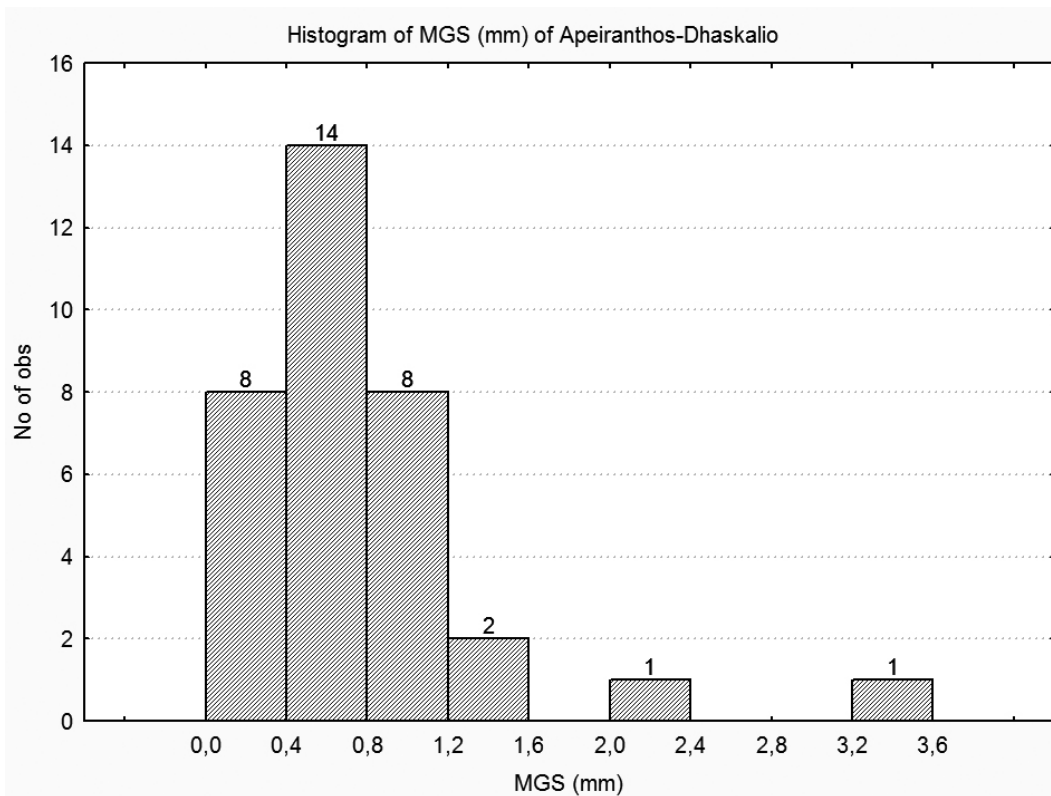


Σχήμα 5.9 Ιστόγραμμα του MGS για τα ειδώλια με διπλωμένα χέρια (FAF) Ασαφή τύπου (Ασαφή-FAF, Indeterminate FAF).

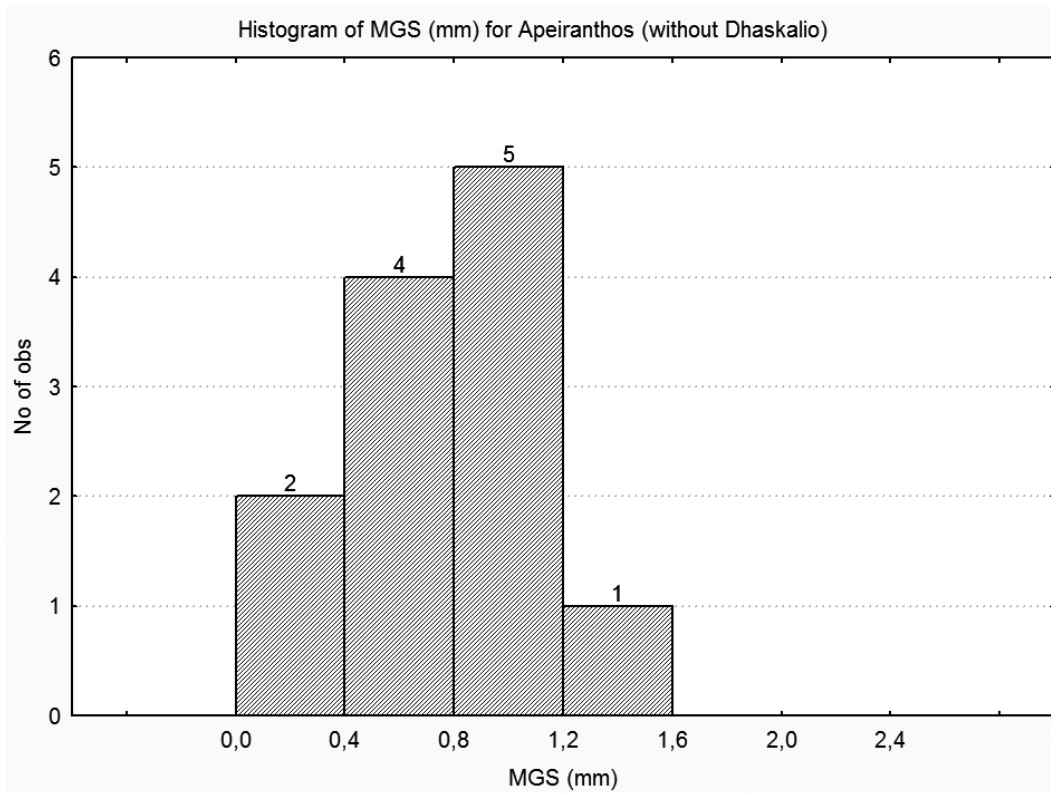
Η κατανομή του MGS των σχηματικών ειδωλίων τύπου *Απειράνθου* φαίνονται στο σχήμα 5.10α. Στο σύνολό τους τα ειδώλια *Απειράνθου* παρουσιάζουν μια ιδιαίτερη κατανομή η οποία γενικά διαφέρει από τους υπόλοιπους τύπους. Η πλειοψηφία των ειδωλίων, περίπου το 61%, είναι φτιαγμένα από πολύ λεπτόκοκκο μάρμαρο με $MGS \leq 0,8$ mm ενώ το 1/3 περίπου από αυτά είναι από πάρα πολύ λεπτόκοκκο μάρμαρο με $MGS \leq 0,4$ mm. Βρέθηκαν ωστόσο και 2 ειδώλια με $MGS > 2,0$ mm και συγκεκριμένα ένα με $MGS = 2,1$ mm και ένα με $MGS = 3,4$ mm. Υποκατηγορία του τύπου *Απειράνθου* αποτελούν τα ειδώλια τύπου *Απειράνθου-Δασκαλειό*, τα οποία πήραν το όνομά τους από τα ειδώλια που βρέθηκαν στην ομώνυμη νησίδα. Η κατανομή του MGS των ειδωλίων της υποκατηγορίας *Δασκαλειό*, τόσο αυτών που βρέθηκαν στο *Δασκαλειό* όσο και αυτών που βρέθηκαν στον *Κάβο*, φαίνονται στο σχήμα 5.10β και ακολουθούν την ίδια κατανομή με την κατανομή των ειδωλίων *Απειράνθου*, αφού αποτελούν το 74% των ειδωλίων *Απειράνθου* και ως εκ τούτου διαμορφώνουν την συνολική κατανομή σε μεγάλο βαθμό. Η κατανομή των ειδωλίων τύπου *Απειράνθου* χωρίς τα *Απειράνθου-Δασκαλειό* (Σχ. 5.10γ) δεν διαφοροποιείται ιδιαίτερα, αν και συντελείται από λίγα ειδώλια, και κυμαίνονται από 0-1,6 mm. Τέλος, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα ειδώλια *Απειράνθου-Δασκαλειό*, τα οποία βρέθηκαν στο *Δασκαλειό* και τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά τους ώθησαν τους αρχαιολόγους να τους δώσουν ξεχωριστή υποκατηγορία. Από την κατανομή του MGS (Σχ. 5.10δ) φαίνεται ότι είναι φτιαγμένα αποκλειστικά από πολύ λεπτόκοκκο μάρμαρο με παραπλήσια μακροσκοπικά και μικροσκοπικά χαρακτηριστικά γεγονός που υποδεικνύει την πιθανή κοινή προέλευση από την ίδια πηγή μαρμάρου.



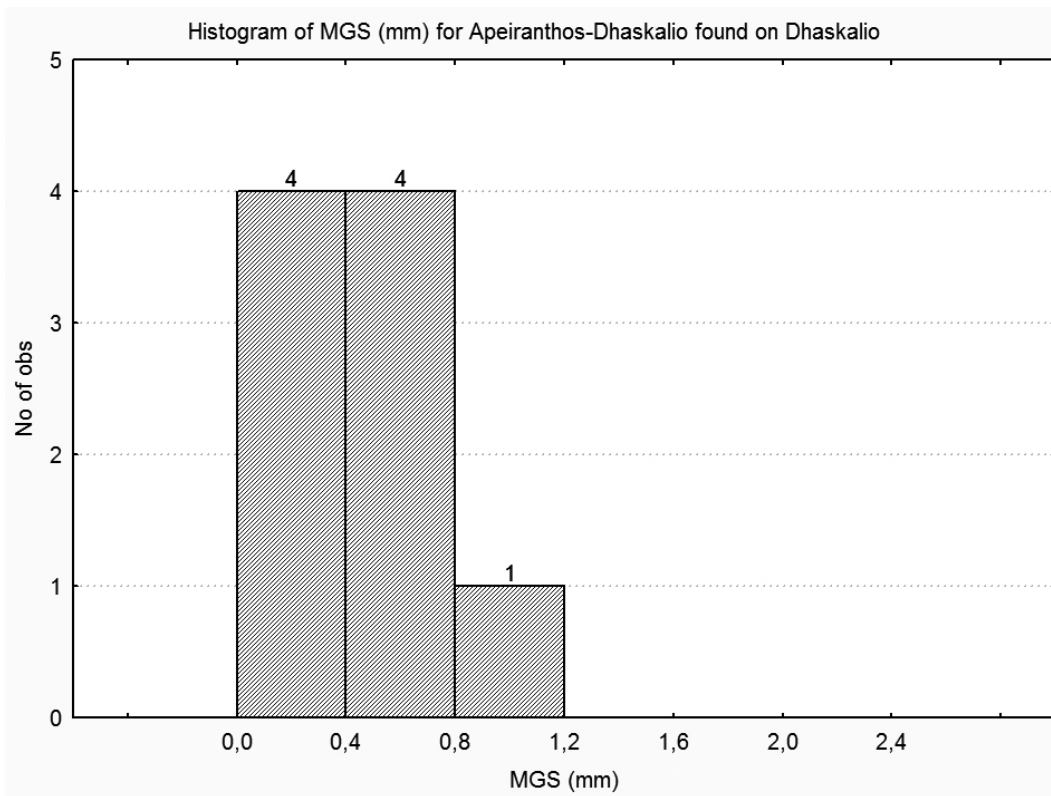
Σχήμα 5.10α Ιστόγραμμα του MGS για τα σχηματικά ειδώλια τύπου *Απειράνθου*.



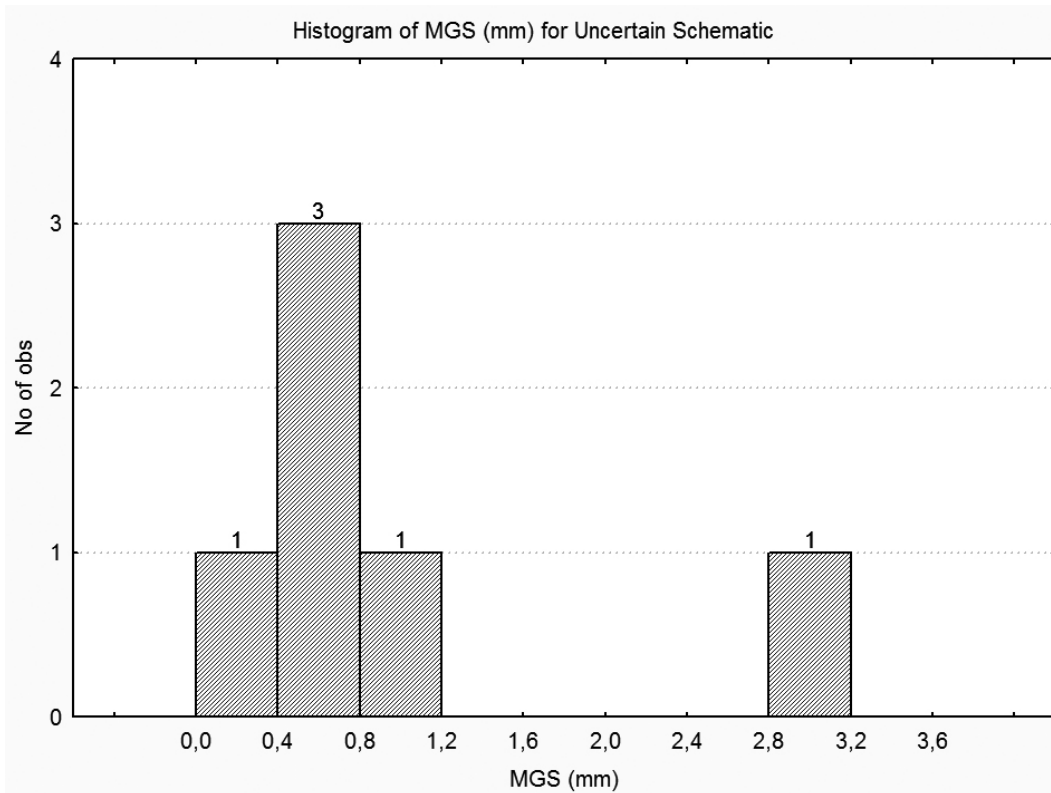
Σχήμα 5.10β Ιστόγραμμα του MGS για τα ειδώλια τύπου *Απειράνθου* και υποκατηγορίας *Δασκαλειού*.



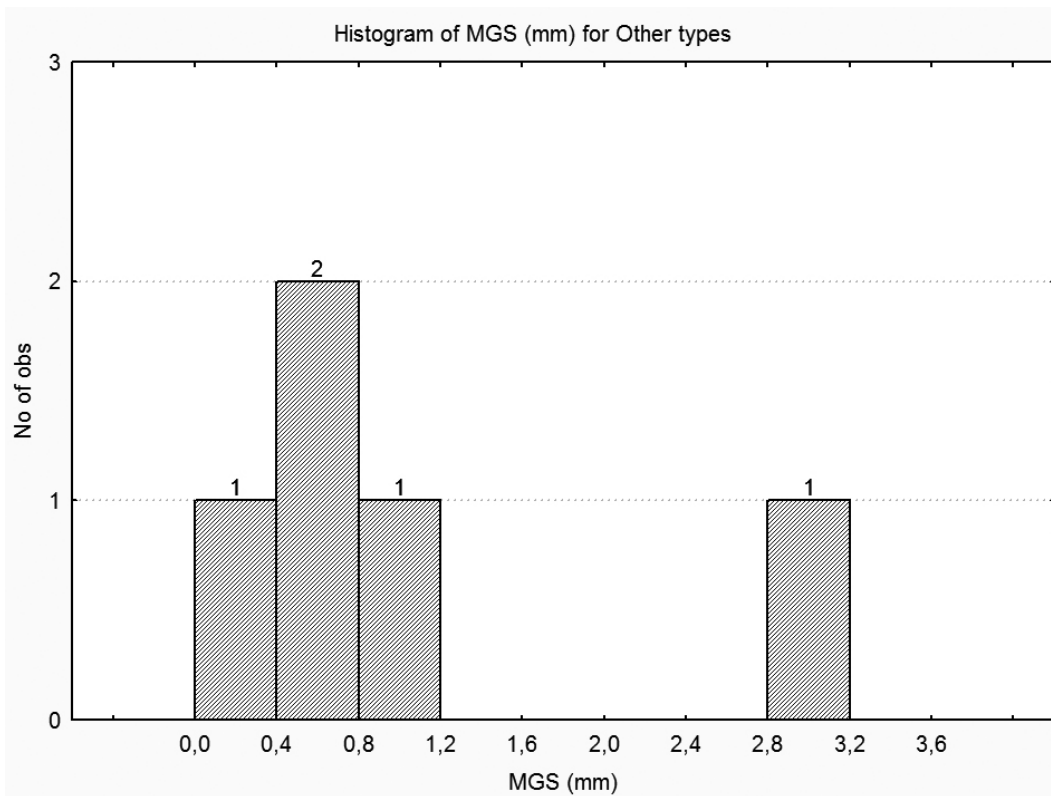
Σχήμα 5.10γ Ιστόγραμμα του MGS για τα ειδώλια τύπου *Απειράνθου* χωρίς να συμπεριλαμβάνονται τα ειδώλια υποκατηγορίας *Δασκαλειού*.



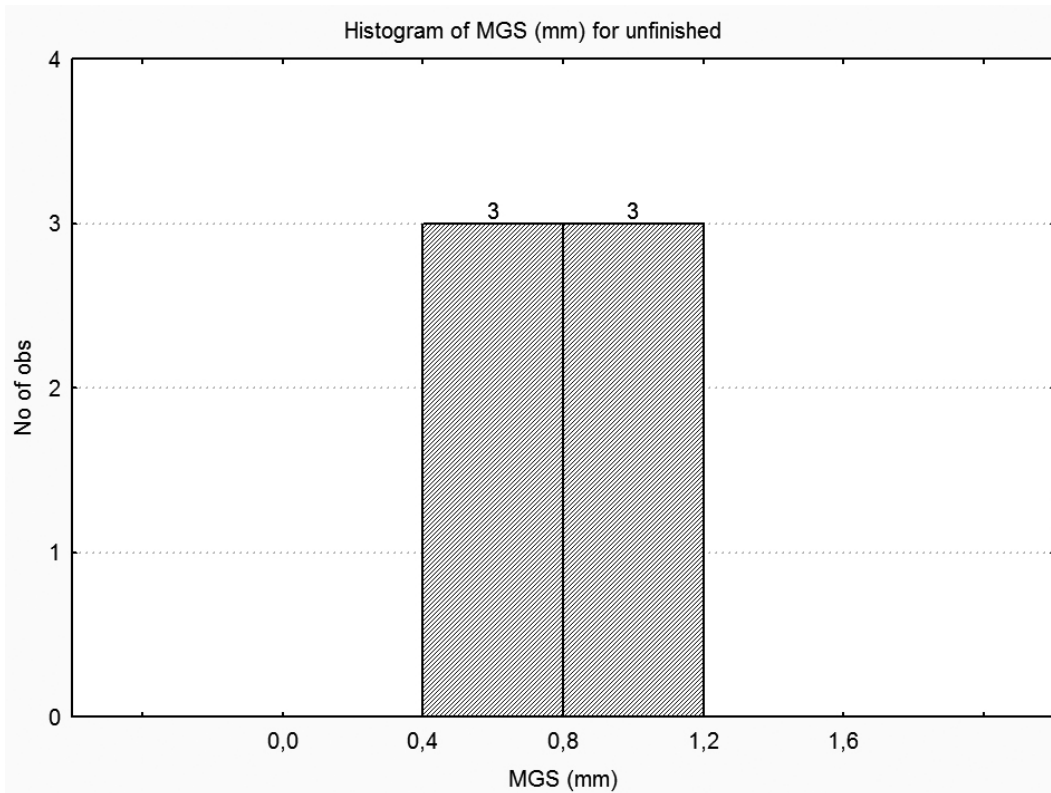
Σχήμα 5.10δ Ιστόγραμμα του MGS για τα ειδώλια *Απειράνθου-Δασκαλειό* που βρέθηκαν στο Δασκαλειό.



Σχήμα 5.11 Ιστόγραμμα του MGS για τα σχηματικά ειδώλια *απροσδιόριστου* τύπου (*Ασαφή-Σχμ, Uncertain-Schematic*).



Σχήμα 5.12 Ιστόγραμμα του MGS για τα ειδώλια που δεν κατατάσσονται ούτε σε σχηματικά ούτε σε FAF (Folded Arm Figurine) (Άλλος).



Σχήμα 5.13 Ιστόγραμμα για το MGS των ημιτελών (Unfinished) ειδωλίων.

Τα σχηματικά ειδώλια με *απροσδιόριστο* τύπο (*Ασαφή-Σχμ, Uncertain-Schematic*) παρουσιάζει την ίδια κατανομή με αυτή των ειδωλίων τύπου *Απειράνθου*, με την πλειοψηφία τους να είναι φτιαγμένα από λεπτό και πολύ λεπτό μάρμαρο, ενώ 2 ειδώλια είναι από χονδρότερο μάρμαρο με MGS = 1,0 mm και 2,9 mm (Σχ. 5.11).

Πέντε ειδώλια έφεραν χαρακτηριστικά βάσει των οποίων δεν κατατάσσονται ούτε στα σχηματικά, ούτε στα FAF (Folded Arm Figurine) και χαρακτηρίζονται ως *Άλλου (Other)* τύπου. Η κατανομή του MGS αυτών των ειδωλίων φαίνεται στο σχήμα 5.12 με 4 από αυτά να έχουν MGS από 0,3 έως 1,2 mm και ένα να έχει 3,0 mm.

Τέλος, βρέθηκαν και 6 ειδώλια που δεν είχαν ολοκληρωθεί και έφεραν ημιεπεξεργασμένες επιφάνειες και ατελείς γραμμές (*ημιτελή, Unfinished*). Η κατανομή του MGS τους (Σχ. 5.13) δείχνει ότι τρία από αυτά έχουν MGS από 0,4 έως 0,8 mm και τρία MGS από 0,8 έως 1,2 mm.

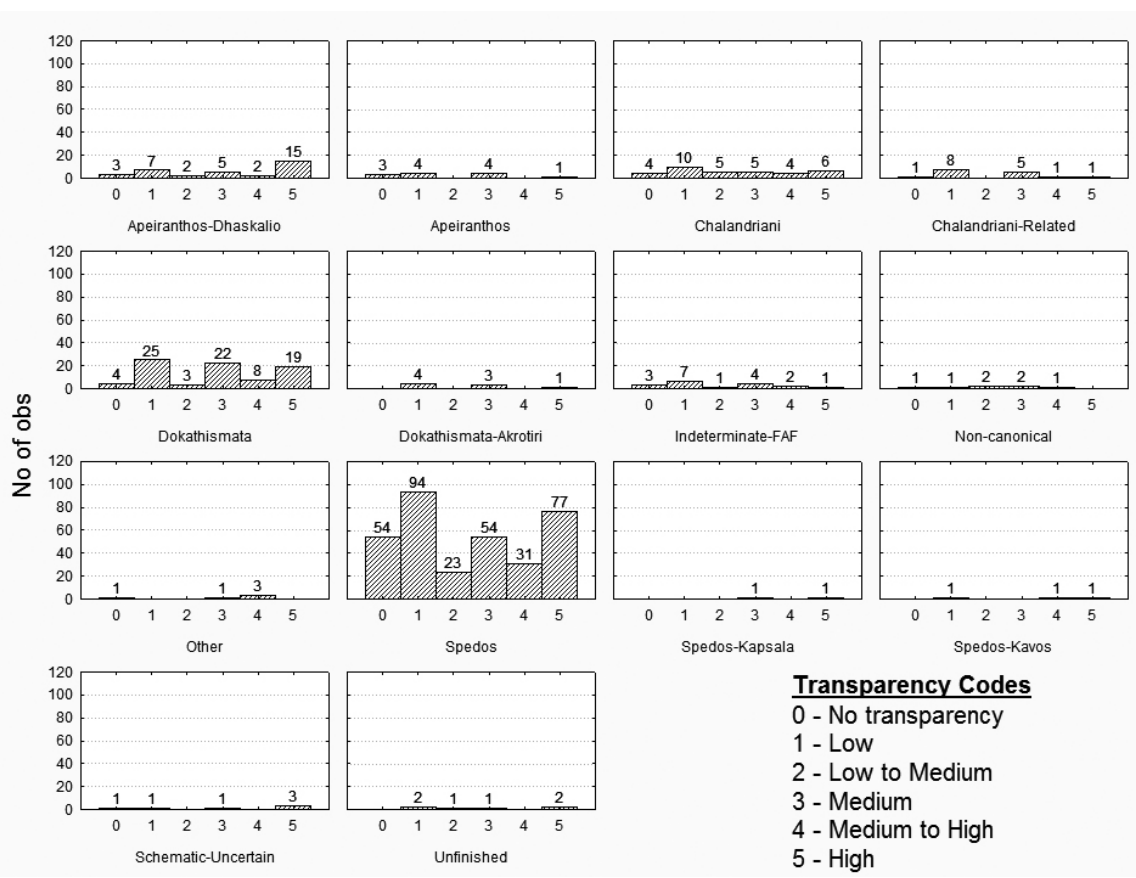
Συμπερασματικά, η ανάλυση του MGS ανά τύπο δείχνει ότι για όλους τους τύπους προτιμώνται τα πάρα πολύ λεπτά (MGS \leq 0,5 mm), τα πολύ λεπτά (0,5 < MGS \leq 0,8 mm), τα λεπτά και μέτρια (0,8 < MGS \leq 2 mm), και σπανίως τα χονδρόκοκκα μάρμαρα (MGS > 2.0 mm). Παρόλα αυτά η κατανομή των ειδωλίων στις παραπάνω κατηγορίες μαρμάρου διαφέρει σημαντικά μεταξύ των διάφορων τυπολογικών κατηγοριών. Για παράδειγμα, τα ειδώλια τύπου *Σπεδού* είναι φτιαγμένα κυρίως από μάρμαρο με MGS > 0,8 mm και κυρίως 1,0 mm, τα *Απειράνθου-Δασκαλειό* κυρίως με MGS < 0,9 mm, ενώ αυτά που βρέθηκαν στο *Δασκαλειό*, εξ ολοκλήρου με μάρμαρο από MGS < 0,9 mm. Γενικότερα τα σχηματικά ειδώλια φαίνεται να είναι κατασκευασμένα με μάρμαρο μικρότερου MGS από τα άλλα, με 2 μόνο εξαιρέσεις χονδρόκοκκου μαρμάρου.

Τα παραπάνω αποτελέσματα μπορεί να υποδεικνύουν συγκεκριμένη προτίμηση σε ποικιλίες μαρμάρου ή διαφορετικές περιοχές κατοίκησης των τεχνιτών που κατασκεύαζαν τους διάφορους τύπους ειδωλίων, αν και με εξαίρεση τα ειδώλια *Απειράνθου-Δασκαλειό* που βρέθηκαν στο *Δασκαλειό* και φαίνεται να έχουν φτιαχτεί από την ίδια πηγή μαρμάρου, όλες οι υπόλοιπες κατηγορίες έχουν δείγματα που φαίνεται να έχουν φτιαχτεί από διαφορετικές ποικιλίες/πηγές. Ωστόσο, παρά τις διαφορές ή ομοιότητες ανά τύπο, παρουσιάζεται πολύ έντονη προτίμηση σε μάρμαρο με MGS < 2,0 mm για όλους τους τύπους.

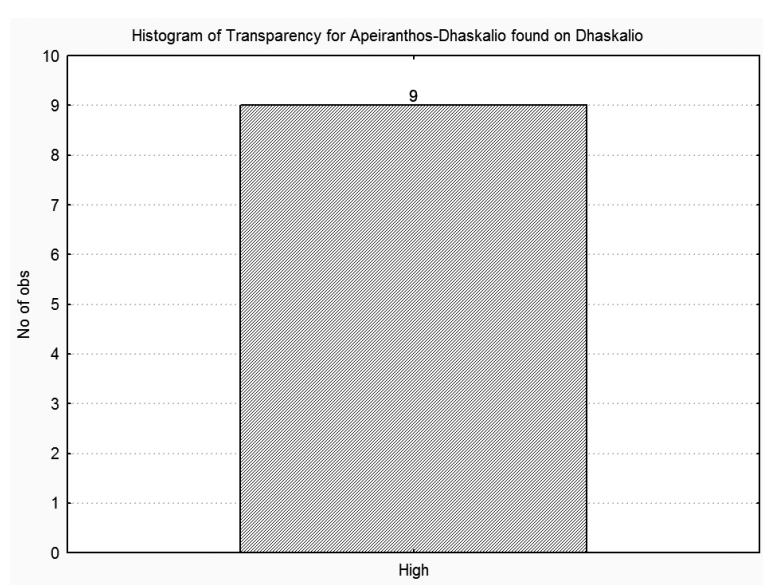
Διαφάνεια μαρμάρου

Η διαφάνεια του μαρμάρου των ειδωλίων παρατίθεται στον πίνακα 1 του παραρτήματος αλλά και στο σχήμα 5.14. Όπως φαίνεται, όλοι οι τύποι ειδωλίων παρουσιάζουν όλες τις κατηγορίες διαφάνειας, από καθόλου μέχρι υψηλή διαφάνεια, με μικρές διαφοροποιήσεις, γεγονός οφειλόμενο και στην διάβρωση των ειδωλίων, η οποία σε πολλά αντικείμενα μαζί με τις επιφανειακές επικαθίσεις καλύπτει την πραγματική διαφάνεια του μαρμάρου. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η κατηγορία του *Σπεδού*, όπου παρουσιάζονται πολύ αυξημένοι αριθμοί αντικειμένων με καθόλου ή χαμηλή διαφάνεια και ταυτόχρονα αποτελεί την πιο διαβρωμένη συνολικά κατηγορία των ειδωλίων που βρέθηκαν. Ωστόσο, δεν λείπουν και περιπτώσεις με αρκετή διάβρωση και επικαθίσεις που παρουσιάζουν εξαιρετική διαφάνεια. Τέλος, η μεγάλη και αξιοσημείωτη διαφοροποίηση σχετικά με την διαφάνεια παρουσιάζεται στα ειδώλια τύπου *Απειράνθου-Δασκαλειό* τα οποία βρέθηκαν στο *Δασκαλειό* και όλα ανεξαιρέτως έχουν πολύ υψηλή διαφάνεια (Σχ. 5.15), ενώ και αρκετά από αυτά που βρέθηκαν στον *Κάβο*, παρά τις επικαθίσεις και την διάβρωση, παρουσιάζουν επίσης υψηλή διαφάνεια (Πίνακας Π.1, Παράρτημα). Τα

αποτελέσματα της διαφάνειας σε συνδυασμό με αυτά του MGS ενισχύουν την υπόθεση της κοινής προέλευσης των συγκεκριμένων ειδωλίων.



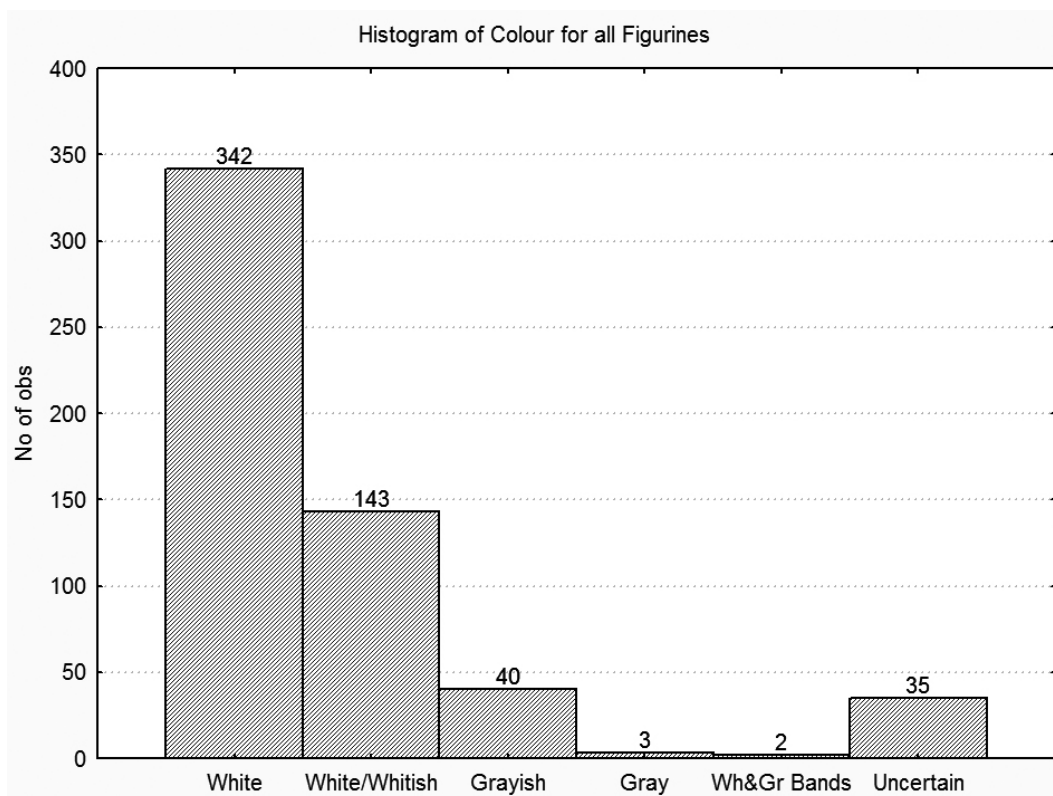
Σχήμα 5.14 Ιστόγραμμα της διαφάνειας των κυκλαδικών ειδωλίων ανά τυπολογική κατηγορία.



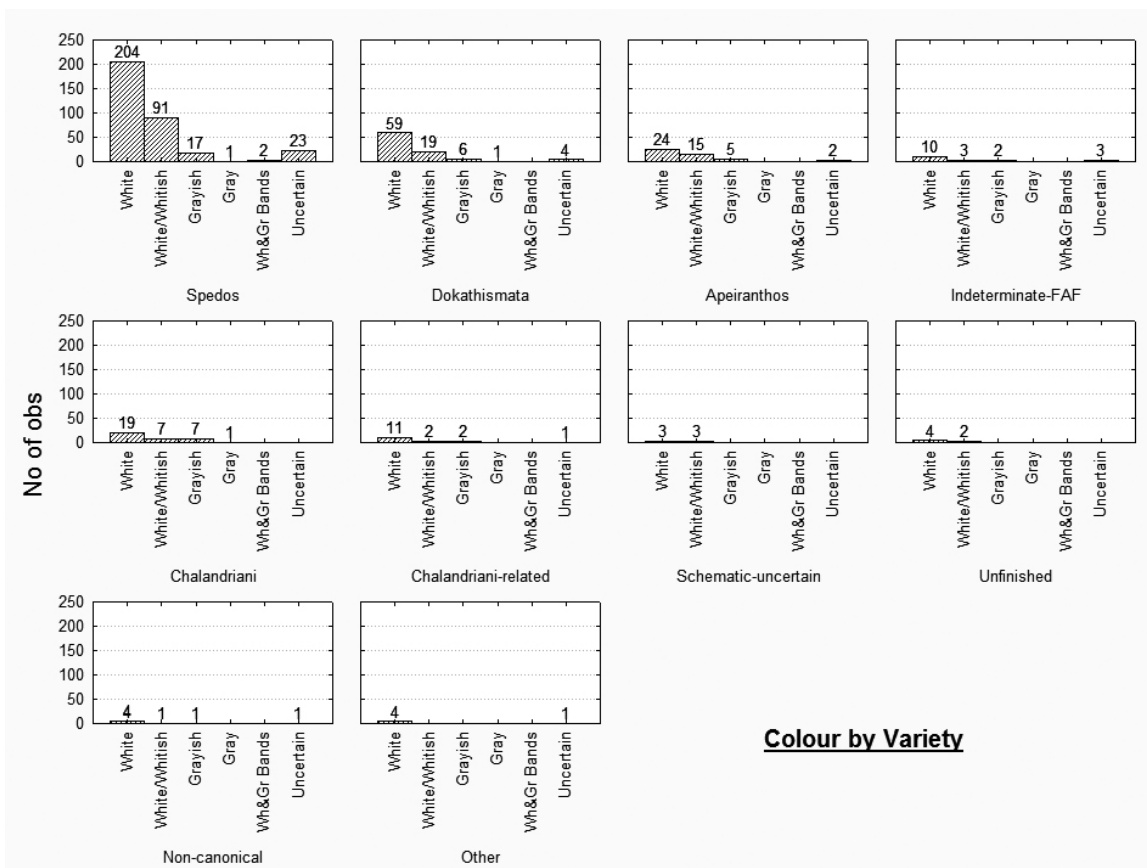
Σχήμα 5.15 Ιστόγραμμα της διαφάνειας για τα ειδώλια τύπου Απειράνθου-Δασκαλειό που βρέθηκαν στο Δασκαλειό.

Χρώμα μαρμάρου

Το χρώμα του μαρμάρου κάθε ειδωλίου είναι άλλη μία παράμετρος για την οποία έγινε προσπάθεια να καταγραφεί συστηματικά και με ακρίβεια. Οι επιφανειακές επικαθίσεις, όμως, και η γενικότερη διάβρωση του μαρμάρου, κατά την οποία το χρώμα εισχωρεί αρκετά βαθιά στο μάρμαρο δίνοντάς του καφέ ή κόκκινο χρώμα ανάλογα με τη σύσταση του χρώματος, έκανε δύσκολη ή και αδύνατη την εκτίμηση του χρώματος, ωστόσο στις περισσότερες περιπτώσεις έγινε δυνατή η αποτίμηση του χρώματος έστω και με μικρή ασάφεια. Στον πίνακα 1 του παραρτήματος παρατίθεται το χρώμα κάθε ειδωλίου, ενώ στα ιστογράμματα των σχημάτων 5.16 και 5.17 παρουσιάζεται η κατανομή του χρώματος γενικά και ανά τυπολογική κατηγορία.



Σχήμα 5.16 Ιστόγραμμα του χρώματος για τα κυκλαδικά ειδώλια. Από αριστερά προς δεξιά είναι οι περιπτώσεις α) Λευκού, β) Υπόλευκου, γ) ανοιχτού γκρι, δ) Γκρίζου, ε) με λευκές και γκρίζες ζώνες, και στ) μάρμαρο που λόγω της διάβρωσης δεν μπόρεσε να εκτιμηθεί το ακριβές χρώμα του.



Σχήμα 5.17 Ιστογράμμο του χρώματος των κυκλαδικών ειδωλίων ανά τυπολογική κατηγορία.

Από τα 2 αυτά διαγράμματα εύκολα φαίνεται ότι η συντριπτική πλειοψηφία των ειδωλίων, ανεξάρτητα τυπολογικής κατηγορίας, είναι φτιαγμένα από λευκό ή υπόλευκο (σχεδόν λευκό χρώμα που συχνά παρουσιάζει γκρίζο, κιτρινωπό ή καφετί φόντο) μάρμαρο και ένας μικρός αριθμός από ανοιχτό γκρίζο μάρμαρο. Μόνο 3 από τα 565 είναι από εντελώς γκρίζο μάρμαρο και 2 από μάρμαρο με λευκές και γκρίζες ζώνες. Το αποτέλεσμα αυτό αποτελεί μια ξεκάθαρη απόδειξη της προτίμησης του λευκού μαρμάρου για την κατασκευή των κυκλαδικών ειδωλίων, το οποίο σε συνδυασμό με την επιλογή λεπτόκοκκου μαρμάρου, αποδεικνύει ότι η κατασκευή αυτών των ειδωλίων δεν γινόταν τυχαία από όποια ποικιλία μαρμάρου τύχαινε να βρεθεί κοντά στους προϊστορικούς οικισμούς ή από οποιονδήποτε έβρισκε ένα αποκολλημένο κομμάτι μαρμάρου, αλλά αποτελούσε μία τέχνη, η οποία, πιθανώς, εξασκούταν από ειδικευμένους τεχνίτες, οι οποίοι αναζητούσαν μάρμαρο με συγκεκριμένα χαρακτηριστικά και ιδιότητες.

Στο σχήμα 5.17 δεν παρατηρείται κάποια ιδιαίτερα σημαντική διαφοροποίηση για το χρώμα ανά τυπολογική κατηγορία, εκτός από κάποιες μικρές διακυμάνσεις. Οι κατηγορίες *Σπεδού* και *Δωκαθισμάτων* ακολουθούν την γενική κατανομή για το χρώμα, οι κατηγορίες *Χαλανδριανής* (και *Παραλλαγή-Χαλανδριανής*) και *Απειράνθου* (όχι τα υποκατηγορίας *Δασκαλειού*) παρουσιάζουν ελαφρώς μεγαλύτερα ποσοστά στο μάρμαρο γκρίζου χρώματος, ενώ τα *Δωκαθίσματα-Ακρωτήρι*, τα *ημιτελή*, τα *σηματικά απροσδιορίστου* τύπου, και *άλλου* τύπου εκτός από FAF ή *σηματικά* ειδώλια, είναι φτιαγμένα αποκλειστικά από μάρμαρο λευκού χρώματος.

5.2.3 Αποτελέσματα φυσικοχημικών αναλύσεων

Η επεξεργασία και η ανάλυση των δειγμάτων από τα ειδώλια της Κέρου έγινε σύμφωνα με το κεφάλαιο 2, με την διαφορά ότι επειδή σχεδόν όλα ήταν σε μορφή κόκκων ή πολύ μικρών κομματιών μεγέθους μερικών χιλιοστών, ο καθαρισμός έγινε χρησιμοποιώντας πολλές φορές το μικροσκόπιο για να διαχωριστούν οι κόκκοι με επικαθίσεις και διάβρωση από τους καθαρούς, και να συλλεχθεί τελικά το περισσότερο δυνατό καθαρό δείγμα. Σε αρκετές περιπτώσεις τα μικρά κομμάτια μαρμάρου, εμβαπτίζονταν για μερικά δευτερόλεπτα σε αραιό διάλυμα HCl (1 N), έτσι ώστε να απομακρυνθούν οι διαβρωμένες επιφάνειες, αφού η χρήση του νυστεριού σε τόσο μικρά δείγματα θα προκαλούσε τον θρυμματισμό τους και πιθανώς την απώλεια του δείγματος. Παρά την μεγάλη προσπάθεια για την επεξεργασία και τον καθαρισμό των μικρών δειγμάτων, για 4 από αυτά, τα οποία ήταν αρχικά κάτω από 20 mg, δεν κατέστη δυνατό να ετοιμαστεί δείγμα για την μέτρηση με την φασματοσκοπία EPR καθώς υπήρχε κίνδυνος κατά την διαδικασία όχι μόνο να μην επαρκεί το τελικό δείγμα για την μέτρηση, αλλά και να μην μπορεί στη συνέχεια να φτιαχτεί δείγμα για την ανάλυση σταθερών ισοτόπων. Για αυτά τα 4 δείγματα προτιμήθηκε να ετοιμαστεί μόνο δείγμα για την ανάλυση σταθερών ισοτόπων.

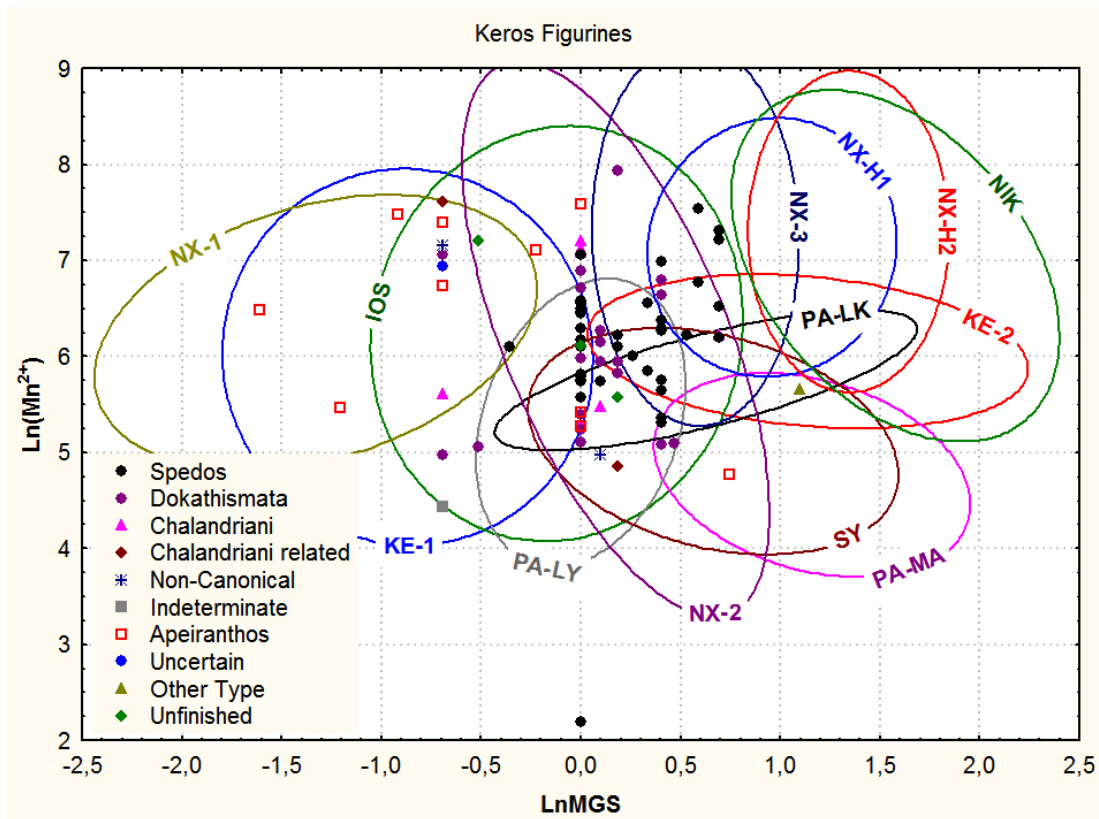
Στον πίνακα Π.2 του παραρτήματος παρατίθενται τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας EPR, της ανάλυσης σταθερών ισοτόπων άνθρακα και οξυγόνου, μαζί με τις μετρήσεις του MGS και την εκτίμηση του χρώματος, το οποίο για αυτά τα ειδώλια έγινε με μεγαλύτερη ακρίβεια στα βαθύτερα και λιγότερο διαβρωμένα στρώματα μαρμάρου. Η γενική εικόνα που προκύπτει από τον πίνακα Π.2 είναι ότι το μάρμαρο των ειδωλίων που αναλύθηκαν είναι στις περισσότερες των περιπτώσεων καθαρός ασβεστίτης, και σπανίως ανιχνεύονται μικρά ποσοστά δολομίτη. Τα ειδώλια που έχουν πάνω από 10% δολομίτη είναι τα τύπου *Απειράνθου-Δασκαλειό* (2 από 5), τα *Χαλανδριανής* (3 από 8) και τα *Μη-Κανονικά* (1 από 2). Το μεγαλύτερο ποσοστό μετρήθηκε στο ειδώλιο με κωδικό 20121, το οποίο είναι ένα *ημιτελές* ειδώλιο, με ποσοστό 26%. Αντίθετα, είναι άξιο προσοχής ότι τα ειδώλια τύπου *Σπεδού* δεν έχουν καθόλου δολομίτη, ή κάποια ενδεχομένως να έχουν κάτω από 1-2% δολομίτη, ποσοστό όμως που στο φάσμα δύσκολα ξεχωρίζει από το θόρυβο. Το γεγονός αυτό, λόγω του μεγάλου αριθμού των ειδωλίων και σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα των άλλων τύπων, στα οποία ακόμα και όταν υπάρχουν 2-3 ειδώλια ανά τυπολογική κατηγορία 1 τουλάχιστον έχει δολομίτη, δείχνει ότι πιθανόν τα ειδώλια τύπου *Σπεδού* προέρχονται από μια σχετικά μικρή γεωγραφική περιοχή με καθαρά ασβεστίτικο μάρμαρο.

Στα σχήματα 5.18 και 5.19 παρουσιάζεται το πρώτο στάδιο στην στατιστική επεξεργασία των παραμέτρων των ειδωλίων σε σχέση με τις βάσεις δεδομένων, το οποίο σχηματικά εμφανίζεται στα τυπικά διαγράμματα των φυσικών λογαρίθμων του MGS και Mn^{2+} (Σχ. 5.18) και των σταθερών ισοτόπων (Σχ. 5.19). Οι ελλείψεις αντιπροσωπεύουν την κατανομή των παραμέτρων για κάθε πηγή μαρμάρου των Κυκλάδων όμως περιγράφηκαν στο Κεφάλαιο 4. Οι διάφοροι τύποι των ειδωλίων χαρακτηρίζονται με διαφορετικό σύμβολο.

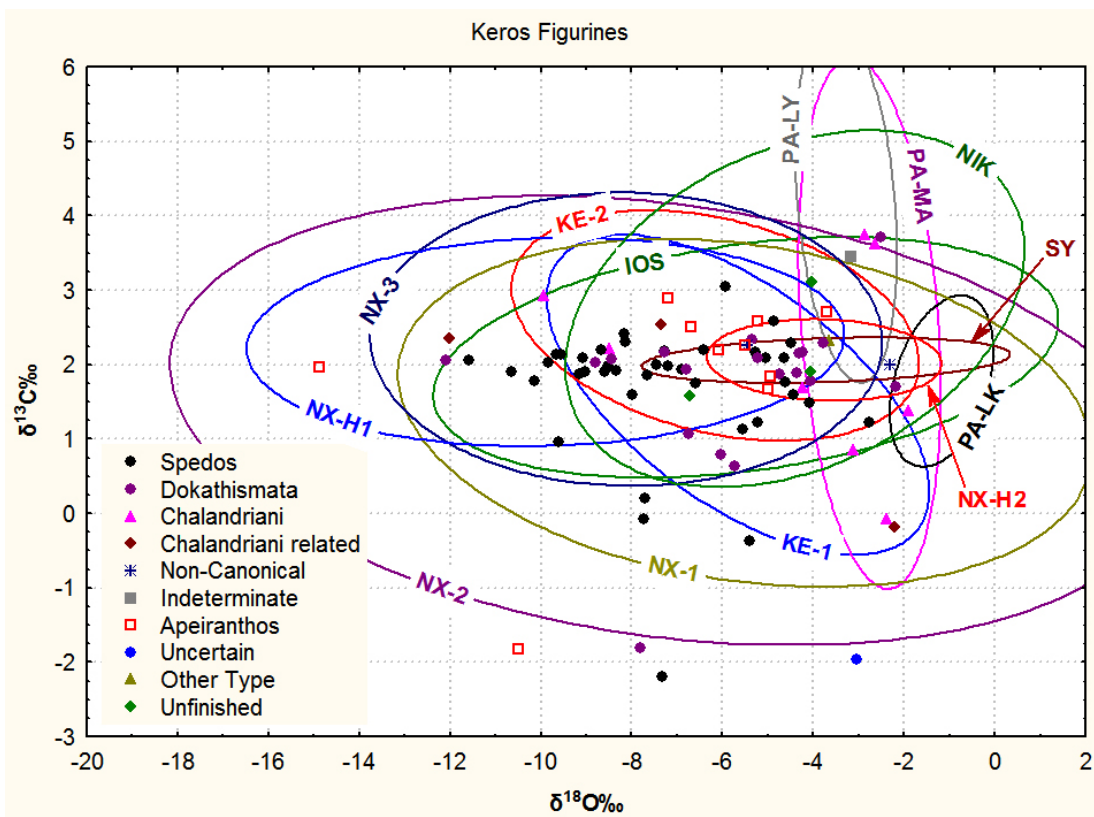
Από το διάγραμμα του σχήματος 5.18 φαίνεται ότι τα περισσότερα από τα ειδώλια της Κέρου, συγκεντρώνονται στο κεντρικό κομμάτι του διαγράμματος γύρω από την τιμή 1,0 mm και με ένταση Mn^{2+} από 480 έως 1300 r.u. Αυτή η περιοχή είναι εκτός των πεδίων της NA Νάξου (NX-1) και των λεπτόκοκκων της Κέρου (KE-1), καθώς και εκτός των περιοχών με μάρμαρο ανώτερου βαθμού μεταμόρφωσης της Νάξου (NX-H1,H2) στα οποία βρίσκονται τα αρχαϊκά και νεότερα λατομεία των Μελάνων και του Απόλλωνα. Στην εργασία του «Θησαυρού της Κέρου» (Sotirakorouliou 2005; Maniatis et al. 2009b), χωρίς την εκτενή βάση δεδομένων για τα μάρμαρα των Κυκλάδων που

αναπτύχθηκε στα πλαίσια αυτής της διατριβής, προτάθηκε ότι η προέλευση αντίστοιχων ειδωλίων με παραμέτρους στην συγκεκριμένη περιοχή των διαγραμμάτων είναι πιθανότατα από την ΒΑ Νάξο. Πλέον, με την νέα βάση δεδομένων αυτή η περιοχή στα διαγράμματα καλύπτεται πλήρως από τα μάρμαρα της Κεντρικής-Ανατολικής Νάξου, αλλά και από τα μάρμαρα της Ίου. Σε ένα βαθμό την καλύπτει και η Πάρος, κυρίως το πεδίο του «Λυχνίτη», περιέχοντας αρκετά από τα ειδώλια, όμως όπως θα φανεί στην ανάλυση που ακολουθεί τα χαρακτηριστικά του μαρμάρου της Πάρου και των ειδωλίων διαφέρουν αρκετά. Για τα ειδώλια τύπου *Σπεδού*, εκτός από ένα δείγμα που βρίσκεται στα όρια της ΝΑ Νάξου, κανένα άλλο δεν φαίνεται να προέρχεται από αυτή την περιοχή, αν και ο προϊστορικός οικισμός του Σπεδού, ο οποίος έδωσε το όνομα σε αυτή την κατηγορία (το πρώτο ειδώλιο αυτού του τύπου βρέθηκε εκεί), βρίσκεται στην ΝΑ Νάξο. Όλες οι υπόλοιπες κατηγορίες τύπων απλώνονται σχεδόν σε όλο το διάγραμμα, με τα τύπου *Απειράνθου* να δείχνουν μια τάση προς την ΝΑ Νάξο. Να σημειωθεί εδώ, ότι όπως τονίστηκε και στο κεφάλαιο 4, το μάρμαρο της Κέρου είναι πολύ χαμηλής ποιότητας με πυκνές αργιλοπυριτικές φλέβες και παρά το γεγονός ότι περιλαμβάνεται στα διαγράμματα και στην βάση δεδομένων, είναι πραγματικά ακατάλληλο και μη συμβατό με το μάρμαρο των ειδωλίων και μπορεί ασφαλώς να αποκλειστεί ως πιθανή πηγή.

Στο διάγραμμα των σταθερών ισοτόπων (Σχ. 5.19) λόγω της μεγάλης επικάλυψης των πεδίων η εικόνα είναι περισσότερο περίπλοκη, αλλά παρόλα αυτά μπορούν να εξαχθούν ενδιαφέροντα συμπεράσματα. Η κατανομή των ειδωλίων σε αυτό το διάγραμμα ακολουθεί μια διαξονική κατανομή σχεδόν πανομοιότυπη με αυτή των πεδίων της Νάξου, όπως περιγράφηκε στο κεφάλαιο 4, με ένα μέρος αυτών να παρουσιάζει στενή οριζόντια διασπορά γύρω από το $\delta^{13}\text{C} = 2\%$ και με εύρος στο $\delta^{18}\text{O}$ από -14 έως -4% και ένα άλλο μέρος αυτών κάθετη κατανομή με εύρος $\delta^{13}\text{C}$ από 4 έως -2% και $\delta^{18}\text{O}$ από -2 έως -8% . Αντίθετα, τα πεδία της Πάρου είναι εντελώς διαφορετικά, όπως και αυτά της Κέρου και της Νικουριάς. Σε λιγότερο βαθμό διαφοροποιείται το πεδίο της Ίου, το οποίο δεν παρουσιάζει την διαξονική κατανομή της Νάξου και των ειδωλίων, και επιπλέον στο εύρος -2 έως -12% του $\delta^{18}\text{O}$ και γύρω από την τιμή 2% του $\delta^{13}\text{C}$ που εκτείνονται τα δείγματα από την Ίο, υπάρχει αλληλοεπικάλυψη τόσο με τις περιοχές της Νάξου (NX-1,2,3), όσο και με πολλά ειδώλια που πέφτουν σε αυτή την περιοχή, με αποτέλεσμα να δυσκολεύει αρκετά ο προσδιορισμός της προέλευσής τους. Για έναν αριθμό ειδωλίων με χαμηλές τιμές $\delta^{13}\text{C}$ ($<0\%$) και $\delta^{18}\text{O}$ ($<-3\%$) η κατάσταση είναι πιο ξεκάθαρη, αφού η μόνη τους πιθανότητα είναι τα πεδία της Νάξου, NX-1 και NX-2, και για 4 από αυτά μόνο το πεδίο NX-2 με γεωλογικά δείγματα στην ίδια περιοχή. Τόσο χαμηλές τιμές σε $\delta^{13}\text{C}$ έδωσαν και παλαιότερες αναλύσεις γεωλογικών δειγμάτων από την ΝΑ-Νάξο (Herz and Doumas 1991). Το γεγονός ότι κανένα άλλο κυκλαδικό Νησί δεν παρουσιάζει τόσο χαμηλές τιμές για το $\delta^{13}\text{C}$ επιβεβαιώνει ότι τα 4 αυτά ειδώλια (1 τύπου *Σπεδού*, 1 *Δωκαθισμάτων*, 1 *Απειράνθου*, και 1 *Ασαφές-Σχηματικό*) προέρχονται από την Νάξο, και πιθανότατα από την Κεντρική-Ανατολική Νάξο. Επίσης, αντίστοιχες τιμές παρατηρήθηκαν σε ένα ειδώλιο μετα-κανονικού τύπου (*Μη-κανονικού* σύμφωνα με την ορολογία αυτής της εργασίας) από τον «Θησαυρό της Κέρου» (Maniatis et al. 2009b) και σε δύο αγγεία από το μουσείο τη Νάξου (Herz and Doumas 1991). Τέλος, φαίνεται ότι αν και στο διάγραμμα 5.18 ο αριθμός των ειδωλίων που περικλείεται από τα πεδία της Πάρου είναι αρκετά μεγάλος, στο διάγραμμα των ισοτόπων ο αριθμός αυτός μειώνεται δραματικά.



Σχήμα 5.18 Διάγραμμα LnMn^{2+} vs LnMGS για τα ειδώλια της Κέρου ανά τύπο σε σχέση με την βάση δεδομένων για τις Κυκλάδες (Βλ. Κεφ. 4).



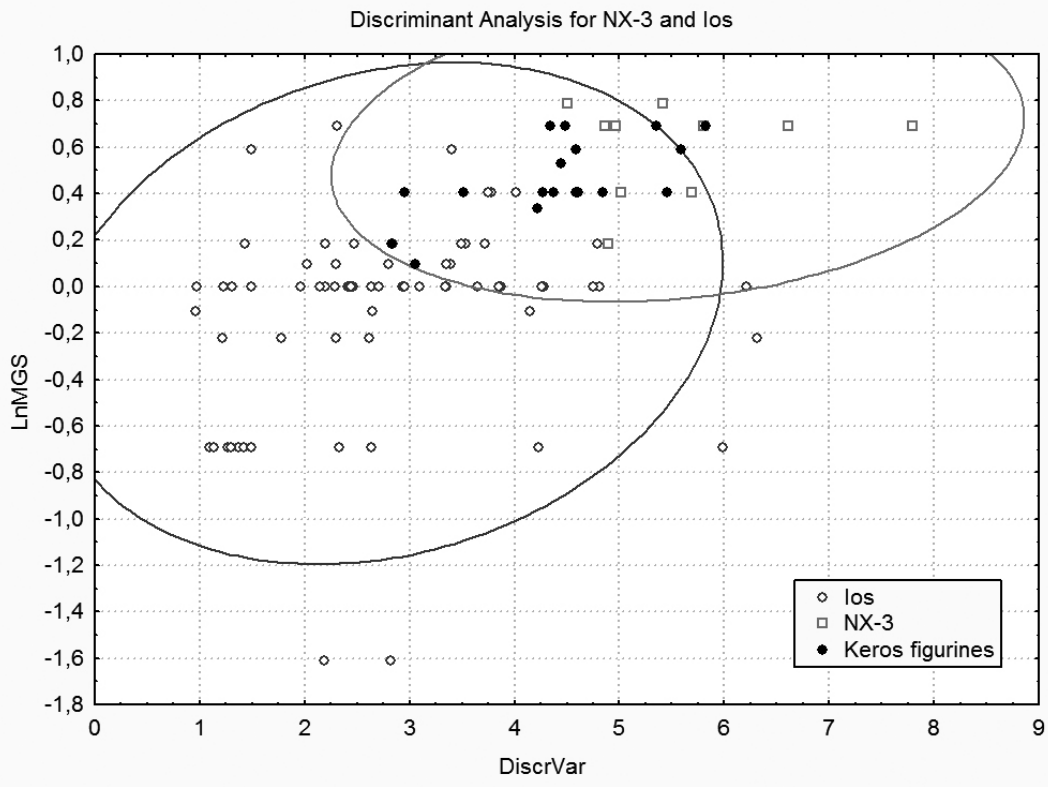
Σχήμα 5.19 Διάγραμμα σταθερών ισotόπων για τα ειδώλια της Κέρου ανά τύπο σε σχέση με την βάση δεδομένων για τις Κυκλάδες (Βλ. Κεφ. 4).

Από αυτή την πρώτη εικόνα για το σύνολο των ειδωλίων φαίνεται ότι επικρατούν οι περιοχές της Νάξου ως επικρατέστερος τόπος προέλευσης για ένα μεγάλο μέρος τους, ενώ ταυτόχρονα δεν μπορεί να αποκλειστεί και η Ίος, η οποία όπως αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 4, έχει ίδιο γεωλογικά μάρμαρο με την Νάξο. Όσο αφορά τους διάφορους τύπους των ειδωλίων δεν παρατηρείται κάποια σημαντική διαφοροποίηση στην κατανομή τους στα 2 διαγράμματα, αν και εκτός από τα ειδώλια τύπου *Σπεδού* και *Δωκαθισμάτων* τα υπόλοιπα είναι λίγα και στατιστικά ανεπαρκή. Ωστόσο, μια ελάχιστη διαφορά ίσως παρουσιάζουν τα τύπου *Χαλανδριανής* στο διάγραμμα των ισοτόπων (Σχ. 5.19) ξεφεύγοντας ταυτόχρονα προς μεγαλύτερες και μικρότερες τιμές από την γενική κατανομή.

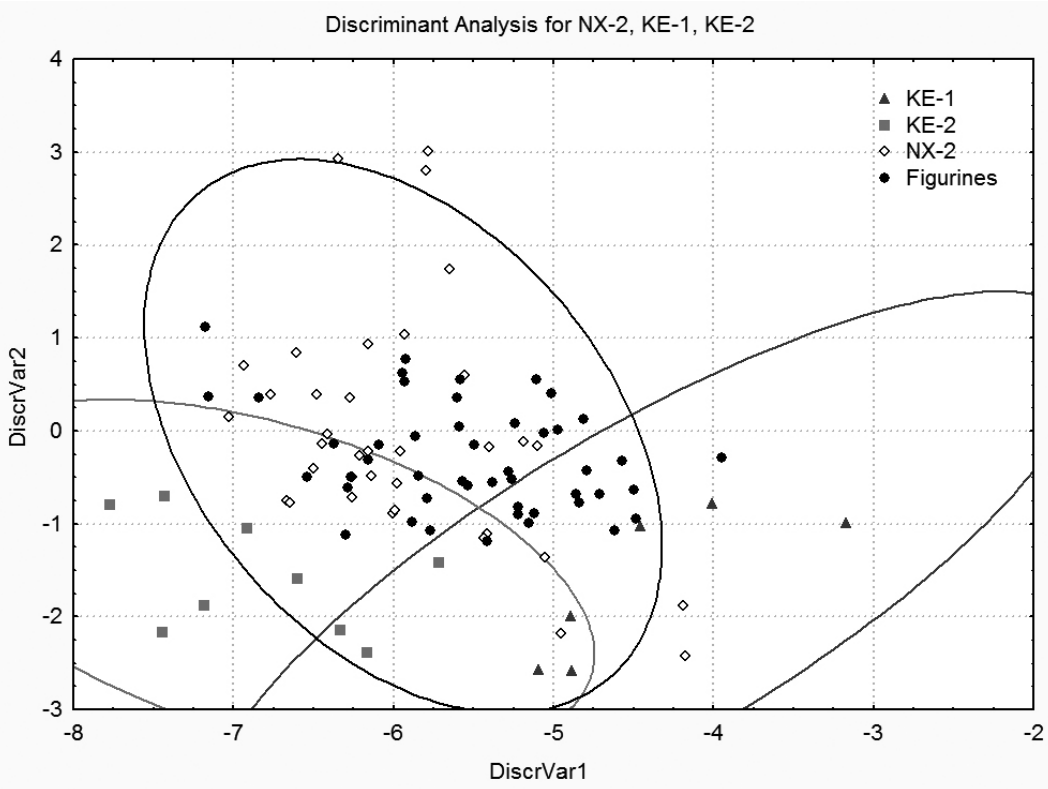
Τέλος, τα ειδώλια της Κέρου, τα οποία αναλύθηκαν στα πλαίσια της παρούσης διατριβής και επιπλέον προέρχονται από συστηματική ανασκαφή, παρουσιάζουν τις ίδιες κατανομές (Σχ. 5.18 και 5.19) με τα ειδώλια του «Θησαυρού της Κέρου» που αναλύθηκαν στο παρελθόν (Maniatis et al. 2009b, fig.3,4) από τα μουσεία Κυκλαδικής Τέχνης, Αθήνα και J. Paul Getty, Λος Άντζελες, και προέρχονται από την «ελεύθερη αγορά». Η ομοιότητα των 2 αποτελεσμάτων επιβεβαιώνει σε μεγάλο βαθμό ότι και τα ειδώλια του «Θυσαυρού της Κέρου», όντως προέρχονται από την Κέρο.

Το επόμενο στάδιο περιλαμβάνει την λεπτομερή εξέταση κάθε δείγματος ξεχωριστά, καταγράφοντας τα πεδία στα οποία ανήκει και στα δύο διαγράμματα (Σχ. 5.18 και 5.19), απορρίπτοντας αρχικά όσα δεν είναι κοινά, με τελική κατάληξη τον περιορισμό των πιθανών περιοχών προέλευσης στο μικρότερο δυνατό αριθμό. Στην συνέχεια για όσα δείγματα παραμένουν με πάνω από μία πιθανή προέλευση γίνεται ένα δεύτερο στάδιο στατιστικής επεξεργασίας με ανάλυση διαχωρισμού χρησιμοποιώντας όλες τις παραμέτρους με σκοπό την περαιτέρω απόρριψη πιθανών πεδίων και ιδανικά στην κατάληξη σε ένα μόνο πιθανό τόπο προέλευσης για κάθε δείγμα. Παραστατική απεικόνιση αυτής της επεξεργασίας φαίνεται στα ενδεικτικά διαγράμματα των σχημάτων 5.20 – 5.22. Στο τελευταίο στάδιο της διαδικασίας λαμβάνονται υπόψη τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του κάθε αντικειμένου, όπως χρώμα, διαφάνεια, υφή κλπ, στο βαθμό που η διάβρωση το επιτρέπει για να επιβεβαιωθεί ή απορριφθεί το τελικό αποτέλεσμα της προέλευσης.

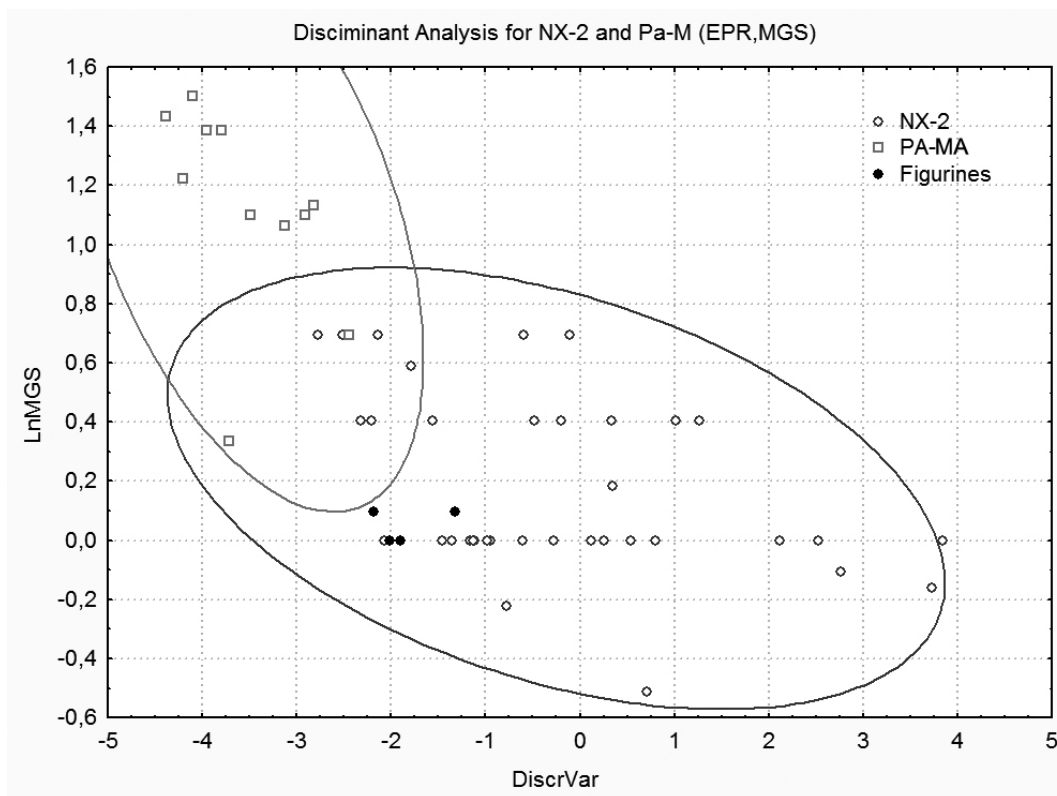
Τα αποτελέσματα της όλης διαδικασίας με την τελική προέλευση κάθε αντικειμένου φαίνονται στον πίνακα Π.3 του παραρτήματος.



Σχήμα 5.20 Διάγραμμα μέγιστου διαχωρισμού για τα πεδία Ίος και NX-3 μαζί με τα ειδώλια που έχουν πιθανότητα να είναι από αυτά.



Σχήμα 5.21 Διάγραμμα μέγιστου διαχωρισμού για τα πεδία NX-2, KE-1 και KE-2 μαζί με τα ειδώλια που έχουν πιθανότητα να είναι από αυτά.

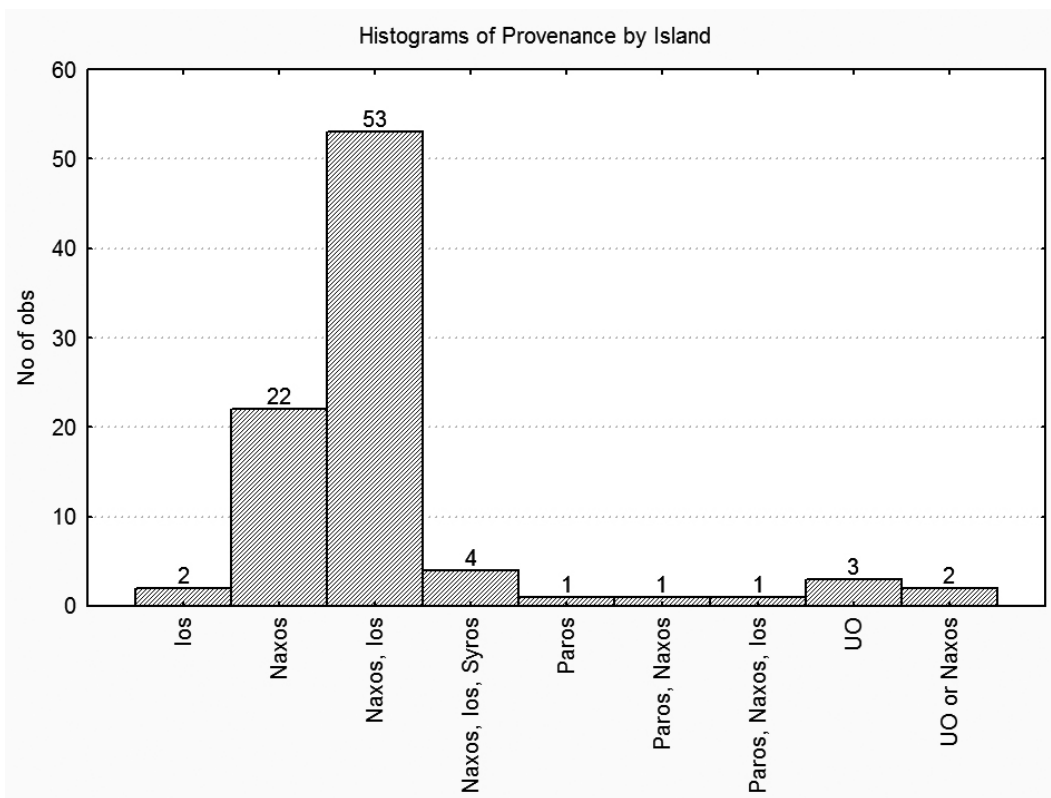


Σχήμα 5.22 Διάγραμμα μέγιστου διαχωρισμού για τα πεδία NX-2 και PA-MA μαζί με τα ειδώλια που έχουν πιθανότητα να είναι από αυτά.

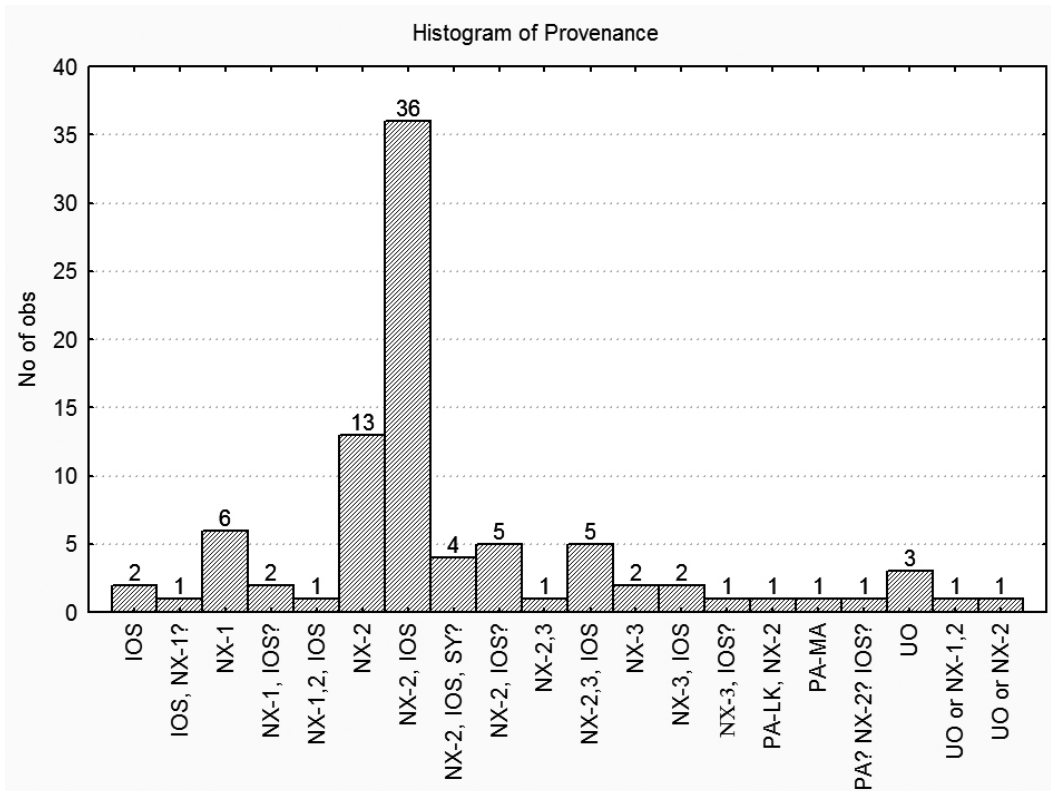
5.2.4 Συνολικά αποτελέσματα και συζήτηση

Όπως φαίνεται από τον πίνακα Π.3 του παραρτήματος, από τα 89 ειδώλια που αναλύθηκαν, σε 25 προσδιορίστηκε ακριβώς η προέλευση σε μία περιοχή, σε 54 δόθηκαν 2 πιθανές περιοχές, σε 5 δόθηκαν 3 πιθανές περιοχές και σε 5 η προέλευση είναι από κάποια περιοχή που δεν έγινε δειγματοληψία με 2 από αυτά να έχουν μια μικρή πιθανότητα να είναι από την Νάξο. Τα αποτελέσματα μπορούν να θεωρηθούν αρκετά επιτυχημένα αν ληφθούν υπόψη οι γεωλογικές και φυσικοχημικές ομοιότητες των μαρμαροφόρων περιοχών των Κυκλάδων.

Στο ιστόγραμμα του σχήματος 5.23 φαίνονται τα αποτελέσματα της προέλευσης για όλα τα ειδώλια ανά νησί, χωρίς να λαμβάνεται υπόψη η κάθε περιοχή ανά νησί, ούτε η σχετική πιθανότητα για τις πολλαπλές προελεύσεις των ειδωλίων. Από αυτό το διάγραμμα παρατηρείται ότι 22 ειδώλια προέρχονται από περιοχές της Νάξου, ενώ άλλα 53 από την Νάξο ή την Ίο, δηλαδή αν συμπεριληφθούν σε αυτά και τα 4 που έχουν σχεδόν μηδαμινή πιθανότητα να είναι και από την Σύρο, έχουμε συνολικά ένα ποσοστό 89% των ειδωλίων να προέρχονται ή να έχουν μεγάλη πιθανότητα να προέρχονται από την Νάξο, ενώ μικρότερη πιθανότητα για την Νάξο υπάρχει και για άλλα 4 ειδώλια. Αυτό το γεγονός τονίζει την σημαντικότητα της Νάξου τόσο για τα ειδώλια όσο και για τις δραστηριότητες που λάμβαναν χώρα στην Κέρο. Στο σχήμα 5.24 παρουσιάζονται αναλυτικά τα αποτελέσματα ανά περιοχή και παρατηρείται ότι τα περισσότερα από τα ειδώλια που προέρχονται από την Νάξο, περιορίζονται κυρίως στην Κεντρική Ανατολική Νάξο (NX-2,3) και δευτερευόντως στην ΝΑ Νάξο (NX-1), περιοχές που έχουν και την μεγαλύτερη συγκέντρωση προϊστορικών οικισμών στο νησί (Zarheioroulou 1988; Sotirakoroulou 2005).



Σχήμα 5.23 Ιστόγραμμα της προέλευσης των ειδωλίων ανά νησί. UO (Unknown Origin) είναι περιοχή που δεν υπάρχει στην βάση δεδομένων.



Σχήμα 5.24 Ιστόγραμμα της προέλευσης των ειδωλίων ανά περιοχές. UO (Unknown Origin) είναι περιοχή που δεν υπάρχει στην βάση δεδομένων.

Το πρόβλημα της Ίου

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω το μάρμαρο της Ίου προέρχεται πιθανώς από την ίδια γεωλογική μάζα με την ανατολική, κεντρική και νότια, Νάξο (van der Maar and Jansen 1983). Αυτό προφανώς αντανάκλα στην ομοιότητα και αλληλοεπικάλυψη των φυσικοχημικών παραμέτρων που κάνει τον διαχωρισμό των περιοχών της Ίου από αυτές της Νάξου εξαιρετικά δύσκολο, όπως φαίνεται από τα διαγράμματα του κεφαλαίου 4 αλλά και τα προηγούμενα διαγράμματα του παρόντος κεφαλαίου. Παρόλα αυτά υπάρχουν κάποιες ενδείξεις που μπορούν να περιορίσουν ή και να εξαλείψουν την πιθανότητα τα ειδώλια να έχουν φτιαχτεί από μάρμαρο της Ίου. Συγκεκριμένα:

- 1) Η γενική κατανομή των ειδωλίων στο διάγραμμα των ισοτόπων (Σχ. 5.19) έχει την ίδια μορφή με την κατανομή των γεωλογικών δειγμάτων από την Νάξο, και κυρίως με αυτά από την ΚΑ και ΝΑ Νάξο (NX-1,2) (Σχ. 4.8), χωρίς να την ακολουθεί καμία άλλη περιοχή των Κυκλάδων.
- 2) Το καλής ποιότητας, λευκό και διάφανο μάρμαρο της Ίου είναι δολομιτικό σε αντίθεση με τα κυρίως ασβεστιτικά μάρμαρα των ειδωλίων. Επιπλέον, οι φλέβες ασβεστιτικού μαρμάρου με παρόμοια ποιότητα με αυτή των ειδωλίων και της ΚΑ Νάξου, είναι πολύ σπάνιες και εμφανίζονται σε μια μόνο περιοχή, δυτικά της Αγ. Θεοδότης, οι οποίες αποκαλύφθηκαν πρόσφατα από έργα οδοποιίας.
- 3) Από τα 89 ειδώλια που αναλύθηκαν μόνο 2 έχουν την μεγαλύτερη ή μόνη πιθανότητα να είναι από την Ίο, ενώ για την Νάξο ο αντίστοιχος αριθμός είναι 22. Αν η Ίος αποτελούσε την κύρια πηγή μαρμάρου για πάνω από 53 ειδώλια (όσα έχουν πιθανότητα να είναι από την Νάξο ή την Ίο), τότε μετά από την λεπτομερή ανάλυση με όλες τις παραμέτρους ο αριθμός των ειδωλίων από την Ίο θα έπρεπε να είναι μεγαλύτερος από 2.
- 4) Παρομοίως, από τα 111 μαρμάρια αντικείμενα (κυρίως αγγεία) της Πρώιμης Εποχής του Χαλκού (ΠΕΧ) που αναλύθηκαν στο παρελθόν (Herz and Doumas 1991) μόνο με ανάλυση σταθερών ισοτόπων, μόνο 8 έδωσαν την μεγαλύτερη πιθανότητα προέλευσης στην Ίο, αριθμός που αν χρησιμοποιούνταν και άλλες τεχνικές να ήταν πιθανώς μικρότερος.
- 5) Ο αριθμός των μαρμάρινων ειδωλίων της ΠΕΧ που έχουν βρεθεί στην Ίο είναι σημαντικά μικρότερος από αυτών που έχουν βρεθεί στην Νάξο.
- 6) Μετά από εξέταση 6 μαρμάρινων ειδωλίων στο Αρχαιολογικό Μουσείο της Ίου από τον Δρ. Ι. Μανιάτη, τα οποία προέρχονται από τον προϊστορικό οικισμό του Σκάρκου στην Ίο και 2 από συλλογές και δωρεές παρατηρήθηκαν τα εξής: Τα ειδώλια από τον Σκάρκο είναι κυρίως σχηματικά από μάρμαρο με μπλε/γκρι ζώνες και λεπτές φλέβες λευκού μαρμάρου. Το μάρμαρο αυτής της ποιότητας βρίσκεται σε αφθονία στην Ίο και δεν βρέθηκε σε κανένα από τα ειδώλια της Κέρου. Τα δύο ειδώλια με διπλωμένα χέρια (FAF) από τις συλλογές είναι φτιαγμένα από πολύ καλά κρυσταλλωμένο λευκό και ομοβλαστικό μάρμαρο (MGS = 0,7 και 1.0 mm) πιθανώς από την Πάρο, ή την ΚΑ Νάξο ή την ΒΑ Ίο. Επιπλέον, ένα αγγείο από τον Σκάρκο και διάφορα άλλα στην αποθήκη του Σκάρκου ήταν φτιαγμένα από γκριζωπό μάρμαρο, μάλλον τοπικό της Ίου, ενώ ένα ημικατεργασμένο μαρμάρينو τριβείο ήταν από λευκό και καλά κρυσταλλωμένο λεπτόκοκκο (1.0 mm) μάρμαρο και περιείχε υπολείμματα κόκκινης χρωστικής, ξεχώριζε ποιοτικά. Το μάρμαρο αυτό θα είχε πιθανότητες να είναι από Ίο, Νάξο, Πάρο. Ένα μεγαλύτερο τριβείο από τον Σκάρκο φτιαγμένο πάλι από λευκό ομοιογενές μάρμαρο που διέφερε από όλα τα υπόλοιπα απετέλεσε αντικείμενο εκτενέστερης μελέτης με δειγματοληψία και ανάλυση η οποία προσδιόρισε την προέλευση του μαρμάρου από την Πάρο.

Όλα τα παραπάνω παρέχουν ισχυρές ενδείξεις, ότι η πλειονότητα των προϊστορικών αντικειμένων στην Ίο (ειδώλια και αγγεία) είναι φτιαγμένα από κακής ποιότητας γκρι ή με έντονες γκρι-λευκές διαστρωματώσεις τοπικό μάρμαρο και τα λίγα αντικείμενα από λευκό καλής ποιότητας μάρμαρο είναι πιθανότατα εισαγμένα. Επομένως, οι λίγες εμφανίσεις μαρμάρου της Ίου με λευκό, καλής ποιότητας μάρμαρο, παρόμοιο με αυτό των ειδωλίων και της ΚΑ Νάξου δεν απετέλεσαν βασική πηγή πρώτης ύλης κατά την προϊστορική περίοδο για την παραγωγή ειδωλίων και αγγείων. Με βάση αυτές τις ενδείξεις, εκτός από τις 2 περιπτώσεις των ειδωλίων, για τα οποία η Ίος είναι η κύρια περιοχή προέλευσης, και 1 που μαζί με την Ίο έχει μικρή πιθανότητα και η ΝΧ-1, είναι απίθανο να υπάρχει σημαντικός αριθμός ειδωλίων από την Ίο στην Κέρο. Μια προσέγγιση στο πρόβλημα της Ίου είναι να αναχθεί το ποσοστό των ειδωλίων που προέρχονται ασφαλώς από την Ίο και την Νάξο στο σύνολο των ειδωλίων που έχουν πιθανότητα να είναι και από τις δύο περιοχές. Με αυτή την αναγωγή προκύπτει ότι από τα 53 ειδώλια περίπου 6 μπορεί να προέρχονται από την Ίο, αριθμός και πάλι πολύ μικρός.

Ο σημαντικός ρόλος της Νάξου

Άσχετα με την πιθανότητα ή όχι ενός αριθμού ειδωλίων να προέρχονται από την Ίο, η Νάξος αποτελεί αναμφίβολα την κύρια πηγή για τα ειδώλια που βρέθηκαν στον Νότιο Αποθέτη του Κάβου και στο Δασκαλειό, και πιθανώς και για τα ειδώλια από τον Βόρειο Αποθέτη, κρίνοντας από τα λίγα δείγματα αυτής της συλλογής αλλά και από τα καλά διατηρημένα ειδώλια που αναλύθηκαν (Maniatis et al. 2009b) από τον «Θησαυρό της Κέρου».

Οι εκτεταμένες εμφανίσεις μαρμάρου της Νάξου σε όλη την Ανατολική πλευρά της, σε συνδυασμό με τον διαφορετικό βαθμό μεταμόρφωσης που παρουσιάζουν, επιτρέπουν τον διαχωρισμό τους και τον σχετικά εύκολο γεωγραφικό καταμερισμό τους. Συνεπώς, εξαιρώντας την Ίο από πιθανότητα όταν δίνεται μαζί με την Νάξο, από το διάγραμμα του σχήματος 5.24 παρατηρείται ότι συνολικά 58 ειδώλια προέρχονται από την ΚΑ Νάξο (NX-2), δηλαδή την περιοχή ανάμεσα από την Μουτσούνα, την Απειράνθο, τον Δανακό, το Καστέλι και τα Λιγαρίδια (Σχ. 4.5), 8 ειδώλια προέρχονται από την ΝΑ Νάξο (NX-1), δηλαδή την περιοχή της ζώνης μεταμόρφωσης I (Σχ. 4.5), 2 ειδώλια έχουν πιθανότητα να είναι από την NX-1 ή από την NX-2, δηλαδή ΝΑ ή ΚΑ Νάξο, 5 από την περιοχή NX-3, δηλαδή την περιοχή της ζώνης μεταμόρφωσης III, βόρεια της Απειράνθου (Σχ. 4.5) και 6 από την NX-2 ή NX-3.

Τέλος, είναι αξιοπρόσεκτο ότι κανένα ειδώλιο δεν προέρχεται από την κεντρική-δυτική και βόρεια Νάξο, που βρίσκονται τα πολύ σημαντικά αρχαϊκά και ύστερα λατομεία μαρμάρου των Μελάνων και του Απόλλωνα σε ανώτερου βαθμού μεταμόρφωσης ζώνες. Μία εξήγηση για αυτό μπορεί να είναι η μεγάλη απόσταση από την Κέρο σε σχέση με την άμεση και εύκολη πρόσβαση δια θαλάσσης μέσω Κουφονησιών από τους πλησίον της θαλάσσης οικισμούς της νότιο-ανατολικής και κεντρικής-ανατολικής Νάξου οι οποίοι είναι και περισσότεροι.

Τα άλλα νησιά

Τα άλλα νησιά των Κυκλάδων εμφανίζονται σε ελάχιστο βαθμό στα αποτελέσματα για τα ειδώλια της Κέρου. Συγκεκριμένα:

Πάρος: Μόνο ένα ειδώλιο έχει αποκλειστική πιθανότητα να προέρχεται από την Πάρο και συγκεκριμένα από την κοιλάδα Μαράθι, ενώ 2 ακόμα έχουν πιθανότητες να είναι από την Πάρο αλλά και την Νάξο (Σχ. 5.24).

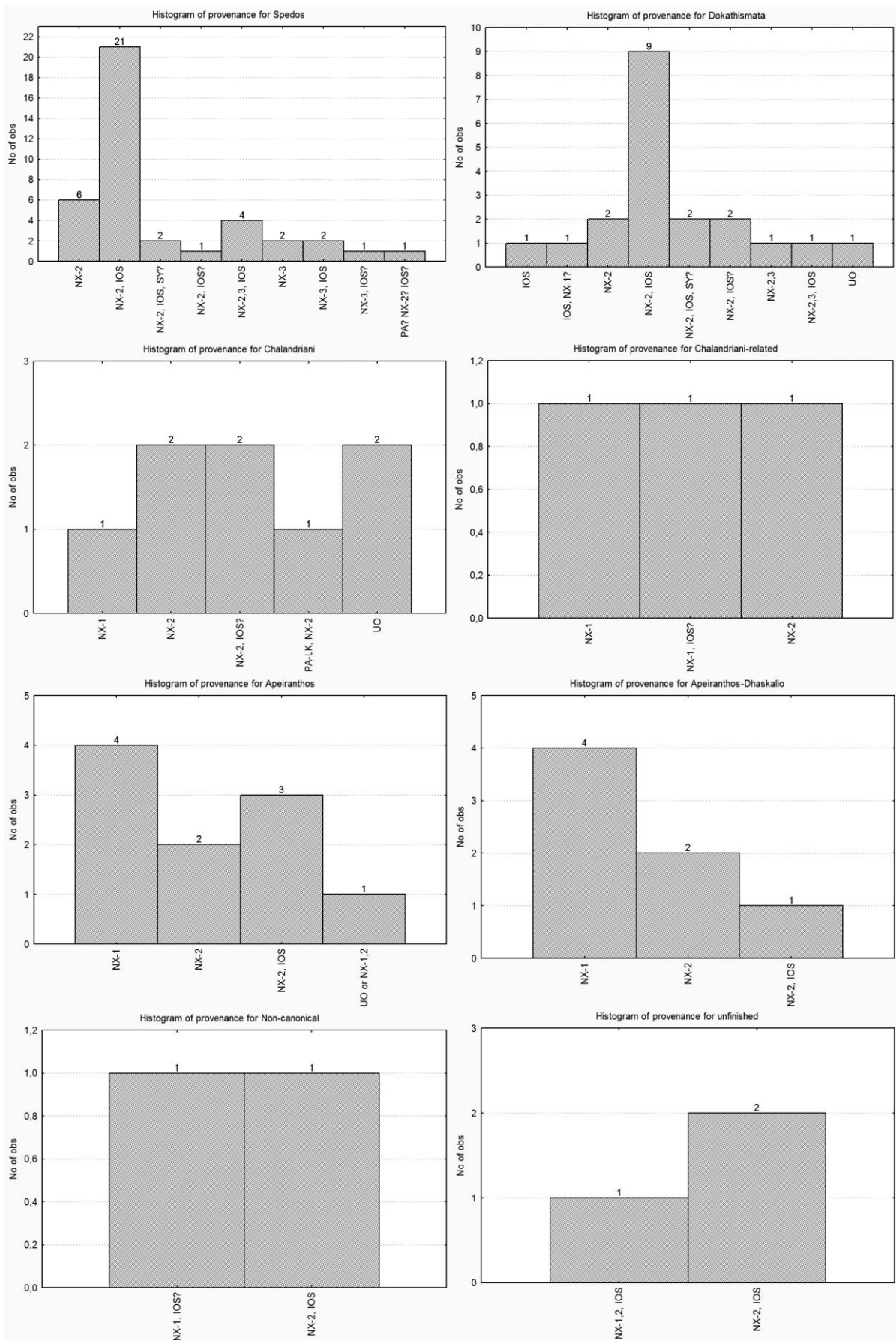
Σύρος: Πολύ μικρή έως μηδαμινή πιθανότητα να είναι από την Σύρο έχουν 4 από τα 58 ειδώλια που προέρχονται από την ΚΑ Νάξο (ή Ίο) (Σχ. 5.24). Ο βασικός λόγος για την μικρή πιθανότητα είναι η απουσία του χαρακτηριστικού ιστού της Σύρου με τους επιμήκεις κρυστάλλους από τα 4 αυτά ειδώλια αλλά και το γεγονός ότι σχεδόν όλα τα δείγματα της Σύρου έχουν αρκετή ποσότητα δολομίτη σε αντίθεση με τα ειδώλια. Ωστόσο, η εκτεταμένη διάβρωση είναι πιθανό να αποτρέπει την αναγνώριση αυτών των χαρακτηριστικών και για αυτό η μικρή πιθανότητα της Σύρου δεν απορρίπτεται εντελώς.

Από τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του μαρμάρου και τις αναλύσεις μπορούν να αποκλειστούν τα υπόλοιπα νησιά, δηλαδή η Αμοργός, η Νικουριά, η Ηρακλειά και η Σχοινούσα, από τα οποία δεν έχουν φτιαχτεί ειδώλια που βρέθηκαν στην Κέρο.

Τέλος, η προέλευση 3 ειδωλίων παραμένει απροσδιόριστη. Και τα 3 περιέχουν μικρές ποσότητες δολομίτη και είτε προέρχονται από κάποια περιοχή που δεν εντοπίστηκε στα νησιά που εξετάστηκαν, είτε από κάποιο άλλο νησί ή περιοχή. Παρόμοια περίπτωση είναι και άλλα 2 ειδώλια για τα οποία υπάρχει μια μικρή πιθανότητα να προέρχονται από τις περιοχές της Νάξου που εξετάστηκαν, με μεγαλύτερη όμως την πιθανότητα κάποιας άλλης άγνωστης περιοχής.

Προέλευση ανά τυπολογική κατηγορία

Στα ιστογράμματα του σχήματος 5.25 φαίνονται τα αποτελέσματα της προέλευσης των ειδωλίων ανά τυπολογική κατηγορία, με εξαίρεση τα ειδώλια τύπου *Ασαφούς-FAF*, *Ασαφούς-Σχημ*, και *Άλλου μη FAF/Σχηματικού*, τα οποία αντιπροσωπεύονται από ένα μόνο ειδώλιο ανά τύπο και η προέλευσή τους είναι από την Ίο, άγνωστη περιοχή ή την ΝΧ-2, και από την ΡΑ-ΜΑ αντίστοιχα. Ο μικρός αριθμός ανά κατηγορία για κάποιες από αυτές (1-2 ειδώλια) συνέβη για δύο λόγους. Ο βασικότερος είναι ότι η αρχική επιλογή των ειδωλίων προς δειγματοληψία έγινε πριν την συστηματική αρχαιολογική μελέτη των αντικειμένων, και βάση ενός προκαταρκτικού χαρακτηρισμού των τύπων που αναγνωρίστηκαν και καταγράφηκαν με την βοήθεια της Π. Σωτηρακοπούλου κατά την οπτική εξέταση. Κατά συνέπεια κάποιοι τύποι άλλαξαν μετά την αρχαιολογική εξέταση, αλλά κυριότερα προστέθηκαν καινούριοι τύποι όπως ο *Απειράνθου-Δασκαλειό* ή τα ασαφή τύπου σχηματικά ή FAF. Ο δεύτερος και λιγότερο σημαντικός λόγος είναι ότι αυτές οι κατηγορίες έχουν λίγα ειδώλια εξ αρχής και ακόμα και αν είχαν οριστικοποιηθεί κατά την επιλογή ο αριθμός των αναλυμένων ειδωλίων δεν θα ήταν πολύ μεγαλύτερος.



Σχήμα 5.25 Ιστογράμματα της προέλευσης των ειδωλίων ανά τύπο. Οι υπόλοιποι τύποι που δεν παρουσιάζονται έχουν 1 ειδώλιο και μόνο μία πιθανότητα προέλευσης.

Τα ειδώλια τύπου Σπεδού

Η προέλευση των ειδωλίων τύπου *Σπεδού* (Σχ. 5.25) επικεντρώνεται σε μεγάλο βαθμό στην περιοχή της ΚΑ Νάξου (NX-2) η οποία ορίζεται από την περιοχή ανάμεσα σε Μουτσούνα-Απειράνθο-Δανακό-Καστέλι-Λιγαρίδια. Η δεύτερη επικρατέστερη περιοχή είναι η NX-3, δηλαδή η περιοχή της ζώνης μεταμόρφωσης 3 στην κεντρική ανατολική Νάξο, η οποία αν και επεκτείνεται από δυτικά έως ανατολικά, οι πηγές με μάρμαρο σχετικό με των ειδωλίων βρίσκεται βόρεια της Απειράνθου, σε μια περιοχή που μπορεί να οριστεί από τα χωριά Απειράνθος-Φιλότι-Δανακός. Οι 2 περιοχές μαζί, NX-2 και NX-3, περίπου η περιοχή μεταξύ Μουτσούνα-Φιλότι-Απειράνθο-Δανακό-Καστέλι-Λιγαρίδια, ορίζουν την κύρια περιοχή παραγωγής ειδωλίων τύπου *Σπεδού*. Είναι ενδιαφέρον ότι, όπως αρχικά είχε παρατηρηθεί, κανένα ειδώλιο τύπου *Σπεδού* δεν προέρχεται από την ΝΑ Νάξο, στην οποία βρίσκεται και ο ομώνυμος προϊστορικός οικισμός από τον οποίο ονοματίστηκαν. Εκτός από την ΚΑ Νάξο μικρή πιθανότητα για ένα ειδώλιο έχει και η Πάρος και για ένα άλλο η Σύρος. Το ένα από τα 2 ειδώλια τύπου *Σπεδού-Κάψαλα* που αναλύθηκαν έδωσαν προέλευση NX-2,3 ή ίο, ενώ από τα ειδώλια τύπου *Σπεδού-Κάβος* δεν αναλύθηκε κανένα.

Η ίος, λόγω της ομοιότητας με το μάρμαρο της Νάξου, προκύπτει ως πιθανότητα για ένα μεγάλο μέρος των ειδωλίων. Ωστόσο, για τους λόγους που αναλύθηκαν παραπάνω και επειδή κανένα ειδώλιο δεν προκύπτει να προέρχεται από την ίο, η τελική πιθανότητα να προέρχονται κάποια από αυτά από την ίο είναι μάλλον μηδαμινή.

Τα αποτελέσματα των αναλύσεων για τα 40 ειδώλια τύπου *Σπεδού* μπορούν με προσοχή να αναχθούν στο συνολικό αριθμό των 338 ειδωλίων τύπου *Σπεδού*, βάσει του MGS, του χρώματος και των άλλων καταγεγραμμένων χαρακτηριστικών τους. Η πλειοψηφία των ειδωλίων τύπου *Σπεδού*, 218 ή 65%, έχουν MGS περίπου 1,0 mm (0,8 – 1,2 mm), ενώ άλλα 94 ή 28% έχουν μέχρι MGS μέχρι και 2,0 mm. Συνδυάζοντας τα αποτελέσματα της προέλευσης για τα αναλυμένα ειδώλια, με το χρώμα και την διαφάνεια προκύπτει ότι τα παραπάνω ειδώλια κατά πάσα πιθανότητα προέρχονται από την NX-2 και NX-3 αντίστοιχα, σε ποσοστό συνολικά 93% επιβεβαιώνοντας ότι η ΚΑ Νάξος αποτελεί την κύρια περιοχή παραγωγής των ειδωλίων τύπου *Σπεδού*. Ένας μικρός αριθμός ειδωλίων, 23 ή 7%, έχουν MGS < 0,8mm, από τα οποία δυστυχώς δεν επιλέχθηκε δείγμα για αναλύσεις καθώς έτυχε και εξετάστηκαν όλα μετά την επιλογή των δειγμάτων. Από τις αναλύσεις ειδωλίων άλλων τύπων με παρόμοιο μάρμαρο, αλλά και από μακροσκοπικά τους χαρακτηριστικά, είναι πιθανόν τα ειδώλια με MGS κοντά στο 0,8 να προέρχονται από την ΚΑ Νάξο (NX-2), αφού οριακά βρίσκονται τόσο λεπτόκοκκα δείγματα, αλλά περισσότερο από την ΝΑ Νάξο (NX-1), όπως και τα πολύ λεπτόκοκκα της κατηγορίας, συμπεριλαμβάνοντας περιοχές όπως ο Σπεδός, ο Πάνορμος, ο Πύργος Χειμάρρου κ.α.

Ένα ειδώλιο τύπου *Σπεδού*, το 371, έχει πολύ χονδρόκοκκο μάρμαρο, με MGS = 5,0 mm, γκριζο χρώμα και σχετικά υψηλή διαφάνεια. Δεν έγινε ανάλυση σε αυτό το ειδώλιο, αλλά τα παραπάνω χαρακτηριστικά πιθανόν να παραπέμπουν στην Βόρεια Νάξο, όπου υπάρχει υψηλής μεταμόρφωσης μάρμαρο, γκριζωπού χρώματος και σχετικά μεγάλης διαφάνειας όπως το μάρμαρο των αρχαίων λατομείων του Απόλλωνα και των Μελάνων. Μικρότερη πιθανότητα λόγω διαφάνειας έχει η Κέρος, και λόγω χρώματος η Νικουριά.

Τα παραπάνω αποτελέσματα είναι σε συμφωνία με τις προηγούμενες αναλύσεις ειδωλίων από τον «Θησαυρό της Κέρου» (Maniatis et al. 2009b) για τα ειδώλια *Σπεδού*, αφού και τότε, βρέθηκαν λίγα ειδώλια (1-2) να προέρχονται από την ΝΑ Νάξο και τα υπόλοιπα από κάποια άγνωστη περιοχή της

βορειοανατολικής Νάξου, η οποία πλέον, με την επέκταση των βάσεων δεδομένων προσδιορίστηκε στην Κεντρική Ανατολική Νάξο.

Τα ειδώλια τύπου Δωκαθισμάτων

Τα ειδώλια τύπου *Δωκαθισμάτων* φαίνεται να προέρχονται σε μεγάλο βαθμό (13 από τα 20) από την περιοχή της ΚΑ Νάξου (NX-2), ενώ κάποια μπορεί να προέρχονται και από λίγο βορειότερα, την NX-3, σχεδόν όπως και τα ειδώλια τύπου *Σπεδού* (Σχ. 5.25). Η Ίος αποτελεί και πάλι πιθανό τόπο προέλευσης για πολλά (14) από αυτά, όμως για τους λόγους που αναλύθηκαν παραπάνω η πιθανότητα για κάποια από αυτά να προέρχονται όντως από την Ίο θεωρείται πολύ μικρή. Ωστόσο, ένα από τα ειδώλια *Δωκαθισμάτων* (20107), του οποίου οι παράμετροι δεν αλληλεπικαλύπτονται με καμία περιοχή της Νάξου, έχει πιθανότητα να είναι μόνο από την Ίο, με πιθανότερη περιοχή προέλευσης την Αγία Θεοδότη στην βορειοανατολική Ίο, όπου και υπάρχει ένα μη ανεσκαμμένος προϊστορικός οικισμός. Μάρμαρο όμοιο με του συγκεκριμένου ειδωλίου, υπόλευκο και λεπτόκοκκο μπορεί να βρεθεί στους πρόποδες του λόφου ανατολικά του σύγχρονου οικισμού. Άλλο ένα ειδώλιο (6846) έχει πιθανότητα να είναι από την Ίο, όμως το μάρμαρο του είναι λευκό, λεπτόκοκκο και ασβεστιτικό, ενώ τα λεπτόκοκκα λευκά της Ίου είναι δολομικά, και τα ασβεστιτικά έχουν συνήθως υπόλευκο ή γκριζωπό χρώμα. Αν και δεν προκύπτει από τις αναλύσεις, λόγω των ποιοτικών χαρακτηριστικών του μαρμάρου δίνονται πιθανότητες να είναι από την NX-1. Από αυτά τα δεδομένα φαίνεται ότι είναι αρκετά πιθανό ένας μικρός αριθμός ειδωλίων τύπου *Δωκαθισμάτων* να προέρχεται από την Ίο.

Εκτός από την πιθανότητα της Νάξου και της Ίου, για δύο ειδώλια υπάρχει και μια μικρή πιθανότητα να προέρχονται από την Σύρο. Όπως και στην περίπτωση του *Σπεδού*, τα χαρακτηριστικά της Σύρου δεν αναγνωρίστηκαν στα δυο αυτά ειδώλια, και καθιστούν την όποια πιθανότητα πάρα πολύ μικρή.

Τέλος, για ένα ειδώλιο (20607) η προέλευση δεν μπόρεσε να προσδιοριστεί παρά τις προσπάθειες. Στο διάγραμμα των ισοτόπων βρίσκεται στην περιοχή Μαράθι της Πάρου (PA-MA, LY), ωστόσο αυτή η περίπτωση αποκλείεται εντελώς, καθώς το λεπτόκοκκο (MGS = 0,5 mm), πιθανώς υπόλευκο μάρμαρο με υψηλά ποσοστά δολομίτη (9%) αλλά και μεγάλη ένταση Mn^{2+} (1165,0 r.u.) του ειδωλίου, δεν έχει βρεθεί πουθενά στην Πάρο. Η προέλευση αυτού του ειδωλίου είναι κάποια περιοχή, που δεν έχει εξεταστεί και απουσιάζει από την βάση δεδομένων.

Τα 3 ειδώλια υποκατηγορίας *Ακρωτήρι* που αναλύθηκαν δεν διαφοροποιήθηκαν από τα υπόλοιπα τύπου *Δωκαθισμάτων*. Δύο από αυτά έχουν πιθανότητα να είναι από την Νάξο ή την Ίο, με την Ίο να έχει την μικρότερη πιθανότητα και ένα είναι από αυτά που έχουν την πιθανότητα της Σύρου.

Η αναγωγή των αποτελεσμάτων της προέλευσης των 20 ειδωλίων τύπου *Δωκαθισμάτων* που αναλύθηκαν δεν είναι τόσο απλή υπόθεση όσο αυτή των ειδωλίων *Σπεδού*, λόγω των ιδιαίτερων αποτελεσμάτων για τα λεπτόκοκκα ειδώλια. Συγκεκριμένα, τα τρία λεπτόκοκκα μάρμαρα με MGS < 0,8 mm, τα 2 έχουν πιθανή προέλευση την Ίο, με ένα από αυτά να μην είναι τόσο συμβατό με αυτή και να έχει πιθανότητα και για την Νάξο, και το τρίτο έχει άγνωστη προέλευση. Από τα συνολικά 16 λεπτόκοκκα ειδώλια τύπου *Δωκαθισμάτων* με MGS < 0,8 mm ένα μέρος τους μπορεί να είναι από την Ίο, ίσως από την Νάξο ή από κάποια άγνωστη περιοχή που δεν έχει εξεταστεί. Ωστόσο, για τα περισσότερα από τα ειδώλια τύπου *Δωκαθισμάτων* (~80%), πάλι, την μεγαλύτερη πιθανότητα έχει η ΚΑ Νάξος (NX-2) για την προέλευσή τους.

Τα ειδώλια τύπου Χαλανδριανής

Τα ειδώλια τύπου Χαλανδριανής φαίνεται να προέρχονται από την ΚΑ Νάξο (NX-2) (4 από 8), αν εξαιρεθεί η περίπτωση της Ίου, και από την ΝΑ Νάξο (NX-1) (1 από 8) (Σχ. 5.25). Αν και ο αριθμός τους είναι μικρός, φαίνεται να ακολουθούν την κατανομή των ειδωλίων Σπεδού και Δωκαθισμάτων. Επιπλέον, ένα ειδώλιο έχει ίσες πιθανότητες να είναι από την Πάρο (PA-LK) και την ΚΑ Νάξο (NX-2). Για τα 2 εναπομείναντα ειδώλια (6816 και 20110) δεν προσδιορίστηκε η προέλευσή τους. Η περίπτωση τους είναι παρόμοια με αυτή του απροσδιόριστου ειδωλίου τύπου Δωκαθισμάτων (20607), αφού και τα τρία στο διάγραμμα των ισότοπων βρίσκονται στην περιοχή της Πάρου Μαράθι (PA-MA,LY), και εκτός των υπολοίπων πεδίων ή πραγματικών σημείων, ενώ στο διάγραμμα του Mn^{2+} και MGS βρίσκονται εκτός Πάρου. Το γεγονός ότι στα ισότοπα βρίσκονται πολύ κοντά το ένα στο άλλο υποδεικνύει ίσως μία κοινή πηγή προέλευσης με ποσοστό δολομίτη περίπου 10% αφού και τα τρία έχουν από 9-11% δολομίτη. Ωστόσο, τα χαρακτηριστικά του μαρμάρου τους διαφέρουν σε ένα βαθμό. Το 6816 είναι υπόλευκο με μέτρια διαφάνεια και MGS = 2.0 mm, το 20110 είναι λευκό, χαμηλής διαφάνειας και MGS = 1,0 mm, ενώ το 20607 (Δωκαθίσματα) λευκό ή υπόλευκο με χαμηλή διαφάνεια και MGS = 0,5 mm. Επίσης με εξαίρεση το 6816 που είναι πολύ διαβρωμένο αλλά έχει και μεγαλύτερη διαφάνεια, τα άλλα δυο είναι σε πολύ καλή κατάσταση και η διαφάνειά τους είναι καλά ορισμένη. Από την δειγματοληψία των πηγών μαρμάρου στις Κυκλάδες έχουν εντοπιστεί διακυμάνσεις αυτής της έκτασης στην ίδια εμφάνιση μαρμάρου και άρα δεν αποκλείεται εντελώς η κοινή τους προέλευση. Η περίπτωση της Πάρου, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, για το ειδώλιο 20607 δεν είναι δυνατή, ενώ και για τα άλλα δύο η υψηλή ποσότητα δολομίτη αποκλείει κάθε γνωστή περιοχή της Πάρου. Η συνολική κατανομή των ειδωλίων τύπου Χαλανδριανής στα ισότοπα είναι παραπλήσια με την κάθετη κατανομή των πεδίων της Νάξου, αν και στο συγκεκριμένο σημείο των τριών ειδωλίων δεν υπάρχουν δείγματα από την Νάξο. Αυτό μπορεί να οφείλεται σε μη δειγματοληψία κάποιων μικρών ή απομακρυσμένων περιοχών της Νάξου (NX-1 και 2) με αυτά τα χαρακτηριστικά ή σε κάποιο άλλο νησί, π.χ. στην Πάρο, που και αυτή παρουσιάζει κάθετη κατανομή στα ισότοπα αλλά δεξιότερα από αυτή της Νάξου.

Ενδιαφέρον παρουσιάζει και για τα ειδώλια Χαλανδριανής ότι κανένα δεν βρέθηκε να προέρχεται από την Σύρο και την ομώνυμη περιοχή από όπου πήραν και το όνομά τους. Σε αντικείμενα που εξετάστηκαν οπτικά από τον Δρ. Ι. Μανιάτη και προέρχονται από ανασκαφή της αρχαιολόγου Μ. Μαρθάρη στην Χαλανδριανή της Σύρου, εντοπίστηκαν οι χαρακτηριστικοί επιμήκεις κρύσταλλοι του μαρμάρου της Σύρου σε ένα ειδώλιο και μερικά αγγεία. Επομένως, ενώ στην Σύρο χρησιμοποιείται το τοπικό μάρμαρο για την κατασκευή ειδωλίων και αγγείων δεν φαίνεται αυτά να ταξιδεύουν μέχρι την Κέρο.

Η αναγωγή των αποτελεσμάτων από τα 8 ειδώλια στα 34 συνολικά που βρέθηκαν στην ανασκαφή της Κέρου, βάσει των MGS, χρώματος, διαφάνειας και άλλων καταγεγραμμένων χαρακτηριστικών δείχνει ότι ένα μεγάλο μέρος αυτών πρέπει να προέρχεται από μάρμαρο της ΚΑ Νάξου, ένα μικρότερο ποσοστό από την ΝΑ Νάξο, ενώ δεν αποκλείεται κάποια από αυτά να προέρχονται από άλλα νησιά όπως η Πάρος.

Τα ειδώλια τύπου Παραλλαγή-Χαλανδριανής

Τα αποτελέσματα για τα 3 ειδώλια τύπου Παραλλαγή-Χαλανδριανής είναι η NX-1 για δύο από αυτά με το ένα από αυτά τα 2 να έχει πολύ μικρή πιθανότητα για την Ίο, ενώ το τρίτο ειδώλιο είναι από την NX-2 (Σχ. 5.25). Αν και τα ειδώλια που αναλύθηκαν είναι λίγα, από τα χαρακτηριστικά του μαρμάρου των 16 ειδωλίων Παραλλαγής-Χαλανδριανής μπορεί με να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι τα μισά προέρχονται από την ΝΑ Νάξο και τα άλλα μισά πιθανότατα από την ΚΑ Νάξο.

Τα αποτελέσματα διαφοροποιούν αυτήν την κατηγορία από τα τύπου *Χαλανδριανής* τα οποία φαίνεται να προέρχονται κυρίως από την ΚΑ Νάξο με ελάχιστα από την ΝΑ Νάξο.

Τα ειδώλια τύπου Απειράνθου

Τα ειδώλια τύπου *Απειράνθου*, συμπεριλαμβανομένων και της υποκατηγορίας *Δασκαλειού*, φαίνεται να προέρχονται και αυτά από την Νάξο. Τα 4 από τα 10 προέρχονται αναμφίβολα από την ΝΑ Νάξο (NX-1), 2 από την ΚΑ Νάξο, ενώ 3 έχουν πιθανότητα να είναι από την NX-2 ή την Ίο, και ένα πιθανότατα προέρχεται από άγνωστη περιοχή με μικρή πιθανότητα να προέρχεται από την Νάξο (NX-1 ή 2).

Από τα 10 ειδώλια *Απειράνθου* που αναλύθηκαν τα 7 ανήκουν στην υποκατηγορία *Δασκαλειό*. Τα 4 από αυτά προέρχονται από την NX-1, τα 2 από την NX-2, ενώ ένα έχει πιθανότητες να είναι από την NX-2 ή την Ίο. Τα υπόλοιπα 3 ειδώλια (μη *Δασκαλειό*) από το σχήμα 5.25 φαίνεται ότι προέρχονται από την ΚΑ Νάξο στην οποία βρίσκεται και η *Απειράνθος*.

Τα ειδώλια *Απειράνθου-Δασκαλειό* που προέρχονται από την ΝΑ Νάξο είναι στην πλειοψηφία τους από πολύ λεπτόκοκκο μάρμαρο με $MGS < 0,5$ mm, ενώ αυτά που βρέθηκαν στο *Δασκαλειό* και είναι άριστα διατηρημένα παρουσιάζουν πολύ υψηλή διαφάνεια και λευκό χρώμα, χαρακτηριστικά που παρατηρούνται εύκολα και σε κάποια από τα διαβρωμένα ειδώλια *Απειράνθου-Δασκαλειό* που βρέθηκαν στον Κάβο. Μάρμαρο με τέτοια χαρακτηριστικά ωστόσο είναι πάρα πολύ σπάνιο. Από όλες τις ποικιλίες μαρμάρου που έχουν εξεταστεί, όχι μόνο στις Κυκλάδες αλλά γενικότερα στην Μεσόγειο, βρέθηκε μόνο σε μία μικρή εμφάνιση κοντά στον Πύργο Χειμάρρου στην ΝΑ Νάξο. Συνεπώς, τα ειδώλια τύπου *Απειράνθου* και υποκατηγορίας *Δασκαλειό* που μέχρι τώρα έχουν βρεθεί μόνο στην Κέρο, προέρχονται από την ΝΑ Νάξο και ενδεχομένως από την περιοχή του Πύργου Χειμάρρου.

Ανάγοντας τα αποτελέσματα στο σύνολο των ειδωλίων *Απειράνθου* βάσει των χαρακτηριστικών του μαρμάρου τους, προκύπτει ότι: α) τα συνολικά 14 ειδώλια *Απειράνθου* (όχι *Δασκαλειό*) προέρχονται τα 2/3 περίπου από την ΚΑ Νάξο και το 1/3 από την ΝΑ Νάξο. Το μάρμαρό τους δεν είναι τόσο καλής ποιότητας, είναι συνήθως γκριζο και αδιαφανές. β) Τα ειδώλια *Απειράνθου-Δασκαλειό* είναι 32 ειδώλια συνολικά και φαίνεται να προέρχονται από τις ίδιες περιοχές της Νάξου αλλά με διαφορετική αναλογία και από προσεγγμένες πηγές με καλής ποιότητας μάρμαρο. Το 60% περίπου αυτών προέρχεται από την ΝΑ Νάξο, και τα υπόλοιπα από την ΚΑ Νάξο. Τα ειδώλια που προέρχονται από την ΝΑ Νάξο (20 ειδώλια περίπου), τουλάχιστον 8 είναι από το χαρακτηριστικό και πολύ καλής ποιότητας που βρέθηκε στον Πύργο Χειμάρρου, ενώ παρά την διάβρωση φαίνεται να ισχύει και για κάποια από τα υπόλοιπα.

Τα σχηματικά ειδώλια με ασαφή τύπο

Μόνο ένα ειδώλιο αναλύθηκε με τα τυπολογικά χαρακτηριστικά αυτής της κατηγορίας και η προέλευσή του δεν μπόρεσε να προσδιοριστεί με ακρίβεια, δίνοντας ως αποτέλεσμα κάποια άγνωστη περιοχή ή την NX-2. Παρατηρώντας τα χαρακτηριστικά του μαρμάρου των 6 σχηματικών ειδωλίων με *ασαφή* τύπο φαίνεται να είναι παρόμοια με αυτά των *Απειράνθου-Δασκαλειό*, δηλαδή τα περισσότερα από αυτά να προέρχονται ενδεχομένως από την ΝΑ Νάξο και ένας μικρός αριθμός από την ΚΑ Νάξο.

Τα Μη-κανονικά ειδώλια

Δύο ειδώλια αυτής της κατηγορίας αναλύθηκαν και παρουσιάζουν μεγάλη διαφορά στις παραμέτρους τους (Πίνακας Π.2, Παράρτημα) που σημαίνει ότι δεν προέρχονται από την ίδια πηγή/περιοχή. Το 6307 έχει πιθανότητα να είναι από ΝΑ Νάξο ή την Ίο με μικρότερη πιθανότητα, ενώ το 20175 από την ΚΑ Νάξο ή την Ίο με την ίδια πιθανότητα (Σχ. 5.25), η οποία όμως μπορεί να μειωθεί για την Ίο σύμφωνα με όσα αναφέρθηκαν παραπάνω.

Από τα χαρακτηριστικά των υπολοίπων (5) μην αναλυμένων ειδωλίων μη-κανονικού τύπου, μπορούν να εξαχθούν τα εξής συμπεράσματα: α) 1 από αυτά έχει μεγάλη πιθανότητα να είναι από την ΝΑ Νάξο, β) 4 από αυτά ενδεχομένως προέρχονται από την ΚΑ Νάξο, και γ) το τελευταίο που έχει MGS = 3,2 mm και γκριζο χρώμα (2194), έχει πιθανότητες να προέρχεται από την Βόρεια Νάξο, την Πάρο ή ενδεχομένως και την Κέρο.

Τα ημιτελή ειδώλια

Από τα 6 ειδώλια που βρέθηκαν σε ημιτελή μορφή, με επεξεργασμένες επιφάνειες, 3 αναλύθηκαν και προσδιορίστηκε η προέλευσή τους. Για τα 2 από αυτά οι αναλύσεις έδωσαν NX-2 ή Ίο, ενώ για το τρίτο NX-1 ή Ίο (Σχ. 5.25). Τα 2 από τα υπόλοιπα 3 ειδώλια έχουν MGS 0,5 και 0,6 mm, λευκό χρώμα και υψηλή διαφάνεια, και πιθανώς προέρχονται από την NX-1, ενώ το τρίτο από την NX-2.

Τα ειδώλια με διπλωμένα χέρια (FAF) με ασαφή τύπο

Σε αυτή την κατηγορία υπάρχουν 18 ειδώλια, αλλά την περίοδο της δειγματοληψίας δεν είχε καν οριστεί αυτή η κατηγορία και πολλά από αυτά είχαν αναγνωριστεί ως Σπεδός, Σπεδός/Δωκαθίσματα, κ.α. σύμφωνα με τους ορισμούς της P. Sorirakorouli (2005). Ως εκ τούτου μόνο ένα δείγμα (4614) αναλύθηκε από τα 18 και προέκυψε μόνο η πιθανότητα της Ίου (Πίνακας Π.3, Παράρτημα). Ωστόσο, αν και τα αποτελέσματα το τοποθετούν οριακά μέσα στις ελλείψεις της Ίου (Σχ. 5.18, 5.19) τα πραγματικά δεδομένα της Ίου δεν είναι συμβατά με αυτά του ειδωλίου, εισάγοντας αρκετή δόση αμφιβολίας στην προέλευση της Ίου.

Η αναγωγή του αποτελέσματος στα υπόλοιπα ειδώλια αυτής της κατηγορίας θα ήταν λάθος, δεδομένης της ασάφειας του προσδιορισμού της προέλευσης του ενός και μόνο ειδωλίου. Παρατηρώντας, ωστόσο τα χαρακτηριστικά του μαρμάρου των ειδωλίων φαίνεται να υπάρχουν αρκετές διαφορετικές κατηγορίες/ποιότητες μαρμάρου. Η Ίος μπορεί να αποκλειστεί για τουλάχιστον 2 από αυτά (με MGS μικρότερο και μεγαλύτερο της Ίου) τα οποία το πιθανότερο είναι να προέρχονται από την NX-1 και την NX-H1. Για τα υπόλοιπα η Ίος δεν μπορεί να αποκλειστεί αλλά όπως αναφέρθηκε και παραπάνω η NX-2 ίσως έχει μεγαλύτερες πιθανότητες προέλευσης. Τέλος, πιθανή προέλευση κάποιων από αυτά από κάποιο άλλο νησί δεν μπορεί να αποκλειστεί αφού δεν έγιναν αρκετές αναλύσεις αυτής της κατηγορίας.

Τα ειδώλια άλλου τύπου (όχι FAF, όχι Σχηματικά)

Σε αυτή την κατηγορία βρίσκονται ειδώλια που δεν ανήκουν στους τύπους ειδωλίων με διπλωμένα χέρια ή στα σχηματικά, όπως για παράδειγμα ειδώλια που αναπαριστούν καθισμένους άνδρες ή γυναίκες, συνθέσεις περισσότερων του ενός ειδωλίου κ.α. Από αυτή την κατηγορία αναλύθηκε μόνο ένα ειδώλιο, το 6024, το οποίο είναι χονδρόκοκκο (MGS = 3,0 mm), λευκό και με μέτρια διαφάνεια, αν και αρκετά διαβρωμένο. Οι αναλύσεις έδωσαν ως προέλευση την Πάρο και συγκεκριμένα την περιοχή Μαράθι, στην οποία μάρμαρο με τα χαρακτηριστικά του ειδωλίου μπορεί να βρεθεί σε αφθονία. Το 6024 αποτελεί το μόνο ειδώλιο από τα 89 που εξετάστηκαν το

οποίο μπορεί να είναι μόνο από την Πάρο και ταυτόχρονα να έχει συμβατό μάρμαρο με την περιοχή.

Τα 2 από τα υπόλοιπα ειδώλια με πολύ λεπτόκοκκο μάρμαρο αποκλείεται να είναι από την Πάρο, αφού μάρμαρο με $MGS < 0,8$ mm δεν εμφανίζεται στην Πάρο, και για αυτά πιθανότερη είναι η προέλευση από την ΝΑ Νάξο. Για τα άλλα 2, από τα χαρακτηριστικά του μαρμάρου, η Πάρος δεν μπορεί να αποκλειστεί και είναι πιθανή όπως και η ΝΧ-2.

5.2.5 Συμπεράσματα

Ο προσδιορισμός της προέλευσης των ειδωλίων από την Κέρο ήταν ένα δύσκολο και απαιτητικό εγχείρημα, δεδομένης της έλλειψης γνωστών λατομείων, της γεωλογικής ομοιότητας των μαρμάρων στις Κυκλάδες και κυρίως στις εκτεταμένες εμφανίσεις μαρμάρου της Νάξου. Παρόλα αυτά το τελικό αποτέλεσμα μπορεί να θεωρηθεί ως επιτυχημένο.

Αρχικά αποδείχθηκε ότι η πλειοψηφία των ειδωλίων (>80%), ανεξάρτητα από τον τύπο, προέρχονται από την Νάξο. Επιπλέον, για τα περισσότερα από τα υπόλοιπα η Νάξος είναι δεύτερη ή τρίτη πιθανότητα προέλευσης, ενώ και για κάποια που η προέλευση δεν εντοπίζεται σε γνωστές πηγές, υπάρχει πιθανότητα αυτές να βρίσκονται στην Νάξο, ανεβάζοντας ακόμα περισσότερο το ποσοστό των ειδωλίων που ενδεχομένως προέρχονται από την Νάξο.

Η Ίος αποτελεί την κύρια εναλλακτική περιοχή για πολλά από τα ειδώλια των οποίων η προέλευση δεν έχει προσδιοριστεί πλήρως, αφού γεωλογικά έχει πολλές ομοιότητες με την Νάξο. Αν υποθεθεί ότι τα μισά από τα ειδώλια που μπορεί να είναι είτε από την Νάξο είτε από την Ίο, προέρχονται από την Ίο τότε ένα ποσοστό της τάξης του 27% μπορούν να προέρχονται από την Ίο. Αν αυτό επεκταθεί στο σύνολο των ειδωλίων, τότε περίπου 150 ειδώλια θα προέρχονταν από την Ίο, ανάγοντάς την σε μια κύρια περιοχή παραγωγής ειδωλίων. Ωστόσο, στην Ίο έχουν βρεθεί ελάχιστα ειδώλια από χαμηλής ποιότητας μάρμαρο με λευκές και γκρι ζώνες και σε συνδυασμό με την κατανομή των ισοτόπων των ειδωλίων της Κέρου και τις ποιότητες του μαρμάρου, σχεδόν την αποκλείουν τόσο από πιθανή προέλευση των ειδωλίων της Κέρου, αλλά και από την γενικότερη παραγωγή ειδωλίων, ειδικά σε σχέση με την Νάξο που έχουν βρεθεί αμέτρητα ειδώλια. Παρόλα αυτά, η ύπαρξη 2 ειδωλίων με την μεγαλύτερη πιθανότητα για την προέλευσή τους να είναι η Ίος (αν και με κάποιες αμφιβολίες), σημαίνει ότι η ύπαρξη ενός μικρού αριθμού ειδωλίων από μάρμαρο της Ίου δεν μπορεί να αποκλειστεί.

Η Πάρος είναι πιθανή για ένα μόνο ειδώλιο και συγκεκριμένα η περιοχή Μαράθι της Πάρου, ενώ για 2-3 ακόμα έχει πολύ μικρή πιθανότητα. Στο παρελθόν διάφοροι αρχαιολόγοι απέδιδαν στην Πάρο, ειδώλια με λευκό, εξαιρετικά διαφανές και λεπτόκοκκο μάρμαρο ($MGS < 0,8$ mm) επηρεασμένοι κυρίως από την αντίστοιχη διαφάνεια του μαρμάρου από τα υπόγεια λατομεία της Πάρου. Ωστόσο, αυτό είναι εντελώς λάθος, καθώς τόσο λεπτό μάρμαρο δεν υπάρχει στην Πάρο. Έπειτα από οπτική εξέταση αυτών των υποτιθέμενων Παριανών ειδωλίων του Εθνικού Αρχαιολογικού Μουσείου είναι εμφανές ότι έχουν αντίστοιχα χαρακτηριστικά με τα ειδώλια του Δασκαλειού που προέρχονται από τον Πύργο Χειμάρρου. Είναι εμφανές ότι το μάρμαρο της Πάρου δεν εμφανίζεται στα ειδώλια της Κέρου, εκτός από 1 – 2 σπάνιες περιπτώσεις.

Η Σύρος εμφανίζεται ως τρίτη πιθανότητα σε 4 ειδώλια μαζί με την Νάξο και την Ίο, αλλά σε κανένα δεν εντοπίστηκαν τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του συριανού μαρμάρου. Ωστόσο, επειδή η ύπαρξή τους μπορεί να έχει καλυφθεί από την έντονη διάβρωση δεν αποκλείστηκε εντελώς η πιθανότητα

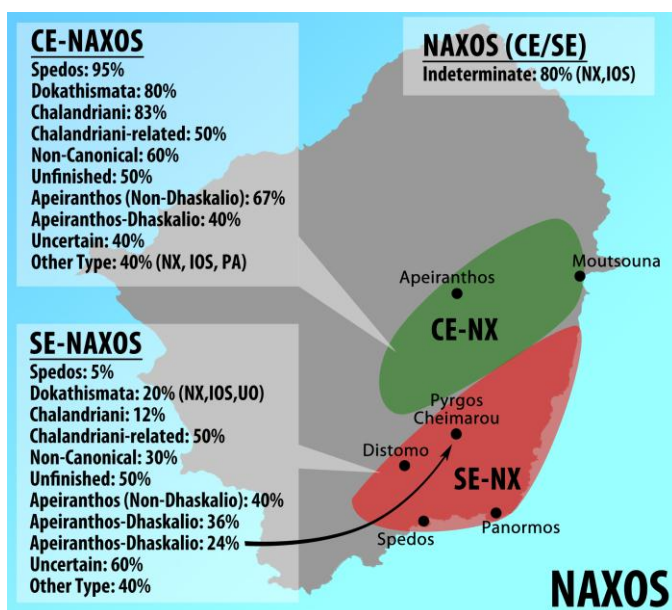
να είναι από μάρμαρο Σύρου. Κανένα από τα 4 ειδώλια δεν είναι τύπου Χαλανδριανής ή Παραλλαγή-Χαλανδριανής, γεγονός που ενδεχομένως να αύξανε λίγο την τελική πιθανότητα.

Η προέλευση τριών ειδωλίων δεν μπόρεσε να προσδιοριστεί και να εντοπιστεί στις περιοχές των Κυκλάδων που έγινε δειγματοληψία, παρά το μεγάλο πλήθος τους, αλλά και τα πολλαπλά βήματα ανάλυσης των αποτελεσμάτων. Η προέλευσή τους θα μπορούσε να είναι από την ΚΑ Νάξο ή την ΝΑ Νάξο αλλά και από άγνωστες πηγές της Πάρου ή και αλλού.

Από τις ποιότητες μαρμάρου των ειδωλίων αποκλείστηκαν τόσο η Κέρος όσο και το Δασκαλειό από πιθανή προέλευση για τα ειδώλια. Είναι σημαντικό επίσης να αναφερθεί ότι οι κατοικίες του Δασκαλειού, ήταν φτιαγμένες κυρίως από μάρμαρο, σε πλακοειδή μορφή (μαρμαρόπλακες), χρώματος γκρίζου/μπλε με λεπτές λευκές ρίγες το οποίο δεν υπάρχει ούτε στο Δασκαλειό αλλά ούτε στην Κέρο. Τέτοιου τύπου μάρμαρο αφθονεί στην ΝΑ Νάξο (βλ. Κεφ. 4) και έχει καταγραφεί σε παλαιότερες εργασίες πεδίου από τον Δρ. Γ. Μανιάτη. Πιθανές περιοχές λήψης εντοπίστηκαν από τον Δρ. Γ. Μανιάτη και Δ. Ταμπακόπουλο στην περιοχή του Βόλακα, ακριβώς απέναντι από την Κέρο και υποδείχτηκαν στους αρχαιολόγους. Αργότερα, η χρήση τέτοιων μαρμαρόπλακων από την Νάξο για τα σπίτια του Δασκαλειού επιβεβαιώθηκε στη συνέχεια και από τον Καθηγητή John Dixon (2013). Το γεγονός ότι έφερναν οικοδομικό υλικό από την Νάξο στην Κέρο, ενισχύει ακόμα περισσότερο την προέλευση των ειδωλίων από μάρμαρο εκτός Κέρου με κύρια προέλευση την Νάξο. Αυτό το αποτέλεσμα ίσως να είναι και μία ένδειξη υπέρ της θεωρίας των αρχαιολόγων ότι στον Κάβο και στο Δασκαλειό δεν βρισκόταν μία μόνιμη κατοικία αλλά μια εποχιακή ή περιστασιακή θέση, κυρίως λατρευτικής φύσης.

Κανένα άλλο νησί δεν φαίνεται να αποτελεί προέλευση των ειδωλίων της Κέρου και του Δασκαλειού.

Τα αποτελέσματα για την προέλευση του μαρμάρου των ειδωλίων δείχνει ότι ο Κάβος και το Δασκαλειό συνδεόταν σχεδόν αποκλειστικά με την Νάξο και τους κατοίκους των οικισμών της ΠΕΧ στην Κεντρική και Νότια, Ανατολική πλευρά της Νάξου, αφού από τις πηγές βόρεια ή δυτικά δεν εντοπίστηκαν ειδώλια, εκτός από 1-2 εξαιρέσεις. Τα αποτελέσματα της προέλευσης των ειδωλίων ανά τύπο και γεωγραφική περιοχή της Νάξου συνοψίζονται στο σχήμα 5.26.



Σχήμα 5.26 Γεωγραφική αναπαράσταση της προέλευσης των διαφόρων τύπων των ειδωλίων που βρέθηκαν στον Κάβο και το Δασκαλειό της Κέρου

Τέλος, έχοντας εξετάσει όλα τα ειδώλια από την ανασκαφή της Κέρου, καθώς και τις πηγές μαρμάρου στις Κυκλάδες, γίνεται σαφές ότι η κατασκευή των ειδωλίων αποτελεί μια τέχνη για την οποία απαιτούνταν όχι μόνο ειδικευμένοι τεχνίτες αλλά και προσεκτικά διαλεγμένη πρώτη ύλη. Χαρακτηριστικό είναι ότι ενώ στις περιοχές από τις οποίες προέρχονται τα ειδώλια υπάρχει πληθώρα εμφανίσεων γκρίζου ή γκρίζου με λευκές ζώνες μάρμαρο, κακή ποιότητας με χαμηλή διαφάνεια ή πυκνές αργιλοπυριτικές φλέβες, τα ειδώλια είναι φτιαγμένα από τις μικρές ή σπάνιες εμφανίσεις λευκού, καλά κρυσταλλωμένου με σχετικά καλή διαφάνεια, μαρμάρου, ενώ φαίνεται να απορρίπτεται εντελώς το δολομιτικό μάρμαρο, που επίσης υπάρχει σε αρκετές περιοχές, ίσως λόγω της χαμηλής διαφάνειάς του.

5.3 Μαρμάρινα αγγεία της Κέρου

5.3.1 Δείγματα και δειγματοληψία

Στην ανασκαφή της Κέρου μαζί με τα ειδώλια ήρθαν στο φώς και χιλιάδες θραύσματα από μαρμάρινα αγγεία, από τον Νότιο Αποθέτη στον Κάβο, το Δασκαλειό, αλλά και από σκόρπια θραύσματα στην επιφάνεια της Κέρου. Ο μεγάλος αριθμός των αγγείων ήταν απαγορευτικός για την εξέταση όλων όπως συνέβη για τα ειδώλια και αρκετά από αυτά εξετάστηκαν εν συντομία χωρίς μεγεθυντικό φακό αλλά με χρήση πηγής φωτός. Συνολικά 140 μαρμάρινα αγγεία εξετάστηκαν διεξοδικά, αντίστοιχα με τα ειδώλια, με χρήση μικροσκοπίου ή γεωλογικού φακού (λούπα), δυνατής πηγής ψυχρού φωτός και μικροκλίμακας για την μέτρηση του MGS. Ο συνολικός αριθμός κρίνεται επαρκής, δεδομένου ότι η προσπάθεια και ο χρόνος για τον προσδιορισμό των ειδωλίων, πολύ πιο σημαντικών και μυστηριωδών αντικειμένων από τα αγγεία-χρηστικά αντικείμενα, έπρεπε να είναι ο μέγιστος δυνατός.

Μετά την οπτική εξέταση που έγινε κυρίως κατά την διάρκεια της ανασκαφής ακολούθησε η δειγματοληψία 67 μαρμάρινων θραυσμάτων αγγείων, προσεκτικά επιλεγμένων ώστε να είναι αντιπροσωπευτικά των ποικιλιών που αναγνωρίστηκαν στα 140 αγγείων που εξετάστηκαν πλήρως αλλά και των μερικών δεκάδων ακόμα που εξετάστηκαν συνοπτικά. Οι διαδικασίες που ακολουθήθηκαν τόσο για την δειγματοληψία όσο και για τις αναλύσεις είναι οι ίδιες που περιγράφονται στην παράγραφο 5.2.1 για τα ειδώλια.

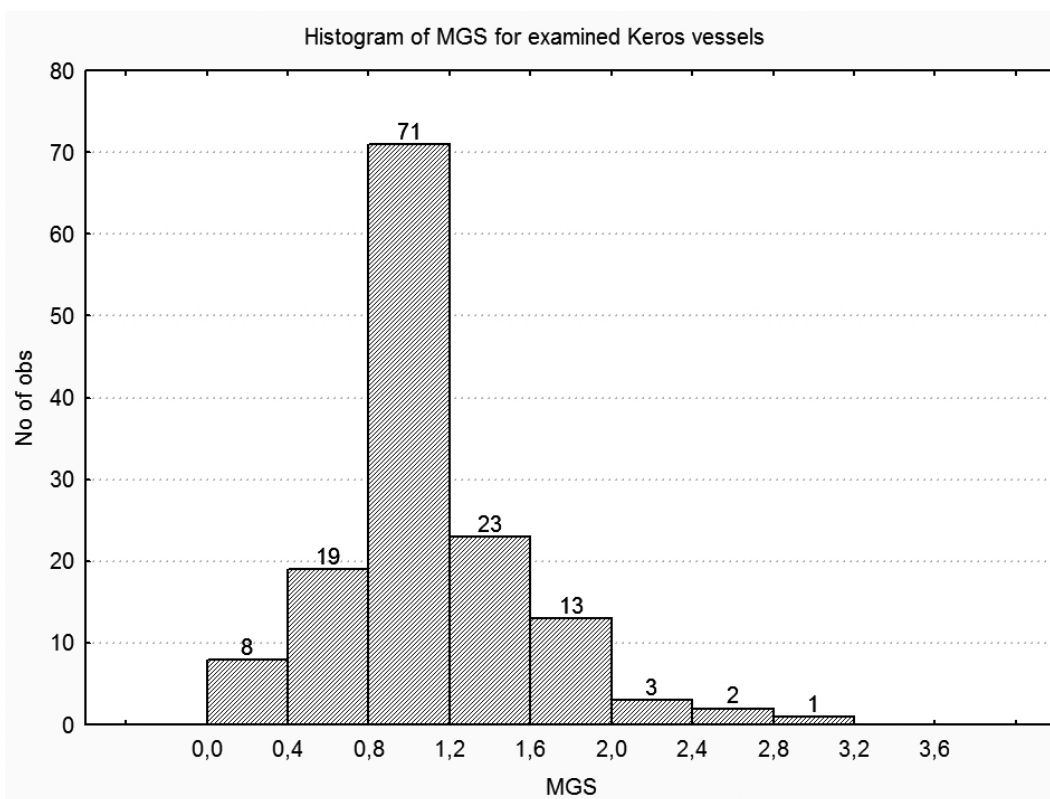
5.3.2 Αποτελέσματα και συζήτηση

Οπτική εξέταση

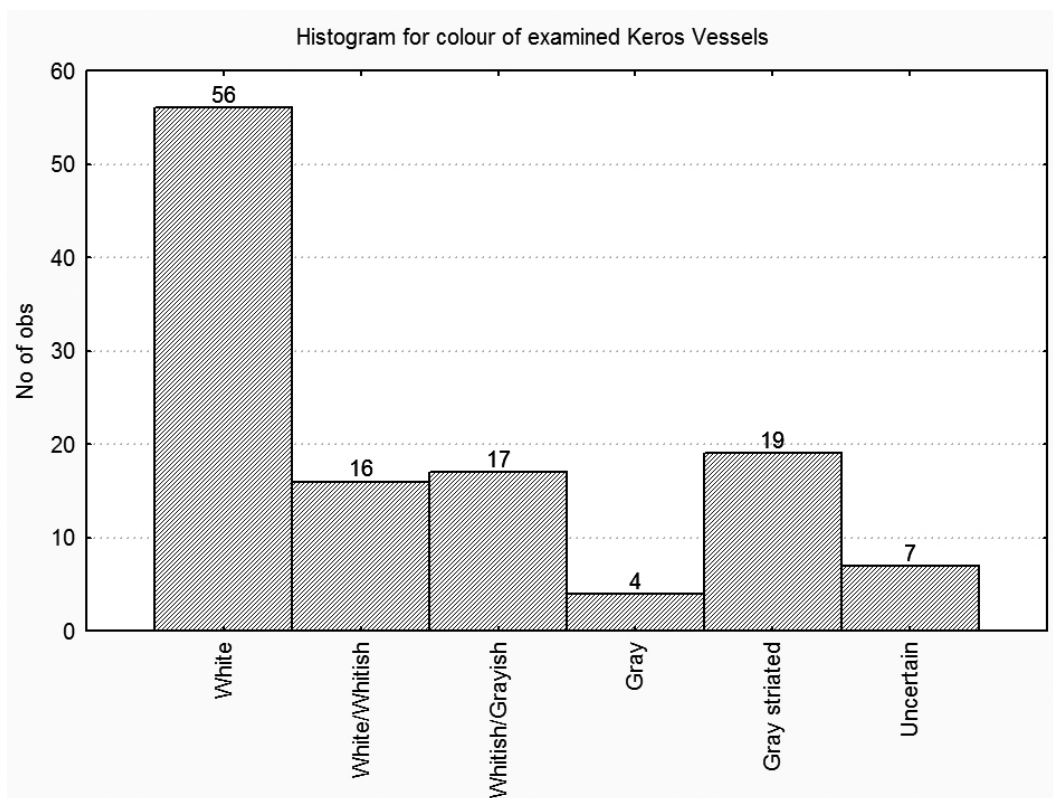
Στο σχήμα 5.27 φαίνεται η κατανομή του MGS για τα 140 αγγεία που εξετάστηκαν από την ανασκαφή της Κέρου. Ο αριθμός τους είναι πολύ μικρός σχετικά με τον συνολικό αριθμό των αγγείων που βρέθηκαν, αλλά ικανός για να δώσει τις πληροφορίες που χρειάζονται οι αρχαιολόγοι για τα συμπεράσματά τους. Η πλειοψηφία των αγγείων έχει MGS από 0,1 έως 2,1 mm, ενώ ελάχιστα είναι αυτά που έχουν πάνω από 2,1 mm. Συγκεκριμένα 2 έχουν MGS = 2,5 mm και 1 έχει 3,0 mm. Η εικόνα για το MGS των αγγείων είναι σχεδόν ίδια με αυτή για τα ειδώλια με την διαφορά ότι στα ειδώλια βρέθηκαν και 2 με πιο χονδρότερο μάρμαρο, γεγονός που μπορεί να οφείλεται στην ελλiptή στατιστική των αγγείων. Εκτός από το εύρος του MGS παρόμοια είναι και η επιμέρους κατανομή, με τον κύριο όγκο των αγγείων να συσσωρεύεται γύρω από την τιμή 1,0 mm. Τα μισά

περίπου έχουν MGS = 1,0 mm, ενώ στο εύρος 0,8 έως 1,6 mm συγκεντρώνεται το 67%. Σχεδόν το 20% έχουν λεπτόκοκκο μάρμαρο, με την πλειοψηφία τους να έχουν MGS = 0,5 mm, αλλά και αρκετά με MGS 0,1-0,2 mm. Το υπόλοιπο 11% έχει MGS 1,8-2,1 mm, ενώ όπως αναφέρθηκε και παραπάνω 3 αγγεία, το 2%, έχουν MGS < 2,5 mm. Παρατηρείται επομένως η ίδια προτίμηση σε λεπτόκοκκο μάρμαρο και για τα αγγεία όπως και για τα ειδώλια, γεγονός που ίσως να υποδεικνύει ότι οι ίδιοι τεχνίτες κατασκεύαζαν και ειδώλια και αγγεία, χρησιμοποιώντας τις ίδιες περίπου πηγές.

Το χρώμα του μαρμάρου για τα αγγεία φαίνεται στο ιστόγραμμα του σχήματος 5.28 και σε αντίθεση με τα ειδώλια, εκτός από τα λευκά ή υπόλευκα μάρμαρα που είναι και εδώ η πλειοψηφία, υπάρχουν μεγάλα ποσοστά από γκρίζα ή γκρίζα με λευκές παράλληλες φλέβες. Από τα 140 αγγεία, 54% είναι από λευκό ή υπόλευκο μάρμαρο, ενώ αν συμπεριληφθούν και τα γκριζωπά, το ποσοστό φτάνει οριακά το 67%. Τα αντίστοιχα ποσοστά για τα ειδώλια είναι 92% και 99% αντίστοιχα. Συνεπώς ένα ποσοστό τουλάχιστον 33% από τα αγγεία (για 7 δεν μπόρεσε να προσδιοριστεί) έχουν γκριζό χρώμα, ή γκρίζο χρώμα με λευκές ή σκούρες γκρι, λεπτές ή φαρδιές φλέβες. Το ποσοστό στα συνολικά αγγεία είναι σίγουρα μεγαλύτερο καθώς κατά την εξέταση, από ένα σημείο και μετά προτιμήθηκε η εξέταση των λευκών μαρμάρων των οποίων η προέλευση είναι και πιο δύσκολο να προσδιοριστεί. Η διαφορά στα ποσοστά δείχνει σαφώς διαφορετικά κριτήρια επιλογής του μαρμάρου για την κατασκευή αγγείων και ειδωλίων. Θα μπορούσε να δείχνει λιγότερο προσεγμένη επιλογή των μαρμάρων, ή συνειδητή επιλογή μαρμάρου με έντονες φλέβες και ζώνες με διαφορετικό χρώμα για διακοσμητικούς λόγους, ή για να προκληθεί χρωματική αντίθεση αγγείου και φέροντος υλικού.



Σχήμα 5.27 Ιστόγραμμα του MGS (mm) των αγγείων από την ανασκαφή της Κέρου που εξετάστηκαν.



Σχήμα 5.28 Ιστόγραμμα του χρώματος των αγγείων από την ανασκαφή της Κέρου που εξετάστηκαν.

Η τυπολογία και των 140 αγγείων που εξετάστηκαν δυστυχώς δεν έγινε γνωστή κατά την επεξεργασία και συγγραφή της διατριβής. Δόθηκαν μόνο οι τύποι των 67 αγγείων που αναλύθηκαν και δυστυχώς από αυτά δεν μπορεί να εξαχθεί κάποιο ασφαλές συμπέρασμα σχετικά με τις διαφορές των τύπων, αφού με εξαίρεση τα αγγεία τύπου μπολ (Bowl) και λεκάνης (basin) που είναι τα περισσότερα και σε μεγάλο βαθμό ακολουθούν και συνδιαμορφώνουν την γενική κατανομή του MGS και του χρώματος, οι υπόλοιποι τύποι είναι από 1-6 αγγεία. Με αυτά τα δεδομένα, τα αποτελέσματα σχετικά με την τυπολογία μπορούν να συνοψιστούν στα εξής: α) τα μπολ και οι λεκάνες έχουν κατανομή MGS ίδια με του συνόλου (0,5-3,0 mm), εκτός από τα πολύ λεπτά (< 0,4 mm), και το χρώμα τους είναι κυρίως λευκό και υπόλευκο με ένα 10% να είναι γκριζο με λευκές και γκρι φλέβες (γραμμωτό), β) τα μπολ με γυριστό χείλος έχουν MGS $\leq 1,5$ mm και παρουσιάζουν όλες τις χρωματικές παραλλαγές του συνόλου, και γ) τα κύπελλα έχουν μόνο γκριζο χρώμα ή γκριζο γραμμωτό και το MGS είναι 0,5 (3 κύπελλα) και 1,0 mm (2 κύπελλα).

Φυσικοχημικές αναλύσεις

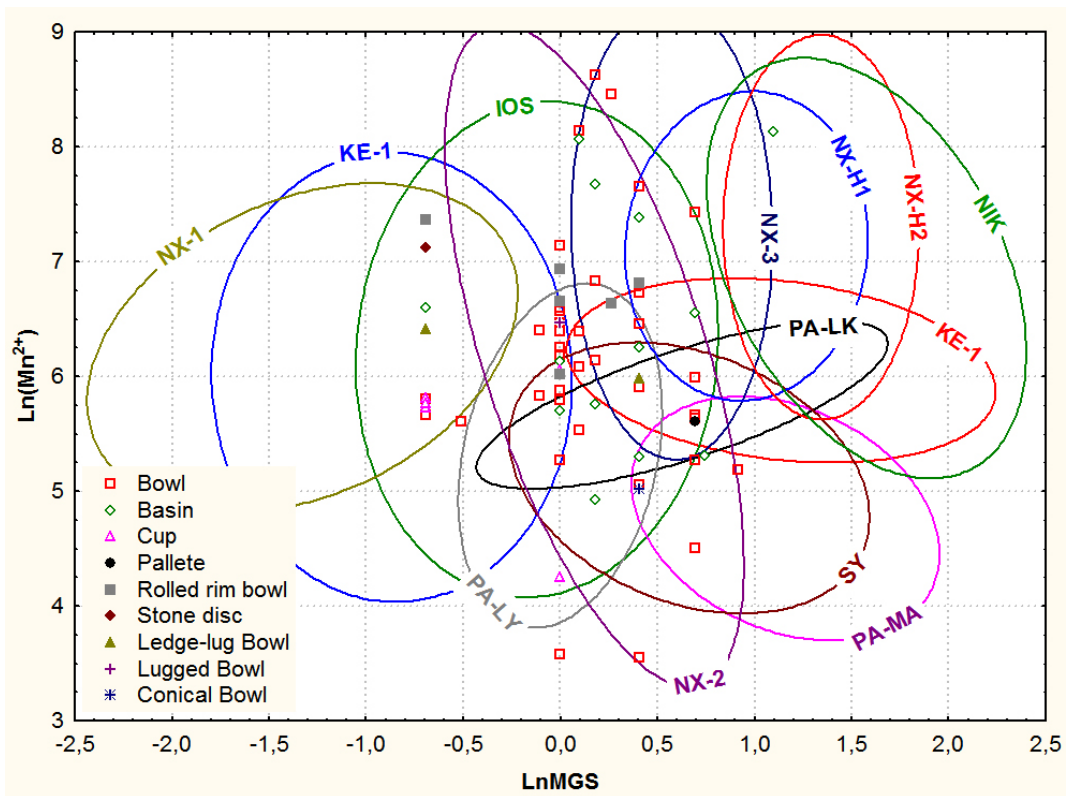
Στον πίνακα Π.4 του παραρτήματος παρατίθενται τα αποτελέσματα των αναλύσεων για τα 67 θραύσματα αγγείων από την Κέρο. Το μάρμαρο είναι κυρίως ασβεστίτικο το οποίο όμως συχνά περιέχει διάφορες και μεγάλες ποσότητες δολομίτη, με 4 να έχουν το περισσότερο, 37-67%, σε αντίθεση με τα ειδώλια που μόνο μία είχε 26%.

Στα σχήματα 5.29 και 5.30 παρουσιάζονται τα τυπικά διαγράμματα του πρώτου σταδίου της προέλευσης του μαρμάρου, το διάγραμμα των φυσικών λογαρίθμων του MGS και Mn^{2+} (Σχ. 5.29) και το διάγραμμα των σταθερών ισοτόπων (Σχ. 5.30) για τα αγγεία της Κέρου ανά τύπο και τις πηγές των Κυκλάδων, όπως περιγράφηκαν στο κεφάλαιο 4. Όπως έγινε και για τα ειδώλια, καταγράφηκαν οι κοινές περιοχές για κάθε αγγείο από τα 2 αυτά διαγράμματα και στη συνέχεια, χρησιμοποιώντας όλες τις παραμέτρους κατασκευάζονται τα διαγράμματα μέγιστου διαχωρισμού των περιοχών, αντίστοιχων με τα διαγράμματα των σχημάτων 5.20-22, και περιορίζονται σταδιακά οι περιοχές στον ελάχιστο δυνατό αριθμό, ενώ στο τέλος τα αποτελέσματα επαληθεύονται από τα χαρακτηριστικά του μαρμάρου. Τα τελικά αποτελέσματα για την προέλευση φαίνονται στον πίνακα 5 του παραρτήματος, ανά νησί στο σχήμα 5.31, και ανά περιοχή στο σχήμα 5.32.

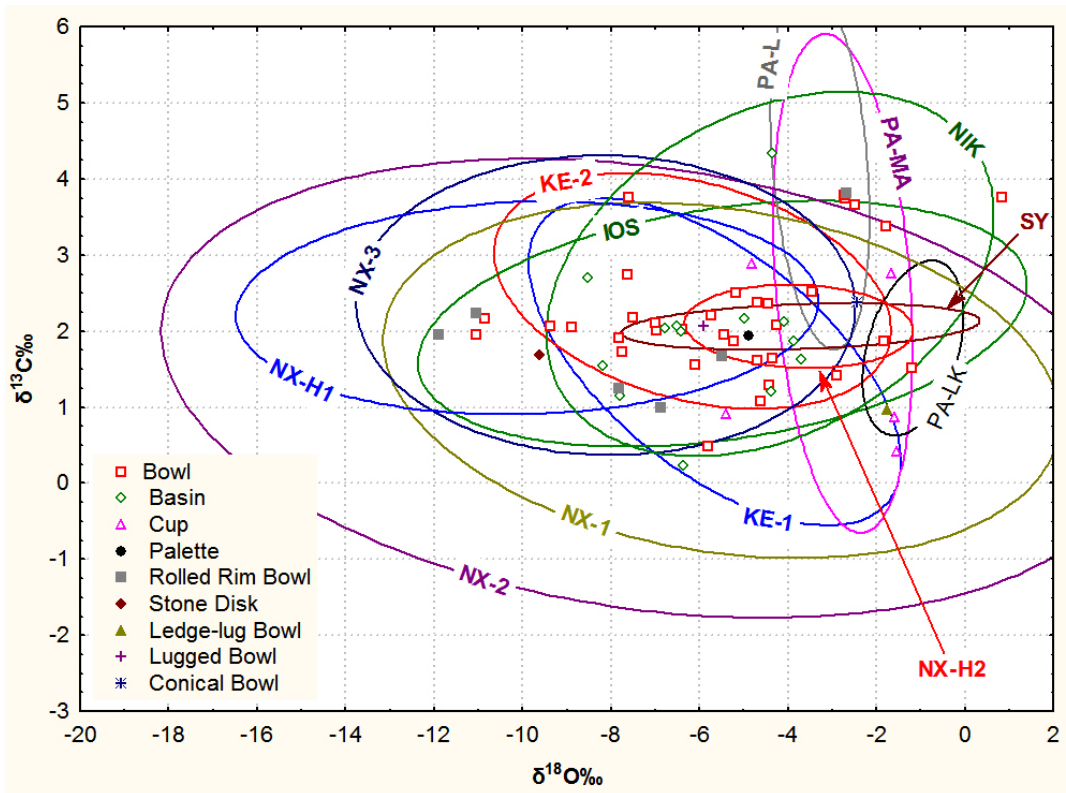
Αρχικά μπορεί να παρατηρηθεί ότι η κατανομή των αγγείων στο διάγραμμα των ισοτόπων (Σχ. 5.30) παρουσιάζει την διαξονική κατανομή, σε μικρότερο όμως βαθμό από τα ειδώλια. Ωστόσο, στο σχήμα 5.31 η εικόνα για την προέλευση είναι αντίστοιχη με αυτή των ειδωλίων, αν όχι πιο έντονη. Τα μισά περίπου αγγεία (46%) έχουν μόνη πιθανότητα προέλευσης την Νάξο, ενώ μαζί με αυτά που μπορεί να είναι είτε από την Νάξο, είτε από την Ίο, το ποσοστό φτάνει στο 90%. Επιπλέον για όλα τα υπόλοιπα αγγεία η Νάξος είναι πρώτη ή δεύτερη πιθανότητα προέλευσης, με μόνη ίσως εξαίρεση τα αγγεία τα οποία κατά κύριο λόγο δεν προέρχονται από περιοχές που βρίσκονται στην βάση δεδομένων και για αυτά η Νάξος ως πιθανή προέλευσης έχει προστεθεί κυρίως λόγω των ποιοτικών χαρακτηριστικών του μαρμάρου τους. Η Ίος είναι η πιθανότερη περίπτωση για ένα μόνο αγγείο, η Κέρου, η Πάρος και η Σύρος αποτελούν εναλλακτικές της Νάξου για ένα αγγείο η κάθε μία, και η Σύρος μαζί με την Νάξο και την Ίο για 2 αγγεία.

Το πρόβλημα της Ίου, για τα αγγεία είναι διαφορετικό, αφού δεν τίθεται θέμα μη παραγωγής αγγείων στην Ίο, όπως συμβαίνει για τα ειδώλια. Ωστόσο υπάρχουν και για τα αγγεία σοβαροί λόγοι για να μειωθεί η πιθανότητα της Ίου. Αρχικά, η κατανομή των αγγείων στο διάγραμμα των ισοτόπων αποτελεί και πάλι ισχυρή ένδειξη ότι προέρχονται πιθανότερα από την Νάξο. Επιπλέον, από την ανάλυση των ειδωλίων προέκυψε ότι οι θέσεις που ανασκάφηκαν, και από τις οποίες προέρχονται τα αγγεία, κατοικούνται εποχιακά από πληθυσμούς που μένουν στην Νότια και Κεντρική Νάξο, γεγονός που από μόνο του, αποκλείει την ύπαρξη αγγείων σε μεγάλο τουλάχιστον αριθμό από την Ίο. Τέλος από το σχήμα 5.31 φαίνεται ότι η προέλευση της Νάξου εκφράζεται ακόμα πιο ισχυρά από τα αγγεία που έχουν μία μόνο πιθανότητα προέλευσης. Παρόλα αυτά, όπως και για τα ειδώλια, δεν μπορεί να αποκλειστεί η ύπαρξη μικρού αριθμού αγγείων από μάρμαρο της Ίου.

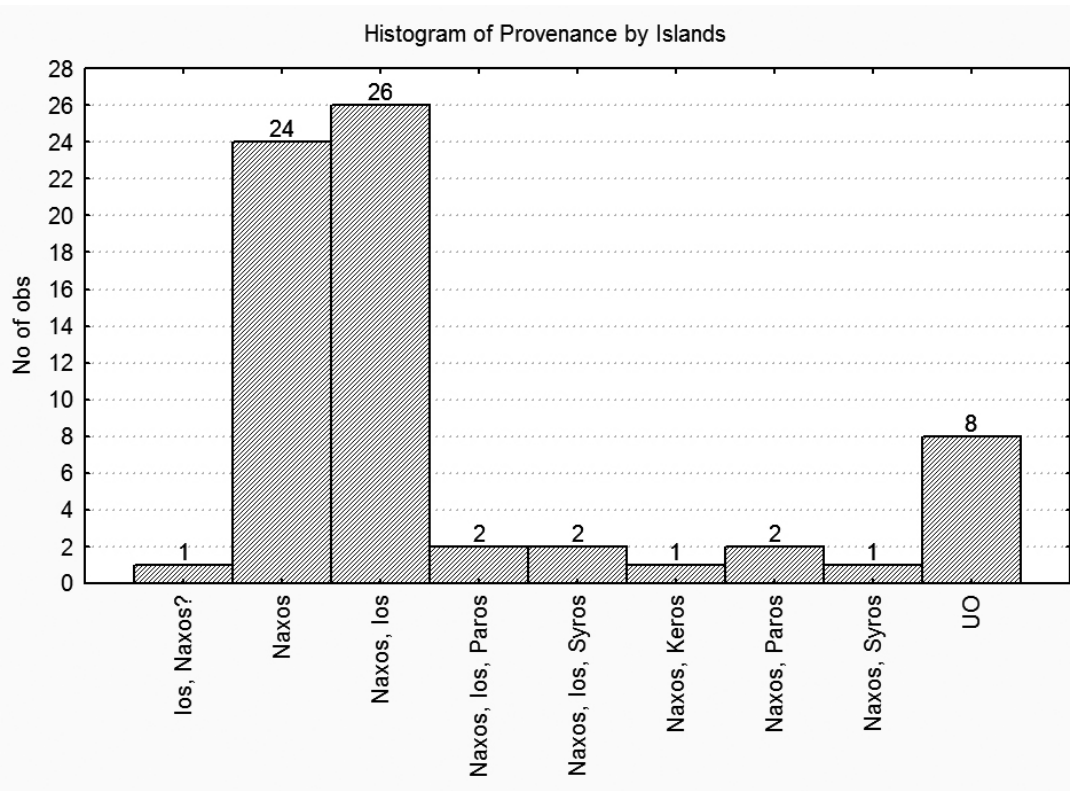
Από το σχήμα 5.32, το ιστόγραμμα της προέλευσης ανά περιοχή (όχι ανά νησί) για τα αγγεία της Κέρου παρατηρείται ότι, όπως και για τα ειδώλια της Κέρου, η ΚΑ Νάξος (NX-2) είναι η κύρια περιοχή παραγωγής τους, με την ΝΑ Νάξο (NX-1) να ακολουθεί σε αριθμό αγγείων. Ένας μικρός αριθμός αγγείων φαίνεται να προέρχεται από την NX-3, κοντά στην Απείρανθο, ενώ 1 ίσως προέρχεται και από βορειότερα (NX-H1). Τα αποτελέσματα είναι αντίστοιχα με αυτά των ειδωλίων με μόνη διαφορά ότι αυτά για την NX-1 είναι μεγαλύτερα για τα αγγεία, αν και όπως τονίστηκε παραπάνω, τα ποσοστά δεν είναι απόλυτα, αφού ανταποκρίνονται σε ένα πολύ μικρό ποσοστό των αγγείων που βρέθηκαν.



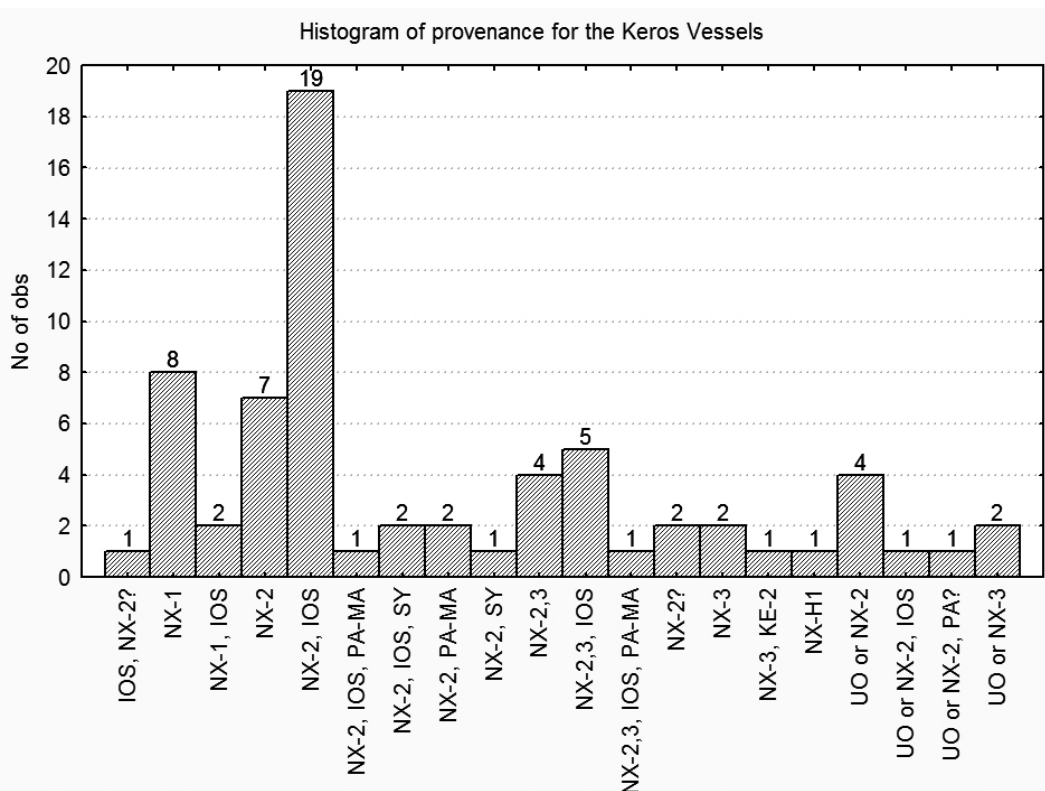
Σχήμα 5.29 Διάγραμμα LnMn^{2+} vs LnMGS για τα αγγεία της Κέρου ανά τύπο σε σχέση με την βάση δεδομένων για τις Κυκλάδες (Βλ. Κεφ. 4).



Σχήμα 5.30 Διάγραμμα σταθερών ισοτόπων για τα αγγεία της Κέρου ανά τύπο σε σχέση με την βάση δεδομένων για τις Κυκλάδες (Βλ. Κεφ. 4).



Σχήμα 5.31 Ιστόγραμμα της προέλευσης των αγγείων από την Κέρο ανά νησί. «UO» είναι άγνωστη περιοχή που δεν υπάρχει στην βάση δεδομένων.



Σχήμα 5.32 Ιστόγραμμα της προέλευσης των αγγείων από την Κέρο ανά περιοχή. «UO» είναι άγνωστη περιοχή που δεν υπάρχει στην βάση δεδομένων.

Συνοπτικά, ανά τύπο αγγείου και με δεδομένα τα προβλήματα που αναλύθηκαν παραπάνω για την στατιστική και τον αριθμό των αγγείων, έχουμε:

Τα μπολ, ανεξαρτήτως σχήματος, προέρχονται κυρίως από την ΚΑ Νάξο (NX-2,3) και λιγότερα από την ΝΑ Νάξο (NX-2), με ένα από αυτά να έχει πιθανότητες να είναι φτιαγμένο από μάρμαρο Πάρου και ένα από μάρμαρο Σύρου. Τα αγγεία που προέρχονται από την NX-1 είναι από χαρακτηριστικό λεπτόκοκκο και γκρι γραμμωτό (λευκές, γκρι, σκούρε γκρι γραμμές) μάρμαρο το οποίο είναι άφθονο στην ΝΑ Νάξο, αλλά και βορειότερα.

Οι λεκάνες παρουσιάζουν περίπου την ίδια κατανομή με τα μπολ, με την διαφορά ότι ο αριθμός των αντικειμένων που μπορεί να προέρχονται και από την Ίο είναι συγκριτικά μεγαλύτερος. Αυτό ενδεχομένως να σημαίνει μεγαλύτερη πιθανότητα να προέρχονται κάποια από αυτά από την Ίο ή να είναι απλά προϊόν της συγκέντρωσης των αγγείων σε τιμές υψηλής επικάλυψης των πεδίων Ίου και Νάξου στα διαγράμματα των σχημάτων 5.29 και 5.30. Προς το δεύτερο σενάριο συνηγορεί και το γεγονός ότι η ανάλυση μίας υπόλευκης λεκάνης από τον Σκάρκο της Ίου (έπειτα από αίτημα της κα. Μ. Μαρθάρη) έδωσε προέλευση την Πάρο.

Τα κύπελλα, παρουσιάζουν μια ελαφρώς διαφορετική εικόνα αν και είναι μόλις 5. Τα 3 από αυτά προέρχονται από την ΝΑ Νάξο (ένα από αυτά ίσως από την Ίο), ένα από την ΚΑ Νάξο και ένα έχει περισσότερες πιθανότητες να είναι από την Ίο και λιγότερες από την ΚΑ Νάξο. Το τελευταίο φαίνεται να έχει παρόμοιο μάρμαρο με αυτό που επικρατεί στην Ίο, δηλαδή μάρμαρο με λευκές και γκριζες ζώνες, ενώ ένα από τα αυτά που προέρχονται από την NX-2 έχει το γραμμωτό γκριζο μάρμαρο, το οποίο εντοπίζεται κυρίως στην ΝΑ Νάξο (NX-1), αλλά μπορεί να βρεθεί και βορειότερα στην ανατολική πλευρά της NX-2.

5.3.3 Συμπεράσματα

Από τις αναλύσεις ενός μικρό ποσοστού των αγγείων που βρέθηκαν στην Κέρο, προκύπτει ότι προέρχονται κυρίως από την Κεντρική-Ανατολική Νάξο και δευτερευόντως από την Νότιο Ανατολική Νάξο, παρομοίως με τα ειδώλια. Εκτός από τις λευκές και υπόλευκες ποικιλίες μαρμάρου στα αγγεία εμφανίζονται σε σχετικά μεγάλο βαθμό και γκριζες ή γραμμωτές. Το γεγονός αυτό μπορεί να σημαίνει ότι η επιλογή του μαρμάρου δεν γινόταν με αυστηρά κριτήρια, αφού και η ποσότητα του μαρμάρου που απαιτείται είναι μεγαλύτερη από αυτή των ειδωλίων, ή το πιθανότερο να γινόταν για διακοσμητικούς λόγους, αφού οι παράλληλες, διαφορετικής απόχρωσης, γραμμές στα κύπελλα, τα μπολ και τα λοιπά αγγεία, προσθέτουν ένα όμορφο και εντυπωσιακό φυσικό μοτίβο, χωρίς περεταίρω επεξεργασία με χρωστικές ουσίες.

Ο μικρός αριθμός των αναλυμένων αγγείων, σε συνδυασμό με την τυχαία και ασύμμετρη ποσόστωση των τύπων των αγγείων κάνει ουσιαστικά απαγορευτική κάθε εικασία για τα υπόλοιπα αγγεία ή την ανάλυση ανά τύπο, αν και η Νάξος φαίνεται να παίζει τον εξέχοντα ρόλο και στα αγγεία. Στο μέλλον, αφού μας δοθούν τα συνολικά στοιχεία για το σύνολο των αγγείων, μια μετριοπαθής εκτίμηση θα είναι εφικτή για την προέλευση ανά τύπο, ενώ αν το αρχαιολογικό ενδιαφέρον το απαιτήσει και μετά από οπτική εξέταση και άλλων αγγείων, τα αποτελέσματα της προέλευσης θα μπορούν να αναχθούν με μεγαλύτερη ασφάλεια στο σύνολο των αγγείων.

5.4 Γενικά συμπεράσματα για την προέλευση του μαρμάρου των αντικειμένων από την ανασκαφή της Κέρου

Με την εφαρμογή των επεμβατικών και μη επεμβατικών μεθόδων, και της νέας βάσης δεδομένων για τις πηγές των Κυκλάδων έγινε εφικτός ο προσδιορισμός της προέλευσης των μαρμάρινων ειδωλίων και αγγείων από την ανασκαφή της Κέρου που έγινε την τριετία 2006-2008. Από τις αναλύσεις 89 ειδωλίων και 67 αγγείων με τις τεχνικές της φασματοσκοπίας EPR, σταθερών ισοτόπων και μέτρησης MGS, σε συνδυασμό με την μη επεμβατική οπτική εξέταση όλων των ειδωλίων και ενός μέρους των αγγείων που βρέθηκαν, προβλέφθηκε η προέλευση του συνόλου των ειδωλίων με αρκετά μεγάλη ακρίβεια, απόλυτα για τα αναλυμένα και ποσοστιαία για το σύνολο, καθώς και των αγγείων με μικρότερη ακρίβεια λόγω του μικρού αριθμού αναλύσεων και οπτικής εξέτασης σε σχέση με τα χιλιάδες που βρέθηκαν.

Συγκεκριμένα η προέλευση και των ειδωλίων αλλά και των αγγείων φαίνεται να προέρχονται σε πολύ μεγάλο ποσοστό από την Νάξο και συγκεκριμένα, τα περισσότερα από την κεντρική ανατολική Νάξο και ένας σχετικά μικρότερος αριθμός από την νοτιοανατολική Νάξο. Από την νότια μέχρι και την κεντρική ανατολική πλευρά του νησιού, όπου και αν σταθεί κάποιος βλέπει στα ανατολικά την επιβλητική ορεινή μάζα της Κέρου, η οποία όπως προκύπτει από τις αναλύσεις της προέλευσης ασκούσε ιδιαίτερη έλξη στους προϊστορικούς κατοίκους αυτής της περιοχής.

Το μάρμαρο των περιοχών της, κεντρικής και νότιας, ανατολικής Νάξου, παρουσιάζει μεγάλες διαφοροποιήσεις σε χρώμα, από λευκό μέχρι μουντό γκρι και γραμμωτό γκρι, σε διαφάνεια, από καθόλου έως πολύ μεγάλη, και σε MGS από 0,1 έως 2,5-3,0 mm, και γενικά υπάρχουν από πολύ κακής και μέτριας ποιότητας μάρμαρα, τα οποία είναι και η πλειοψηφία, μέχρι πάρα πολύ καλής ποιότητας σε εντοπισμένες περιοχές. Για τα ειδώλια, αλλά και τα αγγεία, είναι προφανές ότι επιλέγονταν συγκεκριμένες ποικιλίες και ποιότητες μαρμάρου, λευκά και σχετικά διαφανή για τα ειδώλια και τα αγγεία, αλλά και γραμμωτά που δίνουν ενδιαφέροντα μοτίβα στα αγγεία. Στην ΚΑ Νάξο εμφανίζεται σε μεγαλύτερη συχνότητα και ποσότητα λευκό και καλής ποιότητας μάρμαρο και αυτός ίσως να είναι και ο λόγος που τα μαρμάρινα αντικείμενα προέρχονται κατά πλειοψηφία από εκεί, εκτός αν από αυτή την περιοχή επισκέπτονταν περισσότερο την Κέρο.

Τα ειδώλια τύπου *Σπεδού* φαίνεται να παράγονται αποκλειστικά στην ΚΑ Νάξο, ενώ η πλειοψηφία των ειδωλίων *Απειράνθου* στην ΝΑ Νάξο, από καλής ποιότητας λευκό μάρμαρο το οποίο δεν είναι τόσο συχνό στην χαμηλότερης μεταμόρφωσης περιοχή της Νάξου. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελούν τα ειδώλια *Απειράνθου-Δασκαλειό* τα οποία είναι φτιαγμένα από ένα εξαιρετικής διαφάνειας, λευκό λεπτόκοκκο μάρμαρο, όπως και άλλα διάσημα κυκλαδικά ειδώλια (Αρπιστής, Αυλητής κ.α. ΕΑΜ Αθηνών), το οποίο έχει βρεθεί μόνο κοντά στον Πύργο Χειμάρρου.

Το μεγάλο πρόβλημα της επικάλυψης των πεδίων της Νάξου και της Ίου, το οποίο εισάγει στην πλειοψηφία των ειδωλίων και αγγείων την πιθανότητα της προέλευσης από το ένα ή το άλλο νησί γεωλογικά και φυσικοχημικά δεν μπόρεσε να λυθεί, όπως δείχθηκε στο κεφάλαιο 4. Ωστόσο, λαμβάνοντας υπόψη διάφορα δευτερεύοντα δεδομένα, όπως την κατανομή των ισοτόπων, τα αρχαιολογικά ευρήματα σε Νάξο και Ίο σχετικά με τα ειδώλια, κ.α. η συνολική πιθανότητα της προέλευσης των αντικειμένων από την Ίο μειώθηκε από το 50% που θα μπορούσε να είναι στατιστικά, σε μερικά σποραδικά αντικείμενα. Το γεγονός αυτό ουσιαστικά αποκλείει σε μεγάλο βαθμό την πιθανότητα πληθυσμοί της Ίου να έχουν συστηματικές επαφές με την Κέρο.

Τέλος, χωρίς να έχουν γίνει αναλύσεις ή συστηματική και λεπτομερής εξέταση των μαρμάρινων δομικών λίθων που χρησιμοποιήθηκαν στο Δασκαλειό, είναι απόλυτα σαφές ότι το γραμμωτό γκρι/μπλε και πλακοειδές μάρμαρο που χρησιμοποιήθηκε δεν απαντάται πουθενά στην Κέρο και το Δασκαλειό. Αντίθετα, βρίσκεται σε μεγάλη συχνότητα στην ΝΑ Νάξο, ακριβώς απέναντι από το Δασκαλειό, με παραλιακές εμφανίσεις που φαίνεται να έχουν λατομηθεί σε άγνωστο όμως χρόνο. Παρόμοιο μάρμαρο μπορεί ωστόσο να βρεθεί και σε άλλα νησιά των Κυκλάδων όπως η Αμοργός.

Όλα τα παραπάνω οδηγούν στο συμπέρασμα ότι ο Κάβος, με τους 2 αποθέτες ειδωλίων, αγγείων, κεραμικής, οψιανού κ.α. και των μη επαρκώς ανεσκαμμένων κτηρίων ενδιάμεσα, και το Δασκαλειό, στο οποίο ήρθαν στο φως κτήρια και πλούσια αρχαιολογικά ευρήματα, αποτελούσε ίσως κάποιο είδους μυσταγωγικό και τελετουργικό κέντρο της Πρώιμης Εποχής του Χαλκού, σύμφωνα με τους αρχαιολόγους, το οποίο λειτουργούσε από πληθυσμούς με βασική κατοικία στα παράλια ή εσωτερικά στους λόφους και τα βουνά της Ανατολικής Νάξου.

Κεφάλαιο 6

6. Προέλευση μαρμάρου ρωμαϊκών σαρκοφάγων του αρχαιολογικού μουσείου Θεσσαλονίκης

6.1 Εισαγωγή

Οι σαρκοφάγοι της Θεσσαλονίκης που παράγονταν κατά την Ρωμαϊκή περίοδο, περίπου από το 130 μέχρι το 260 μ.Χ., αποτελούν ένα μεγάλο σύνολο καλλιτεχνημάτων, από τα οποία 240 σώζονται σε πολύ καλή κατάσταση, είτε ολόκληρα είτε σε θραύσματα. Η αρχαιολογική τους μελέτη θα δημοσιευτεί σε μονογραφία της αρχαιολόγου Στεφανίδου-Τιβεριού (in print). Το μάρμαρο και τα στυλιστικά τους χαρακτηριστικά τις καθιστούν εύκολα αναγνωρίσιμες και διαχωρίζονται από τις υπόλοιπες σαρκοφάγους της Θεσσαλονίκης που έχουν εισαχθεί από την Αθήνα ή την Μικρά Ασία.

Το μάρμαρο των σαρκοφάγων δεν έχει αναλυθεί με φυσικοχημικές τεχνικές ποτέ στο παρελθόν, αλλά οι αρχαιολόγοι που τις μελέτησαν στο παρελθόν έχουν αναγνωρίσει 2 διαφορετικούς τύπους μαρμάρου· ο πρώτος είναι ένα χονδρόκοκκο λευκό ή γκριζωπό και ο δεύτερος ένα λεπτότερο, λευκό και καλύτερης ποιότητας. Η αρχαιολογική υπόθεση ήταν ότι και τα δύο προέρχονται από την Θάσο, το πρώτο από την Αλική και το δεύτερο από το Βαθύ ή την Σαλιάρα (Koch and Sichtermann 1982; Stefanidou-Tiveriou 2001; Stefanidou-Tiveriou 2009). Η προέλευση από την Θάσο υποστηρίζεται επιπλέον και από τα τυπολογικά χαρακτηριστικά των σαρκοφάγων, τα οποία σχετίζονται και με άλλα έργα από μάρμαρο και καλλιτέχνες της Θάσου (Stefanidou-Tiveriou 2009). Επίσης, θεωρείται σχεδόν βέβαιη η ύπαρξη μαρμάρων (έργα τέχνης και κτίρια) από την Θάσο στην Θεσσαλονίκη και την ευρύτερη περιοχή, σε πολύ μεγάλο βαθμό, ειδικά κατά την Ρωμαϊκή περίοδο, τα οποία παίζουν καθοριστικό ρόλο στην εικόνα της Θεσσαλονίκης (Stefanidou-Tiveriou 2009). Εκτός της Θάσου, σε πολύ μικρότερο αριθμό σαρκοφάγων έχουν αναγνωριστεί και άλλοι τύποι μαρμάρου. Συγκεκριμένα για 2 από τις σαρκοφάγους που αναλύθηκαν (δείγμα 2 και 3) έχει προταθεί στο παρελθόν η προέλευση από την Πεντέλη (Paragianni 2007).

Ο σκοπός της εργασίας που θα περιγραφεί στο παρόν κεφάλαιο είναι η εξέταση και η ανάλυση του μαρμάρου των σαρκοφάγων έτσι ώστε να προσδιοριστούν τα λατομεία προέλευσης του, και συνδυάζοντάς τα με τα αρχαιολογικά συμπεράσματα να σκιαγραφηθεί και αποκαλυφθεί η ιστορία τους, η μεταφορά τους και τα εργαστήρια παραγωγής τους. Ταυτόχρονα η ανάλυση αυτών των

αντικειμένων αποτελεί ιδανικό υλικό για να δοκιμαστούν οι μεθοδολογίες που αναπτύχθηκαν στα προηγούμενα κεφάλαια, ενώ η τελική σύγκριση των αποτελεσμάτων από τις φυσικοχημικές αναλύσεις και την αρχαιολογική μελέτη συνιστά μια ιδιαίτερη πρόκληση τόσο για την Αρχαιολογία όσο και για την Αρχαιομετρία.

6.2 Δείγματα και αναλύσεις

Επιλέχθηκαν 23 σαρκοφάγοι (Πίνακας 6.1) από την Θ. Στεφανίδου-Τιβερίου και λήφθηκαν δείγματα τόσο από τις θήκες όσο και από τα καλύμματα όπου αυτά σώζονταν, σύμφωνα με όσα περιγράφηκαν στο κεφάλαιο 2. Η επιλογή των σαρκοφάγων έγινε από την υπεύθυνη αρχαιολόγο περιλαμβάνοντας όλες τις αναγνωρισμένες ποικιλίες μαρμάρου, όχι αναλογικά με την συχνότητα εμφάνισης των διάφορων ποικιλιών μαρμάρου, αλλά με βάση το αρχαιολογικό ενδιαφέρον για την μορφή και την τυπολογία των σαρκοφάγων. Επομένως, τα αποτελέσματα της προέλευσης δεν έχουν στατιστικό ενδιαφέρον όσο αφορά την συχνότητα εμφάνισης των μαρμάρων κάθε λατομείου, αλλά μόνο για το πλήθος των διαφορετικών ποικιλιών και προελεύσεων μαρμάρου που χρησιμοποιούνταν.

Πίνακας 6.1. Τα δείγματα προς ανάλυση των ρωμαϊκών σαρκοφάγων.

Δείγμα	Κωδ. Μουσείου	Περιγραφή	Δείγμα	Κωδ. Μουσείου	Περιγραφή
1	261	Οστοθήκη με γιρλάντες	13	5698	Απλή σαρκοφάγος
2	277	Σαρκοφάγος με γιρλάντες	14	5705	Απλή σαρκοφάγος
3	1248	Σαρκοφάγος με γιρλάντες και ερωτιδείς	15	6093	Σαρκοφάγος με επιγραφή
4	1718	Σαρκοφάγος με παράσταση νεκροδείπνου	16	6589	Τμήμα σαρκοφάγου με Ερωτιδείς
5	1722	Σαρκοφάγος με ιππείς	17	6597	Θραύσμα σαρκοφάγου με βουκράνιο
6	1942	Σαρκοφάγος με τέσσερις προτομές	18	19703	Σαρκοφάγος με απλή επιγραφή
7	1996	Σαρκοφάγος με γιρλάντες και βουκράνιο	19	19747	Απλή μικρή σαρκοφάγος με πλαίσιο
8	4544	Κλινομόμορφη σαρκοφάγος με έρωτα	20	p55	Θραύσμα σαρκοφάγου με γιρλάντα και Γοργόνειο
9	5676	Σαρκοφάγος με παράσταση ήρωα - ιππέα	21	p79	Οστοθήκη με γιρλάντες, Ερωτιδείς και Νίκες
10	5677	Σαρκοφάγος με αφηρωισμένες νεκρές	22	p93	Σαρκοφάγος με παράσταση ηνιόχου
11	5686	Σαρκοφάγος με παράσταση μονομάχου	23	p103	Τμήμα σαρκοφάγου με γιρλάντες, Ερωτιδείς και Νίκες
12	5697	Σαρκοφάγος με δύο προτομές			

Από τις 23 σαρκοφάγους λήφθηκαν 23 δείγματα από θήκες και 12 δείγματα από τα καλύμματα τους. Μαζί με την δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε και επιτόπια οπτική εξέταση των αντικειμένων στο Αρχαιολογικό Μουσείο Θεσσαλονίκης καταγράφοντας MGS, χρώμα, φλέβες και λοιπά μακροσκοπικά χαρακτηριστικά. Τα δείγματα εξετάστηκαν εκ νέου στο οπτικό μικροσκόπιο του εργαστηρίου για λεπτομερέστερη μέτρηση του MGS και εκτίμηση των μικροσκοπικών χαρακτηριστικών τους. Στην συνέχεια πραγματοποιήθηκαν οι αναλύσεις με την φασματοσκοπία EPR και τα σταθερά ισότοπα σύμφωνα με όσα περιγράφονται στο κεφάλαιο 2.

6.3 Αποτελέσματα και συζήτηση

Από την εξέταση στο μικροσκόπιο το μάρμαρο από τις θήκες και τα καλύμματα είχε τα ίδια απολύτως χαρακτηριστικά, εκτός από το κάλυμμα της σαρκοφάγου 1 (δείγμα 1L). Για τα υπόλοιπα ήταν προφανές ότι προέρχονταν από το ίδιο λατομείο ή ακόμα και από το ίδιο μπλοκ μαρμάρου και επομένως θεωρήθηκε περιττό να γίνουν αναλύσεις και στα καλύμματα. Τα αποτελέσματα όλων των αναλύσεων για τις θήκες και το κάλυμμα 1L φαίνονται στον πίνακα 6.2, ενώ τα 2 βασικά διαγράμματα για τον προσδιορισμό της προέλευσης φαίνονται στα σχήματα 6.1 και 6.2. Στο διάγραμμα των ισotόπων (Σχ. 6.2) έχουν παραληφθεί οι περιοχές που αποκλείονται από το Mn^{2+} και το MGS (Σχ. 6.1) για να είναι λιγότερο φορτωμένο και πιο ευκρινές το διάγραμμα.

Στον πίνακα 6.2 μαζί με τα αποτελέσματα των αναλύσεων παρατίθεται και ο τύπος του μαρμάρου, δηλαδή αν είναι δολομιτικό ή ασβεστιτικό. Η διαφορά αυτή είναι πολύ σημαντική και ουσιώδης για την προέλευση του μαρμάρου. Η ανάλυση του προσδιορισμού της προέλευσης θα γίνει βάση του τύπου, σε δύο γκρουπ.

Δείγματα από δολομιτικό μάρμαρο

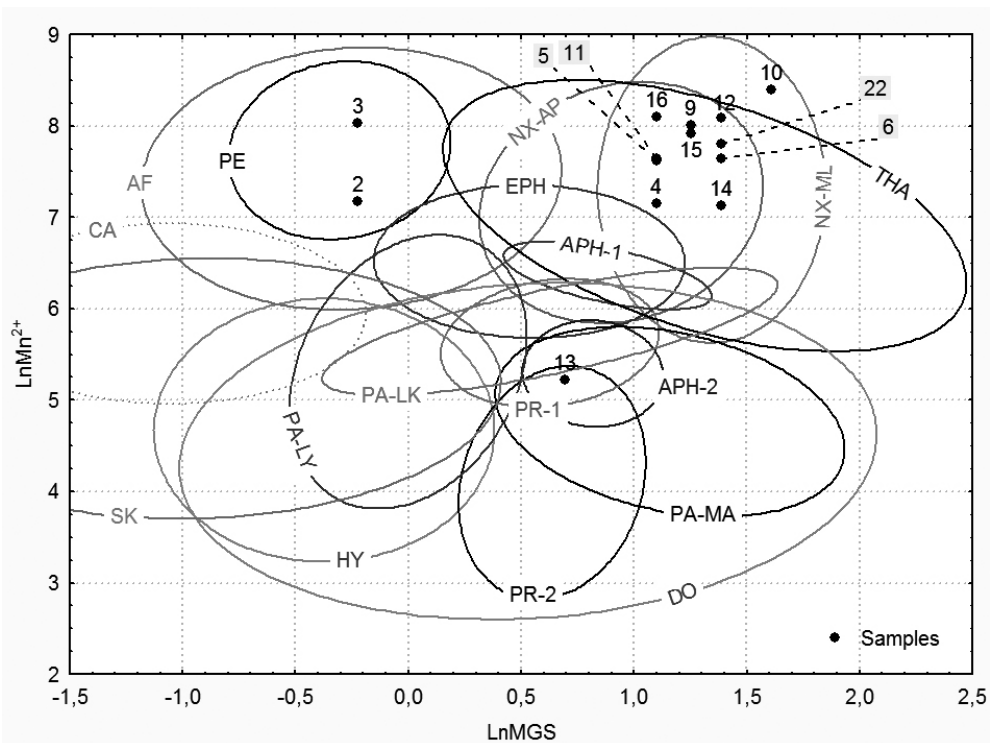
Όπως φαίνεται στον πίνακα 6.2 τα δείγματα των σαρκοφάγων με αριθμό 1, 1L, 7, 8, 17, 18, 19, 20, 21 και 23 είναι από δολομιτικό μάρμαρο. Στο διάγραμμα των ισotόπων (Σχ. 6.2) όλα τα παραπάνω εκτός από τα 1, 7 και 23 βρίσκονται μέσα στο πεδίο της Θάσου, Βαθύ (που περιλαμβάνει και την Σαλιάρα) και αποτελείται από λευκό, δολομιτικό μάρμαρο με MGS από περίπου 1,0 έως 3,5 mm, όπως είναι και όλα τα δολομιτικά δείγματα από τις σαρκοφάγους. Τα υπόλοιπα πεδία του διαγράμματος που επικαλύπτονται με το Βαθύ/Σαλιάρα είναι από λατομεία ασβεστιτικού μαρμάρου και αποκλείονται. Τα δεδομένα των σταθερών ισotόπων για το Βαθύ της Θάσου προέρχονται από τους Attanasio et al (2006) και είναι σχετικά μικρός αριθμός. Δεδομένα δημοσιευμένα σε διαγράμματα και όχι με τις απόλυτες τιμές για να ενσωματωθούν στην βάση δεδομένων του Εργαστηρίου Αρχαιομετρίας (Gorgoni et al. 2002; Moens 2003), δείχνουν διαφορετική κατανομή για το Βαθύ (Σχ. 1.8, πεδίο T-3). Αν τα 3 αυτά πεδία για το Βαθύ ενωθούν τότε τα δείγματα 1 και 23 θα βρίσκονται μέσα στο Βαθύ, ενώ πολύ πιθανό είναι να βρίσκεται και το δείγμα 7 που έχει τιμή $\delta^{13}C = 2,81\%$, η οποία για τα δεδομένα των Attanasio et al (2006) είναι συμβατή με το Βαθύ, για τα άλλα πεδία όμως είναι χαμηλή. Η άλλη εναλλακτική περιοχή προέλευσης για δολομιτικό μάρμαρο στην ρωμαϊκή περίοδο είναι το Prilep στην Π.Γ.Δ. της Μακεδονίας το οποίο όμως είναι πολύ πιο λεπτόκοκκο από το Βαθύ και το MGS φτάνει μέχρι 1,0-1,5 mm (Capedri et al. 2004). Από όλα αυτά τα δεδομένα είναι σχεδόν βέβαιο ότι και το δείγμα 7, αλλά και τα υπόλοιπα δολομιτικά προέρχονται από την Θάσο και συγκεκριμένα από τα λατομεία στο Βαθύ και την Σαλιάρα. Από αυτά τα δεδομένα επίσης, προκύπτει ότι για την σαρκοφάγο 1, και η θήκη και το κάλυμμα παρά την μικρή διαφορά στο MGS προέρχονται από το ίδιο λατομείο όπως και τα υπόλοιπα καλύμματα που εξετάστηκαν.

Πίνακας 6.2 Αποτελέσματα αναλύσεων των δειγμάτων από τις ρωμαϊκές σαρκοφάγους της Θεσσαλονίκης. 1L είναι το κάλυμμα από την σαρκοφάγο 1 το οποίο είναι το μόνο κάλυμμα που αναλύθηκε. Στα δολομιτικά μάγμαρα δεν μετρώνται οι παράμετροι EPR.

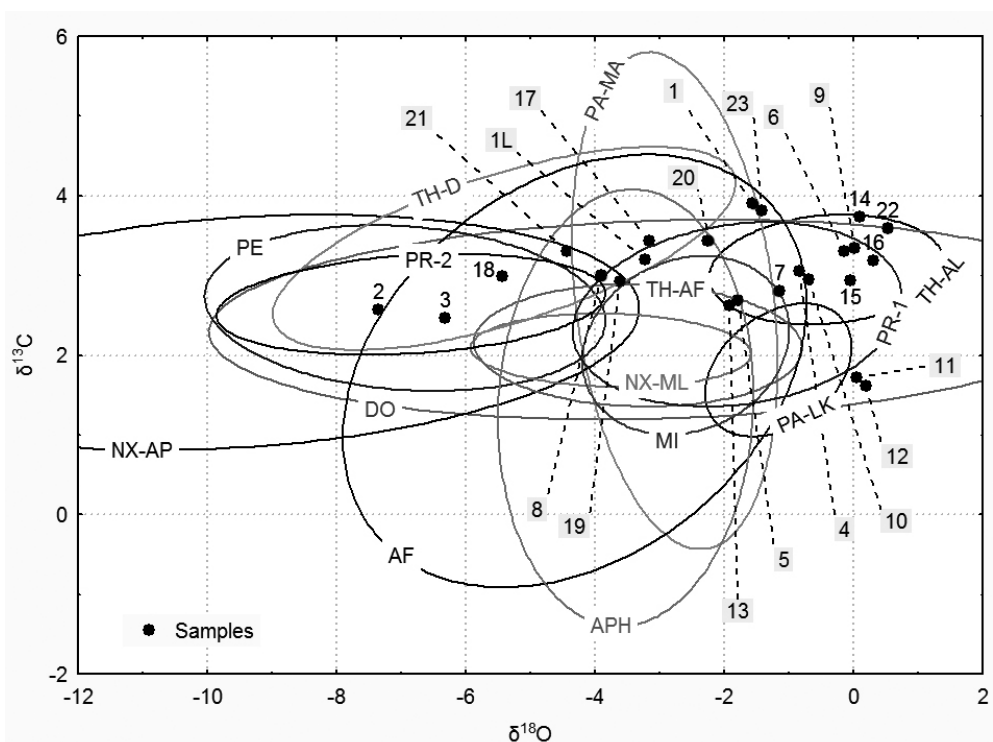
Δείγμα	Χρώμα	Τύπος	MGS (mm)			IRMMS			Mn ²⁺ (r.u.)	EPR Width (Gauss)	Fe ³⁺ (r.u.)
			Μουσείο	Κάλυμμα	Εθήκη	Μικροσκοπείο	Κάλυμμα	Δ13C			
1	Λευκό	Δολομιτικό	2		2,5		3,90		-1,57		
1L	Λευκό	Δολομιτικό		1		1,5	3,20		-3,22		
2	Λευκό	Αοβεσπιτικό	*	**	0,8	-	2,57		-7,35	1309	
3	Λευκό	Αοβεσπιτικό	*	*	0,8	0,7	2,46		-6,32	3074	
4	Λευκό/Γκριζωτό	Αοβεσπιτικό	*	**	3	-	3,05		-0,83	1280	
5	Λευκό/Γκριζωτό	Αοβεσπιτικό	*	*	3	3	2,69		-1,79	2034	
6	Λευκό	Αοβεσπιτικό	4	*	3	3	3,31		-0,14	2074	
7	Λευκό	Δολομιτικό	1,5 - 2,0	**	2	-	2,81		-1,14		
8	Λευκό	Δολομιτικό	2	2	2,5	2	3,00		-3,90		
9	Λευκό/Γκριζωτό	Αοβεσπιτικό	2,0 - 3,0	3	3,5	2,5	3,35		0,01	3016	
10	Λευκό/Γκριζωτό	Αοβεσπιτικό	3,0 - 4,0	3,0 - 4,0	5	3	2,95		-0,69	4436	
11	Γκριζωτό	Αοβεσπιτικό	3	3	2,5	3	1,72		0,05	2078	
12	Λευκό/Γκριζωτό	Αοβεσπιτικό	4	**	3	-	1,61		0,19	3256	
13	Λευκό/Γκριζωτό, γκρι παράλληλες φλέβες	Αοβεσπιτικό	1,5 - 2,0	1,0 - 2,0	2	1,5	2,63		-1,92	186	
14	Γκριζωτό, γκρι φλέβες	Αοβεσπιτικό	4	4	4	4	3,73		0,10	1246	
15	Γκριζωτό, γκρι/μπλε φλέβες	Αοβεσπιτικό	3	3	3,5	3,5	2,94		-0,04	2743	
16	Λευκό/Γκριζωτό	Αοβεσπιτικό	3	**	3	-	3,18		0,31	3277	
17	Λευκό	Δολομιτικό	2	**	1,5	-	3,43		-3,16		
18	Λευκό	Δολομιτικό	1,5	**	1,5	-	2,99		-5,44		
19	Λευκό	Δολομιτικό	2,0 - 2,5	2	2	2	2,92		-3,61		
20	Λευκό/Κιτρινωτό	Δολομιτικό	3	-	2	-	3,43		-2,25		
21	Λευκό	Δολομιτικό	1,5 - 2,0	-	1,5	-	3,31		-4,43		
22	Γκριζωτό	Αοβεσπιτικό	3	-	4	-	3,59		0,54	2447	
23	Λευκό	Δολομιτικό	2,5	-	2	-	3,81		-1,42		

* Η μέτρηση του MGS δεν ήταν εφικτή λόγω επικαθίσεων

** Το κάλυμμα δεν σωζόταν



Σχήμα 6.1 Διάγραμμα LnMn^{2+} vs LnMGS για τα ασβεστιτικά δείγματα των σαρκοφάγων και τα σημαντικότερα λατομεία της αρχαιότητας στην Πεντέλη (PE), Νάξο (NX-AP,ML), Θάσο (THA), Πάρος (PA-LY,LK,MA), Υμηττό (HY), Προκόννησο (PR-1,2), Έφεσο (EPH), Afyon (AF), Αφροδισιάδα (APH-1,2), Δολιανά (DO), Σκύρο (SK) και Carrara (CA).

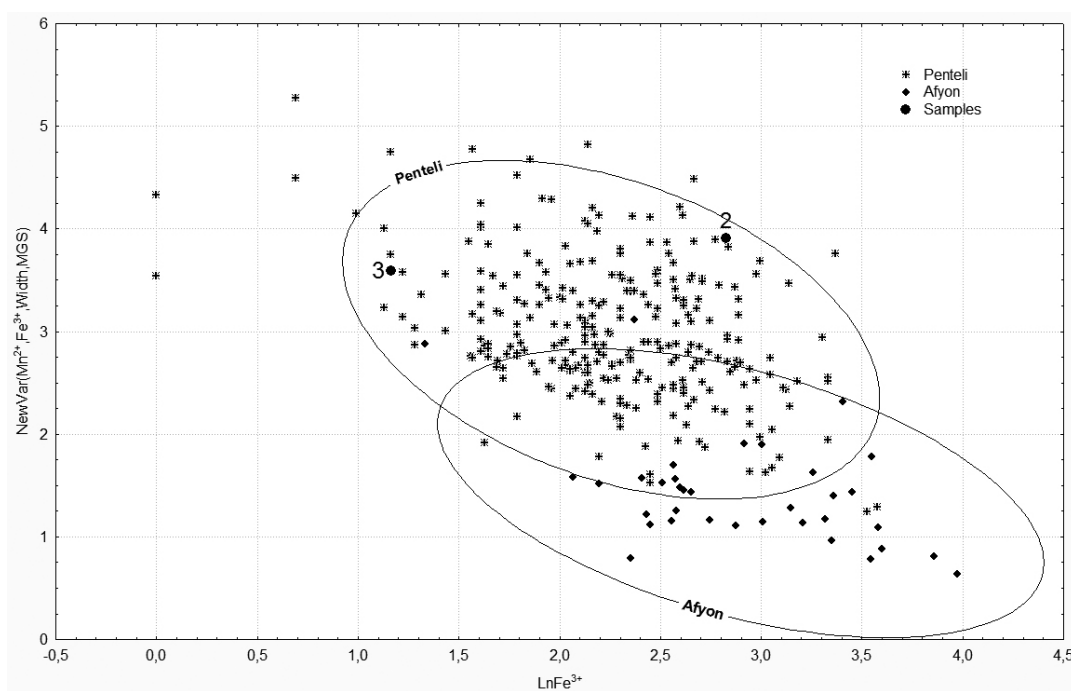


Σχήμα 6.2 Διάγραμμα σταθερών ισotόπων για τα δείγματα των σαρκοφάγων και τα σημαντικότερα λατομεία της αρχαιότητας στην Πεντέλη (PE), Νάξο (NX-AP,ML), Θάσο (TH-AL,AF,D), Πάρο (PA-LK,MA), Προκόννησο (PR-1,2), Afyon (AF), Αφροδισιάδα (APH), Δολιανά (DO) και Μίλητο (MI). Έχουν παραληφθεί περιοχές που δεν είναι πιθανές από το σχήμα 6.1

Δείγματα από ασβεστιτικό μάρμαρο

Ο προσδιορισμός της προέλευσης των ασβεστιτικών μαρμάρων απαιτεί πιο λεπτομερή επεξεργασία και συχνά χρήση όλων των παραμέτρων. Ακολουθώντας την μεθοδολογία που περιγράφεται στο κεφάλαιο 2, καταλήγουμε στα εξής:

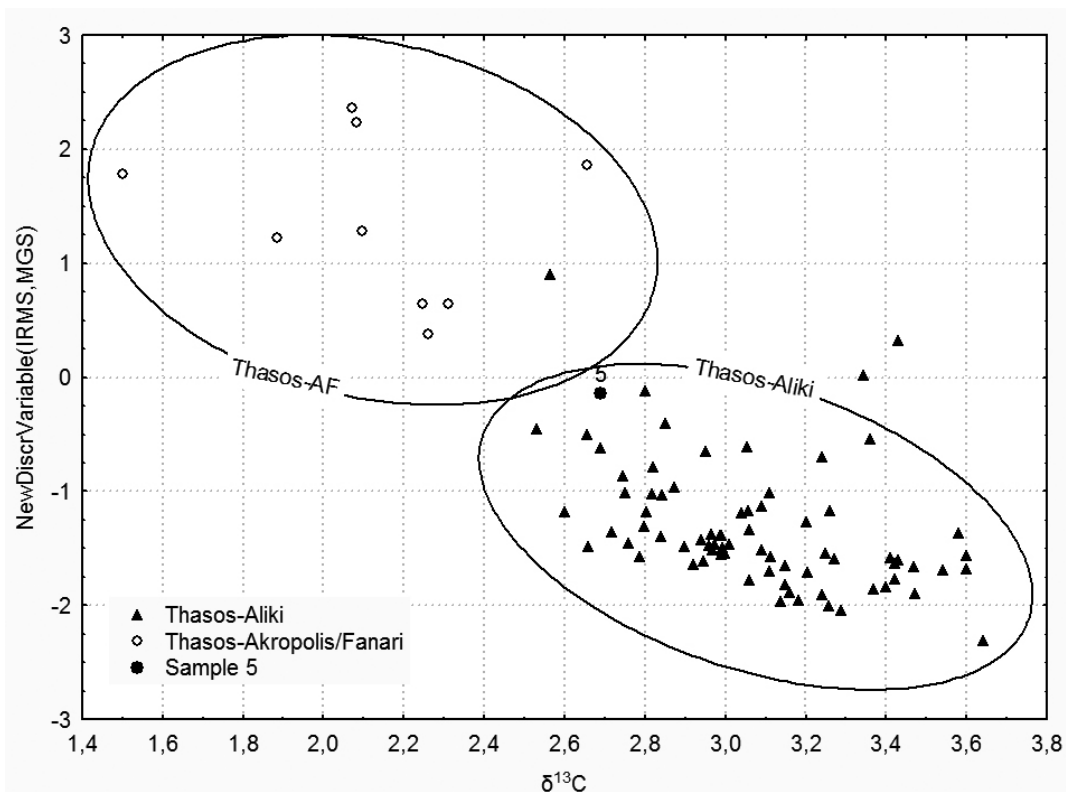
Πεντέλη: Τα δείγματα 2 και 3 στο σχήμα 6.1 πέφτουν στην αλληλοεπικάλυψη των λατομείων της Πεντέλης και του Αφγιου αποκλείοντας κάθε άλλη περίπτωση. Στο σχήμα 6.2 τα δύο δείγματα βρίσκονται πάλι στο πεδίο της Πεντέλης, αλλά μόνο το 3 πέφτει και στο πεδίο του Αφγιου. Επομένως, για το δείγμα 2 μπορεί να αποκλειστεί το Αφγιόν και να προσδιοριστεί με ακρίβεια η προέλευση του στην Πεντέλη, γεγονός που επιβεβαιώνεται και από την ποιότητα του μαρμάρου (λευκό, λεπτόκοκκο). Για τον μεγαλύτερο διαχωρισμό των πεδίων της Πεντέλης και του Αφγιου με σκοπό την διευκρίνιση της προέλευσης του δείγματος 3 χρειάζεται να χρησιμοποιηθούν όλες οι παράμετροι του EPR μαζί με το MGS στην στατιστική ανάλυση διαχωρισμού. Με τις νέες παραμέτρους που προκύπτουν σχηματίζεται το διάγραμμα του σχήματος 6.3, το οποίο είναι το διάγραμμα μέγιστου διαχωρισμού των 2 πεδίων. Μαζί με το δείγμα 3 σχεδιάστηκε και το 2 για επαλήθευση. Από το νέο διάγραμμα (Σχ. 6.3) φαίνεται ότι και το δείγμα 3 προέρχεται από την Πεντέλη, αφού βρίσκεται εκτός του Αφγιου.



Σχήμα 6.3 Διάγραμμα μέγιστου διαχωρισμού για τα λατομεία της Πεντέλης και του Αφγιου χρησιμοποιώντας τις παραμέτρους του EPR και το MGS.

Θάσος-Αλική: Τα δείγματα 4, 6, 9, 10, 14, 15, 16 και 22 στο σχήμα 6.1 πέφτουν στα πεδία της Νάξου και της Θάσου, με μόνη εξαίρεση το 10 που είναι εκτός της Θάσου. Στα ισότοπα (Σχ. 6.2) όλα τα παραπάνω βρίσκονται είτε μόνο στην Θάσο, είτε στην αλληλοεπικάλυψη της Θάσου και της Προκοννήσου ή και σε άλλες περιοχές όπως Δολιανά, Μίλητος, Αφγιον και Αφροδισιάδα. Όλα, όμως αυτά, πλην της Θάσου, αποκλείονται από το σχήμα 6.1. Άρα είναι βέβαιον ότι όλα τα συγκεκριμένα δείγματα προέρχονται από τα λατομεία της Θάσου στην Αλική. Και για το δείγμα 10 μπορεί με

ασφάλεια να δοθεί η ίδια προέλευση, της Θάσου-Αλικής, τόσο από τα ισότοπα όσο και από την χαρακτηριστική υφή του μαρμάρου της Θάσου, και πιθανότατα βρίσκεται εκτός του πεδίου της Θάσου στο σχήμα 6.1 λόγω του μικρού αριθμού των γεωλογικών δειγμάτων από την Θάσο. Με την ίδια λογική διαδικασία απορρίπτονται όλα τα λατομεία εκτός της Θάσου και για το δείγμα 5, με την διαφορά ότι είναι πιθανές και οι 2 περιοχές της Θάσου με ασβεστικά μάρμαρα, η Αλική και η Ακρόπολη/Φανάρι. Για να προσδιοριστεί η προέλευση του δείγματος 5 σε μία από τις δύο περιοχές της Θάσου έγινε ανάλυση διαχωρισμού χρησιμοποιώντας τα σταθερά ισότοπα και το MGS. Το αποτέλεσμα είναι ο σχεδόν πλήρης διαχωρισμός των 2 περιοχών, με το δείγμα να τοποθετείται ξεκάθαρα εκτός της Ακρόπολης/Φανάρι και εντός της Αλικής (Σχ. 6.4). Επομένως οι σαρκοφάγοι 4, 5, 6, 9, 10, 14, 15, 16 και 22 είναι φτιαγμένες με μάρμαρο από την Αλική της Θάσου.



Σχήμα 6.4 Διάγραμμα μέγιστου διαχωρισμού για τις περιοχές της Θάσου, Αλική και Ακρόπολη/Φανάρι χρησιμοποιώντας τις παραμέτρους των σταθερών ισωτόπων και το MGS.

Θάσος-Ακρόπολη/Φανάρι: Τα δείγματα 11 και 12 στο σχήμα 6.1 πέφτουν στα πεδία της Θάσου (όλα τα λατομεία) και της Νάξου (του Απόλλωνα και των Μελάνων) και ως εκ τούτου απορρίπτεται η πιθανότητα κάθε άλλου λατομείου. Στο σχήμα 6.2 όμως βρίσκονται πολύ μακριά από τα πεδία της Νάξου, αλλά και εκτός των πεδίων της Θάσου αν και πιο κοντά. Από τιμές δημοσιευμένες σε 2 άλλες βάσεις ισωτόπων για την Θάσο και τα λατομεία στην Ακρόπολη και το Φανάρι (Gorgoni et al. 2002; Moens 2003) το $\delta^{18}O$ εκτείνεται μέχρι την τιμή 0,8‰ περίπου, περικλείοντας έτσι και τα 2 δείγματα. Η εναλλακτικές περιοχές που δίνονται από τα ισότοπα και το EPR-MGS, Δολιανά και Νάξος αντίστοιχα, αποκλείονται καθώς το μάρμαρο των Δολιανών έχει πολύ πιο χαμηλές τιμές Mn^{2+} (Σχ. 6.1) αλλά και διαφορετικής ποιότητας μάρμαρο, ενώ η Νάξος όπως αναφέρθηκε έχει

πολύ μικρότερες τιμές δ¹⁸O. Επομένως η προέλευση και για τα δείγματα 11 και 12 είναι η Θάσος, αλλά πιο συγκεκριμένα τα λατομεία στην Ακρόπολη ή το Φανάρι.

Προκόννησος: Το δείγμα 13 διαφοροποιείται και από το γκρουπ της Θάσου και από της Πεντέλης και στο σχήμα 6.1 βρίσκεται στην αλληλοεπικάλυψη των πεδίων της Προκοννήσου, της Πάρου και της Αφροδισιάδας, μηδενίζοντας την πιθανότητα οποιασδήποτε άλλης προέλευσης. Στο διάγραμμα των ισοτόπων βρίσκεται μέσα και στα τρία πεδία, κεντρικά στην Προκόννησο και την Πάρο και οριακά στην Αφροδισιάδα, χωρίς να μπορεί να απορριφθεί κανένα από τα τρία. Το μάρμαρο του δείγματος 13 ωστόσο, είναι λευκό προς γκριζωπό και παρουσιάζει γκριζες λεπτές παράλληλες φλέβες, οι οποίες είναι ιδιαίτερο χαρακτηριστικό του μαρμάρου της Προκοννήσου και απουσιάζει τόσο από το μάρμαρο της Πάρου όσο και από την Αφροδισιάδα. Συνεπώς η σαρκοφάγος 13 είναι φτιαγμένη από μάρμαρο Προκοννήσου.

Τα συνολικά αποτελέσματα της προέλευσης δίνονται στον πίνακα 6.3.

Πίνακας 6.3 Τα αποτελέσματα της προέλευσης για τις 23 ρωμαϊκές σαρκοφάγους από την Θεσσαλονίκη

Δείγμα	Κωδ. Μουσείου	Προέλευση
1	261	Θάσος-Βαθύ/Σαλιάρα
2	277	Πεντέλη
3	1248	Πεντέλη
4	1718	Θάσος-Αλική
5	1722	Θάσος-Αλική
6	1942	Θάσος-Αλική
7	1996	Θάσος-Βαθύ/Σαλιάρα
8	4544	Θάσος-Βαθύ/Σαλιάρα
9	5676	Θάσος-Αλική
10	5677	Θάσος-Αλική
11	5686	Θάσος-Ακρόπολη/Φανάρι
12	5697	Θάσος-Ακρόπολη/Φανάρι
13	5698	Προκόννησος
14	5705	Θάσος-Αλική
15	6093	Θάσος-Αλική
16	6589	Θάσος-Αλική
17	6597	Θάσος-Βαθύ/Σαλιάρα
18	19703	Θάσος-Βαθύ/Σαλιάρα
19	19747	Θάσος-Βαθύ/Σαλιάρα
20	P55	Θάσος-Βαθύ/Σαλιάρα
21	P79	Θάσος-Βαθύ/Σαλιάρα
22	P93	Θάσος-Αλική
23	P103	Θάσος-Βαθύ/Σαλιάρα

6.4 Συμπεράσματα

Με την χρήση των τεχνικών και των στατιστικών μεθόδων που περιγράφηκαν στο κεφάλαιο 2 έγινε εφικτός ο πλήρης και επιτυχής προσδιορισμός της προέλευσης 23 ρωμαϊκών σαρκοφάγων από την Θεσσαλονίκη, καταλήγοντας με βεβαιότητα σε μία μοναδική προέλευση ανά δείγμα. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων επιβεβαίωσαν σε απόλυτο βαθμό τις αρχαιολογικές υποθέσεις για την προέλευση των γλυπτών, βάση της εμπειρικής οπτικής μεθόδου. Για την μεγάλη πλειοψηφία των σαρκοφάγων που εξετάστηκαν αποδείχθηκε ότι η προέλευση του μαρμάρου τους είναι η Θάσος με τα ασβεστιτικά λατομεία στην Αλική (9 παραδείγματα) ή τα δολομιτικά λατομεία στη Βαθύ και την Σαλιάρα (οχτώ παραδείγματα). Σε δύο περιπτώσεις το μάρμαρο προερχόταν πάλι από την Θάσο αλλά από τα ασβεστιτικά λατομεία στην Ακρόπολη ή το Φανάρι, τα οποία έχουν παρόμοιο μάρμαρο με αυτό της Αλικής και δεν είναι δυνατόν να αναγνωρισθεί εμπειρικά.

Συνδυάζοντας τα αποτελέσματα της προέλευσης με τα αρχαιολογικά ευρήματα εξάγονται τα εξής συμπεράσματα:

1. Για τα περισσότερα έργα χρησιμοποιήθηκε μάρμαρο από τα λατομεία της Αλικής, ενώ σε μικρότερο βαθμό από αυτά των περιοχών Ακρόπολη ή Φανάρι. Τα μάρμαρα από την Αλική και την Ακρόπολη/Φανάρι απαντώνται σε όλους τους βασικούς τύπους σαρκοφάγων.
2. Η χρήση καλύτερης ποιότητας μαρμάρου, του χιονόλευκου δολομιτικού από το Βαθύ ή την Σαλιάρα είναι σχετικά περιορισμένη. Η επιλογή αυτού του μαρμάρου δεν σχετίζεται με τον τύπο των σαρκοφάγων, αλλά εμφανίζεται σε έργα άνω του μετρίου όσο αφορά την γλυπτική δεξιότητα ή σε έργα που παρουσιάζουν ξεχωριστές ιδιομορφίες στον τύπο τους.

Επιπλέον, η επιστημονική επιβεβαίωση της Θάσου, αποτελεί την βάση για την μελέτη και άλλων έργων της Θεσσαλονίκης. Πλέον, μπορεί να επιβεβαιωθεί η θασιακή προέλευση και άλλων σημαντικών μνημείων της πόλης, όπως η αψίδα του αυτοκράτορα Γαλέριου, η οποία έχει υποτεθεί ότι προέρχεται από την Θάσο (Stefanidou-Tiveriou 2009), αλλά και άλλων πολλών γλυπτών (Despinis et al. 1997; Despinis et al. 2003). Η εκτενής χρήση του θασιακού μαρμάρου στη Θεσσαλονίκη έχει σίγουρα επηρεάσει τις σχέσεις των 2 εργαστηρίων, της Θεσσαλονίκης και της Θάσου. Λαμβάνοντας υπόψη την τυπολογία των σαρκοφάγων, παρά τις διαφορές, προκύπτει ότι τα δύο εργαστήρια έχουν στενή σχέση συνεργασίας. Και τα δύο εργαστήρια βασίζουν τα έργα τους σε αντίστοιχα της Μικράς Ασίας και ταυτόχρονα το ένα εργαστήριο επηρεάζει το άλλο. Η Θεσσαλονίκη βασιζόταν στην Θάσο για το υλικό, αλλά ταυτόχρονα έθετε και τις προδιαγραφές για τα ημίεργα που ετοιμάζονταν και αποστέλλονταν από την Θάσο, για να πάρουν την τελική τους μορφή στα εργαστήρια της Θεσσαλονίκης (Stefanidou-Tiveriou 2009).

Σε ελάχιστες περιπτώσεις, φαίνεται ότι χρησιμοποιείται και μάρμαρο από άλλες πηγές, εκτός Θάσου, για την κατασκευή των σαρκοφάγων. Σε δύο περιπτώσεις σαρκοφάγων (2 και 3) επιβεβαιώθηκε η χρήση του πεντελικού μαρμάρου από την Αττική. Η επιλογή αττικού μαρμάρου έγινε πιθανώς λόγω της αντιγραφής τυπολογικών και διακοσμητικών στοιχείων αττικών σαρκοφάγων (Paragianni 2007).

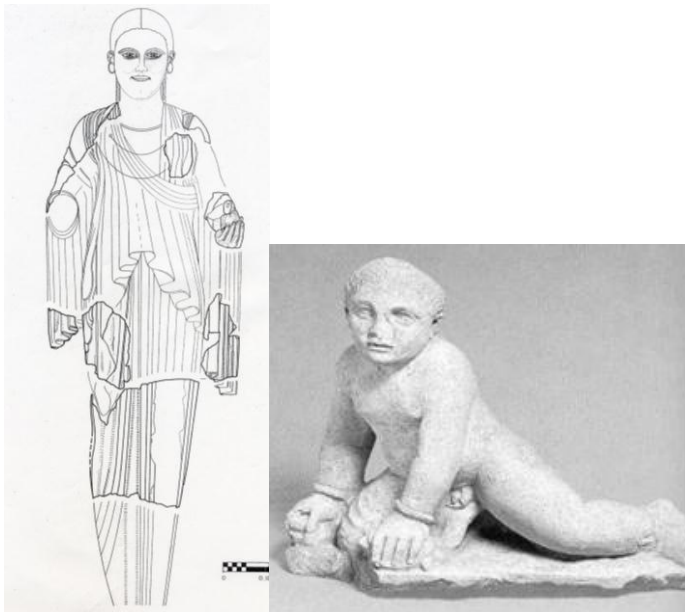
Τέλος, για μία σαρκοφάγο (13) δείχθηκε ότι το τοπικό εργαστήριο στη Θεσσαλονίκη χρησιμοποίησε μάρμαρο από την Προκόννησο στην Μικρά Ασία και το πιθανότερο είναι να έφτασε σε μορφή ημίεργου, όπως συχνά συνηθιζόταν σε πολλές περιοχές της Ρωμαϊκής Αυτοκρατορίας (Stefanidou-Tiveriou in print; Asgari 1990; Stefanidou-Tiveriou 2009).

Κεφάλαιο 7

7. Προέλευση μαρμάρου 2 αρχαίων αντικειμένων από την Στύμφαλο

7.1 Εισαγωγή

Η αρχαία Στύμφαλος βρίσκεται στην ορεινή περιοχή της βορειοανατολικής Πελοποννήσου, στην βόρεια πλευρά της αρχαία λίμνης Στυμφαλίας, σε υψόμετρο περίπου 600 m. Στην ακρόπολη της αρχαίας Στύμφαλου, σε ένα μικρό ναό του 4^{ου} αιώνα π.Χ βρέθηκαν 2 αγάλματα σε θραύσματα σε ανασκαφή του Hector Williams, University of British Columbia, υπό την αιγίδα του Καναδικού Αρχαιολογικού Ινστιτούτου στην Αθήνα (Williams 1996; Williams et al. 1998; Williams and Schaus 2001). Τα γλυπτά είναι μία Κόρη της ύστερης αρχαϊκής εποχής (6^{ος} αι. π.Χ.), η οποία κρατάει ένα νεαρό ζώο στο αριστερό της χέρι, και ένα άγαλμα της ύστερης κλασικής περιόδου (4^{ος} αι. π.Χ.) που αναπαριστά ένα αγόρι (temple boy). Τα δύο αγάλματα αποτελούνται από αρκετά θραύσματα τα οποία φυλάσσονται στις αποθήκες του Αρχαιολογικού Μουσείου της Κορίνθου.



Σχήμα 7.1 Αριστερά: σχέδιο της Αρχαϊκής κόρης.

Σχέδιο K. Hutchinson-Sotiriou
Δεξιά: Άγαλμα “Temple boy”, ίδιου με το άγαλμα της Στύμφαλου, από την Κύπρο, Metropolitan Museum of Art, New York.

Η αρχαϊκή Κόρη αποτελεί πολύ ενδιαφέρον εύρημα λόγω του ιδιαίτερου στυλ και της τεχνικής της, αλλά και του σπάνιου φαινομένου να κρατάει ένα μικρό λαγό στο χέρι που προεκτείνεται εμπρός. Η περίπτωση του αγοριού, ο τύπος “Temple boy” απαντάται συνήθως σε κεραμικά ειδώλια και λιγότερο συχνά σε λίθινα αγάλματα μεγαλύτερων διαστάσεων. Αγάλματα αυτού του τύπου έχουν βρεθεί στην Πάρο, στην Αρκαδία, στην Καβάλα, στη Σιδώνα και στην Κύπρο.

Ο σκοπός της ανάλυσης και του προσδιορισμού της προέλευσης του μαρμάρου των 2 αγαλμάτων από την Στύμφαλο είναι να ενισχυθεί η κατανόησή μας για τα γλυπτά και να δημιουργηθεί ένα υπόβαθρο από αρχαιολογικά και επιστημονικά δεδομένα για την ασφαλή μελέτη και σύγκριση των γλυπτών με άλλα ίδιου τύπου από άλλες περιοχές.

7.2 Δείγματα και αναλύσεις

Όλα τα θραύσματα των 2 αγαλμάτων εξετάστηκαν οπτικά in-situ στο Αρχαιολογικό Μουσείο της Κορίνθου χρησιμοποιώντας πηγή φωτός, μικροκλίμακα και γεωλογικό μεγεθυντικό φακό (λούπα). Τα δείγματα λήφθηκαν από σπασμένες επιφάνειες με την καλύτερη κατάσταση διατήρησης σύμφωνα με όσα περιγράφονται στο κεφάλαιο 2, χρησιμοποιώντας λεπτό καλέμι και σφυρί. Όλα τα θραύσματα από την Κόρη είχαν ίχνη έντονης έκθεσης σε φωτιά, επικαθίσεις αιθάλης, λεπτές ρωγμές και μερική διάσπαση του ανθρακικού ασβεστίου λόγω έκθεσης σε μεγάλες θερμοκρασίες.

Τα μικρά απολείψματα μαρμάρου που λήφθηκαν εξετάστηκαν στο εργαστήριο κάτω από το οπτικό μικροσκόπιο, καταγράφηκαν τα χαρακτηριστικά του μαρμάρου και το MGS και ετοιμάστηκαν και αναλύθηκαν με τις τεχνικές της φασματοσκοπίας EPR και των σταθερών ισotόπων (Κεφ. 2.). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα 7.1. Οι κωδικοί που δόθηκαν στα δύο δείγματα είναι:

- Stymph-1: Μεγάλο θραύσμα με πτυχές φορέματος, Κόρη 6^{ου} αι. π.Χ.
- Stymph-2: Θραύσμα βάσης και δεξιού πέλματος, “Temple Boy” 4^{ου} αι. π.Χ.

Πίνακας 7.1 Τα αποτελέσματα των αναλύσεων για τα 2 αγάλματα από την Στύμφαλο.

Δείγμα	Stymph-1	Stymph-2
Χρώμα	Λευκό	Χιονόλευκο
MGS (mm)	1,0	1,0
Mn ²⁺ (r.u.)	905,7	128,5
Width (Gauss)	2,45	1,55
Fe ³⁺ (r.u.)	3,9	6,4
δ ¹³ C‰	2,03	5,17
δ ¹⁸ O‰	-2,35	-2,94

7.3 Αποτελέσματα και συζήτηση

Στα σχήματα 7.2 και 7.3 παρουσιάζονται τα τυπικά διαγράμματα για τον προσδιορισμό της προέλευσης του μαρμάρου. Ακλουθούν τα αποτελέσματα της προέλευσης αναλυτικά για κάθε δείγμα.

Αρχαϊκή Κόρη – Δείγμα Stymph-1

Το θραύσμα από την Κόρη είναι έντονα διαβρωμένο. Παρουσιάζει ζαχαροειδή μοτίβο στην υφή του μαρμάρου, δηλαδή κόκκους ημιαποκολλημένους που δίνουν την εικόνα κόκκων ζάχαρης ελαφρά κολλημένων μεταξύ τους, το οποίο συνεχίζεται μέχρι περίπου 1 mm σε πάχος από την επιφάνεια. Το χρώμα του είναι λευκό, έχει MGS 1,0 mm και είναι γενικά ομοβλαστικό. Στην επιφάνειά του έχει επίσης επικαθίσεις αιθάλης, ρωγμές και παρουσιάζει μερική διάσπαση του ανθρακικού ασβεστίου με επιφάνεια που έχει γυψοποιηθεί σε ένα βαθμό. Όλα τα παραπάνω υποδεικνύουν έκθεση σε έντονη φωτιά.

Στο σχήμα 7.2 το δείγμα της Κόρης (Stymph-1) βρίσκεται οριακά εντός της έλλειψης των υπόγειων λατομείων των Νυμφών στην Πάρο (Λυχνίτης, PA-LY) και εντός της έλλειψης του Αfyon στην Φρυγία (Τουρκία), αποκλείοντας ουσιαστικά κάθε άλλη προέλευση. Στο διάγραμμα των ισοτόπων (Σχ. 7.3) βρίσκεται οριακά εκτός της έλλειψης του Λυχνίτη (PA-LY) αν και δείγματα από τα υπόγεια λατομεία βρίσκονται στην περιοχή του δείγματος. Επιπλέον, βρίσκεται εντός του πεδίου της ευρύτερης περιοχής της κοιλάδας στο Μαράθι (PA-MA), που είναι το λατομείο των Νυμφών, αλλά και εντός του πεδίου του Αfyon. Αν ληφθεί υπόψη μόνο η εικόνα των 2 διαγραμμάτων τότε το συμπέρασμα που προκύπτει είναι ότι πιθανότερη είναι η προέλευση από το Αfyon της Φρυγίας και λιγότερο από την Πάρο. Ωστόσο υπάρχουν πολλοί λόγοι για να απορριφθεί εντελώς η περίπτωση του Αfyon και να επιβεβαιωθεί η προέλευση από την Πάρο.

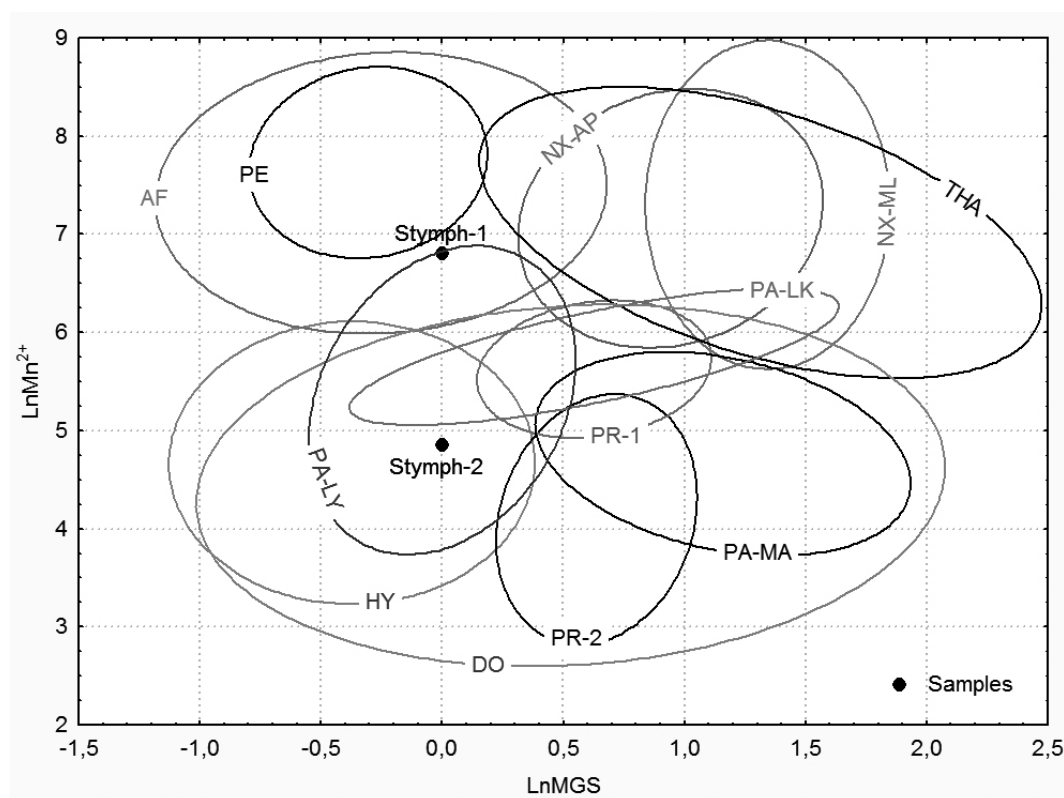
Τα λατομεία του Αφυόν ξεκίνησαν την λειτουργία τους το νωρίτερο κατά την Ελληνιστική περίοδο και η συστηματική τους εκμετάλλευση και διακίνηση σε όλη την μεσόγειο έγινε κατά τη Ρωμαϊκή και Βυζαντινή περίοδο (Attanasio et al. 2006). Είναι επομένως αδύνατο μία Κόρη της Αρχαϊκής περιόδου (6^{ος} π.Χ. αιώνας) να έχει φτιαχτεί από μάρμαρο του Αfyon, το οποίο ξεκίνησε να λατομείται τουλάχιστον 3 αιώνες αργότερα.

Η περίπτωση της Πάρου αρχικά φαίνεται να μην είναι σύμφωνη αφού στην μία βάση δεδομένων είναι οριακά εντός του Λυχνίτη και στην άλλη οριακά εκτός της ίδιας περιοχής. Πρέπει όμως να ληφθεί υπόψη ότι το μάρμαρο των υπόγειων λατομείων των Νυμφών ξεκίνησε να εξορύσσεται μετά την αρχαϊκή εποχή, πιθανόν στα μέσα της Κλασικής εποχής και κορυφώθηκε κατά την Ελληνιστική περίοδο (Schilardi and Katsonopoulou 2000; Maniatis et al. 2000). Πριν την διάνοιξη των υπόγειων λατομείων, είναι σχεδόν βέβαιο ότι παρόμοιο μάρμαρο θα βρισκόταν επιφανειακά στην περιοχή, δηλαδή στην κοιλάδα Μαράθι, και αφού εξαντλήθηκε το επιφανειακό κοίτασμα οδηγήθηκαν στην διάνοιξη των υπόγειων λατομείων για να συνεχίσουν να εξαγουν το εξαιρετικής ποιότητας μάρμαρο της περιοχής. Όλα τα γεωλογικά δείγματα προέρχονται από τις στοές του λατομείου, στις οποίες το μάρμαρο της εξαιρετικής ποιότητας έχει και εκεί σχεδόν εξαντληθεί, που δικαιολογεί και την εγκατάλειψη των λατομείων και την χρήση του συγκεκριμένου μαρμάρου μετά τα μέσα της Ρωμαϊκής περιόδου. Το επιφανειακό μάρμαρο «Λυχνίτης» που δεν μπορεί να βρεθεί πλέον στην περιοχή του Μαραθίου, αλλά μόνο στα γλυπτά της αρχαϊκής και πρώιμης κλασικής περιόδου, θα έχει χαρακτηριστικά και τιμές παραμέτρων πολύ κοντά σε αυτές του υπόγειου «Λυχνίτη» και των υπόλοιπων μαρμάρων της κοιλάδας Μαράθι, με τις οποίες το δείγμα έχει ήδη

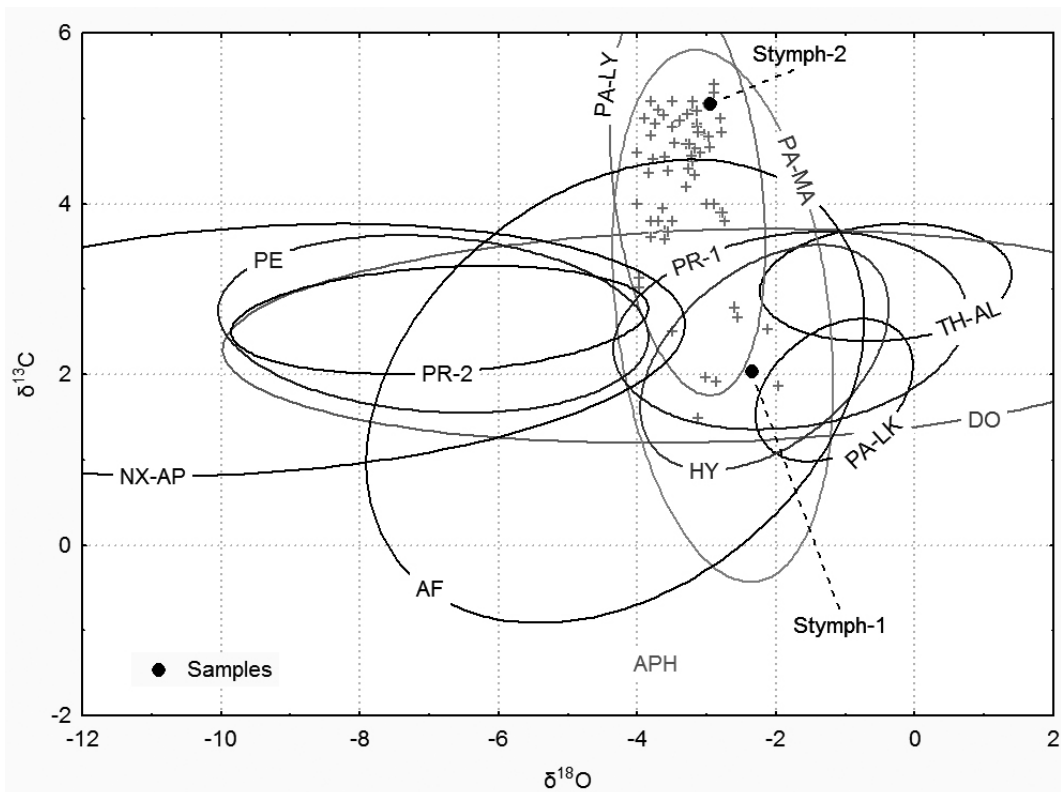
πολλά κοινά. Αν προσθέτονταν αυτά τα δείγματα στην βάση δεδομένων είναι πάρα πολύ πιθανό η έλλειψη της Πάρου στο σχήμα 7.2 να διευρυνθεί προς τα επάνω περικλείοντας καλύτερα το δείγμα από την Κόρη. Στο σχήμα 7.3 είναι ακόμα πιο πιθανό, σχεδόν βέβαιο, ότι με την προσθήκη και άλλων δειγμάτων στη βάση δεδομένων από τα υπέργεια ή υπόγεια λατομεία, θα προσθέτονταν και άλλα σημεία στην περιοχή κάτω από την έλλειψη, που ήδη υπάρχουν αρκετά από τα υπόγεια λατομεία, και με την αύξηση της στατιστικής, το δείγμα θα βρισκόταν εντός της έλλειψης.

Ένας ακόμα παράγοντας που πιθανόν να επηρεάζει την όλη εικόνα στα σχήματα 7.2 και 7.3 είναι η έντονη διάβρωση και κυρίως η έκθεση στην φωτιά. Είναι αποδεδειγμένο ότι η έντονη διάβρωση του μαρμάρου μπορεί να επηρεάσει τις παραμέτρους τόσο του EPR όσο και των σταθερών ισotόπων (Tykot et al. 1999; Polikreti and Maniatis 2004; Polikreti and Maniatis 2009), η μετατόπιση των οποίων μπορεί να ευθύνεται για την οριακή κατάσταση με τα πεδία της Πάρου.

Σύμφωνα και με τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του μαρμάρου, τα παραπάνω ιστορικά στοιχεία, αλλά και με τα αποτελέσματα των αναλύσεων καθίσταται σαφές ότι το μάρμαρο από την Κόρη προέρχεται από την Πάρο και συγκεκριμένα από την κουλάδα Μαράθι, με πολύ μεγάλη πιθανότητα να προέρχεται συγκεκριμένα από τις υπέργειες εμφανίσεις του Λυχνίτη που έχουν πλέον εξαντληθεί.



Σχήμα 7.2 Διάγραμμα LnMn²⁺ vs LnMGS για τα 2 αγάλματα της Στύμφαλου και τα σημαντικότερα αρχαία λατομεία της Αρχαϊκής και Κλασικής εποχής στην Πεντέλη (PE), Νάξο (NX-AP,ML), Θάσο (THA), Πάρο (PA-LY,LK,MA), Υμηττό (HY), Προκόννησο (PR-1,2), Αφyon (AF), και Δολιανά (DO).



Σχήμα 7.3 Διάγραμμα σταθερών ισοτόπων για τα 2 αγάλματα της Στύμφαλου και τα σημαντικότερα αρχαία λατομεία της Αρχαϊκής και κλασικής εποχής στην Πεντέλη (PE), Νάξο (NX-AP), Θάσο (TH-AL), Πάρο (PA-LY,LK,MA), Υμηττό (HY), Προκόννησο (PR-1,2), Αφyon (AF), και Δολιανά (DO). Έχουν παραληφθεί περιοχές που δεν είναι πιθανές από το σχήμα 7.1. Με σταυρούς τα δείγματα του Λυχνίτη της Πάρου.

“Temple Boy”, Κλασικής περιόδου – Δείγμα Stymph-2

Το θραύσμα του αγοριού είναι σε μεγάλο βαθμό στην ίδια κατάσταση διάβρωσης με την Κόρη, παρουσιάζοντας ζαχαροειδή διάβρωση σε βάθος μεγαλύτερο από 1 mm, χωρίς όμως ίχνη έκθεσης σε φωτιά. Επιπλέον, το μάρμαρο κάτω από την επιφάνεια είναι πολύ καλύτερα διατηρημένο από την Κόρη, έχει χρώμα χιονόλευκο, μεγάλη διαφάνεια, MGS = 1,0 mm και είναι ομοβλαστικό και ισοτροπικό.

Από το σχήμα 7.3 είναι εμφανές ότι η μόνη πιθανή προέλευση και για το αγόρι είναι η Πάρος, είτε τα υπέργεια λατομεία της Κοιλιάδας Μαράθι είτε τα υπόγεια λατομεία των Νυμφών, στην ίδια περιοχή. Ωστόσο στο σχήμα 7.2 τα υπέργεια λατομείων στο Μαράθι αποκλείονται (PA-MA) αφήνοντας ως μόνη πιθανή περίπτωση τα υπόγεια λατομεία των Νυμφών (PA-LY). Οι υπόλοιπες περιπτώσεις του σχήματος 7.2, Υμηττός και Δολιανά, αποκλείονται από τις τιμές των σταθερών ισοτόπων αλλά και από την ποιότητα του μαρμάρου, αφού ούτε ο Υμηττός, ούτε τα Δολιανά έχουν μάρμαρο αντίστοιχης ποιότητας με του αγοριού και της Πάρου.

Τα μάρμαρα της Πελοποννήσου

Δεδομένης της περιοχής που βρέθηκαν τα 2 αγάλματα είναι σημαντικό να εξεταστεί λεπτομερώς το μάρμαρο της Πελοποννήσου. Υπάρχουν 4 γνωστά αρχαία λατομεία στην Πελοπόννησο, τα λατομεία των Δολιανών, τα λατομεία της Μάνης και 2 λατομεία στον Ταΰγετο, στις θέσεις Γυναίκα και Πλατυβούνι. Τα Δολιανά που συμπεριλήφθηκαν στην προηγούμενη ανάλυση αποκλείστηκαν ως

πιθανότητα, τόσο λόγω των χαρακτηριστικών του μαρμάρου (υπόλευκο ή λευκό αδιαφανές και όχι καλής κρυστάλλωσης) αλλά και των αναλύσεων αφού δεν επιβεβαιώθηκε για κανένα δείγμα και στις 2 βάσεις δεδομένων. Επιπλέον, στα Δολιανά παρατηρούνται σχεδόν σε όλα τα δείγματα χαρακτηριστικές κορυφές στο κεντρικό φάσμα του EPR, που αποδίδονται στην ύπαρξη θείου και δεν εντοπίστηκαν στα 2 αγάλματα. Τα 2 λατομεία στον Ταΰγετο έχουν αρκετά χαρακτηριστικό μάρμαρο, εύκολα αναγνωρίσιμο με γυμνό ακόμα μάτι, σκούρο ή ανοιχτό γκρι, με κόκκους από σκούρο έως μαύρο μάρμαρο και χαμηλής γενικά ποιότητας, το οποίο μπορεί ασφαλώς να αποκλειστεί, αφού και τα 2 αγάλματα έχουν λευκό μάρμαρο πολύ καλής ποιότητας. Τέλος, τα λατομεία της Μάνης είναι γνωστά για τα έγχρωμα μάρμαρα που εξορύσσονταν μάλλον κατά την ρωμαϊκή περίοδο, και όχι τόσο για λευκά ή γκριζα. Στην περιοχή της Μάνης υπάρχουν πολλά μικρά λατομεία και εμφανίσεις μαρμάρου (Attanasio et al. 2006), τα οποία δεν φαίνεται να έχουν εκμεταλλευτεί εκτενώς, ούτε να έχουν εξαχθεί σε άλλες περιοχές για να χρησιμοποιηθούν σε σημαντικά μνημεία και γλυπτά όπως η Κόρη ή το αγόρι στην αρχαία Στύμφαλο. Η έκταση των εμφανίσεων μαρμάρου, η περιορισμένη εκμετάλλευσή τους (όπως φαίνεται), σε συνδυασμό με τις ιστοπικές τιμές που δίνουν για την Μάνη ο Herz (Herz et al. 1982b; Herz 1987) και ο Attanasio (Attanasio et al. 2006), με τις οποίες τα δείγματα είναι εκτός, μπορεί να απορριφθεί και η πιθανότητα της Μάνης.

7.4 Συμπεράσματα

Η ανάλυση των δειγμάτων από 2 αγάλματα που βρέθηκαν στην αρχαία Στύμφαλο με τις τεχνικές και τις βάσεις δεδομένων που περιγράφηκαν στο κεφάλαιο 2 έκανε εφικτό τον προσδιορισμό της προέλευσής τους. Για το άγαλμα αγοριού τύπου “Temple boy” τα αποτελέσματα των αναλύσεων έδωσαν με μεγάλη ακρίβεια ως προέλευση τα υπόγεια λατομεία των Νυμφών στην Πάρο. Η περίπτωση της αρχαϊκής Κόρης δεν ήταν το ίδιο ξεκάθαρη υπόθεση, αφού οι τεχνικές δεν έδωσαν το ίδιο αποτέλεσμα. Η διαφορά αυτή μπορεί να οφείλεται στην έκθεση του αγάλματος στην φωτιά, με την οποία είναι πιθανόν να μεταβληθούν οι μετρούμενες παράμετροι. Επιπλέον, είναι πολύ πιθανό να οφείλεται και στην αναγκαστική έλλειψη των σωστών γεωλογικών δειγμάτων από την Πάρο, στην οποία την περίοδο της κατασκευής του αγάλματος εξορυσσόταν μάρμαρο το οποίο σύντομα εξαντλήθηκε. Η προέλευση του μαρμάρου από την Πάρο, λόγω και των ποιοτικών χαρακτηριστικών του μαρμάρου είναι η πιθανότερη, και από την ανάλυση των αρχαιολογικών και επιστημονικών δεδομένων μπορεί να εντοπιστεί στην περιοχή που εξορυσσόταν αρχικά ο «Λυχνίτης» στην επιφάνεια της κοιλάδας Μαράθι, και αφού εξαντλήθηκε η επιφανειακή εμφάνιση, ανοίχτηκαν τα υπόγεια λατομεία.

Τα αποτελέσματα της προέλευσης είναι πολύ σημαντικά και απαραίτητα για την κατανόηση των γλυπτών από την αρχαία Στύμφαλο. Για την αρχαϊκή Κόρη η πολύ μεγάλη πιθανότητα (σχεδόν βεβαιότητα) του παριανού μαρμάρου ως πρώτη ύλη μπορεί να προστεθεί στα υπόλοιπα σιλιεστικά και τεχνικά (γλυπτικά) χαρακτηριστικά του αγάλματος, όπως η περίτεχνη και ανάγλυφη μορφή των πτυχών του ενδύματος και η προσθήκη μετάλλινων κοσμημάτων, ώστε να συνδεθεί με εργαστήριο της Πάρου, ή συνεργασία Αττικών και Παριανών εργαστηρίων (Marcadé 1950; Kokkorou-Alewas 2000; Zarheiorouliou 2000). Στην περίπτωση του αγάλματος αγοριού, τύπου “Temple Boy”, ο οποίος συνήθως εμφανίζεται σε ειδώλια κεραμικής, ο προσδιορισμός της προέλευσής του στην Πάρο θα περιορίσει και εστιάσει την μελέτη του με την σύγκριση των χαρακτηριστικών του σε άλλα αγάλματα του ίδιου τύπου που βρέθηκαν στην Πάρο (Zarheiorouliou 1998) αλλά και αλλού.

Κεφάλαιο 8

8. Προέλευση μαρμάρου αρχαίων αντικειμένων από την Γαλλία

8.1 Εισαγωγή

Στο παρόν κεφάλαιο θα παρουσιαστεί η μελέτη της προέλευσης διαφόρων γλυπτών της ρωμαϊκής και πρωτοχριστιανικής περιόδου από την Lyon και την Vienne της Γαλλίας. Τα γλυπτά βρίσκονται σε Μουσεία και αποθήκες των 2 πόλεων, προέρχονται από τους γύρω σε αυτά αρχαιολογικούς χώρους και αποτελούν σημαντικά τοπικά μνημεία, λόγω της θεματογραφίας τους, της άρτιας γλυπτικής και άλλων ιδιαίτερων χαρακτηριστικών τους (μέγεθος κ.α.). Τέλος, η παρούσα μελέτη αποτελεί την πρώτη συστηματική αρχαιολογική και αρχαιομετρική μελέτη των γλυπτών των δύο πόλεων.

8.2 Δείγματα και αναλύσεις

Τα δείγματα χωρίζονται σε 2 κατηγορίες και αποτελούνται από σαρκοφάγους, κυρίως θραύσματα, από την Vienne, και αγάλματα και σαρκοφάγους από την Lyon. Τα 30 στο σύνολο δείγματα, αρχικά στάλθηκαν στο εργαστήριο από τον αρχαιολόγο Dr. J.L. Prisset, αλλά λόγω της διάβρωσης και των πρώτων μη ξεκάθαρων αποτελεσμάτων πραγματοποιήθηκε επίσκεψη στα 2 μουσεία και τον αρχαιολογικό χώρο ώστε να εκτιμηθούν τα χαρακτηριστικά του μαρμάρου των γλυπτών και μνημείων από όλη την επιφάνεια των έργων. Τα δείγματα εξετάστηκαν στο οπτικό μικροσκόπιο και μαζί με την in-situ οπτική εξέταση καταγράφηκαν τα χαρακτηριστικά τους και το MGS (Πίνακας 8.1). Στην συνέχεια τα δείγματα επεξεργάστηκαν και ετοιμάστηκαν σύμφωνα με το κεφάλαιο 2 και πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις με τις τεχνικές της φασματοσκοπίας EPR και σταθερών ισοτόπων.

Τα δείγματα κωδικοποιήθηκαν σύμφωνα με το μουσείο/περιοχή προέλευσης και χωρίζονται σε σαρκοφάγους και αγάλματα ως εξής:

Σαρκοφάγοι:

- MVSP: Δείγματα από το Αρχαιολογικό μουσείο Saint Pierre, Vienne, Γαλλία.
- MVSA: Δείγματα από το Μουσείο Saint André le Bas, Vienne, Γαλλία.
- MVDD: Δείγματα από το Dépôt DRAV, Vienne, Γαλλία.

- SRG: Δείγματα από το Saint-Romain-en-Gal, Vienne, Γαλλία.
- ML (8 και 9): Δείγματα από το Μουσείο Gallo-Romain, Lyon, Γαλλία.

Αγάλματα:

- ML (1-7, 10, 11): Δείγματα από το Μουσείο Gallo-Romain, Lyon, Γαλλία.

Τα αποτελέσματα των φυσικοχημικών αναλύσεων παρατίθενται στον πίνακα 8.2.

Πίνακας 8.1 Τα αποτελέσματα της οπτικής εξέτασης στο μικροσκόπιο και in-situ στην Γαλλία.

Δείγμα	Κωδ. Μουσείου	Μακροσκοπικά χαρακτηριστικά	MGS (mm)
MVSP1	97	Λευκό, λεπτή γκρι φλέβα στην πλάτη, χαμηλή διαφάνεια	0,45
MVSP2	258	Λευκό, μέτρια διαφάνεια, δολομιτικό	3,5
MVSP3	259	Λευκό, χαμηλή διαφάνεια	0,35
MVSP4	260	Λευκό, υψηλή διαφάνεια, ιδιαίτερη φυλλώδης υφή	3,0
MVSP5	262	Λευκό, υψηλή διαφάνεια	2,5
MVSA1	108	Λευκό, σχιστολιθική φλέβα	0,7
MVSA2	126	Λευκό/Γκριζωπό, υψηλή διαφάνεια	2,5
MVDD1	1083	Λευκό (Γαλακτώδες), χαμηλή διαφάνεια	0,5
MVDD2	CA 6	Λευκό, χαμηλή διαφάνεια	0,4
MVDD3	86	Γκριζό, καθόλου διαφάνεια	2,5
MVDD4	107	Λευκό, υψηλή διαφάνεια, σχιστολιθικές φλέβες	0,95
MVDD5	109	Λευκές και γκρι ζώνες, λεπτές γκρι φλέβες, μέτρια προς υψηλή διαφάνεια	2,0
MVDD6	173	Λευκό, χαμηλή διαφάνεια, εγκλείσματα σιδηροπυρίτη	0,95
MVDD7	174	Λευκό, υψηλή διαφάνεια, καλά κρυσταλλωμένο	2,0
MVDD8	175	Υπόλευκο-μπεζ, υψηλή διαφάνεια, αχνές γκρι ζώνες στην πλάτη	0,45
MVDD9	176	Λευκό (Γαλακτώδες), χαμηλή διαφάνεια	0,7
MVDD10	177	Λευκό, λεπτές γκρι γραμμές	1,7
SRG1	XVIII 6-37-15	Λευκό (Γαλακτώδες), χαμηλή διαφάνεια	0,4
SRG2	XVIII 40-1-1	Λευκό, μέτρια διαφάνεια, σχιστολιθικές φλέβες	1,0
ML1	18	Λευκό, μέτρια διαφάνεια, λεπτές γκρι φλέβες	2,0
ML2	19	Λευκό, μέτρια διαφάνεια	5,0
ML3	25	Λευκό, υψηλή διαφάνεια, διαβρωμένο	3,7
ML4	36	Λευκό, μέτρια διαφάνεια	1,5
ML5	37	1 ^ο τμήμα: Λευκό, διαβρωμένο, υψηλή διαφάνεια (δείγμα) 2 ^ο τμήμα: Λευκό, λεπτόκοκκο, καλά διατηρημένο, εγκλείσματα σιδηροπυρίτη (Carrara)	1,1
ML6	38	Λευκό-κιτρινωπό, υψηλή διαφάνεια, σπασίματα που θυμίζουν μάρμαρο Αfyon	0,9
ML7	72	Γκριζωπό, πολύ χαμηλή διαφάνεια, έκθεση σε φωτιά	3,0
ML8	238	Λευκό, γκρι λεπτές φλεβώσεις	3,0
ML9	239	Λευκό, μέτρια διαφάνεια	3,0
ML10	390	Λευκό, χαμηλή διαφάνεια	0,8
ML11	Odeon	Λευκό, υψηλή διαφάνεια, δολομιτικό	2,0

8.3 Αποτελέσματα και συζήτηση

Στα σχήματα 8.1 και 8.2 παρουσιάζονται τα δύο βασικά διαγράμματα με τις βάσεις δεδομένων για το Mn²⁺ και το MGS (Σχ. 8.1) και τα σταθερά ισότοπα (Σχ. 8.2) τόσο για τα αρχαιολογικά αντικείμενα όσο και για τα σημαντικότερα λατομεία μαρμάρου της αρχαιότητας. Όπως φαίνεται στα

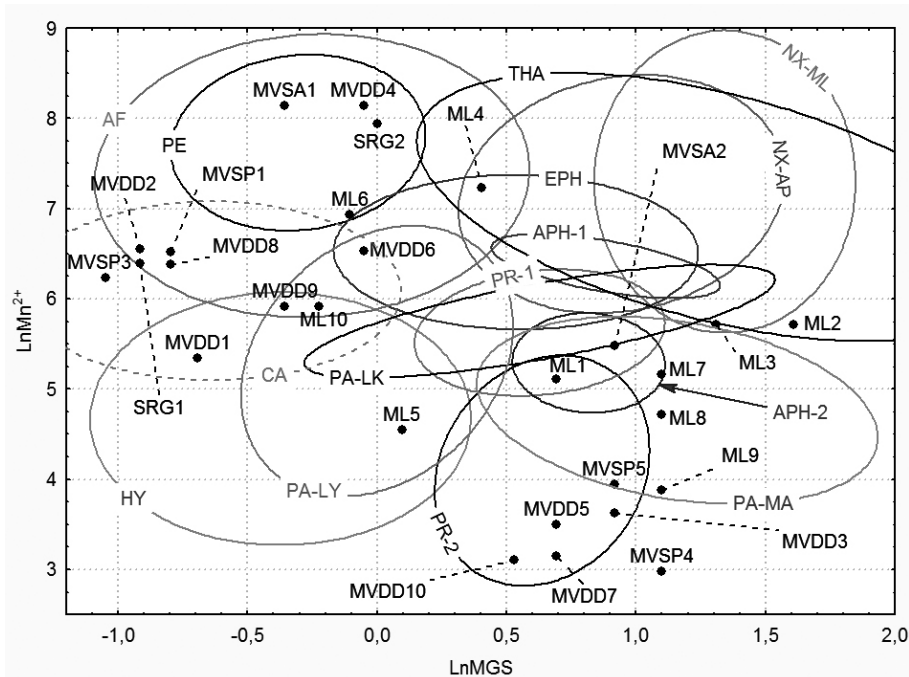
διαγράμματα αυτά, τα αρχαιολογικά δείγματα βρίσκονται στις αλληλοεπικαλύψεις πολλών λατομείων και για την επίλυση των προβλημάτων αυτών χρησιμοποιήθηκαν και οι υπόλοιπες παράμετροι με την στατιστική ανάλυση διαχωρισμού ώστε να επιτευχθεί ο καλύτερος δυνατός διαχωρισμός των λατομείων και να προσδιοριστεί με ακρίβεια η προέλευση του μαρμάρου των δειγμάτων (Σχ. 8.3).

Πίνακας 8.2 Τα αποτελέσματα όλων των αναλύσεων για τα δείγματα από τη Γαλλία.

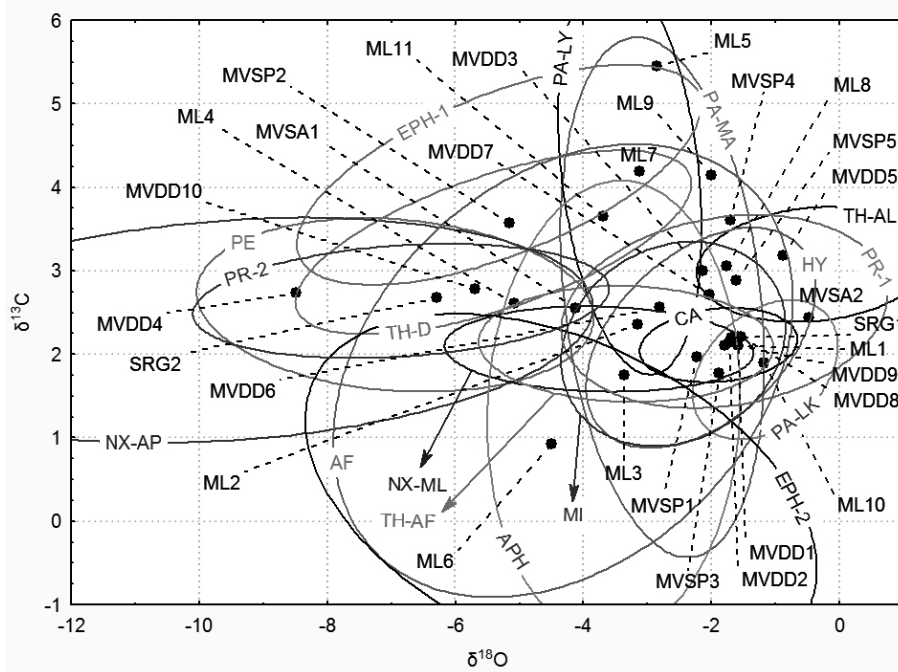
Δείγμα	MGS (mm)	Mn ²⁺ (r.u.)	Width (G)	Fe ³⁺ (r.u.)	δ ¹³ C‰	δ ¹⁸ O‰
MVSP1	0,45	677,8	3,6	4,03	1,97	-2,23
MVSP2	3,5		Δολομικό		3,57	-5,16
MVSP3	0,35	511,0	3,6	4,26	1,78	-1,88
MVSP4	3,0		*		3,61	-1,71
MVSP5	2,5	51,8	2,0	8,20	2,89	-1,62
MVSA1	0,7	3435,6	2,9	5,63	2,56	-4,13
MVSA2	2,5	240,0	2,3	7,50	2,44	-0,49
MVDD1	0,5	209,1	2,7	6,00	2,20	-1,58
MVDD2	0,4	701,1	2,9	5,41	2,14	-1,72
MVDD3	2,5	37,7	1,5	7,28	3,00	-2,13
MVDD4	0,95	3428,7	3,9	7,37	2,73	-8,49
MVDD5	2,0	33,0	1,8	20,90	3,18	-0,88
MVDD6	0,95	683,3	2,8	5,41	2,56	-2,80
MVDD7	2,0	23,3	1,6	9,51	2,71	-2,03
MVDD8	0,45	591,6	3,7	5,82	2,21	-1,54
MVDD9	0,7	370,6	2,8	5,27	2,11	-1,58
MVDD10	1,7	22,3	3,5	7,36	2,78	-5,69
SRG1	0,4	595,9	2,8	5,28	2,19	-1,68
SRG2	1,0	2794,5	3,7	19,40	2,68	-6,29
ML1	2,0	165,9	2,0	13,69	2,10	-1,79
ML2	5,0	303,3	1,9	7,37	2,36	-3,15
ML3	3,7	302,1	1,6	46,48	1,75	-3,37
ML4	1,5	1383,6	2,4	3,56	2,61	-5,07
ML5	1,1	94,4	1,6	1,12	5,45	-2,85
ML6	0,9	1026,4	1,5	20,74	0,92	-4,50
ML7	3,0	174,8	2,1	3,89	4,19	-3,13
ML8	3,0	112,0	2,3	4,06	3,06	-1,77
ML9	3,0	48,4	1,7	7,78	4,14	-2,01
ML10	0,8	371,5	3,2	7,66	1,90	-1,19
ML11	2,0		Δολομικό		3,66	-3,68

* Το MVSP4 έδωσε ασυνήθιστο φάσμα και οι παράμετροι δεν μπόρεσαν να μετρηθούν.

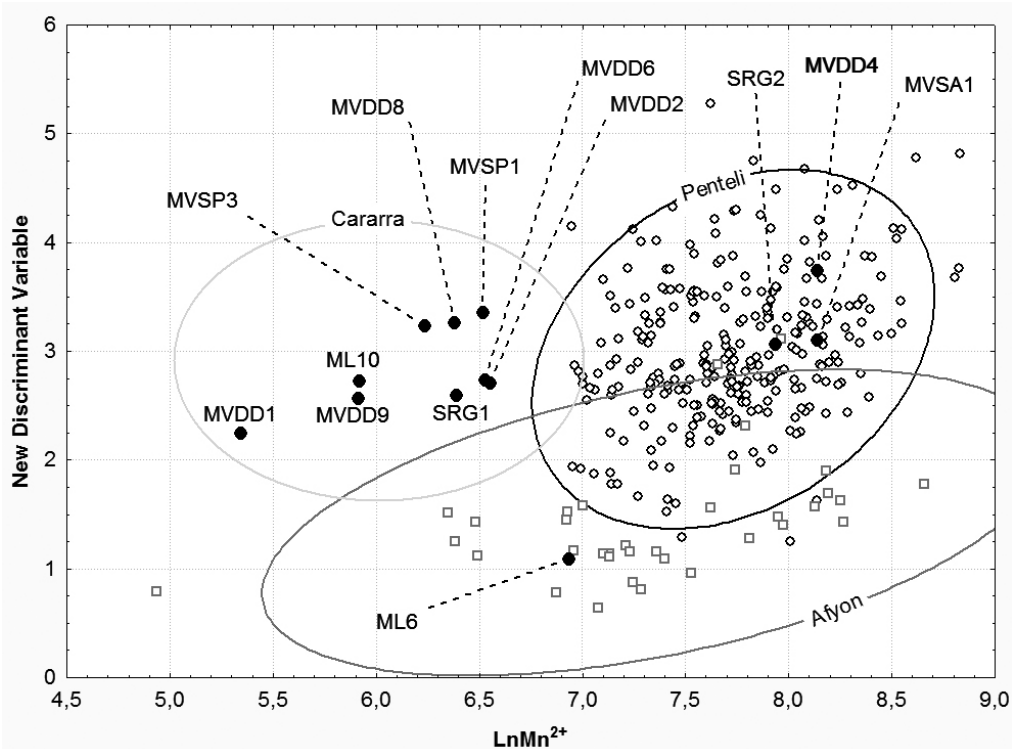
Χρησιμοποιώντας τα σχήματα 8.1 έως 8.3 ακολουθήθηκε η ανάλυση της προέλευσης κάθε δείγματος καταγράφοντας τα λατομεία και απορρίπτοντας όσα δεν είναι συμβατά με όλες τις τεχνικές. Τα αποτελέσματα αυτής της χρονοβόρας και απαιτητικής διαδικασίας μπορούν να συνοψιστούν για τα δείγματα ανά προέλευση.



Σχήμα 8.1 Διάγραμμα LnMn^{2+} vs LnMGS για τα δείγματα από την Γαλλία και τα σημαντικότερα λατομεία της αρχαιότητας: Πεντέλη (PE), Αψyon (AF), Θάσος (THA), Carrara (CA), Νάξος (NX-AP,ML), Υμηττός (HY), Πάρος (PA-LY,MA,LK), Προκόννησος (PR-1,2), Έφεσος (EPH), Αφροδισιάδα (APH-1,2). Η Carrara σχεδιάζεται σε σχέση με τα δεδομένα του Attanasio (2003).



Σχήμα 8.2 Διάγραμμα σταθερών ισotόπων για τα δείγματα από την Γαλλία και τα σημαντικότερα λατομεία της αρχαιότητας: Πεντέλη (PE), Αψyon (AF), Θάσος (TH-AL,D,AF), Carrara (CA), Νάξος (NX-AP,ML), Υμηττός (HY), Πάρος (PA-LY,MA,LK), Προκόννησος (PR-1,2), Έφεσος (EPH-1,2), Αφροδισιάδα (APH) και Μίλητος (MI).



Σχήμα 8.3 Διάγραμμα μέγιστου διαχωρισμού των λατομείων της Πεντέλης και του Afyon. Έχει σχεδιαστεί προσεγγιστικά η έλλειψη της Carrara για τα δείγματα που δεν είναι ούτε Πεντέλη, ούτε Afyon.

Πεντέλη: Στο πεδίο της αλληλοεπικάλυψης της Πεντέλης και του Afyon, του σχήματος 8.1, βρίσκονται 4 δείγματα, τα MVSA1, MVDD4, SRG2, και ML6. Στο σχήμα 8.2 ωστόσο το ML6 είναι εκτός της Πεντέλης και το MVDD4 εκτός του Afyon. Οι υπόλοιπες περιπτώσεις που προκύπτουν από τα ισότοπα, εκτός Πεντέλης και Afyon, απορρίπτονται λόγω παραμέτρων EPR ή MGS. Με την βοήθεια του σχήματος 8.3, το διάγραμμα μέγιστου διαχωρισμού της Πεντέλης με το Afyon, προκύπτει ότι μαζί με το MVDD4, τα MVSA1 και SRG2 προέρχονται από την Πεντέλη γεγονός που επιβεβαιώνεται και από την ύπαρξη των, χαρακτηριστικών για την Πεντέλη, σχιστολιθικών φλεβών και στα 3 δείγματα (Πίνακας 8.1). Το ML6, επιβεβαιώνεται και από το σχήμα 8.3 ότι είναι φτιαγμένο από μάρμαρο Afyon (βλ. και παρακάτω).

Carrara: Στο πεδίο της Carrara (CA, Ιταλία) του σχήματος 8.2 τοποθετείται ένας μεγάλος αριθμός δειγμάτων, SRG1, ML1, ML10, MVDD1, MVDD2, MVDD8, MVDD9, MVSP1 και MVSP2, τα οποία έχουν όλα παρόμοια χαρακτηριστικά (λεπτόκοκκα, λευκά), εκτός από το ML1 (μεσόκοκκο, γκρι φλέβες). Στο σχήμα 8.1 τα 8 δείγματα (πλην του ML1), τοποθετούνται επίσης μαζί στην περιοχή της Carrara, η οποία έχει σχεδιαστεί σύμφωνα με τα δεδομένα του Attanasio (2003), και κάποια από αυτά στο Afyon και τον Υμηττό. Τα δείγματα αυτά συμπεριλήφθηκαν στο διάγραμμα του σχήματος 8.3 μαζί με την προσεγγιστική έλλειψη της Carrara. Παρατηρείται ότι και τα 8 δείγματα βρίσκονται εκτός του Afyon, και μαζεμένα στην έλλειψη της Carrara. Η περίπτωση του Υμηττού για τα MVDD1, MVDD9 και ML10 επιβεβαιώνεται τόσο από τα ισότοπα (Σχ. 8.2) όσο και από το Mn^{2+} και MGS (Σχ. 8.1). Ωστόσο, όπως και για τα υπόλοιπα 5 δείγματα, τα χαρακτηριστικά του μαρμάρου (καλή κρυστάλλωση, ομοβλαστικό, λευκό, χαμηλή διαφάνεια) είναι τυπικά της Carrara και δεν απαντώνται στα λατομεία του Υμηττού αποκλείοντάς τον από πιθανή πηγή προέλευσης. Μικρή διαφοροποίηση, όσο αφορά τα χαρακτηριστικά του μαρμάρου, αποτελεί το MVDD8. Αν και όλες οι

αναλύσεις δίνουν ως πιθανότητα την Carrara, η υφή του μαρμάρου, η υψηλή του διαφάνεια καθώς και οι ασαφείς γκρίζες φλέβες στο πίσω μέρος της σαρκοφάγου το διαφοροποιεί από το τυπικό μάρμαρο της Carrara. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει είτε την προέλευση από κάποια σπάνια φλέβα στην Carrara με διαφορετική υφή/διαφάνεια/φλέβες, είτε την προέλευση από το Afyon με κάποιες παραμέτρους να είναι λίγο διαφορετικές, τοποθετώντας το εκτός Afyon στο σχήμα 8.3. Επιπλέον, η προέλευση από το Göktere, ένα λατομείο κοντά στην Αφροδισιάδα που βρέθηκε πρόσφατα και έχει παρόμοιες παραμέτρους με την Carrara (Bruno et al. 2012), δεν μπορεί να αποκλειστεί. Συνεπώς τα SRG1, ML1, ML10, MVDD1, MVDD2, MVDD9, MVSP1 και MVSP2 είναι φτιαγμένα από μάρμαρο Carrara, ενώ το MVDD8 έχει πιθανότητες να είναι από την Carrara (ιδιαίτερη ποικιλία), το Afyon ή το Göktere. Διαφορετική περίπτωση είναι το δείγμα MVDD6 το οποίο αν και δεν βρίσκεται μέσα στο πεδίο της Carrara στο σχήμα 8.2, αλλά λίγο έξω, από το σχήμα 8.1 και τα μικροσκοπικά και μακροσκοπικά του χαρακτηριστικά (Πίνακας 8.1) δεν μπορεί να είναι τίποτα άλλο από μάρμαρο Carrara.

Afyon: Το δείγμα ML6, όπως αναφέρθηκε παραπάνω (βλ. περιπτώσεις Πεντέλης), βρίσκεται στην επικάλυψη της Πεντέλης με το Afyon (Σχ. 8.1 και 8.2) αλλά εκτός Πεντέλης και εντός Afyon στο σχήμα 8.2 και 8.3. Επιπλέον τα μακροσκοπικά χαρακτηριστικά του μαρμάρου (Πίνακας 8.1) επιβεβαιώνουν πλήρως την προέλευση από το Afyon. Το δείγμα ML4 στο σχήμα 8.1 τοποθετείται στην αλληλοεπικάλυψη των λατομείων του Afyon, της Νάξου (Απόλλωνας), της Θάσου και της Εφέσου. Από τα ισότοπα (Σχ. 8.2) το μόνο που αποκλείεται είναι η Έφεσος, αφού είναι εκτός και των 2 πεδίων της, αν και κοντά στο Εφεσος-1. Το γλυπτό χρονολογείται από το 10 π.Χ. μέχρι το 10 μ.Χ., το οποίο αποκλείει και πάλι την Νάξο, ενώ το MGS, το οποίο είναι 1,5 mm αποκλείει και την Θάσο, η οποία έχει πάνω 2,0 mm.

Θάσος: Δύο δείγματα, τα MVSP2 και ML11, είναι δολομιτικά με λευκό χρώμα και μεσόκοκκα, με MGS 3,5 και 2,0 mm αντίστοιχα. Επιπλέον, και τα δύο, στο διάγραμμα των ισωτόπων (Σχ. 8.2) τοποθετούνται εντός του μοναδικού δολομιτικού πεδίου, το Βαθύ/Σαλιάρα της Θάσου. Εκτός από το Βαθύ/Σαλιάρα, δολομιτικό μάρμαρο εξορύσσεται κατά την ρωμαϊκή περίοδο και από το Prilep της Π.Γ.Δ. της Μακεδονίας το οποίο όμως είναι λεπτόκοκκο (Capedri et al. 2004) και απορρίπτεται από πιθανότητα για τα MVSP2 και ML11. Τα δολομιτικά μάρμαρα από τις Άλπεις έχουν μικρότερες τιμές $\delta^{13}\text{C}\%$, ενώ τα δολομιτικά από την Μάλαγα, Ισπανία, παρουσιάζουν γενικά μεγαλύτερες τιμές $\delta^{18}\text{O}\%$ (Barbin et al. 1992; Lapuente et al. 2000) και αποκλείονται επίσης. Το δείγμα ML2 είναι το πιο χονδρόκοκκο μάρμαρο της συλλογής με MGS = 5,0 mm. Στο σχήμα 8.1 τοποθετείται μόνο στο πεδίο της Θάσου και πολύ κοντά, αλλά εκτός της Νάξου (Μέλανες). Στο σχήμα 8.2 βρίσκεται εντός της Θάσου, στο πεδίο της Ακρόπολης και Φανάρι, αλλά εντός και του πεδίου της Νάξου, Μέλανες. Το γεγονός ότι τα λατομεία της Νάξου έχουν σταματήσει στην ρωμαϊκή εποχή να λειτουργούν, αλλά και επειδή βρίσκεται εκτός στο σχήμα 8.1, έστω και οριακά, η Νάξος μπορεί να αποκλειστεί. Συνεπώς, τα δείγματα ML11 και MVSP2 προέρχονται από τα λατομεία δολομιτικού μαρμάρου της Θάσου στο Βαθύ ή την Σαλιάρα, και το ML2 από τα λατομεία ασβεστιτικού μαρμάρου της Θάσου στην Ακρόπολη ή το Φανάρι.

Προκόννησος: Για τα αντικείμενα MVDD3, MVDD5, MVDD7, MVDD10, ML1 και ML8 η προέλευση του μαρμάρου προσδιορίστηκε στην Προκόννησο. Για τα δείγματα MVDD-3,5,7,10 φαίνεται ότι στο σχήμα 8.1 ότι η Προκόννησος αποτελεί την μόνη πιθανότητα, ενώ τα ισότοπα (Σχ. 8.2) αλλά και τα χαρακτηριστικά του μαρμάρου (Πίνακας 8.1) την επιβεβαιώνουν. Το ML1 τοποθετείται και στα 2 διαγράμματα στην αλληλοεπικάλυψη της Προκοννήσου και της Πάρου με τις φυσικοχημικές

παραμέτρους να μην μπορούν να περιορίσουν περισσότερο την προέλευση. Ωστόσο, οι λεπτές γκρι φλέβες που παρουσιάζει το γλυπτό αποκλείουν την περίπτωση της Πάρου, η οποία δεν εμφανίζει γκρι φλέβες, και επιβεβαιώνει την Προκόννησο. Για το ML8 ο προσδιορισμός είναι λίγο πιο περίπλοκος, καθώς στο σχήμα 8.1 είναι εκτός των πεδίων της Προκοννήσου. Τα δείγματα ωστόσο της Προκοννήσου τα οποία έχουν μετρηθεί με την τεχνική EPR δεν καλύπτουν όλο το εύρος τιμών του MGS, καθώς λείπουν δείγματα με MGS μέχρι και 3,5 mm με αποτέλεσμα τα πεδία της να μην εκτίνονται προς τις μεγαλύτερες τιμές του MGS. Επομένως, από τα 2 διαγράμματα, 8.1 και 8.2, η προέλευση περιορίζεται στην Προκόννησο και την Πάρο. Ωστόσο η σαρκοφάγος παρουσιάζει λεπτές γκριζες παράλληλες φλέβες, οι οποίες αποκλείουν την πιθανότητα της προέλευσης από την Πάρο. Οι παράλληλες γκριζες φλέβες είναι ένα χαρακτηριστικό του προκοννησιακού μαρμάρου, αλλά στο συγκεκριμένο αντικείμενο η μορφολογία τους – σχετικά ασαφείς και διακεκομμένες – δεν ταιριάζουν με την συνήθη εικόνα του μαρμάρου από την Προκόννησο. Για αυτό το λόγο διερευνήθηκε και η περίπτωση των λατομείων του St. Beat στα Πυρηναία όρη, στα οποία υπάρχει μάρμαρο με γκριζες φλεβώσεις. Η σύγκριση όμως με τα ιστοπικά δεδομένα του St. Beat, τα οποία παραχωρήθηκαν ευγενικά από τον καθηγητή Philippe Blanc, καθώς και η γενικότερη εικόνα του μαρμάρου φαίνεται να αποκλείουν την περίπτωση των λατομείων των Πυρηναίων. Επιπλέον, κάθε άλλος πιθανός τόπος προέλευσης στην βάση δεδομένων αποκλείεται από τις υπόλοιπες παραμέτρους, αφήνοντας την Προκόννησο ως τον πιθανότερο τόπο προέλευσης και για το ML8.

Πάρος: Τρία δείγματα βρέθηκαν να είναι φτιαγμένα από μάρμαρο Πάρου. Συγκεκριμένα το ML7 στο σχήμα 8.2 μπορεί να είναι μόνο από την Πάρο (PA-LY και PA-MA), την Έφεσο και το Αψον, ενώ στο σχήμα 8.1, αποκλείονται η Έφεσος και το Αψον και μένει μόνο η πιθανότητα της Πάρου-Μαράθι. Το γκριζό χρώμα και η χαμηλή διαφάνεια πιθανώς να οφείλονται στην έκθεση σε φωτιά. Το ML5 στο σχήμα 8.1 τοποθετείται στην περιοχή του Λυχνίτη της Πάρου και του Υμηττού, ενώ στο σχήμα 8.2 βρίσκεται ξεκάθαρα στην περιοχή της Πάρου που εντοπίζεται ο Λυχνίτης αλλά και κάποια δείγματα από το Μαράθι της Πάρου και εκτός του Υμηττού. Η υψηλή διαφάνεια παρά την έντονη διάβρωση επιβεβαιώνει την προέλευση από τα υπόγεια λατομεία των Νυμφών της Πάρου (PA-LY). Ωστόσο πρέπει να τονιστεί ότι το αντικείμενο από το οποίο προέρχεται το δείγμα ML5 αποτελείται από 2 διαφορετικά κομμάτια μαρμάρου, ένα διαβρωμένο από το οποίο προέρχεται το δείγμα και είναι από την Πάρο και ένα πολύ καλά διατηρημένο του οποίου τα χαρακτηριστικά το τοποθετούν στην Carrara. Κατά τα φαινόμενα, το κομμάτι από μάρμαρο Carrara προστέθηκε μεταγενέστερα κατά την διάρκεια εργασιών αποκατάστασης του αγάλματος, ενδεχομένως μαζί με το επάνω τμήμα του το οποίο δεν σώζεται. Η επιλογή διαφορετικού μαρμάρου από το αρχικό ίσως οφείλεται στην χρονική περίοδο της αποκατάστασης, πιθανώς μετά τον 2^ο αιώνα μ.Χ., όταν και η λειτουργία των λατομείων της Πάρου είχε σταματήσει. Τέλος, το ML3 στο σχήμα 8.1 βρίσκεται στα όρια της Πάρου (Μαράθι), της Θάσου και της Νάξου (Μέλανες), ενώ στο σχήμα 8.2 βρίσκεται μέσα και στις τρεις περιοχές (Νάξος-Μέλανες, Πάρος-Μαράθι, Θάσος-Α/Φ). Η Νάξος μπορεί να αποκλειστεί λόγω της χρονολόγησης του γλυπτού (1-2^{ος} αι. μ.Χ.) (δεν λειτουργούν αυτή την περίοδο τα λατομεία της Νάξου), ενώ από τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του μαρμάρου αποκλείεται και η Θάσος. Συνεπώς η προέλευση του ML3 και ML7 είναι το Μαράθι της Πάρου, και του ML5 ο Λυχνίτης της Πάρου (Υπόγεια λατομεία Νυμφών).

Προκόννησος ή Πάρος: Δύο γλυπτά, το MVSA2 και το MVSP5, έχουν περίπου ίδιες πιθανότητες να προέρχονται είτε από την Πάρο, είτε από την Προκόννησο. Και τα 2 βρίσκονται στην αλληλοεπικάλυψη της Πάρου και της Προκοννήσου στα διαγράμματα των σχημάτων 8.1 και 8.2, χωρίς οι άλλες παράμετροι να προσφέρουν μεγαλύτερο διαχωρισμό. Ο διαχωρισμός της Πάρου και

της Προκοννήσου είναι ένα πρόβλημα που παραμένει άλυτο με όλες τις τεχνικές και όπως φάνηκε στις προηγούμενες παραγράφους μόνο τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του μαρμάρου μπορούν να βοηθήσουν στην επίλυση αυτού του προβλήματος. Το μάρμαρο και των δύο δειγμάτων παρουσιάζει υψηλή διαφάνεια, με το MVSP5 να είναι λευκό και το MVSA2 ελαφρώς γκριζωπό. Η χρονολόγηση του MVSA2 (4^{ος} αι. μ.Χ.) δίνει ελάχιστες πιθανότητες για προέλευση από την Πάρο δεδομένου ότι σύμφωνα με όλες τις ενδείξεις τα λατομεία της Πάρου σταματούν την λειτουργία τους περίπου στον 2^ο αι. μ.Χ. Επομένως, η Προκόννησος έχει τις μεγαλύτερες πιθανότητες ως τόπος προέλευσης του MSVA2, γεγονός που ενισχύεται περισσότερο από το ελαφρώς γκριζό χρώμα του. Όσον αφορά το MVSP5, το οποίο χρονολογείται μεταξύ 160 και 170 μ.Χ., η Πάρος δεν μπορεί να αποκλειστεί και επομένως η προέλευση του έχει ίδιες πιθανότητες να είναι από την Προκόννησο ή την Πάρο.

Άγνωστη προέλευση: Τα δείγματα MVSP4 και ML9 αποτελούν 2 πολύ ιδιαίτερες περιπτώσεις. Το πρώτο είναι λευκό μάρμαρο με υψηλή διαφάνεια και πολύ περιέργη φυλλώδη υφή, η οποία δεν έχει απαντηθεί σε άλλο γνωστό μάρμαρο. Το φάσμα του Mn²⁺ είναι παραμορφωμένο σε βαθμό που να μην μπορούν να μετρηθούν οι συνήθεις παράμετροι και δεν μοιάζει με κανένα άλλο φάσμα μαρμάρου. Στο διάγραμμα των ισοτόπων (Σχ. 8.2) βρίσκεται οριακά στις ελλείψεις των Προκοννήσου, Αφγοη και Πάρου, ωστόσο στο συγκεκριμένο σημείο του διαγράμματος υπάρχει μόνο ένα δείγμα από την Προκόννησο. Με βεβαιότητα επομένως, μπορεί να αποκλειστεί κάθε γνωστό λατομείο της βάσης δεδομένων ως πιθανός τόπος προέλευσης αφήνοντας ανοιχτό το ενδεχόμενο να προέρχεται από κάποιο άλλο άγνωστο λατομείο. Μία πιθανή περίπτωση για αυτό αποτελούν τα λατομεία των Πυρηναίων τα οποία βρίσκονται σχετικά κοντά στους αρχαιολογικούς χώρους. Συγκεκριμένα το λατομείο St. Beat έχει σχετικά συμβατές τιμές ισοτόπων, σύμφωνα με τα δεδομένα του καθηγητή Philippe Blanc, με τις τιμές του δείγματος να πέφτουν οριακά εντός του πεδίου του St. Beat. Το δεύτερο, ML9, στο σχήμα 8.1 βρίσκεται μόνο στην περιοχή της Πάρου (Μαράθι), ενώ αντίστοιχα με το ML8 θα βρισκόταν εντός της Προκοννήσου αν υπήρχαν στην βάση δεδομένων δείγματα με MGS έως 3,5 mm. Στα ισότοπα (Σχ. 8.2) ωστόσο, βρίσκεται εκτός και των 2 πεδίων της Προκοννήσου και εντός των πεδίων Αφγοη και Πάρου, τα οποία όμως δεν έχουν δείγματα με τιμές παραπλήσιες στο ML9. Το Αφγοη αποκλείεται από το MGS (Σχ. 8.1), ενώ και η περίπτωση της Πάρου φαίνεται μάλλον απίθανη λόγω της απουσίας γεωλογικών δειγμάτων στην ίδια περιοχή με το δείγμα. Επιπλέον, η χρονολόγηση του αντικειμένου στον 3^ο αιώνα μ.Χ. μάλλον αδυνατίζει την πιθανότητα της Πάρου, αφού όπως αναφέρθηκε και παραπάνω τα λατομεία της Πάρου σταματούν να λειτουργούν περίπου στο τέλος του 2^{ου} αιώνα μ.Χ. Αν αποκλειστεί η πιθανότητα προέλευσης της Πάρου, τότε είναι πιθανό να προέρχεται από κάποιο άγνωστο λατομείο εκτός βάσης δεδομένων. Διερευνήθηκε και πάλι η πιθανότητα του St. Beat, το οποίο έχει συμβατές τιμές ισοτόπων σύμφωνα με τα δεδομένα του καθηγητή Philippe Blanc. Ωστόσο, η συγκεκριμένη σαρκοφάγος έχει υποστεί πολύ έντονες εργασίες αποκατάστασης και υπάρχει μεγάλη πιθανότητα το μάρμαρο να έχει «μολυνθεί» με χημικές ουσίες και υλικά αποκατάστασης, μεταβάλλοντας τα ισοτοπικά του δεδομένα.

Τα τελικά αποτελέσματα για την προέλευση παρατίθενται στον πίνακα 8.3.

8.4 Συμπεράσματα

Το μάρμαρο από 30 σαρκοφάγους και γλυπτά, από την Lyon και την Vienne της Γαλλίας, αναλύθηκε και προσδιορίστηκε η προέλευση του με αρκετή επιτυχία. Από τα 30 δείγματα, τα 24 (80%) προσδιορίστηκαν σε μία μόνο περιοχή προέλευσης, 2 (MVSP5 και MVSA2) περιορίστηκαν σε δύο πιθανές περιοχές προέλευσης (Προκόννησος/Πάρος) με την δεύτερη όμως να έχει πάρα πολύ μικρή πιθανότητα, 1 (MVDD8) περιορίστηκε στα λατομεία της Carrara, του Afyon ή του Gökterpe, ενώ 3 δείγματα έχουν μεγαλύτερη πιθανότητα να είναι από άγνωστα λατομεία εκτός της Βάσης δεδομένων με 2 από αυτά να έχουν μικρή πιθανότητα το ένα να προέρχεται από την Πάρο (ML9) και το άλλο από την Προκόννησο (ML8).

Πίνακας 8.3 Τελικά αποτελέσματα για την προέλευση των δειγμάτων από την Γαλλία.

Δείγμα	Κωδ. Μουσείου	Χρονολογία	Προέλευση
MVSP1	97	2 ^{ος} αι. μ.Χ.	Carrara
MVSP2	258	2 ^{ος} αι. μ.Χ.	Θάσος Βαθύ ή Σαλιάρα
MVSP3	259	~2 ^{ος} αι. μ.Χ.	Carrara
MVSP4	260	~2 ^{ος} αι. μ.Χ.	Άγνωστη Προέλευση (Πυρηναία?)
MVSP5	262	160 – 170 μ.Χ.	Προκόννησος ή Πάρος
MVSA1	108	Τέλος 4 ^{ου} αι. μ.Χ.	Πεντέλη
MVSA2	126	Τέλος 4 ^{ου} αι. μ.Χ.	Προκόννησος ή Πάρος**
MVDD1	1083	4 ^{ος} αι. μ.Χ.	Carrara
MVDD2	6	4 ^{ος} αι. μ.Χ.	Carrara
MVDD3	86	4 ^{ος} αι. μ.Χ.	Προκόννησος
MVDD4	107	4 ^{ος} αι. μ.Χ.	Πεντέλη
MVDD5	109	-	Προκόννησος
MVDD6	173	-	Carrara
MVDD7	174	-	Προκόννησος
MVDD8	175	4 ^{ος} αι. μ.Χ.	Carrara, Afyon ή Gökterpe*
MVDD9	176	4 ^{ος} αι. μ.Χ.	Carrara
MVDD10	177	4 ^{ος} αι. μ.Χ.	Προκόννησος
SRG1	XVIII 6-37-15	-	Carrara
SRG2	XVIII 40-1-1	~4 ^{ος} αι. μ.Χ.	Πεντέλη
ML1	18	2 ^{ος} αι. μ.Χ.	Προκόννησος
ML2	19	2 ^{ος} αι. μ.Χ.	Θάσος Ακρόπολη ή Φανάρι
ML3	25	1 ^{ος} – 2 ^{ος} αι. μ.Χ.	Πάρος-Μαράθι
ML4	36	10 π.Χ. – 10 μ.Χ.	Afyon
ML5	37	2 ^{ος} αι. μ.Χ.	Πάρος-Λυχνίτης
ML6	38	2 ^{ος} αι. μ.Χ.	Afyon
ML7	72	120 – 130 μ.Χ.	Πάρος-Μαράθι
ML8	238	220 – 230 μ.Χ.	Προκόννησος? ή άλλο*
ML9	239	220 – 230 μ.Χ.	Πάρος? ή άλλο*
ML10	390	2 ^{ος} αι. μ.Χ.	Carrara
ML11	Odeon	2 ^{ος} αι. μ.Χ.	Θάσος Βαθύ ή Σαλιάρα

* Δες κείμενο.

** Η Πάρος λόγω χρονολόγησης των αντικειμένων έχει πολύ μικρή πιθανότητα.

Από μάρμαρο Carrara είναι φτιαγμένες 7 σαρκοφάγοι, με μία ακόμα να έχει πιθανότητα και για το Afyon ή το Gökterpe, δηλαδή δυνητικά 8, ενώ από τα αγάλματα βρέθηκε μόνο 1 γλυπτό από ιταλικό

μάρμαρο. Παρόμοια αναλογία προκύπτει και για το μάρμαρο Προκοννήσου, το οποίο βρέθηκε με βεβαιότητα σε 4 σαρκοφάγους και ως πιθανότητα σε άλλες 3, ενώ προκοννησιακό μάρμαρο βρέθηκε μόνο σε ένα άγαλμα. Από Αττικό μάρμαρο βρέθηκαν μόνο 2 σαρκοφάγοι, φτιαγμένες με Πεντελικό μάρμαρο, και κανένα άγαλμα. Παριανό μάρμαρο βρέθηκε με βεβαιότητα για 3 αγάλματα, ενώ πιθανότητα να προέρχονται από μάρμαρο Πάρου έχουν και 3 σαρκοφάγοι. Προέλευση Θάσου προέκυψε σε 2 αγάλματα και 1 σαρκοφάγο, ενώ από μάρμαρο Αφγιοι είναι φτιαγμένα 2 αγάλματα, με μία σαρκοφάγο, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, να έχει πιθανότητα εκτός από το Αφγιοι, την Carrara και το Göktepe.

Ο προσδιορισμός της προέλευσης των σαρκοφάγων και των αγαλμάτων θα βοηθήσει την ολοκλήρωση της μελέτης του υλικού από τους υπεύθυνους αρχαιολόγους.

Κεφάλαιο 9

9. Γενικά συμπεράσματα και προοπτικές

9.1 Συμπεράσματα

Τα αναλυτικά συμπεράσματα κάθε πειραματικής εργασίας περιγράφονται στις αντίστοιχες παραγράφους των κεφαλαίων 5-8. Σε αυτή την παράγραφο θα αναφερθούν περιληπτικά τα σημαντικότερα συμπεράσματα της παρούσας διατριβής συνολικά και θα τονιστεί η επίτευξη των αρχικών στόχων της.

Αναπτύχθηκε νέα μη επεμβατική μεθοδολογία για την εξέταση και τον χαρακτηρισμό του μαρμάρου απευθείας από το αντικείμενο χωρίς την λήψη δείγματος. Με αυτό τον τρόπο έγινε εφικτή η μελέτη των χαρακτηριστικών του μαρμάρου αρχαιολογικών αντικειμένων με πολύ καλή προσέγγιση. Το μεγάλο όφελος αυτής της εξέτασης φάνηκε στην μελέτη της προέλευσης των ειδωλίων και αγγείων της ανασκαφής της Κέρου, για τα οποία με την οπτική εξέταση του συνόλου των ευρημάτων και την καταγραφή των ποιοτικών τους χαρακτηριστικών σε συνδυασμό με την δειγματοληψία και ανάλυση ενός μικρού ποσοστού αυτών (< 15%), έγινε δυνατός ο προσδιορισμός της προέλευσης του μαρμάρου και των πηγών που χρησιμοποιήθηκαν για το σύνολο των ειδωλίων, αλλά και των αγγείων τα οποία εξετάστηκαν σε μικρότερο βαθμό.

Η οπτική εξέταση πραγματοποιείται με την χρήση πολύ δυνατής πηγής ψυχρού φωτός, μικροσκοπίου και κλίμακας για την μέτρηση του MGS. Εφαρμόζοντας το φως που εκπέμπει η πηγή στην επιφάνεια του μαρμάρου, είτε εξ επαφής ώστε να φωτιστεί το μάρμαρο από το διερχόμενο φως, είτε από απόσταση ώστε να φανερωθούν οι επιφανειακοί κρύσταλλοι που αντανακλούν το φως, καταγράφονται τα χαρακτηριστικά του ιστού, ο βαθμός κρυστάλλωσης, η κατανομή των μεγεθών των κρυστάλλων, το MGS, η διαφάνεια, το χρώμα και οι πιθανές φλέβες. Η οπτική εξέταση βοηθάει τον προσδιορισμό της προέλευσης του μαρμάρου, είτε μεμονωμένων δειγμάτων, είτε μεγάλων συλλογών δειγμάτων. Με την ολοκλήρωση της οπτικής εξέτασης, επιλέγονται χαρακτηριστικά δείγματα αν πρόκειται για μεγάλη συλλογή, και πραγματοποιούνται οι αναλύσεις με την φασματοσκοπία EPR, τα σταθερά ισότοπα, και με την μέτρηση του MGS που είναι ήδη διαθέσιμη από το προηγούμενο στάδιο. Με το συνδυασμό των αποτελεσμάτων των αναλύσεων και της οπτικής εξέτασης προσδιορίζεται η προέλευση του μαρμάρου, και στην περίπτωση μεγάλης

συλλογής, χρησιμοποιώντας τα οπτικά χαρακτηριστικά του μαρμάρου για το σύνολο των αντικειμένων μπορεί να εξαχθεί ένα γενικό συμπέρασμα για την προέλευση του μαρμάρου όλων των αντικειμένων που εξετάστηκαν οπτικά, ανεξάρτητα αν αναλύθηκαν περαιτέρω.

Επεκτάθηκε επίσης η βάση δεδομένων του Εργαστηρίου Αρχαιομετρίας με τις πηγές μαρμάρου των Κυκλάδων στα νησιά Νάξο, Ίο, Κέρο, Σύρο, Νικουριά (Αμοργός), Σχοινούσα και Ηρακλεία, και μαζί με τα δείγματα από την Πάρο και τα αρχαία λατομεία της Νάξου συνιστούν τώρα μια ολοκληρωμένη βάση δεδομένων και αναλύσεων για τις προϊστορικές Κυκλάδες η οποία αποτελεί ένα σημαντικό εργαλείο για τον προσδιορισμό της προέλευσης αρχαίων αντικειμένων από το προϊστορικό Αιγαίο. Επιπλέον, αναλύθηκαν και προστέθηκαν στην βάση δεδομένων τα αρχαία ρωμαϊκά λατομεία στο όρος Rohozje της Σλοβενίας, που αποτελούν τις μόνες πηγές μαρμάρου της χώρας αυτής. Με την χρήση στατιστικών μεθόδων έγινε εφικτός ο πλήρης διαχωρισμός τους και στο μέλλον με την χρήση των δεδομένων θα μπορούν να μελετηθούν μαρμάρινα αρχαιολογικά αντικείμενα από την Σλοβενία.

Η χρησιμοποίηση όλων των νέων «εργαλείων», της οπτικής μεθόδου και της βάσης δεδομένων, έκανε εφικτό τον προσδιορισμό της προέλευσης των θραυσμάτων κυκλαδικών ειδωλίων και αγγείων που ανασκάφηκαν την τριετία 2006-2008 από τον καθηγητή Colin Renfrew στην Κέρο. Οι αναλύσεις και ο προσδιορισμός της προέλευσης αποκάλυψε όχι μόνο την προέλευση του μαρμάρου των ειδωλίων και αγγείων αλλά έδωσε ενδιαφέροντα και σημαντικά στοιχεία για την φύση της χρήσης τους και την προέλευση των κατοίκων. Η Νάξος αποτελεί την κύρια πηγή τόσο για τα ειδώλια όσο και για τα αγγεία. Ένα μεγάλο ποσοστό αυτών (> 80 %) προέρχονται από την ανατολική, κεντρική ή νότια, Νάξο και από σχετικά περιορισμένες περιοχές. Ελάχιστα έχουν πιθανότητα να προέρχονται από τα υπόλοιπα νησιά (Πάρο, Ίο, Σύρο) ή άλλες περιοχές που δεν έχουν εξεταστεί. Ο κυρίαρχος ρόλος της Νάξου στην προέλευση του μαρμάρου πιθανότατα καταδεικνύει σε μεγάλο βαθμό και την καταγωγή των κατοίκων, ή περιστασιακά επισκεπτών, της Κέρου, όπως φανερώνουν και τα αρχαιολογικά ευρήματα. Ενώ, ακόμη και αν οι επισκέπτες της Κέρου δεν ήταν μόνο από τη Νάξο, η διακίνηση των μαρμάρινων ειδωλίων και αγγείων φαίνεται πως ήταν υπό τον έλεγχο των Ναξίων.

Μεγάλη συνδρομή στην αρχαιολογική έρευνα αποτέλεσαν και οι αναλύσεις για τον προσδιορισμό της προέλευσης του μαρμάρου των ρωμαϊκών σαρκοφάγων της Θεσσαλονίκης. Οι αρχαιολογικές εκτιμήσεις για το μάρμαρο επιβεβαιώθηκαν απόλυτα και με φυσικοχημικές μεθόδους, επικυρώνοντας τις θεωρίες περί στενών σχέσεων των εργαστηρίων της Θάσου και της Θεσσαλονίκης, αλλά και την ύπαρξη επιρροών από εργαστήρια της Αττικής και της Μικράς Ασίας.

Δύο αγάλματα της αρχαίας Στύμφαλου αναλύθηκαν και βρέθηκαν από μάρμαρο Πάρου, το ένα από το φημισμένο μάρμαρο «Λυχνίτης» που εξορυσσόταν στα υπόγεια λατομεία των Νυμφών στην κοιλάδα Μαράθι, ενώ το δεύτερο έχει πολύ μεγάλες πιθανότητες να προέρχεται από την ίδια πηγή μαρμάρου στην επιφάνεια της κοιλάδας Μαράθι πριν αυτή εξαντληθεί και διανοιχθούν τα υπόγεια λατομεία. Σε κάθε περίπτωση η προέλευση από την Πάρο και για τα 2 είναι βέβαιη και θα βοηθήσει στην περαιτέρω μελέτη των γλυπτών.

Τέλος προσδιορίστηκε η προέλευση του μαρμάρου 30 ρωμαϊκών έργων τέχνης, αγαλμάτων και σαρκοφάγων, από την Lyon και την Vienne της Γαλλίας. Η Carrara, όντας η κοντινότερη και από τις πιο φημισμένες πηγές λευκού μαρμάρου στην Ρωμαϊκή δύση, βρέθηκε σε πάρα πολλά έργα τέχνης. Ωστόσο βρέθηκαν και μάρμαρα από πολύ μακρινότερες περιοχές όπως η Προκόννησος, η Πάρος

και το Αfyon που καταδεικνύει την σημασία του μαρμάρου στην ρωμαϊκή περίοδο και την έκταση του εμπορίου που λάμβανε χώρα σε όλη την Μεσόγειο. Η αρχαιολογική μελέτη των αντικειμένων είναι σε εξέλιξη και ο προσδιορισμός της προέλευσης θα βοηθήσει στην εξαγωγή χρήσιμων συμπερασμάτων για τα εργαστήρια, την τεχνοτροπία και άλλες πληροφορίες που σχετίζονται με τις δύο γαλλικές πόλεις κατά την ρωμαϊκή περίοδο.

9.2 Προοπτικές έρευνας

Εκτός από τα πολύ σημαντικά επιτεύγματα αυτής της διατριβής αναδείχθηκαν και διάφορα προβλήματα που θα μπορούσαν να επιλυθούν στο μέλλον με περαιτέρω έρευνα στο πεδίο της προέλευσης του μαρμάρου. Ένα από τα μεγάλα προβλήματα στην παρούσα διατριβή είναι η απουσία μετρήσεων σταθερών ισοτόπων για τα παλιά δείγματα της βάσης του EPR το οποίο δεν επιτρέπει την χρήση στατιστικών μεθόδων με όλες τις παραμέτρους σε μια ενιαία βάση δεδομένων. Η μέτρηση αυτών των δειγμάτων με την ανάλυση σταθερών ισοτόπων είναι στα άμεσα σχέδια για το μέλλον στο Εργαστήριο Αρχαιομετρίας, ώστε να ενοποιηθούν οι βάσεις δεδομένων και να μπορούν να χρησιμοποιηθούν με μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα οι στατιστικές μέθοδοι που περιγράφηκαν στην παρούσα εργασία, αυξάνοντας και την αποτελεσματικότητα του προσδιορισμού της προέλευσης αρχαίων αντικειμένων.

Η εύρεση δειγμάτων που δεν αντιστοιχούν σε κάποιες από τις πηγές μαρμάρου της βάσης δεδομένων δεν είναι συχνό φαινόμενο αλλά δείχνει την ανάγκη για συμπληρωματικές δειγματοληψίες και αναζητήσεις νέων πηγών και λατομείων. Από τις αναλύσεις των προϊστορικών ειδωλίων και αγγείων φάνηκε ότι υπάρχει ακόμα πρόσφορο έδαφος για εξερεύνηση και εντοπισμό και άλλων πηγών στα νησιά, κυρίως της Νάξου, που είναι αχανής όσο αφορά τις ποικιλίες και τις ποιότητες μαρμάρου, αλλά και της Πάρου, που γενικά το μάρμαρό της έχει εξεταστεί στο παρελθόν διεξοδικά, αλλά όχι υπό την νέα σκοπιά των προϊστορικών αντικειμένων. Επιπλέον, για την Πάρο, υπάρχει το πρόβλημα των εξαντλημένων πηγών που τόσο δυσκόλεψαν και προβλημάτισαν τον προσδιορισμό της προέλευσης της αρχαϊκής Κόρης από την Στύμφαλο. Ένα μεγάλο και φιλόδοξο σχέδιο για την αντιμετώπιση του προβλήματος αυτού είναι η εξέταση του μεγάλου αριθμού γλυπτών που έχουν βρεθεί στην Πάρο, μειώνοντας το αριθμό των δειγμάτων και αναλύσεων με την μέθοδο που αναπτύχθηκε και εφαρμόστηκε στα κυκλαδικά αγγεία. Με αυτόν τον τρόπο θα μελετηθεί έμμεσα το μάρμαρο που έχει χρησιμοποιηθεί θεωρητικά από όλες τις πηγές της Πάρου. Μικρότερου ενδιαφέροντος πρόβλημα για τον ελλαδικό χώρο, αλλά σημαντικό για την ρωμαϊκή και ύστερη δυτική Ευρώπη, αποτελεί η απουσία από την βάση δεδομένων λατομείων και πηγών από την Ιβηρική χερσόνησο, τα Πυρηναία, τα δολομικά μάρμαρα του Prilep της Π.Γ.Δ. της Μακεδονίας και της Μάλαγα της Ισπανίας και άλλων πηγών στην Βαλκανική και αλλού, για τα οποία γίνονται ήδη επαφές για την συλλογή και ανάλυση δειγμάτων. Επιπλέον, για τα δολομικά μάρμαρα θα εξεταστεί η δυνατότητα εύρεσης κατάλληλων παραμέτρων στα φάσματα του EPR ώστε μαζί με τις μετρήσεις MGS και σταθερών ισοτόπων να δημιουργηθεί μια βάση δεδομένων με τις σημαντικότερες πηγές δολομικών μαρμάρων της Ευρώπης, συμπεριλαμβάνοντας τα λατομεία της Θάσου, του Prilep, της Μάλαγα και άλλων.

Ωστόσο ο εμπλουτισμός των βάσεων δεδομένων δεν είναι ο μόνος τομέας που απαιτεί έρευνα στον τομέα της προέλευσης. Η ανάπτυξη νέων τεχνικών, η οποίες να προσφέρουν μεγαλύτερο διαχωρισμό των λατομείων, ήταν πάντα το ζητούμενο αλλά οι έρευνες στον τομέα αυτό συχνά

αποδεικνύονται προσοδοφόρες αρχικά, αλλά με την προσθήκη αρκετών δειγμάτων αποδεικνύεται ότι δεν προσφέρουν κάτι περισσότερο, από τις υπάρχουσες τεχνικές. Η παρούσα διατριβή ωστόσο έδειξε ότι μπορεί να υπάρχει πρόσφορο έδαφος στις μη-επεμβατικές τεχνικές χαρακτηρισμού του μαρμάρου, μειώνοντας τα απαιτούμενα δείγματα για τον προσδιορισμό της προέλευσης αλλά βοηθώντας και ουσιαστικά στην διαλεύκανση πολλών υποθέσεων. Επιπλέον έρευνα σε αυτόν τον τομέα κρίνεται επιτακτική και η διερεύνηση νέων τεχνικών και τεχνολογιών απεικόνισης θα μπορούσαν να βοηθήσουν στην αποτύπωση της υφής και των κρυστάλλων του μαρμάρου μη-επεμβατικά προσφέροντας πληροφορίες αντίστοιχες με την οπτική εξέταση και την εξέταση λεπτών τομών καθώς και την άμεση σύγκριση των πηγών και λατομείων για την απόρριψη ή επιβεβαίωση περιπτώσεων που δεν ξεκαθαρίζουν από τις υπόλοιπες επεμβατικές τεχνικές.

Βιβλιογραφία

- Aitken, M. J., 1990, *Science-based dating in archaeology*, Longman, UK.
- Allison, C. E., Francey, R. J., and Meijer, H. A. J., 1995, Recommendations for the reporting of stable isotope measurements of carbon and oxygen in CO₂ gas, In *Reference and Intercomparison Materials for Stable Isotopes of Light Elements, IAEA-TECDOC-825*, 155–162, IAEA, Vienna.
- Arita, Y., and Wada, H., 1990, Stable Isotope Evidence for Migration of Metamorphic Fluids Along Grain Boundaries of Marbles, *Geochemical Journal*, **24**, 173–186.
- Armiento, G., Attanasio, D., and Platania, R., 1997, Electron Spin Resonance Study of White Marbles from Tharros (Sardinia): A Reappraisal of the Technique, Possibilities and Limitations, *Archaeometry*, **39**(2), 309–319.
- Asgari, N., 1990, Objets de marbre finis, semi-finis et inachevés du Proconnesse, In *Pierre éternelle du Nil au Rhin. Carrières et préfabrication, Exposition* (ed. M. Waelkens), 107–126.
- Asgari, N., and Matthews, K. J., 1995, The stable isotope analysis of marble from Proconnesus, In *The Study of Marble and other Stones used in Antiquity* (eds. Y. Maniatis, N. Herz, and Y. Bassiakos), 123–129, Archetype Publications, London.
- Attanasio, D., and Platania, R., 2000, ESR Spectroscopy as a Tool for Identifying Joining Fragments of Antique Marbles: The Example of a Pulpit by Donatello and Michelozzo, *Journal of Magnetic Resonance*, **144**(2), 322–329.
- Attanasio, D., 2003, *Ancient White Marbles: Analysis and identification by Paramagnetic Resonance Spectroscopy*, L'Erma di Bretschneider, Roma.
- Attanasio, D., Brillì, M., and Ogle, N., 2006, *The isotope signature of Classical marbles*, L'Erma di Bretschneider, Roma.
- Aubouin, J., Brunn, J. H., Celet, P., Dercourt, J., Godfriaux, I., and Mercier, J., 1963, Esquisse de la Géologie de la Grèce, *Livre Mémoire Professeur Fallot, Mémoires Société géologique de France*, 383–610.
- Barbin, V., Ramseyer, K., Decrouez, D., Burns, S. J., Chamay, J., and Maier, J. L., 1992, Cathodoluminescence of white marbles: an overview, *Archaeometry*, **34**(2), 175–183.

- Barnett, J. D., Nelson, H. M., and Tyagi, S. D., 1985, High-pressure EPR study of the calcite-CaCO₃(II) displacive phase transformation near 1.6 GPa, *Physical review. B, Condensed matter*, **31**(3), 1248–1257.
- Al-Bashaireh, K., 2011, Provenance of marbles from the octagonal building at Gadara “Umm-Qais”, Northern Jordan, *Journal of Cultural Heritage*, **12**(3), 317–322.
- Bathurst, R. G., 1986, *Carbonate sediments and their diagenesis*, Elsevier.
- Beltrán-López, V., and Castro-Tello, J., 1980, EPR lineshapes in polycrystalline samples: 6S_{5/2} ions in axial and cubic crystal fields, *Journal of Magnetic Resonance (1969)*, **39**(3), 437–460.
- Beltrán-López, V., 1996, Complete theoretical ESR powder spectra by analytical and monte carlo methods, *Applied Magnetic Resonance*, **10**(1-3), 1–27.
- Biricotti, F., and Severi, M., 2004, A non-destructive methodology for the characterization of white marble of artistic and archaeological interest, *Journal of Cultural Heritage*, **5**(1), 49–61.
- Blackburn, W. H., and Dennen, W. H., 1994, *Principles of mineralogy*, Wm.C. Brown.
- Blanchard, S. C., and Chasteen, N. D., 1976, Electron paramagnetic resonance spectrum of a sea shell. *Mytilus edulis*, *The Journal of Physical Chemistry*, **80**(12), 1362–1367.
- Bleaney, B., and Rubins, R. S., 1961, Explanation of some “Forbidden” Transitions in Paramagnetic Resonance, *Proceedings of the Physical Society*, **77**(1), 103–112.
- Bowen, R., 1988, *Isotopes in the earth sciences*, Elsevier.
- Brand, W. A., 2004, Mass Spectrometer Hardware for Analyzing Stable Isotope Ratios, In *Handbook of Stable Isotope Analytical Techniques* (ed. P.A. de Groot), 835–856, Elsevier, Amsterdam.
- Brenna, J. T., Corso, T. N., Tobias, H. J., and Caimi, R. J., 1997, High-precision continuous-flow isotope ratio mass spectrometry, *Mass Spectrometry Reviews*, **16**(5), 227–258.
- Brilli, M., Cavazzini, G., and Turi, B., 2005, New data of 87Sr/86Sr ratio in classical marble: an initial database for marble provenance determination, *Journal of Archaeological Science*, **32**(10), 1543–1551.
- Bruno, M., Elci, H., Yavuz, A. B., and Attanasio, D., 2012, Unknown ancient quarries of western Asia Minor, In *Interdisciplinary Studies on Ancient Stone, Proceedings of the IX Association for the Study of Marble and Other Stones In Antiquity Conference, Documenta*, 23 (eds. A. Gutierrez Garcia-M, P. Lapuente, and I. Roda), 562–572, Institut Català d’Arqueologia Clàssica, Tarragona, Spain.
- Butz, P. A., Maniatis, Y., and Polikreti, K., 1999, The Hecatombedon Inscription and the Marble of its Metopes - Part II: The Scientific Evidence, In *Archéomatériaux: Marbres Et Autres Roches: Actes De La Ixe Conférence Internationale De L’association Pour L’étude Des Marbres Et Autres Roches Utilisés Dans Le Passé* (ed. M. Schvoerer), 255–323, CRPAA-PUB (Universite Michel de Montaigne), Bordeaux.
- Calle, C., Eichel, R. A., Finazzo, C., Forrer, J., Granwehr, J., Gromov, I., Groth, W., Harmer, J., et al., 2001, Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy, *CHIMIA International Journal for Chemistry*, **55**(10), 763–766.

- Cammack, R., 1999, EPR, Methods, In *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry* (ed. J. Lindon), 518–530, Academic Press, Oxford.
- Capedri, S., Venturelli, G., and Photiades, A., 2004, Accessory minerals and $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ of marbles from the Mediterranean area, *Journal of Cultural Heritage*, **5**(1), 27–47.
- Careri, G., Lazzarini, L., and Mazzacurati, V., 1992, Angular Distribution of Light Diffused from Laser-Irradiated Crystalline Marbles. Potential Use for Identification Purposes, In *Ancient Stones: Quarrying Trade and Provenance—Interdisciplinary Studies on Stones and Stone Technology in Europe and the Near East from the Prehistoric to the Early Christian Period*, *Acta Archaeologica Lovaniensia: Monographiae 4* (eds. M. Waelkens, N. Herz, and L. Moens), 237–242, Leuven University Press, Leuven.
- Carter, J. F., and Barwick, V. J. (eds.), 2011, *Good practice guide for isotope ratio mass spectrometry, FIRMS*.
- Cheney, J. T., Brady, J. B., Markely, J. M., and Schumacher, J. S., 2001, Evolution of Cycladic subduction zone rocks: Syros blueschist-eclogite terrane II, *Keck Symposium*, **14**, 107–112.
- Coffino, A. R., and Peisach, J., 1996, Simulation of Mn(II) EPR Spectra Using a Full Spin-Hamiltonian Approach, *Journal of Magnetic Resonance, Series B*, **111**(2), 127–134.
- Coleman, M., and Walker, S., 1979, Stable isotope identification of greek and turkish marbles, *Archaeometry*, **21**(1), 107–112.
- Conti, G., 1990, *Marble in the world: the stone industry and its trade*, Società Editrice Apuana.
- Cordischi, D., Monna, D., and Segre, A. L., 1983, ESR analysis of marble samples from Mediterranean quarries of archaeological interest, *Archaeometry*, **25**, 68–76.
- Cordischi, D., Monna, D., Passariello, B., and Pensabene, P., 1988, Marble samples from the Arch of Constantine in Rome: Results of ESR and Atomic Emission analysis, In *Classical Marble: Geochemistry, Technology, Trade* (eds. N. Herz, and M. Wealkens), 453–462, NATO ASI Series, E: Applied Sciences 153, Dordrecht, Boston.
- Covey-Crump, S. J., and Rutter, E. H., 1989, Thermally-induced grain growth of calcite marbles on Naxos Island, Greece, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **101**(1), 69–86.
- Craig, H., 1957, Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass-spectrometric analysis of carbon dioxide, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **12**(1–2), 133–149.
- Craig, H., and Craig, V., 1972, Greek Marbles: Determination of provenance by isotopic analysis, *Science*, **176**, 401–403.
- Dana, J. D., 1963, *Dana's Manual of Mineralogy*, J. Wiley & sons.
- Davies, P., and Coxon, A. P. M. (eds.), 1982, *Key texts in multidimensional scaling*, Heinemann Educational Books, Exeter, N.H.
- Davis, C. M., 1964, *Readings in the geography of Michigan.*, Ann Arbor Publishers, Ann Arbor, Mich.

- Deer, W. A., Howie, R. A., and Zussman, J., 1975, *An Introduction to the Rock-forming Minerals*, Longman.
- Déroche, V., Maniatis, Y., Mandi, V., and Nikolaou, A., 1989, Identification de marbres antiques à Delphes, *Bulletin de Correspondance Hellénique*, **113**(1), 403–416.
- Despinis, G., Srefanidou-Tiveriou, T., and Voutiras, E., 1997, *Catalogue of Sculpture in the Archaeological Museum of Thessaloniki I*, National Bank Cultural Foundation, Thessaloniki.
- Despinis, G., Srefanidou-Tiveriou, T., and Voutiras, E., 2003, *Κατάλογος γλυπτών του Αρχαιολογικού Μουσείου Θεσσαλονίκης II*, National Bank Cultural Foundation, Thessaloniki.
- Dixon, J. E., and Ridley, J., 1987, Syros (field trip excursion), In *Chemical transport in metasomatic processes* (ed. H.C. Helgeson), 489–500, NATO ASI Series C, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht.
- Dixon, J. E., 2013, The Petrology of the Walls, In *The sanctuary on Keros and the origins of Aegean ritual practice Excavations at Dhaskalio and Dhaskalio Kavos, Keros, 2006–2008 Volume I: The Settlement at Dhaskalio* (eds. C. Renfrew, O. Philaniotou, N. Brodie, G. Gavalas, and M.J. Boyd), 309–323, McDonald Institute for Archaeological Research, Cambridge, U.K.
- Djuric, B., 2001, The end of Roman quarrying on Pohorje, In *Ptuj v rimskem cesarstvu, Mitraizem in njegova doba*, 61–70, *Archaeologica Poetovionensis*, 2, Vol. 2.
- Djuric, B., Hebert, B., Hinker, C., Hudeczek, E., Karl, S., and Müller, H. W., 2004, Marmore römischer Brüche und Steindenkmäler in der Steiermark und in Stajerska. Ergebnisse eines Forschungsprojektes, *Fundberichte aus Österreich*, **43**, 365–431.
- Ehleringer, J. R., and Rundel, P. W., 1989, Stable Isotopes: History, Units, and Instrumentation, In *Stable Isotopes in Ecological Research* (eds. P.W. Rundel, J.R. Ehleringer, and K.A. Nagy), 1–16, Springer-Verlag, New York.
- Galton, F., 1882, Report of the anthropometric committee, In *Report of the 51st Meeting of the British Association for the Advancement of Science, 1881*, 245–260.
- Garribba, E., and Micera, G., 2006, Determination of the hyperfine coupling constant and zero-field splitting in the ESR spectrum of Mn²⁺ in calcite, *Magnetic Resonance in Chemistry*, **44**(1), 11–19.
- Getz-Gentle, P., 2001, *Personal Styles in Early Cycladic Sculpture*, The University of Wisconsin Press, Madison and London.
- Goette, H. R., Polikreti, K., Vakoulis, T., and Maniatis, Y., 1999, Investigation of the Blue-Grey Marble of Pentelikon and the Equivalent Hymettian: Possible Uses in Antiquity, In *Archéomatériaux: Marbres Et Autres Roches: Actes De La Ixe Conférence Internationale De L'association Pour L'étude Des Marbres Et Autres Roches Utilisés Dans Le Passé* (ed. M. Schvoerer), 83–90, CRPAA-PUB (Universite Michel de Montaigne), Bordeaux.
- Gonfiantini, R., Stichler, W., and Rozanski, K., 1995, Standards and Intercomparison Materials Distributed by the International Atomic Energy Agency for Stable Isotope Measurements, In *Reference and Intercomparison Materials for Stable Isotopes of Light Elements, IAEA-TECDOC-825*, 13–30, IAEA, Vienna.

- Gorgoni, C., Lazzarini, L., Pallante, P., and Turi, B., 2002, An updated and detailed mineropetrographic and C-O stable isotopic reference database for the main Mediterranean marbles used in antiquity, In *ASMOSIA 5: Interdisciplinary studies on ancient stone, Proceedings of the Fifth International Conference of the Association for the Study of Marble and Other Stones in Antiquity* (eds. J. Herrmann, N. Herz, and R. Newman), 115–131, Archetype Publications, London.
- Grimanis, A. P., and Vassilaki-Grimani, M., 1988, Provenance studies of greek marble by instrumental neutron activation analysis, In *Classical Marble: Geochemistry, Technology, Trade* (eds. N. Herz, and M. Wealkens), 275–282, NATO ASI Series, E: Applied Sciences 153, Dordrecht, Boston.
- Herbert, C. G., and Johnstone, R. A. W., 2003, *Mass Spectrometry Basics*, Taylor & Francis Group.
- Herz, N., and Wenner, D. B., 1978, Assembly of greek marble inscriptions by isotopic methods, *Science*, **199**(4333), 1070–1072.
- Herz, N., Mose, D. G., and Wenner, D. B., 1982a, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios; a possible discriminant for classical marble provenance, *Abstracts with Programs - Geological Society of America*, **14**(7), 514.
- Herz, N., Cooper, F., and Wenner, D. B., 1982b, The Mani quarries: marble source for the Bassai temple in the Peloponnesos, *American Journal of Archaeology*, **86**(2), 270–271.
- Herz, N., 1985, Isotopic Analysis of Marble, In *Archaeological Geology* (eds. G.J. Rapp, and J.A. Gifford), 331–351, Yale University Press.
- Herz, N., 1987, Carbon and oxygen isotopic ratios: a data base for classical Greek and Roman marble, *Archaeometry*, **29**(1), 35–43.
- Herz, N., 1988, The oxygen and carbon isotopic database for classical marble, In *Classical Marble: Geochemistry, Technology, Trade* (eds. N. Herz, and M. Wealkens), 305–314, NATO ASI Series E: Applied Sciences 153, Dordrecht, Boston.
- Herz, N., and Dumas, C., 1991, Marble Sources in the Aegean Early Bronze Age, In *Archaeometry '90* (eds. E. Pernicka, and G. Wagner), 425–434, Birkhäuser Verlag, Basel.
- Herz, N., 1992, Provenance Determination of Neolithic to Classical Mediterranean Marbles by Stable Isotopes, *Archaeometry*, **34**(2), 185–194.
- Hill, T., and Lewicki, P., 2005, *Statistics: Methods and Applications*, StatSoft, Inc.
- Hirt, A. M., 2010, *Imperial Mines and Quarries in the Roman World*, Oxford University Press.
- Hoefs, J., 2009, *Stable Isotope Geochemistry*, Springer.
- Hurd, F. K., Sachs, M., and Hershberger, W. D., 1954, Paramagnetic Resonance Absorption of Mn^{++} in Single Crystals of CaCO_3 , *Physical Review*, **93**, 373–380.
- IBM Instruments Inc, 1982, *ER series: User's manual*, IBM Instruments.

- Jacobshagen, V., Durr, S., Kockel, F., Kopp, K. O., Kowalczyk, G., Berckhemer, H., and Buttner, D., 1978, Structure and Geodynamic Evolution of the Aegean Region, In *Alps, Apennines, Hellenides* (eds. H. Closs, D. Roeder, and K. Schmidt).
- Jansen, J. B. H., and Schuiling, R. D., 1976, Metamorphism on Naxos: Petrology and geothermal gradients, *American Journal of Science*, **276**, 1225–1253.
- Jarc, S., Maniatis, Y., Dotsika, E., Tambakopoulos, D., and Zupancic, N., 2010, Scientific characterization of the Pohorje marbles, Slovenia, *Archaeometry*, **52**(2), 177–190.
- Kaiser, J., 2008, Reformulated ^{17}O correction of mass spectrometric stable isotope measurements in carbon dioxide and a critical appraisal of historic “absolute” carbon and oxygen isotope ratios, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **72**(5), 1312–1334.
- Kane, S., Polikreti, K., Herz, N., Carrier, S., and Maniatis, Y., 1999, Detailed Investigation of the Nymphaeum Sculptures at Olympia and the Association of their Marble with the Pentelikon Quarries, In *Archéomatériaux: Marbres Et Autres Roches: Actes De La Ixe Conférence Internationale De L’association Pour L’étude Des Marbres Et Autres Roches Utilisés Dans Le Passé* (ed. M. Schvoerer), 317–323, CRPAA-PUB (Universite Michel de Montaigne), Bordeaux.
- Kikuchi, C., and Matarrese, L. M., 1960, Paramagnetic-Resonance Absorption of Ions with Spin 5/2: Mn^{++} in Calcite, *The Journal of Chemical Physics*, **33**(2), 601.
- Koch, G., and Sichtermann, H., 1982, *Römische Sarkophage*, *Handbuch der Archäologie*, C.H. Beck, München.
- Kokkorou-Alewrass, G., 1995, Dia naxische Bildhauerschule, *Antike Plastik*, **24**, 1–37.
- Kokkorou-Alewrass, G., Mandi, V., Grimanis, A. P., and Maniatis, Y., 1995, The Traditional Archaeological Characterisation of Marble Sculpture and the Results of Modern Scientific Techniques, In *The study of marble and other stones used in antiquity*, 95–102, Archetype Publications, London.
- Kokkorou-Alewrass, G., 2000, The Use and Distribution of Parian Marble during the Archaic Period, In *“PARIA LITHOS”*, *Proceedings of 1st International Conference on the Archaeology of Paros and the Cyclades* (eds. D.U. Schilardi, and D. Katsonopoulou), 143–153, Institute of Archaeology of Paros and Cyclades, Paros.
- Korres, M., 1988, The geological factor in ancient Greek architecture, In *Proceedings of international symposium “The engineering geology of ancient works, monuments and historical sites. Preservation and protection”*, Athens, 19-23 September 1988, Vol. 3: earthquakes, vibrations and other hazards in relation to the study and the protection of monuments and historical sites (eds. P. Marinou, and G. Koukis), 1779–1783, Balkema, Rotterdam.
- Korres, M., 2000, *The Stones of the Parthenon*, J. Paul Getty Museum.
- Korres, M., 2001, *From Pentelicon to the Parthenon: The Ancient Quarries and the Story of a Half-worked Column Capital of the First Marble Parthenon*, Melissa.
- Krouse, H. R., 2006, Isotope Ratio Mass Spectrometry, In *Encyclopedia of Analytical Chemistry* (ed. R.A. Meyers), John Wiley & Sons, Ltd.

- Lapiente, M. P., Turi, B., and Blanc, P., 2000, Marbles from Roman Hispania: stable isotope and cathodoluminescence characterization, *Applied Geochemistry*, **15**(10), 1469–1493.
- Lazzarini, L., Mariottini, M., Pecoraro, M., and Pensabene, P., 1988, Determination of the provenance of marble used in some ancient monuments in Rome, In *Classical Marble: Geochemistry, Technology, Trade* (eds. N. Herz, and M. Waelkens), 399–410, NATO ASI Series E: Applied Sciences 153, Dordrecht, Boston.
- Lazzarini, L., and Antonelli, F., 2003, Petrographic and Isotopic Characterization of the Marble of the Island of Tinos (Greece), *Archaeometry*, **45**(4), 541–552.
- Lepsius, G. R., 1890, *Griechische Marmorstudien*, Verlag Der Konigl, Akademie der Wissenschaften, Berlin.
- Lumsden, D. N., and Lloyd, R. V., 1984, Mn(II) partitioning between calcium and magnesium sites in studies of dolomite origin, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **48**(9), 1861–1865.
- Van der Maar, P., and Jansen, J., 1983, The geology of the polymetamorphic complex of Ios, Cyclades, Greece and its significance for the Cycladic Massif, *Geologische Rundschau*, **72**(1), 283–299.
- Mandi, V., Maniatis, Y., Bassiakos, Y., and Kilikoglou, V., 1992, Provenance investigation of marbles with ESR spectroscopy: Further developments, In *Ancient Stones: Quarrying Trade and Provenance—Interdisciplinary Studies on Stones and Stone Technology in Europe and the Near East from the Prehistoric to the Early Christian Period*, *Acta Archaeologica Lovaniensia: Monographiae 4* (eds. M. Waelkens, N. Herz, and L. Moens), 213–222, Leuven University Press, Leuven.
- Mandi, V., 1993, Characterisation of Marbles with ESR spectroscopy and Neutron Activation Analysis (in Greek): Χαρακτηρισμός Μαρμάρων με Φασματοσκοπία ESR και Νετρονική Ενεργοποίηση, PhD Thesis, University of Athens, Dept. of Chemistry.
- Mandi, V., Vassiliou, A., Maniatis, Y., and Grimanis, A. P., 1995, An Evaluation of the Contribution of Trace Elements to the Determination of Marble Provenance, In *The study of marble and other stones used in antiquity* (eds. Y. Maniatis, N. Herz, and Y. Bassiakos), 207–212, Archetype publications, London.
- Maniatis, Y., and Tambakopoulos, D., in print, Differential Weathering, In *The Sanctuary on Keros and the Origins of Aegean Ritual Practice: Excavations at Dhaskalio and Dhaskalio Kavos, Keros 2006–2008. Volume III: The Sculptures from Kavos and the Archaeology of Ritual* (eds. C. Renfrew, O. Philaniotou, N. Brodie, G. Gavalas, and M.J. Boyd), McDonald Institute for Archaeological Research, Cambridge, U.K.
- Maniatis, Y., Mandi, V., and Nikolaou, A., 1988, Provenance Investigation of Marbles from Delphi with ESR Spectroscopy, In *Classical Marble: Geochemistry, Technology, Trade* (eds. N. Herz, and M. Wealkens), 443–452, NATO ASI Series, E: Applied Sciences 153, Dordrecht, Boston.
- Maniatis, Y., and Mandi, V., 1992, Electron paramagnetic resonance signals and effects in marble induced by working, *Journal of Applied Physics*, **71**(10), 4859–4867.
- Maniatis, Y., Polikreti, K., and Vakoulis, T., 2000, An Attempt to Identify the Provenance of Marbles Used in the Katapoliani Church in Paros, In *“PARIA LITHOS”*, *Proceedings of 1st International*

- Conference on the Archaeology of Paros and the Cyclades* (eds. D.U. Schilardi, and D. Katsonopoulou), 585–589, Institute of Archaeology of Paros and Cyclades, Paros.
- Maniatis, Y., and Polikreti, K., 2000, The characterisation and discrimination of Parian marble in the Aegean region, In *“PARIA LITHOS”, Proceedings of 1st International Conference on the Archaeology of Paros and the Cyclades* (eds. D.U. Schilardi, and D. Katsonopoulou), 575–584, Institute of Archaeology of Paros and Cyclades, Paros.
- Maniatis, Y., 2004, Scientific techniques and methodologies for the provenance of white marbles, In *Physics methods in archaeometry proceedings of the International School of Physics “Enrico Fermi”* (eds. M. Martini, M. Milazzo, and M. Piacentini), 179–202, IOS Press, Amsterdam.
- Maniatis, Y., Papadopoulos, S., Dotsika, E., Kavoussanaki, D., and Tzavidopoulos, E., 2009a, Provenance Investigation of Neolithic marble vases from Limenaria, Thassos: Imported marble to Thassos?, In *ASMOSIA VII, Proceedings of the 7th International Conference of the Association for the Study of Marble and Other Stones in Antiquity* (ed. Y. Maniatis), 439–449, BSH Suppl. 51, Athens.
- Maniatis, Y., Sotirakopoulou, P., Polikreti, K., Dotsika, E., and Tzavidopoulos, I., 2009b, The “Keros Hoard”: provenance of marbles and their possible sources with a combination of scientific techniques, In *ASMOSIA VII, Proceedings of the 7th International Conference of the Association for the Study of Marble and Other Stones in Antiquity* (ed. Y. Maniatis), 413–437, BSH Suppl. 51, Athens.
- Maniatis, Y., Tambakopoulos, D., Dotsika, E., and Stefanidou-Tiveriou, T., 2010, Marble provenance investigation of Roman sarcophagi from Thessaloniki, *Archaeometry*, **52**(1), 45–58.
- Maniatis, Y., Tambakopoulos, D., Wescoat, B. D., and Matsas, D., 2012, The Sanctuary of the Great Gods on Samothrace: An extended marble provenance Study, In *Interdisciplinary Studies on Ancient Stone, Proceedings of the IX Association for the Study of Marble and Other Stones In Antiquity Conference, Documenta, 23* (eds. A. Gutierrez Garcia-M, P. Lapuente, and I. Roda), 263–278, Institut Català d’Arqueologia Clàssica, Tarragona, Spain.
- 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.
- Marcadé, J., 1950, Notes sur trois sculptures archaïques récemment reconstituées à Délos, *Bulletin de Correspondance Hellénique*, **74**, 181–215.
- Marshall, S. A., and Reinberg, A. R., 1963, Paramagnetic Resonance Absorption Spectrum of Trivalent Iron in Single-Crystal Calcite, *Physical Review*, **132**(1), 134–142.
- Marthari, M. E., 2001, The Site of Skarkos on the Island of Ios: Throwing Light on the Dark Aspects of Bronze Age Cycladic Archaeology, *Skarkos 2001 Overview*, http://www.fas.harvard.edu/~semitic/wl/digsites/Islands/Skarkos_01/index.htm#.
- Matthews, K. J., Lee, M. N., Hughes, M. J., Herz, N., and Bowman, S. G. E., 1995, Establishing the provenance of marble using statistical combinations of stable isotope and neutral activation analysis data, In *The Study of Marble and other Stones used in Antiquity* (eds. Y. Maniatis, N. Herz, and Y. Bassiakos), 123–129, Archetype Publications, London.
- Meerssche, M. van, and Feneau-Dupont, J., 1976, *Introduction à la cristallographie et à la chimie structurale*, Oyez.

- Meloni, S., Oddone, M., Mello, E., and Monna, D., 1988, Neutron activation analysis: a powerful technique in provenance studies, In *Classical Marble: Geochemistry, Technology, Trade* (eds. N. Herz, and M. Waelkens), 293–302, NATO ASI Series E: Applied Sciences 153, Dordrecht, Boston.
- Van der Merwe, N., Tykot, R., Herrmann, J. J., and Newman, R., 1999, Isotopic source determination of Greek and Roman marble sculptures in the Museum of Fine Arts, Boston: recent analyses, In *Archéomatériaux: Marbres Et Autres Roches: Actes De La Ixe Conférence Internationale De L'association Pour L'étude Des Marbres Et Autres Roches Utilisés Dans Le Passé* (ed. M. Schvoerer), 177–184, CRPAA-PUB (Universite Michel de Montaigne), Bordeaux.
- Miller, M. F., Röckmann, T., and Wright, I. P., 2007, A general algorithm for the 17O abundance correction to 13C/12C determinations from CO2 isotopologue measurements, including CO2 characterised by “mass-independent” oxygen isotope distributions, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **71**(13), 3145–3161.
- Minchinton, W., 1983, World industrial archaeology: A survey, *World Archaeology*, **15**(2), 125–136.
- Moens, L., De Paepe, P., and Waelkens, M., 1992, Multidisciplinary research and cooperation: Keys to a successful provenance determination of white marbles, In *Ancient Stones: Quarrying Trade and Provenance—Interdisciplinary Studies on Stones and Stone Technology in Europe and the Near East from the Prehistoric to the Early Christian Period*, *Acta Archaeologica Lovaniensia: Monographiae 4* (eds. M. Waelkens, N. Herz, and L. Moens), 247–252, Leuven University Press, Leuven.
- Moens, L., 2003, He kindly provided the updated isotope field diagram (earlier version published in Moens et al 1992).
- Moltesen, M., 1994, *The Lepsius Marble Samples*, Ny Carlsberg Glyptotek.
- Montgomery, D. C., 2012, *Statistical Quality Control*, Wiley.
- Morgolis, S. V., 1989, Authenticating Ancient Marble Sculpture, *Scientific American*, **260**(6), 78–85.
- Nier, A. O., 1940, A Mass Spectrometer for Routine Isotope Abundance Measurements, *Review of Scientific Instruments*, **11**(7), 212–216.
- Nier, A. O., 1947, A Mass Spectrometer for Isotope and Gas Analysis, *Review of Scientific Instruments*, **18**(6), 398–411.
- NIST, 2012, Atomic Weights and Isotopic Compositions for All Elements, url: http://physics.nist.gov/cgi-bin/Compositions/stand_alone.pl, http://physics.nist.gov/cgi-bin/Compositions/stand_alone.pl.
- Papagianni, E., 2007, Der Eroten-Sarkophag Inv. 1248 des Archäologischen Museums in Thessaloniki, In *Akten des Sarkophag-Corpus 2001, Marburg, 2-7 Juli 2001, Sarkophag-Studien Band 3* (ed. G. Koch), 187–192, Philipp von Zabern, Mainz.
- Pearson, K., 1894, Contributions to the mathematical theory of evolution, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, **185**(A), 71–110.

- Pensabene, P., Antonelli, F., Lazzarini, L., and Cancelliere, S., 2012, Provenance of marble sculptures and artifacts from the so-called Canopus and other buildings of “Villa Adriana” (Hadrian’s villa – Tivoli, Italy), *Journal of Archaeological Science*, **39**(5), 1331–1337.
- Pettitt, P., 2008, Art and the Middle-to-Upper Paleolithic transition in Europe: Comments on the archaeological arguments for an early Upper Paleolithic antiquity of the Grotte Chauvet art, *Journal of Human Evolution*, **55**(5), 908–917.
- Phillips, G. N., Williams, P. J., and Jong, G. D., 1994, The nature of metamorphic fluids and significance for metal exploration, *Geological Society, London, Special Publications*, **78**(1), 55–68.
- Pike, S. H., 2000, Archaeological Geology and Geochemistry of Pentelic Marble, Mount Pentelikon, Attica, Greece, PhD Thesis, University of Georgia.
- Polikreti, K., 1999, Determination of provenance and authenticity of ancient marble monuments using Electron Paramagnetic Resonance and Thermoluminescence (in Greek): Διερεύνηση Προέλευσης και Αυθεντικότητας Αρχαίων Μαρμάρινων Μνημείων με Φασματοσκοπία Ηλεκτρονικού Παραμαγνητικού Συντονισμού και Θερμοφωταύγεια, PhD Thesis, University of Patras, Greece, Dept. of Physics.
- Polikreti, K., and Maniatis, Y., 2002, A New Methodology for the Provenance of Marble Based on EPR Spectroscopy, *Archaeometry*, **44**(1), 1–21.
- Polikreti, K., Michael, C. T., and Maniatis, Y., 2002, Authenticating marble sculpture with thermoluminescence, *Ancient TL*, **20**(1), 11–18.
- Polikreti, K., Michael, C. T., and Maniatis, Y., 2003, Thermoluminescence characteristics of marble and dating of freshly excavated marble objects, *Radiation Measurements*, **37**(1), 87–94.
- Polikreti, K., and Maniatis, Y., 2004, Distribution changes of Mn²⁺ and Fe³⁺ on weathered marble surfaces measured by EPR spectroscopy, *Atmospheric Environment*, **38**(22), 3617–3624.
- Polikreti, K., and Maniatis, Y., 2009, Ionic and charge mobility on weathered marble surfaces, studied by EPR spectroscopy, In *ASMOSIA VII, Proceedings of the 7th International Conference on the Study of Marble and Other Stones in Antiquity* (ed. Y. Maniatis), 787–798, BCH suppl. 51, Athens.
- Pollini, J., Herz, N., Polikreti, K., and Maniatis, Y., 1998, Parian Lychnites and the Prima Porta Statue: New Scientific tests and the Symbolic Value of the marble, *Journal of Roman Archaeology*, **11**, 275–284.
- Poole, C. P., 1983, *Electron Spin Resonance: A Comprehensive Treatise on Experimental Techniques*, Courier Dover Publications.
- Raith, M., Raase, P., and Reinhardt, J., 2012, *Guide to thin section microscopy*, Mineralogical Society of America.
- Reichmann, W. J., 1981, *Use and Abuse of Statistics*, Penguin.
- Renfrew, C., 1972, *The Emergence of Civilization: Cyclades and the Aegean in the Third Millennium B.C.*, Methuen, London.

- Renfrew, C., 2003, Questions of Early Cycladic Interpretation: the Special Deposit on Keros (Daskaleio-Kavos), British School at Athens, May 16th, 2003, Athens.
- Rowlands, C. C., and Murphy, D. M., 1999, EPR Spectroscopy, Theory, In *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry* (ed. J. Lindon), 445–456, Elsevier, Oxford.
- Rybach, L., and Nissen, H. U., 1965, Neutron activation of Mn and Na traces in marbles worked by the ancient Greeks, In *Proceedings of Radiochemical Methods of Analysis vol I*, 105–116, International Atomic Energy Agency, Vienna.
- Schilardi, D. U., and Katsonopoulou, D. (eds.), 2000, “*PARIA LITHOS*”, *Proceedings of 1st International Conference on the Archaeology of Paros and the Cyclades*, Institute of Archaeology of Paros and Cyclades, Paros.
- Serra, M., Borghi, A., Cabella, R., Gallo, L., and Vaggelli, G., 2011, Micro-XRF Trace Element Quantification in Calcite: a Contribution to White Marble Provenance Determination, *Microscopy and Microanalysis*, **17**(Supplement S2), 1808–1809.
- Shepherd, R. A., and Graham, W. R. M., 1984, EPR of Mn²⁺ in polycrystalline dolomite, *The Journal of Chemical Physics*, **81**(12), 6080–6084.
- Shieh, Y. N., and Taylor, H. P., 1969, Oxygen and hydrogen isotope studies of contact metamorphism in the Santa Rosa Range, Nevada and other areas, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **20**(4), 306–356.
- Simon, S., Boehm, H. P., and Sneath, R., 1992, A Surface-Chemical approach to marble conservation, In *Proceedings of the 7th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, 851–859, Lisbon, Portugal.
- Sotirakopoulou, P., 2005, *The Keros Hoard: Myth or Reality? Searching for the lost pieces of a puzzle.*, N.P. Goulandris Foundation - Museum of Cycladic Art and J. Paul Getty Museum, Athens.
- Stefanidou-Tiveriou, T., in print, *Die lokalen Sarkophage von Thessaloniki*, Philipp von Zabern, Mainz, Sarkophag-Studien Band 7.
- Stefanidou-Tiveriou, T., 2001, Kleinasiatische Einflüsse bei römischen Sarkophagen in Makedonien, In *Griechenland in der Kaiserzeit. Neue Funde und Forschungen zu Skulptur, Architektur und Topographie, Kolloquium zum sechzigsten Geburtstag von Prof. Dietrich Willers, 12-13 Juni 1998. Hefte des Archäologischen Seminars der Universität Bern (HASB) 4, Beiheft* (ed. C. Reusser), 115–123, Bern.
- Stefanidou-Tiveriou, T., 2009, Thasian Marble: a Connection between Thassos and Thessaloniki, In *ASMOSIA VII, Proceedings of the 7th International Conference on the Study of Marble and Other Stones in Antiquity* (ed. Y. Maniatis), 19–29, BCH suppl. 51, Athens.
- Stowel Pearson, L., and Herz, N., 1992, Isotopic analysis of a group of roman Gorgon sarcophagi, In *Ancient Stones: Quarrying Trade and Provenance—Interdisciplinary Studies on Stones and Stone Technology in Europe and the Near East from the Prehistoric to the Early Christian Period*, *Acta Archaeologica Lovaniensia: Monographiae* 4 (eds. M. Waelkens, N. Herz, and L. Moens), 283–286, Leuven University Press, Leuven.
- Taelman, D., Elburg, M., Smet, I., De Paepe, P., Vanhaecke, F., and Vermeulen, F., 2012, White, veined marble from Roman Ammaia (Portugal): Provenance and use, *Archaeometry*.

- Takaoğlu, T., 2006, The Late Neolithic in the Eastern Aegean: Excavations at Gülpınar in the Troad, *Hesperia: The Journal of the American School of Classical Studies at Athens*, **75**(3), 289–315.
- Tambakopoulos, D., 2007, Use of combined methods for the determination of the origin of marble artifacts (in Greek): Χρήση συνδυαστικών μεθόδων για τον προσδιορισμό της προέλευσης αρχαίων μαρμάρινων αντικειμένων, MSc Thesis, National Technical University of Athens, School of Applied Mathematics and Physics.
- Tang, J., Niedermayr, A., Kohler, S. J., Bohm, F., Kisakurek, B., Eisenhauer, A., and Dietzel, M., 2012, Sr²⁺/Ca²⁺ and ⁴⁴Ca/⁴⁰Ca fractionation during inorganic calcite formation: III. Impact of salinity/ionic strength, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **77**(100), 432–443.
- Tracey, N. D., Young, J. C., and Mason, R. L., 1992, Multivariate control charts for individual observations, *Journal of Quality Technology*, **24**, 88–95.
- Tykot, R., Newman, R., and van der Merwe, N., 1999, Weathering surfaces on classical marble sculptures: Isotopic and X-Ray Diffraction analyses, In *Archéomatériaux: Marbres Et Autres Roches: Actes De La I^{ve} Conférence Internationale De L'association Pour L'étude Des Marbres Et Autres Roches Utilisés Dans Le Passé* (ed. M. Schvoerer), 83–90, CRPAA-PUB (Universite Michel de Montaigne), Bordeaux.
- Unterwurzacher, M., Polleres, J., and Mirwald, P., 2005, Provenance study of marble artefacts from the Roman burial area of Faschendorf (Carinthia, Austria), *Archaeometry*, **47**(2), 265–273.
- Vasconcelos, C., McKenzie, J. A., Bernasconi, S., Grujic, D., and Tiens, A. J., 1995, Microbial mediation as a possible mechanism for natural dolomite formation at low temperatures, *Nature*, **377**, 220–222.
- Waelkens, M., De Paepe, P., and Moens, L., 1988, Quarries and the marble trade in antiquity, In *Classical Marble: Geochemistry, Technology, Trade* (eds. N. Herz, and M. Waelkens), 11–28, NATO ASI Series, E: Applied Sciences 153, Dordrecht, Boston.
- Walther, J. V., and Orville, P. M., 1982, Volatile production and transport in regional metamorphism, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **79**(3), 252–257.
- Wark, D. A., and Watson, E. B., 2004, Interdiffusion of H₂O and CO₂ in metamorphic fluids at ~490 to 690°C and 1 GPa, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **68**(12), 2693–2698.
- Warthmann, R., Lith, Y. van, Vasconcelos, C., McKenzie, J. A., and Karpoff, A. M., 2000, Bacterially induced dolomite precipitation in anoxic culture experiments, *Geology*, **28**(12), 1091–1094.
- Weast, R. C. (ed.), 1972, *Handbook of Chemistry and Physics*, Chemical Rubber Publishing Company.
- Weihe, H., Piligkos, S., Barra, A.-L., Laursen, I., and Johnsen, O., 2009, Epr of Mn²⁺ Impurities in Calcite: A Detailed Study Pertinent to Marble Provenance Determination, *Archaeometry*, **51**(1), 43–48.
- Weil, J. A., and Bolton, J. R., 2007, *Electron Paramagnetic Resonance: Elementary Theory And Practical Applications*, John Wiley & Sons.
- Weiss, L. E., 1954, Fabric analysis of some Greek marbles used in greek sculpture, *American Journal of Science*, **252**, 641–662.

- Welham, K. J., 2005a, MASS SPECTROMETRY | Mass Separation, In *Encyclopedia of Analytical Science (Second Edition)* (ed. P. Worsfold), 397–403, Elsevier, Oxford.
- Welham, K. J., 2005b, MASS SPECTROMETRY | Stable Isotope Ratio, In *Encyclopedia of Analytical Science (Second Edition)* (ed. P. Worsfold), 438–445, Elsevier, Oxford.
- Wickham, S. M., and Peters, M. T., 1992, Oxygen and carbon isotope profiles in metasediments from Lizzies Basin, East Humboldt Range, Nevada: constraints on mid-crustal metamorphic and magmatic volatile fluxes, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **112**(1), 46–65.
- Williams, H., 1996, Excavations at Stymphalos, 1995, *Classical Views*, **15**, 75–98.
- Williams, H., Schaus, G., Cronkite-Price, S. M., Gourley, B., and Hagerman, C., 1998, Excavations at Ancient Stymphalos, 1997, *Classical Views*, **17**, 261–319.
- Williams, H., and Schaus, G., 2001, The Sanctuary of Athena at Ancient Stymphalos, In *Athena in the Classical World* (eds. S. Deacy, and C. Villing), 75–94, Brill, Leiden.
- Winkler, H. G. F., 1985, *Petrogenesis of Metamorphic Rocks*, Springer.
- Wright, R., 2005, MASS SPECTROMETRY | Gas Analysis, In *Encyclopedia of Analytical Science (Second Edition)* (ed. P. Worsfold), 493–501, Elsevier, Oxford.
- Yule, G. U., 1897, On the theory of correlation, *Journal of the Royal Statistical Society*, **60**, 812–854.
- Zapheiroupolou, P., 1988, *Naxos: Monuments and Museums*, Krene Editions, Athens.
- Zapheiroupolou, P., 1998, *Paros*, Athens.
- Zapheiroupolou, P., 2000, Parische Skulpturen, *Antike Plastik*, **27**, 7–35.
- Ασημακόπουλος, Π., 1981, *Πυρηνική Φυσική, Τόμος Ι*, Φωτογιουνίκα, Ιωάννινα.
- Αφορδακός, Γ. Ν., 1972, *Θερμοφωτάγεια ελληνικών μαρμάρων και ασβεστολίθων*, Διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Αθηνών.
- Βάκουλης, Θ., 2000, *Λατομεία Μαρμάρου στο Βασίλειο των Αρχαίων Μακεδόνων*, Διδακτορική διατριβή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, τμήμα Αρχαιολογίας.
- Δαβή, Ε., 1991, *Πετρολογία*, Συμμετρία, Αθήνα.
- Δημητριάδης, Σ., 1988, *Εισαγωγή στην Πετρολογία των Μεταμορφωμένων Πετρωμάτων*, Εκδόσεις Γιαχούδη-Γιαπούλη, Θεσσαλονίκη.
- Ε.Β.Μ., 2000, Ελληνική Βιομηχανία Μαρμάρου, <http://www.osme.8m.com/greekmarbleprofil.htm>.
- ΕΛ.ΣΤΑΤ, 2010, Έκθεση για τις εξαγωγές πετρωμάτων της Ελλάδας για το 1ο τετράμηνο του 2010, http://www.marmaronet.com/myblog_pdf/eisagoges_exagoges.pdf.
- Καλιφατιδου, 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.

- Κοκκορού-Αλευρά, Γ., Πουπάκη, Ε., and Ευσταυόπουλος, Α., 2010, *Αρχαία ελληνικά λατομεία: Οργάνωση χώρου και εργασίας, τεχνικές λατόμησης και λάξευσης, τρόποι μεταφοράς, κόστος, διασπορά και χρήση λίθων*, Πολιτιστικό ίδρυμα ομίλου Πειραιώς.
- Μιγκίρος, Γ., 1996, *Βασικές αρχές και έννοιες στη Γεωλογία*, ACCESS Pre-Press.
- Μοροπούλου, Τ., 1991, Ανάλυση και εκτίμηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων στις ιδιότητες της πέτρας-Διεπιστημινική προσέγγιση, In *1ο Σεμινάριο ITECOM, 34-30 Νοεμβρίου 1991*.
- Μουντράκης, Δ., 1985, *Γεωλογία της Ελλάδος*, University Studio Press, Θεσσαλονίκη.
- Παπαγεωργάκης, Ι. Ε., 1967, Τα εις την μαρμαρικήν τέχνην χρήσιμα πετρώματα της Ελλάδος, *Annales Géologiques des Pays Héliéniques*, **18**, 193–270.
- Πολυκρέτη, Κ., Μαντή, Β., Γρημάνης, Α. Π., and Μανιάτης, Γ., 1996, Χαρακτηρισμός Μαρμάρινων Δειγμάτων από την Αρχαία Μεσημβρία Έβρου, In *Πρακτικά Β' Πανελληνίου Συνεδρίου Αρχαιομετρίας*, 293–306, Θεσσαλονίκη.
- Σκουλικίδης, Θ., 2000, *Διάβρωση και συντήρηση των δομικών υλικών των μνημείων*, Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης.

Παράρτημα

Πίνακας Π.1. Αποτελέσματα οπτικής εξέτασης των ειδωλίων της Κέρου. Στην περιοχή, «S» είναι ο Νότιος Αποθέτης στον Κάβο, «N» ο Βόρειος Αποθέτης στον Κάβο, «M» η περιοχή ενδιάμεσα του Νότιου και Βόρειου Αποθέτη, «W» περιοχή δυτικά του Κάβου και «D» το Δασκαλειό και συμβολίζουν τον τόπο εύρεσης των αντικειμένων. Στην στήλη με τους τύπους τα ειδώλια Απειράνθου και υποκατηγορίας Δασκαλειό συμβολίζονται με «Δ» σε παρένθεση, τα Δωκαθίσματα υποκατηγορίας Ακρωτήρι συμβολίζονται με «Α» σε παρένθεση, τα Παραλλαγή Χαλανδριανής με «Π» σε παρένθεση, τα σχηματικά με ασαφή τύπο αναφέρονται ως «Ασαφή-Σχμ» και τα ειδώλια με διπλωμένα χέρια που έχουν ασαφή τύπο αναφέρονται ως «Ασαφή-FAF». Στην στήλη με την Διαφάνεια (Διαφ.) το «X» αντιστοιχεί σε «χαμηλή», το M σε «μέτρια» και το «Υ» σε «υψηλή» διαφάνεια (π.χ. X/M σημαίνει μάρμαρο με χαμηλή προς μέτρια διαφάνεια). Ο βαθμός διάβρωσης (W.D.) παίρνει τιμές από 1 έως 5 ανάλογα με το πόσο διαβρωμένο είναι το μάρμαρο του ειδωλίου, με 1 το σχεδόν άριστα διατηρημένο και 5 το πάρα πολύ διαβρωμένο.

Κωδ.	Περιοχή	Τύπος/ Υποκατηγορία	Σωζόμενο Τμήμα	Χρώμα/Φλέβες	Διαφ.	MGS (mm)	W.D.
16	S	Σπεδός	Λεκάνη & Πάνω Πόδια	Λευκό	X/M	1,0	5
58	S	Σπεδός	Λαιμός	Λευκό	Υ	1,2	5
59	S	Δωκαθίσματα	Πατούσες	Λευκό	Υ	1,9	4
60	S	Σπεδός	Τμήμα Από Πόδι	Ασαφές (Λευκό/Γκριζωπό)	X	0,8	5
64	S	Δωκαθίσματα	Πόδια & Πατούσες	Λευκό/Υπόλευκο	X	0,5	5
71	S	Σπεδός	Α Πατούσα	Λευκό	Υ	1,0	4
72	S	Δωκαθίσματα	Α Ώμος	Λευκό	Υ	1,5	4
78	S	Σπεδός	Θώρακας	Λευκό	X	1,2	5
79	S	Σπεδός	Κεφάλι	Λευκό	Υ	1,5	4
80	S	Σπεδός	Α ?Κάτω Πόδι	Λευκό	M/Y	1,1	4
81	S	Απειράνθος (Δ)	Ώμοι	Λευκό/Υπόλευκο	M	0,2	4
100	S	Σπεδός	Τμήμα Από Πόδι	Λευκό	M	1,5	4
101	S	Σπεδός	Κάτω Χέρι Έως Πάνω Πόδια	Λευκό	X	1,5	5

Κωδ.	Περιοχή	Τύπος/ Υποκατηγορία	Σωζόμενο Τμήμα	Χρώμα/Φλέβες	Διαφ.	MGS (mm)	W.D.
112	S	Σπεδός	Κεφάλι	Λευκό	Y	1,2	4
115	S	Σπεδός	A Πάνω Πόδι	Λευκό	M/Y	1,0	5
117	S	Δωκαθίσματα	Κεφάλι	Λευκό	M	1,5	5
118	S	Ασαφής-FAF	Πόδι	Λευκό/Υπόλευκο	M	1,8	5
123	S	Σπεδός	Πάνω Πόδια	Λευκό/Υπόλευκο	X	1,3	5
127	S	Σπεδός	Δ Κάτω Πόδι	Λευκό	Y	1,1	4
129	S	Σπεδός	Θώρακας & Λεκάνη	Λευκό	M	1,0	5
135	S	Σπεδός	A Κάτω Πόδι	Λευκό/Υπόλευκο	X/M	1,5	5
136	S	Σπεδός	A Λεκάνη & Πάνω Πόδι	Λευκό/Υπόλευκο	X/M	1,0	5
147	S	Σπεδός	Θώρακας	Λευκό	M/Y	1,8	5
156	S	Χαλανδριανή	Μέση & Λεκάνη	Λευκό	Y	1,0	3
165	S	Απείρανθος (Δ)	Σώμα	Λευκό	X	0,5	5
174	S	Σπεδός	A Πάνω Πόδι	Γκριζωπό	X	0,5	5
188	S	Απείρανθος (Δ)	Σώμα	Λευκό	M/Y	3,4	4
193	S	Σπεδός	Μέση & Πάνω Πόδια	Λευκό/Υπόλευκο (Σχιστολιθική φλέβα)	Y	1,0	5
194	S	Σπεδός	Κάτω Πόδια	Λευκό	Y	1,0	4
195	S	Δωκαθίσματα	Θώρακας	Λευκό	M	1,2	3
198	S	Δωκαθίσματα	Θώρακας & Πάνω Μέση	Λευκό	M	1,5	5
200	S	Άλλος	Κεφάλι & Λαιμός	Λευκό	M/Y	0,5	4
210	S	Σπεδός	Τμήμα Από Κάτω Πόδι	Λευκό	Y	0,9	4
211	S	Σπεδός	?Κάτω Πόδι	Λευκό	M/Y	1,5	5
257	S	Δωκαθίσματα	Πάνω Πόδια	Λευκό	M/Y	1,0	3
264	S	Σπεδός	Τμήμα Από A Πάνω Πόδι	Λευκό (Λευκή φλέβα)	M/Y	1,5	4
269	S	Σπεδός	Πάνω Πόδια	Λευκό/Υπόλευκο	M	1,0	5
280	S	Δωκαθίσματα	Κάτω Πόδια	Λευκό	Y	1,1	3
282	S	Σπεδός	Δ Κάτω Πόδι	Λευκό	Y	0,8	3
283	S	Σπεδός	A Γόνατο	Λευκό	X	1,5	4
294	S	Δωκαθίσματα	?Γόνατα	Λευκό	M/Y	1,5	4
295	S	Σπεδός	Κεφάλι	Λευκές και Γκρι ζώνες	X	1,0	5
297	S	Σπεδός	A Πατούσα	Λευκό/Υπόλευκο	X	1,1	5
299	S	Χαλανδριανή	Κεφάλι	Λευκό/Υπόλευκο	X	1,0	5
310	S	Σπεδός	Τμήμα Από Πόδια	Λευκό	X/M	1,1	5
311	S	Χαλανδριανή	Πατούσες	Λευκό	Y	0,2	3
331	S	Δωκαθίσματα	Δ Πατούσα	Λευκό	Y	1,0	3
335	S	Δωκαθίσματα	Κάτω Χέρι & Θώρακας	Λευκό	M/Y	1,0	5
341	S	Σπεδός	A Πάνω Πόδι	Λευκό	X	1,0	4
344	S	Σπεδός	Κάτω Πόδια	Λευκό	Y	1,5	5
348	S	Σπεδός	Πάνω Πόδια	Λευκό	X/M	1,0	5
351	S	Δωκαθίσματα	Κεφάλι	Λευκό (Γαλακτώδες)	X	0,2	1
352	S	Σπεδός	Θώρακας	Λευκό	M	1,0	5
353	S	Σπεδός	Θώρακας	Λευκό	M/Y	1,2	4
354	S	Σπεδός	Πάνω Πόδια	Λευκό (Γκρι φλέβα)	Y	1,6	4

Κωδ.	Περιοχή	Τύπος/ Υποκατηγορία	Σωζόμενο Τμήμα	Χρώμα/Φλέβες	Διαφ.	MGS (mm)	W.D.
357	S	Σπεδός	Χέρια & Λεκάνη	Λευκό	M/Y	1,0	5
358	S	Δωκαθίσματα	A Πατούσα	Λευκό	Y	0,8	1
371	S	Σπεδός	Θώρακας	Γκριζωπό	M/Y	5,0	4
379	S	Σπεδός	Κάτω A Πόδι	Λευκό	Y	0,5	5
385	S	Σπεδός	Πόδια	Ασαφές (Λευκό/Γκριζωπό)	M	1,0	5
410	S	Σπεδός	Τμήμα Από Θώρακα	Λευκό/Υπόλευκο	X	1,0	5
427	S	Σπεδός	Δ Πάνω Πόδι	Λευκό	M	1,2	5
437	S	Σπεδός	A Πατούσα	Λευκό	Y	1,1	4
442	S	Δωκαθίσματα	Γόνατα	Λευκό/Υπόλευκο	X	1,0	4
446	S	Δωκαθίσματα	Θώρακας	Ασαφές (Λευκό/Γκριζωπό)	X	1,0	4
523	S	Σπεδός	A Πατούσα	Λευκό/Υπόλευκο	M	1,1	5
541	S	Ασαφής-FAF	Κάτω Πόδι	Λευκό	M/Y	1,0	4
543	S	Σπεδός	Λεκάνη & Πάνω Πόδια	Λευκό	M/Y	1,1	5
550	S	Σπεδός	Τμήμα Από Στήθος	Γκριζωπό	X	1,3	5
578	S	Σπεδός	Δ Πατούσα	Λευκό/Υπόλευκο	M	1,0	4
581	S	Σπεδός	Δ Γόνατο?	Ασαφές (Λευκό/Γκριζωπό)	X	1,8	5
607	S	Σπεδός	Κάτω A Πόδι	Λευκό	Y	1,0	4
614	S	Σπεδός	Κάτω Πόδια	Λευκό (Κόκκινη φλέβα)	M	1,0	3
615	S	Χαλανδριανή (Π)	A Μηρός	Λευκό	M	0,8	3
621	S	Σπεδός	Κάτω Πόδια	Λευκό	M	1,8	4
625	S	Σπεδός	Δ Χέρι & Μέση	Λευκό/Υπόλευκο	M	1,5	5
631	S	Σπεδός	Τμήμα Θώρακα	Λευκό/Υπόλευκο	X	0,9	5
637	S	Απείρανθος (Δ)	Ολόκληρο	Λευκό	Y	0,3	4
638	S	Χαλανδριανή	A Ωμος	Λευκό	M	1,0	5
644	S	Σπεδός	A Μηρός	Λευκό/Υπόλευκο	X/M	1,4	5
650	S	Σπεδός	Δ Κάτω Πόδι	Λευκό	Y	1,0	3
710	S	Απείρανθος (Δ)	Σώμα	Λευκό	Y	1,3	5
722	S	Δωκαθίσματα	Θώρακας & Χέρια	Λευκό	Y	0,5	4
729	S	Δωκαθίσματα	Θώρακας & Χέρια	Λευκό	M	0,0	4
736	S	Άλλος	Θώρακας?	Λευκό (Γαλακτώδες)	M/Y	0,3	5
737	S	Σπεδός	A Πατούσα	Ασαφές (Λευκό/Γκριζωπό)	X/M	1,0	5
739	S	Σπεδός	A Πατούσα	Λευκό	Y	1,1	5
756	S	Χαλανδριανή	A Ωμος	Λευκό (Γαλακτώδες)	M/Y	1,0	3
758	S	Σπεδός	Λεκάνη & Χέρια	Λευκό	M/Y	1,9	5
770	S	Ασαφής-FAF	Λαιμός	Λευκό	Y	1,0	4
778	S	Χαλανδριανή (Π)	Κεφάλι	Λευκό	X	1,4	5
801	S	Σπεδός	A Πατούσα	Υπόλευκο	M	1,2	4
804	S	Σπεδός	Δ Πατούσα	Λευκό	Y	1,0	3
814	S	Δωκαθίσματα	Κεφάλι	Λευκό	X/M	1,0	4
816	S	Σπεδός	A? Πόδι	Υπόλευκο	Άνευ	1,8	5
817	S	Σπεδός	A Κνήμη	Λευκό	Y	1,5	3
820	S	Δωκαθίσματα	Κεφάλι	Γκριζωπό	X	0,6	4

Κωδ.	Περιοχή	Τύπος/ Υποκατηγορία	Σωζόμενο Τμήμα	Χρώμα/Φλέβες	Διαφ.	MGS (mm)	W.D.
827	S	Σπεδός	A Πάνω Πόδι	Λευκό/Υπόλευκο	X/M	1,0	5
832	S	Δωκαθίσματα (A)	Θώρακας	Λευκό/Υπόλευκο	M	1,0	5
849	S	Δωκαθίσματα (A)	Θώρακας	Λευκό	Y	1,0	2
850	S	Σπεδός	Δ Κάτω Πόδι	Λευκό	Y	1,2	1
870	S	Σπεδός	Τμήμα Από Θώρακα	Λευκό/Υπόλευκο	X	1,0	5
872	S	Σπεδός	A Πάνω Πόδι	Γκριζωπό (Λευκές φλέβες)	X	0,4	5
874	S	Σπεδός	Κεφάλι	Λευκό	M	0,8	4
878	S	Σπεδός	Δ ?Πάνω Πόδι	Λευκό	M/Y	1,0	4
900	S	Σπεδός	Μέση	Υπόλευκο	X	1,0	5
925	S	Σπεδός	Κάτω A Πόδι	Λευκό (Γκριζωπές φλέβες?)	X	1,0	5
936	S	Δωκαθίσματα	Θώρακας	Λευκό	M/Y	1,2	5
939	S	Σπεδός	Χέρια & ?Μέση	Λευκό	X	1,5	5
958	S	Σπεδός	Δ Αγκώνας	Λευκό	X	1,0	5
961	S	Σπεδός	Κάτω Δ Χέρι	Λευκό	M/Y	1,0	5
964	S	Σπεδός	A Λεκάνη & Πάνω Πόδι	Λευκό	M	1,1	5
966	S	Σπεδός	Κεφάλι	Λευκό	X	1,0	5
972	S	Δωκαθίσματα	Κεφάλι	Λευκό/Υπόλευκο	Y	1,0	3
998	S	Ασαφής-Σχμ	Σώμα	Λευκό	Y	1,0	3
1052	S	Σπεδός	Δ Πατούσα	Λευκό	Y	1,0	4
1056	S	Σπεδός	Δ Πάνω Πόδι	Λευκό	Y	1,1	5
1060	S	Σπεδός	Δ Πατούσα	Λευκό/Υπόλευκο	X/M	1,2	5
1061	S	Σπεδός	Πάνω Πόδια	Λευκό	Y	1,2	5
1063	S	Σπεδός	Μέση	Λευκό	Y	1,2	5
1064	S	Σπεδός	Τμήμα Από A Πόδι	Λευκό	M/Y	1,8	5
1105	S	Δωκαθίσματα (A)	Λαιμός & Ώμοι	Λευκό	X	0,5	5
1151	S	Σπεδός	Λεκάνη & Πάνω Πόδια	Λευκό	X/M	1,5	5
1153	S	Σπεδός-Κάβος	Δ Χέρι & Μέση	Λευκό	Y	1,5	5
1155	S	Χαλανδριανή	Θώρακας & Λεκάνη	Λευκό	Y	1,5	3
1252	S	Σπεδός	Κάτω Πόδια	Λευκό	M/Y	1,2	5
1302	S	Χαλανδριανή (Π)	Πατούσες	Λευκό/Υπόλευκο	M	0,8	2
1303	S	Σπεδός	Πόδι	Γκριζωπό	Άνευ	1,0	5
1304	S	Σπεδός-Κάψαλα	Δ Πατούσα	Λευκό	M	1,0	2
1306	S	Ασαφής-FAF	Πόδι?	Ασαφές (Λευκό/Γκριζωπό)	Άνευ	3,0	4
1312	S	Σπεδός	Δ Πατούσα	Γκριζωπό	Άνευ	1,0	5
1403	S	Σπεδός	?Πάνω Πόδι	Λευκό/Υπόλευκο	X/M	1,1	4
1409	S	Σπεδός	Θώρακας	Λευκό/Υπόλευκο	X/M	1,5	5
1413	S	Δωκαθίσματα	Κεφάλι	Λευκό	M	1,0	4
1434	S	Σπεδός	Πάνω Πόδια	Λευκό/Υπόλευκο	M	1,8	5
1439	S	Σπεδός	Μέση & Λεκάνη	Λευκό	Y	0,8	4
1446	S	Χαλανδριανή (Π)	Θώρακας	Λευκό (κόκκινο στρώμα ασβεστολίθου)	X	0,5	4
1459	S	Σπεδός	Κάτω Πόδι	Λευκό	Y	1,0	2

Κωδ.	Περιοχή	Τύπος/ Υποκατηγορία	Σωζόμενο Τμήμα	Χρώμα/Φλέβες	Διαφ.	MGS (mm)	W.D.
1461	S	Δωκαθίσματα	Θώρακας & Χέρια	Λευκό	X/M	0,8	5
1463	S	Σπεδός	Μέση	Λευκό	M/Y	1,0	5
1466	S	Δωκαθίσματα	Λεκάνη & Πόδια	Λευκό	Y	1,0	5
1472	S	Ασαφής-FAF	Ασαφές Τμήμα	Λευκό	X	1,5	5
1475	S	Χαλανδριανή	Κεφάλι	Γκρι	X	1,1	5
1477	S	Σπεδός	Δ Κάτω Πόδι & Πατούσα	Λευκό/Υπόλευκο	M	0,8	5
1478	S	Σπεδός	Κεφάλι	Λευκό/Υπόλευκο	X	0,5	5
1480	S	Σπεδός	Λεκάνη	Λευκό/Υπόλευκο	M	1,0	5
1484	S	Σπεδός	Τμήμα Α Λεκάνης	Λευκό	M	1,1	5
1485	S	Σπεδός	Πλάτη	Λευκό	M/Y	1,5	5
1486	S	Σπεδός	Λαιμός & Θώρακας	Λευκό	M/Y	1,4	5
1489	S	Σπεδός	Πατούσα	Λευκό	M/Y	1,0	5
1494	S	Ασαφής-FAF	Πλάτη	Λευκό	M/Y	0,5	4
1497	S	Σπεδός	Θώρακας & Μέση	Λευκό	M	1,5	5
1499	S	Σπεδός	Α Ωμος	Λευκό	Y	2,2	5
1506	S	Σπεδός	Κεφάλι	Γκριζωπό	X	1,5	5
1521	S	Σπεδός	Τμήμα Από Πάνω Πόδι	Λευκό	M/Y	1,0	4
1538	S	Δωκαθίσματα (Α)	Θώρακας	Λευκό/Υπόλευκο	X	1,0	3
1539	S	Σπεδός	Α Πατούσα	Λευκό	Y	1,3	4
1540	S	Σπεδός	Κεφάλι & Λαιμός	Γκριζωπό	Άνευ	1,1	5
1541	S	Απείρανθος (Δ)	Κεφάλι	Λευκό	M	1,0	5
1556	S	Δωκαθίσματα	Δ Ωμος	Λευκό	M	1,9	3
1561	S	Σπεδός	Θώρακας	Λευκό/Υπόλευκο	X	1,0	5
1562	S	Σπεδός	Κεφάλι	Γκριζωπό (Λευκές φλέβες?)	X	1,4	4
1585	S	Σπεδός	Α Πατούσα	Λευκό	M/Y	1,5	5
1586	S	Σπεδός	Τμήμα Από Α Πόδι	Ασαφές (Υπόλευκο/Γκριζωπό)	X	1,1	4
1592	S	Σπεδός	Θώρακας	Λευκό/Υπόλευκο	X	1,0	5
1701	S	Σπεδός	Μέση & Πάνω Πόδια	Λευκό/Υπόλευκο	X	2,0	3
1702	S	Σπεδός	Πάνω & Κάτω Πόδια	Λευκό	X	0,2	5
1703	S	Ασαφής-FAF	Τμήμα Από Στήθος	Λευκό	M	0,8	4
1716	S	Σπεδός	Θώρακας	Λευκό/Υπόλευκο	X	1,0	5
1724	S	Σπεδός	Τμήμα Από Κάτω Πόδι	Λευκό/Υπόλευκο	X	1,0	5
1726	S	Δωκαθίσματα	Α Πατούσα	Λευκό	M	1,0	1
1732	S	Σπεδός	Δ Μηρός	Λευκό/Υπόλευκο	M	1,1	5
1733	S	Σπεδός	Πόδι	Λευκό/Υπόλευκο	X	1,6	4
1739	S	Σπεδός	Πάνω Πόδια	Λευκό	M/Y	1,0	5
1740	S	Σπεδός	Δ Γόνατο	Λευκό	M	1,5	4
1741	S	Σπεδός	Α Γόνατο	Λευκό	M	1,1	4
1746	S	Δωκαθίσματα	Λαιμός	Λευκό	M	1,5	4
1802	S	Απείρανθος	Κεφάλι	Λευκό	Y	0,5	4
1895	S	Σπεδός	Α Πάνω Πόδι & Γόνατο	Λευκό	Y	1,2	3
1898	S	Χαλανδριανή	Κεφάλι	Λευκό	Y	1,0	3

Κωδ.	Περιοχή	Τύπος/ Υποκατηγορία	Σωζόμενο Τμήμα	Χρώμα/Φλέβες	Διαφ.	MGS (mm)	W.D.
1902	S	Απείρανθος	Τμήμα Ώμου	Γκριζωπό	Άνευ	0,2	4
1903	S	Χαλανδριανή	Κεφάλι	Λευκό/Υπόλευκο	M	1,0	4
1908	S	Σπεδός	Τμήμα Από Πόδι	Ασαφές (Υπόλευκο/Γκριζωπό)	X	1,0	5
1917	S	Δωκαθίσματα	Λαιμός	Λευκό (Λευκή φλέβα)	M	1,0	4
1918	S	Χαλανδριανή	Λαιμός	Λευκό	M	1,1	4
1927	S	Δωκαθίσματα	Κεφάλι	Λευκό	M	1,0	2
1928	S	Σπεδός	Κεφάλι	Λευκό/Υπόλευκο	X/M	1,0	4
1929	S	Σπεδός	Κεφάλι	Λευκό/Υπόλευκο (Λευκές φλέβες)	M	1,0	4
1936	S	Σπεδός	A Πάνω Πόδι	Λευκό	Y	2,0	3
1955	S	Σπεδός	?Κάτω A Χέρι	Λευκό/Υπόλευκο	M	1,0	5
1957	S	Σπεδός	Τμήμα Από Θώρακα	Λευκό	Y	1,0	4
1958	S	Σπεδός	Κεφάλι	Λευκό	Y	1,3	5
1970	S	Σπεδός	Κεφάλι	Λευκό	M	1,0	5
1971	S	Σπεδός	A Ώμος	Λευκό	X/M	1,0	5
1973	S	Χαλανδριανή (Π)	Μηροί/Πόδια	Λευκό (κόκκινο στρώμα ασβεστόλιθου)	X	0,2	3
1983	S	Σπεδός	Λαιμός	Γκριζωπό	X	1,0	2
1987	S	Σπεδός	Θώρακας	Λευκό	X	1,0	5
1988	S	Ημιτελής	Ασαφές Τμήμα	Λευκό	Y	0,5	3
1989	S	Σπεδός-Κάβος	Θώρακας	Λευκό	M/Y	1,5	5
1990	S	Σπεδός	Δ Κάτω Πόδι	Λευκό	Y	1,3	4
1991	S	Σπεδός	Πάνω Πόδια	Λευκό	Y	1,5	4
1992	S	Σπεδός	Μέση	Λευκό	Y	1,0	5
1993	S	Σπεδός	?A Ώμος	Λευκό	M	1,2	5
1994	S	Σπεδός	Κεφάλι	Λευκό/Υπόλευκο	X	1,5	5
1995	S	Σπεδός	Δ Κάτω Πόδι	Λευκό	X/M	1,2	4
1996	S	Σπεδός	Λεκάνη & Πάνω Πόδια	Ασαφές (Λευκό/Γκριζωπό)	X	1,1	5
1999	S	Σπεδός	Δ Πόδι	Λευκό	X/M	1,8	5
2005	S	Σπεδός	Λαιμός	Λευκό	Y	1,9	5
2006	S	Σπεδός	Κάτω Πόδια	Λευκό	Y	2,0	5
2009	S	Απείρανθος (Δ)	Κεφάλι	Γκριζωπό	X/M	1,0	4
2010	S	Σπεδός	Θώρακας	Λευκό	Y	1,0	5
2014	S	Ασαφής-FAF	Λαιμός	Λευκό	M	1,2	5
2018	S	Σπεδός	Κάτω Πόδια	Λευκό	Y	1,1	5
2019	S	Σπεδός	Λεκάνη & Μηροί	Υπόλευκο	X	1,0	5
2020	S	Σπεδός	Μέση & Λεκάνη	Γκριζωπό (Γκρι γραμμώσεις)	X	1,3	5
2022	S	Χαλανδριανή (Π)	Δ Γόνατο	Λευκό (Γκριζωπή φλέβα)	M/Y	1,0	3
2023	S	Σπεδός	Μέση	Λευκό/Υπόλευκο	X	0,9	5
2032	S	Χαλανδριανή	Τμήμα Από Θώρακα	Λευκό (Γαλακτώδες)	M/Y	1,2	3
2035	S	Σπεδός	Κεφάλι	Λευκό (Γκριζωπή φλέβα)	Y	1,0	4

Κωδ.	Περιοχή	Τύπος/ Υποκατηγορία	Σωζόμενο Τμήμα	Χρώμα/Φλέβες	Διαφ.	MGS (mm)	W.D.
2043	S	Σπεδός	Κάτω Δ Πόδι	Λευκό	Υ	1,2	5
2044	S	Σπεδός	Κάτω Πόδια	Ασαφές (Υπόλευκο/Γκριζωπό)	Χ	1,2	5
2045	S	Χαλανδριανή	Κάτω Πόδια	Υπόλευκο	Υ	1,2	3
2048	S	Σπεδός	Κεφάλι	Λευκό	Χ	1,9	5
2101	S	Σπεδός	Κεφάλι	Λευκό/Υπόλευκο	Χ	1,0	5
2105	S	Σπεδός	Δ Κάτω Πόδι	Λευκό	Χ	1,0	4
2106	S	Δωκαθίσματα	Δ Λεκάνη & Πάνω Πόδι	Λευκό (Λευκή φλέβα)	Υ	1,0	4
2110	S	Σπεδός	Κάτω Πόδι	Λευκό	Μ/Υ	1,0	4
2115	S	Δωκαθίσματα	Χέρια & Μέση	Γκρι	Χ	1,5	3
2118	S	Σπεδός	Λαιμός?	Λευκό	Χ	1,0	3
2123	S	Δωκαθίσματα	Χέρια	Λευκό	Χ	2,2	5
2140	S	Ασαφής-FAF	Λαιμός?	Λευκό (Γαλακτώδες)	Χ/Μ	0,2	3
2141	S	Σπεδός	Λεκάνη & Πάνω Πόδια	Λευκό	Υ	1,2	4
2145	S	Σπεδός	Δ Κάτω Πόδι	Λευκό	Χ	1,0	5
2147	S	Σπεδός	Α Πατούσα	Λευκό	Υ	1,1	1
2150	S	Σπεδός	Κάτω? Πόδια	Υπόλευκο	Υ	1,1	3
2152	S	Σπεδός	Κάτω Πόδια	Λευκό/Υπόλευκο (Λευκή φλέβα)	Μ	1,0	3
2153	S	Χαλανδριανή (Π)	Θώρακας	Λευκό	Υ	0,2	2
2166	S	Άλλος	Θώρακας	Ασαφές (Υπόλευκο/Γκριζωπό)	Άνευ	0,8	5
2178	S	Χαλανδριανή	Κεφάλι	Λευκό (Γαλακτώδες)	Μ/Υ	2,0	2
2189	S	Σπεδός	Πόδι	Λευκό	Μ	1,1	5
2194	S	Μη-Κανονικός	Κεφάλι	Γκριζωπό	Χ/Μ	3,2	1
2199	S	Σπεδός	?Δ Πόδι (Κάτω)	Υπόλευκο	Χ/Μ	1,0	2
2207	S	Σπεδός	Μέση	Λευκό	Χ/Μ	1,0	4
2253	S	Δωκαθίσματα	Λαιμός	Λευκό/Υπόλευκο (Γκρι φλέβα)	Χ	1,1	3
2261	S	Σπεδός	Θώρακας	Λευκό/Υπόλευκο	Χ/Μ	0,5	5
2272	S	Σπεδός	Πάνω Πόδια & Γόνατα	Ασαφές (Υπόλευκο/Γκριζωπό)	Μ/Υ	1,0	5
2275	S	Απείρανθος (Δ)	Σώμα	Λευκό	Υ	1,5	3
2279	S	Απείρανθος (Δ)	Ολόκληρο	Λευκό/Υπόλευκο	Χ	0,4	4
2281	S	Δωκαθίσματα	Πόδια	Ασαφές (Υπόλευκο/Γκριζωπό)	Χ	1,2	2
2298	S	Σπεδός	Κάτω Πόδια & Πατούσες	Λευκό	Χ	0,8	3
2303	S	Χαλανδριανή (Π)	Πατούσες	Γκριζωπό	Χ	0,5	5
2313	S	Σπεδός	Κάτω Δ Πόδι	Λευκό/Υπόλευκο	Μ/Υ	1,0	5
2314	S	Σπεδός	Κάτω Πόδια	Λευκό	Υ	1,2	3
2319	S	Σπεδός	Κάτω Πόδια	Λευκό/Υπόλευκο	Χ	0,8	4
2330	S	Σπεδός	Πόδι (Κνήμη)	Λευκό/Υπόλευκο	Μ	1,0	5
2335	S	Σπεδός	Μηροί & Κνήμες	Ασαφές (Υπόλευκο/Γκριζωπό)	Χ	0,5	5
2338	S	Ασαφής-FAF	Α Μηρός	Λευκό/Υπόλευκο	Χ	1,2	4
2341	S	Σπεδός	Τμήμα Από Πάνω? Πόδι	Λευκό/Υπόλευκο	Μ	1,0	4

Κωδ.	Περιοχή	Τύπος/ Υποκατηγορία	Σωζόμενο Τμήμα	Χρώμα/Φλέβες	Διαφ.	MGS (mm)	W.D.
2342	S	Σπεδός	Τμήμα Από Α Πατούσα	Ασαφές (Υπόλευκο/Γκριζωπό)	X	1,1	5
2343	S	Απείρανθος (Δ)	Σώμα	Λευκό	X	0,5	4
2350	S	Δωκαθίσματα	Τμήμα Από Κεφάλι	Ασαφές (Υπόλευκο/Γκριζωπό)	X	1,0	4
2361	S	Σπεδός	Τμήμα Από Πόδι	Λευκό	M	1,0	5
2377	S	Σπεδός	Δ Μηρός	Λευκό (Λευκή φλέβα)	M/Y	0,9	3
2378	S	Σπεδός	Χέρια & Μέση	Λευκό/Υπόλευκο	X	1,2	5
2380	S	Δωκαθίσματα	Λεκάνη	Λευκό (Γαλακτώδες)	M/Y	0,5	5
2381	S	Χαλανδριανή	Κεφάλι	Λευκό	X/M	1,5	4
2383	S	Σπεδός	Α Πατούσα	Λευκό	Y	1,0	4
2393	S	Σπεδός	Λαιμός & Κεφάλι	Λευκό/Υπόλευκο	X	1,1	4
2394	S	Χαλανδριανή	Κεφάλι	Γκριζωπό	X/M	1,0	2
2396	S	Σπεδός	Μηροί	Λευκό/Υπόλευκο	M	2,0	4
2400	S	Δωκαθίσματα	Λαιμός	Γκριζωπό	M	0,9	2
2403	S	Σπεδός	Τμήμα Από Πόδι	Λευκό/Υπόλευκο	X	1,0	5
2411	S	Δωκαθίσματα	Κάτω Πόδια	Λευκό/Υπόλευκο	M	1,2	2
2413	S	Μη-Κανονικός	Χέρια Έως Λεκάνη	Λευκό	X	0,5	3
2418	S	Σπεδός	Α Πόδι	Λευκό	Y	1,6	4
2419	S	Σπεδός	Μέση & Λεκάνη	Ασαφές (Υπόλευκο/Γκριζωπό)	X	1,1	5
2421	S	Δωκαθίσματα	Κάτω Πόδια	Λευκό	Y	1,5	3
2422	S	Σπεδός	Κάτω Χέρια & Λεκάνη	Λευκό/Υπόλευκο	X	1,0	5
2427	S	Χαλανδριανή	Λαιμός & Ώμοι	Γκριζωπό	M/Y	0,8	3
2437	S	Μη-Κανονικός	Κεφάλι	Υπόλευκο	M/Y	1,2	3
2446	S	Ασαφής-Σχμ	Σώμα	Λευκό	Y	0,5	4
2450	S	Απείρανθος	Σώμα	Ασαφές (Υπόλευκο/Γκριζωπό)	X	0,5	5
2501	S	Δωκαθίσματα	Α Ώμος	Λευκό	M/Y	2,0	3
2504	S	Σπεδός	Τμήμα Από Α Πατούσα	Λευκό	Y	1,9	3
2535	S	Απείρανθος (Δ)	Κεφάλι	Λευκό	X	0,5	3
2610	S	Σπεδός	Κεφάλι	Λευκό	X	1,1	5
2618	S	Χαλανδριανή	Θώρακας	Γκριζωπό	X	1,0	4
2620	S	Ασαφής-Σχμ	Τμήμα Από Θώρακα	Λευκό	X	0,5	3
2625	S	Δωκαθίσματα	Λεκάνη Μέχρι Α Αγκώνα	Λευκό	M	1,0	3
2629	S	Απείρανθος (Δ)	Κεφάλι	Λευκό/Υπόλευκο	X/M	1,0	3
2645	S	Σπεδός	Δ Πατούσα	Λευκό	Y	0,8	4
2651	S	Σπεδός	Τμήμα Από Πόδι	Λευκό	M	1,0	4
2652	S	Σπεδός	Λαιμός	Λευκό	Y	1,6	5
2654	S	Σπεδός	Κεφάλι	Γκριζωπό	Άνευ	0,8	5
2655	S	Σπεδός	Πάνω Πόδια	Λευκό	Y	1,0	5
2709	S	Σπεδός	Πατούσες	Λευκό	M/Y	1,5	5
2710	S	Σπεδός	Κορυφή Από Κεφάλι	Λευκό	Y	0,2	3
2711	S	Δωκαθίσματα (Α)	Ασαφές Τμήμα	Λευκό	M	2,0	5

Κωδ.	Περιοχή	Τύπος/ Υποκατηγορία	Σωζόμενο Τμήμα	Χρώμα/Φλέβες	Διαφ.	MGS (mm)	W.D.
2718	S	Σπεδός	Κορυφή Από Κεφάλι	Λευκό	M	1,3	5
2719	S	Δωκαθίσματα	Θώρακας & Μέση	Λευκό	M/Y	1,3	5
2750	S	Σπεδός	Χέρια & Μέση	Λευκό	M	2,0	5
2761	S	Ασαφής-FAF	?Λαιμός	Ασαφές (Υπόλευκο/Γκριζωπό)	X	0,5	3
2762	S	Δωκαθίσματα	Κεφάλι	Λευκό	X	1,0	4
2764	S	Σπεδός	Τμήμα Από Κεφάλι	Ασαφές (Υπόλευκο/Γκριζωπό)	Άνευ	1,0	5
2774	S	Σπεδός	Τμήμα Από Α Πόδι	Λευκό	M	1,0	2
2780	S	Σπεδός	Λαιμός & Κεφάλι	Γκριζωπό	X	1,5	2
2791	S	Σπεδός	Κάτω Πόδι	Λευκό (Γκριζωπό στρώμα)	Y	1,5	5
2797	S	Σπεδός	Κνήμες	Λευκό/Υπόλευκο	X	1,1	5
2804	S	Σπεδός	Θώρακας	Λευκό	Y	0,9	5
2811	S	Ημιτελής	Σώμα	Λευκό	Y	0,6	3
2814	S	Σπεδός	Λεκάνη & Μηροί	Λευκό	Y	1,0	5
2815	S	Σπεδός	Πάνω Πόδι	Λευκό	M/Y	2,8	5
2816	S	Σπεδός	Κάτω Πόδι	Λευκό	X	1,6	5
2819	S	Δωκαθίσματα	Κεφάλι	Υπόλευκο (Γκρι ζώνη)	X	0,8	3
2827	S	Ασαφής-FAF	Λαιμός	Γκριζωπό	X	1,2	2
2842	S	Σπεδός	Δ Πατούσα	Λευκό	Y	1,0	3
2846	S	Χαλανδριανή	Τμήμα Από Θώρακα	Λευκό/Υπόλευκο	M	1,0	4
2848	S	Δωκαθίσματα	Θώρακας	Λευκό	M	1,2	4
2849	S	Σπεδός	Μέση Μέχρι Πάνω Πόδια	Λευκό/Υπόλευκο	X	0,9	4
3014	S	Δωκαθίσματα	Κεφάλι	Λευκό	M/Y	0,5	1
3018	S	Σπεδός	Πόδια	Υπόλευκο	Y	1,4	5
3069	S	Ασαφής-FAF	?Λαιμός	Γκριζωπό	X	1,0	5
3103	S	Σπεδός	Κεφάλι & Λαιμός	Λευκό	Y	1,0	4
3106	S	Απείρανθος (Δ)	Κεφάλι	Λευκό	Y	1,0	3
3111	S	Δωκαθίσματα	Κεφάλι	Λευκό	Y	1,3	2
3117	S	Σπεδός	Μέση & Λεκάνη	Λευκό	M/Y	1,2	5
3129	S	Σπεδός	Πόδι	Λευκό	M	0,5	2
3132	S	Σπεδός	Τμήμα Θώρακα	Γκριζωπό	M	1,0	5
3133	S	Σπεδός	Τμήμα Από Κεφάλι	Υπόλευκο	X	1,0	3
3134	S	Δωκαθίσματα	Θώρακας Έως Πάνω Πόδια	Λευκό/Υπόλευκο	X	0,6	2
3138	S	Σπεδός	Τμήμα Από Δ Πόδι	Λευκό/Υπόλευκο	X	1,0	3
4602	S	Χαλανδριανή	Λαιμός	Λευκό (Γαλακτώδες)	X	1,0	2
4603	N	Σπεδός	Δ Μηρός	Λευκό	Y	2,0	3
4605	S	Μη-Κανονικός	Μέση & Λεκάνη	Λευκό	M	1,5	5
4606	S	Σπεδός	Μέση	Λευκό/Υπόλευκο	Y	1,1	5
4608	S	Απείρανθος (Δ)	Κεφάλι	Λευκό/Υπόλευκο	M	0,5	4
4613	S	Σπεδός	Μέση?	Λευκό/Υπόλευκο	Άνευ	1,8	5
4614	S	Ασαφής-FAF	Θώρακας	Λευκό	M	0,5	3
4616	S	Σπεδός	Κάτω Α Πόδι	Λευκό	Y	1,8	4
4619	S	Δωκαθίσματα	Λεκάνη & Μηροί	Λευκό	M	1,0	5

Κωδ.	Περιοχή	Τύπος/ Υποκατηγορία	Σωζόμενο Τμήμα	Χρώμα/Φλέβες	Διαφ.	MGS (mm)	W.D.
4627	S	Απείρανθος	Πάνω Σώμα	Γκριζωπό (Κόκκινη φλέβα)	X	0,5	4
4628	S	Σπεδός	Δ Χέρι & Στήθος	Λευκό	X	1,0	5
4700	M	Σπεδός	Τμήμα Από Γόνατο	Λευκό	Y	1,0	5
5385	D	Ασαφής-Σχμ	Ασαφές Τμήμα	Λευκό/Υπόλευκο	Άνευ	0,2	2
5746	D	Απείρανθος (Δ)	Ολόκληρο	Λευκό	Y	0,5	1
5751	D	Απείρανθος (Δ)	Ολόκληρο	Λευκό	Y	1,0	3
5814	D	Απείρανθος (Δ)	Ολόκληρο	Λευκό	Y	0,5	2
6014	S	Απείρανθος (Δ)	Σώμα	Λευκό	M	0,5	4
6015	S	Χαλανδριανή (Π)	Πόδια & Πατούσες	Λευκό	X	0,5	3
6024	S	Άλλος	Τμήμα Από Κεφάλι	Λευκό	M	3,0	4
6051	S	Απείρανθος	Κάτω Μέρος	Λευκό	M	1,0	4
6133	S	Δωκαθίσματα	Κάτω Πόδια	Λευκό	M	1,0	3
6158	S	Δωκαθίσματα	Λαιμός	Λευκό (Γαλακτώδες)	M	0,5	2
6200	S	Σπεδός	Κάτω? Α Πόδι	Λευκό	Y	1,8	4
6203	S	Σπεδός	Δ Πατούσα	Λευκό	M	1,0	4
6205	S	Σπεδός	Κεφάλι	Λευκές και Γκρι ζώνες	Άνευ	1,0	5
6206	S	Σπεδός	Κάτω Α Πόδι	Λευκό	X	1,0	4
6208,2	S	Ασαφής-FAF	Κάτω Τμήμα Από Κεφάλι	Λευκό	X	1,4	4
6212	S	Σπεδός	Α Πατούσα	Λευκό	X	0,5	4
6215	S	Σπεδός	Α Πατούσα	Λευκό	M	1,0	4
6216	S	Σπεδός	Πόδι	Λευκό	X	1,0	4
6217	S	Σπεδός	Δ Αστράγαλος	Λευκό/Υπόλευκο	M	1,0	4
6222	S	Σπεδός	Κεφάλι & Λαιμός	Λευκό	X	1,0	5
6231	S	Σπεδός	Κάτω Α Πόδι	Λευκό	M	1,0	3
6237	S	Σπεδός	Θώρακας	Ασαφές (Υπόλευκο/Γκριζωπό)	Άνευ	1,0	5
6247	S	Σπεδός	Θώρακας & Μέση	Λευκό	X	1,0	4
6250	S	Σπεδός	Α Κάτω Πόδι	Λευκό	Y	1,0	3
6251	S	Δωκαθίσματα	Κάτω Πόδια	Γκριζωπό	X	1,0	3
6252	S	Ασαφής-FAF	Πόδια	Λευκό	X	1,0	3
6253	S	Σπεδός	Κάτω Πόδι	Λευκό/Υπόλευκο	X	1,0	5
6254	S	Δωκαθίσματα	Πατούσες & Κάτω Πόδια	Γκριζωπό	X	1,0	3
6255	S	Σπεδός	Θώρακας	Λευκό/Υπόλευκο	Άνευ	1,1	5
6258	S	Σπεδός	Α Ωμος	Λευκό	X/M	1,0	4
6264	S	Σπεδός	Τμήμα Από Λαιμό & Κεφάλι	Λευκό	X	1,2	5
6272	S	Σπεδός	Κεφάλι	Ασαφές (Υπόλευκο/Γκριζωπό)	Άνευ	1,0	5
6274	S	Σπεδός	Μέση & Πάνω Πόδια	Λευκό	Άνευ	1,0	5
6275	S	Σπεδός	Κεφάλι	Λευκό/Υπόλευκο	X	1,0	4
6284	S	Χαλανδριανή (Π)	Πατούσες	Λευκό	M	1,0	4
6287	S	Σπεδός	Τμήμα Από Κεφάλι	Λευκό	M	1,0	5
6288	S	Σπεδός	Κεφάλι & Λαιμός	Λευκό	M	1,0	5
6291	S	Σπεδός	Α Πατούσα	Λευκό	Y	1,1	3
6292	S	Σπεδός	Δ Πόδι	Λευκό	X	1,1	4

Κωδ.	Περιοχή	Τύπος/ Υποκατηγορία	Σωζόμενο Τμήμα	Χρώμα/Φλέβες	Διαφ.	MGS (mm)	W.D.
6302	S	Σπεδός	Πόδια	Λευκό	Υ	1,0	4
6304	S	Σπεδός	Θώρακας & Τμήμα Από Μέση	Λευκό	Άνευ	1,0	5
6305	S	Ημιτελής	Ασαφές Τμήμα	Λευκό/Υπόλευκο	Χ	1,1	4
6307	S	Μη-Κανονικός	Δ Τμήμα Θώρακα	Λευκό	Μ	0,5	3
6322	S	Σπεδός	Κεφάλι	Λευκό	Άνευ	1,0	4
6330	S	Απείρανθος (Δ)	Κεφάλι	Λευκό/Υπόλευκο	Άνευ	1,0	5
6337	S	Ασαφής-Σχημ	Τμήμα Από Σώμα	Υπόλευκο	Μ	0,5	3
6339	S	Σπεδός	Μέση	Λευκό	Άνευ	1,0	5
6341	S	Σπεδός	Α Μηρός	Λευκό/Υπόλευκο	Άνευ	1,0	5
6343	S	Δωκαθίσματα	Λεκάνη & Πάνω Πόδια	Λευκό	Χ	1,0	4
6403	S	Σπεδός	Μέση Έως Μηρούς	Λευκό	Υ	1,0	4
6404	S	Σπεδός	Πατούσες	Λευκό	Μ	1,0	4
6410	S	Σπεδός	Λεκάνη & Πάνω Πόδι.	Λευκό/Υπόλευκο	Άνευ	2,0	5
6414	S	Χαλανδριανή	Κάτω Πόδια & Πατούσες	Λευκό	Χ/Μ	1,0	4
6420	S	Δωκαθίσματα	Πάνω Πόδια	Λευκό	Μ	1,0	4
6425	S	Σπεδός	Δ Πατούσα	Λευκό	Υ	1,5	3
6429	S	Σπεδός	Λαιμός	Λευκό/Υπόλευκο	Άνευ	1,1	5
6433	S	Χαλανδριανή	Κεφάλι	Γκριζωπό	Χ	0,5	3
6441	S	Σπεδός	Θώρακας & Λαιμός	Λευκό	Χ	1,5	5
6442	S	Δωκαθίσματα	Θώρακας	Λευκό	Υ	1,0	4
6456	S	Δωκαθίσματα	Κεφάλι	Λευκό	Υ	1,0	3
6457	S	Χαλανδριανή	Λαιμός	Λευκό	Χ	0,5	4
6458	S	Δωκαθίσματα	Πόδια	Λευκό/Υπόλευκο	Άνευ	1,0	5
6476	S	Σπεδός	Κεφάλι	Λευκό (Γκρι ζώνες)	Μ	1,0	3
6478	S	Σπεδός	Λεκάνη & Μηροί	Λευκό	Χ	1,0	3
6480	S	Σπεδός	Κάτω Δ Πόδι	Λευκό	Υ	1,5	3
6481	S	Σπεδός	Δ Γόνατο	Λευκό	Υ	1,0	4
6483	S	Σπεδός	Πάνω? Πόδια	Λευκό/Υπόλευκο	Άνευ	1,2	5
6484	S	Σπεδός	Δ Πατούσα	Λευκό/Υπόλευκο	Χ	1,2	5
6600	S	Σπεδός	Α Θώρακας	Ασαφές (Υπόλευκο/Γκριζωπό)	Χ	1,0	5
6605	S	Απείρανθος (Δ)	Σώμα	Λευκό/Υπόλευκο	Χ	0,5	4
6607	S	Σπεδός	Κάτω Πόδι	Λευκό/Υπόλευκο	Μ	1,0	4
6608	S	Σπεδός	Τμήμα Θώρακα & Μέση	Ασαφές (Υπόλευκο/Γκριζωπό)	Άνευ	1,5	5
6610	S	Σπεδός	Λεκάνη & Μηροί	Ασαφές (Λευκό/Γκριζωπό)	Άνευ	1,0	5
6614	S	Χαλανδριανή	Θώρακας	Λευκό (Σχιστολιθική φλέβα)	Υ	1,0	2
6619	S	Σπεδός	Μέση & Λεκάνη	Λευκό	Άνευ	2,0	4
6624	S	Δωκαθίσματα (Α).	Θώρακας & Τμήμα Από Λαιμό	Λευκό/Υπόλευκο	Μ	1,0	5
6816	S	Χαλανδριανή	Κεφάλι	Υπόλευκο (Σχιστολιθική φλέβα)	Μ	2,0	5
6820	S	Μη-Κανονικός	Κεφάλι	Ασαφές (Υπόλευκο/Γκριζωπό)	Άνευ	1,0	3

Κωδ.	Περιοχή	Τύπος/ Υποκατηγορία	Σωζόμενο Τμήμα	Χρώμα/Φλέβες	Διαφ.	MGS (mm)	W.D.
6822	S	Σπεδός	Κεφάλι	Λευκό	Υ	1,0	3
6824	S	Απείρανθος (Δ)	Σώμα	Λευκό/Υπόλευκο	Άνευ	1,1	3
6826	S	Χαλανδριανή	Α Θώρακας	Λευκό	Χ	1,0	5
6833	S	Δωκαθίσματα	Κεφάλι	Ασαφές (Υπόλευκο/Γκριζωπό)	Άνευ	1,5	5
6841	S	Ασαφής-FAF	Τμήμα Στήθους	Ασαφές (Υπόλευκο/Γκριζωπό)	Άνευ	1,0	5
6846	S	Δωκαθίσματα	Λαιμός & Κάτω Κεφάλι	Λευκό	M	0,5	2
6851	S	Απείρανθος (Δ)	Κεφάλι	Λευκό	Υ	0,5	2
6855	S	Απείρανθος (Δ)	Σώμα	Λευκό	M	1,0	4
6856	S	Σπεδός	Θώρακας & Τμήμα Από Μέση	Λευκό/Υπόλευκο	Άνευ	1,0	5
6873	S	Απείρανθος	Σώμα	Ασαφές (Υπόλευκο/Γκριζωπό)	Άνευ	1,0	3
6874	S	Δωκαθίσματα	Θώρακας & Μέση	Λευκό	Χ	1,5	5
7000	S	Σπεδός-Κάβος	Θώρακας & Μέση	Λευκό	Χ	1,5	5
7001	S	Σπεδός	Πάνω Πόδια	Λευκό	Άνευ	1,8	5
7005	S	Απείρανθος	Κεφάλι	Λευκό	M	0,5	3
7007	S	Σπεδός	Πάνω Πόδι	Λευκό	Χ	1,5	5
7100	S	Χαλανδριανή	Λαιμός & Κεφάλι	Υπόλευκο	Χ	1,1	4
7151	S	Άλλος	Τμήμα Θρόνου	Λευκό	M/Υ	1,2	3
7152	S	Απείρανθος (Δ)	Ολόκληρο	Γκριζωπό (Κόκκινη φλέβα)	Χ	0,6	4
7153	S	Σπεδός	Κεφάλι	Λευκό	M	1,0	4
7154	S	Σπεδός	Κεφάλι & Τμήμα Λαιμού	Λευκό	M	1,0	5
7201	S	Σπεδός	Πάνω Πόδια & Γόνατα	Λευκό	Χ	1,1	5
7207	S	Δωκαθίσματα	Θώρακας	Λευκό/Υπόλευκο	Χ	1,0	5
7224	S	Σπεδός	Τμήμα Από Πόδι	Λευκό	Άνευ	1,0	4
7243	S	Σπεδός	Κάτω Α Πόδι	Λευκό/Υπόλευκο	Άνευ	1,0	3
7266	S	Δωκαθίσματα	Πόδια & Πατούσες	Λευκό	Υ	1,0	3
7400	S	Σπεδός	Κάτω Πόδια	Λευκό/Υπόλευκο	Χ	1,8	5
7409	S	Χαλανδριανή (Π)	Κεφάλι & Λαιμός	Λευκό	Χ	1,0	5
7410	S	Χαλανδριανή (Π)	Κεφάλι	Λευκό (κόκκινο στρώμα ασβεστόλιθου)	M	1,0	5
7420	S	Σπεδός	Μέση	Λευκό	Χ	1,2	5
7422	S	Σπεδός	Πατούσες	Λευκό	Υ	1,0	5
7447	S	Σπεδός	Θώρακας & Μέση	Λευκό	Υ	1,0	5
7510	S	Σπεδός	Θώρακας & Μέση	Λευκό/Υπόλευκο	Άνευ	1,5	5
10413	D	Απείρανθος (Δ)	Σώμα	Λευκό/Γκριζωπό	Υ	0,8	3
10769	D	Απείρανθος (Δ)	Ολόκληρο	Υπόλευκο	Υ	0,4	1
10793	D	Απείρανθος (Δ)	Ολόκληρο	Υπόλευκο	Υ	0,4	1
11430	D	Απείρανθος (Δ)	Κεφάλι	Λευκό	Υ	0,2	1
11795	D	Απείρανθος (Δ)	Ολόκληρο	Λευκό (Λευκή φλέβα)	Υ	0,6	1
12428	D	Απείρανθος (Δ)	Σώμα	Υπόλευκο	Υ	0,3	2
20102	S	Σπεδός	Κεφάλι	Λευκό	Άνευ	1,0	5

Κωδ.	Περιοχή	Τύπος/ Υποκατηγορία	Σωζόμενο Τμήμα	Χρώμα/Φλέβες	Διαφ.	MGS (mm)	W.D.
20103	S	Χαλανδριανή (Π)	Πατούσες	Ασαφές (Υπόλευκο/Γκριζωπό)	Άνευ	1,0	4
20105	S	Σπεδός	Κάτω Πόδι	Ασαφές (Υπόλευκο/Γκριζωπό)	Χ	1,1	4
20107	S	Δωκαθίσματα	Κεφάλι	Υπόλευκο	Χ	0,6	2
20110	S	Χαλανδριανή	Πόδια	Λευκό	Χ	1,0	2
20111	S	Σπεδός	Κεφάλι	Γκρι	Άνευ	1,2	5
20113	S	Δωκαθίσματα	Πάνω Πόδια	Λευκό	Χ	1,0	2
20114	S	Σπεδός	Γόνατα	Λευκό	Άνευ	1,2	5
20116	S	Σπεδός	Πάνω Πόδια	Λευκό/Υπόλευκο	Άνευ	1,0	5
20120	S	Σπεδός	Δ Πατούσα	Ασαφές (Υπόλευκο/Γκριζωπό)	M	1,1	5
20121	S	Ημιτελές	Σώμα	Υπόλευκο	M	0,6	4
20127	S	Δωκαθίσματα	Λαιμός	Λευκό/Υπόλευκο	Άνευ	1,2	5
20132	S	Δωκαθίσματα	Θώρακας	Λευκό	Χ	1,2	4
20145	S	Σπεδός	Πατούσες	Υπόλευκο	Άνευ	1,2	5
20147	S	Δωκαθίσματα	Κάτω Πόδια	Υπόλευκο	Χ	1,1	2
20149	S	Σπεδός	Λαιμός (Η Μέση)	Λευκό	M/Y	1,2	4
20151	S	Απείρανθος (Δ)	Κεφάλι	Λευκό	Άνευ	0,5	4
20156	S	Σπεδός	Δ Πάνω Πόδι	Λευκό/Υπόλευκο	Άνευ	1,1	5
20161	S	Δωκαθίσματα	Πατούσες	Λευκό	Χ	2,0	4
20164	S	Σπεδός	Κεφάλι & Λαιμός	Λευκό	Άνευ	2,0	5
20167	S	Σπεδός	Πάνω Πόδια	Λευκό	Άνευ	1,0	4
20168	S	Σπεδός	Κάτω Πόδια	Λευκό/Υπόλευκο	Άνευ	1,2	4
20175	S	Μη-Κανονικός	Μέση & Πάνω Πόδια	Λευκό	Χ/M	1,1	2
20178	S	Σπεδός	Δ Πατούσα	Λευκό/Υπόλευκο	Άνευ	1,4	4
20202	S	Χαλανδριανή (Π)	Πατούσες	Λευκό/Υπόλευκο	Χ	2,0	4
20207	S	Σπεδός	Λεκάνη	Λευκό	Χ/M	1,5	2
20233	S	Απείρανθος (Δ)	Σώμα	Λευκό	Υ	2,1	4
20237	S	Σπεδός	Πάνω Πόδι	Λευκό/Υπόλευκο	Άνευ	1,2	5
20318	S	Απείρανθος	Σώμα	Λευκό/Υπόλευκο	Άνευ	1,0	3
20332	S	Χαλανδριανή	Κεφάλι	Λευκό	Άνευ	1,0	5
20412	S	Ασαφής-FAF	Λαιμός	Λευκό/Υπόλευκο	Άνευ	0,9	5
20417	S	Σπεδός	Κεφάλι	Λευκό/Υπόλευκο	Χ	1,0	5
20418	S	Χαλανδριανή	Θώρακας	Λευκό	Άνευ	1,1	4
20423	S	Σπεδός	Δ Πόδι	Λευκό	Υ	1,4	5
20424	S	Σπεδός	Πάνω Πόδι	Λευκό	Άνευ	1,0	5
20425	S	Σπεδός	Πάνω Πόδι	Λευκό	Άνευ	1,2	5
20429	S	Χαλανδριανή	Στήθος	Λευκό/Υπόλευκο	Άνευ	0,9	5
20432	S	Σπεδός	Κεφάλι & Λαιμός	Ασαφές (Υπόλευκο/Γκριζωπό)	M	0,2	4
20502	S	Σπεδός	Α Πάνω? Πόδι	Λευκό	M	1,3	3
20507	S	Σπεδός	Πάνω Πόδι	Λευκό	Άνευ	1,0	5
20508	S	Ασαφής-Σχμ	Ασαφές Τμήμα	Λευκό/Υπόλευκο	Υ	2,9	5
20510	S	Απείρανθος (Δ)	Σώμα	Υπόλευκο	M/Y	0,4	4
20515	S	Σπεδός	Δ Γόνατο	Λευκό	Χ	1,1	5
20518	S	Χαλανδριανή (Π)	Θώρακας	Γκριζωπό	Χ	1,2	5
20519	S	Σπεδός	Μέση	Γκριζωπό	Χ	1,0	4

Κωδ.	Περιοχή	Τύπος/ Υποκατηγορία	Σωζόμενο Τμήμα	Χρώμα/Φλέβες	Διαφ.	MGS (mm)	W.D.
20522	S	Δωκαθίσματα (Α).	Θώρακας	Λευκό	X	1,1	5
20525	S	Δωκαθίσματα	Μέση & Λεκάνη	Υπόλευκο	M	1,5	5
20528	S	Δωκαθίσματα	Κεφάλι	Λευκό/Υπόλευκο	X/M	1,0	5
20530	S	Σπεδός	Μέση	Λευκό (φλέβα χαλαζία?)	X	1,0	5
20542	S	Σπεδός	Θώρακας	Λευκό	X	1,7	5
20544	S	Σπεδός	Πάνω Πόδια	Υπόλευκο	Άνευ	1,1	5
20547	S	Σπεδός	Πάνω Πόδια	Λευκό	M	1,5	5
20548	S	Σπεδός	Θώρακας Έως Γόνατα	Λευκό/Υπόλευκο	X	1,5	4
20552	S	Σπεδός	Κάτω Πόδια	Λευκό	X	1,8	5
20553	S	Σπεδός	Μέση & Πάνω Πόδια	Ασαφές (Υπόλευκο/Γκριζωπό)	X	1,6	5
20604	S	Ημιτελές	Σώμα	Λευκό	X/M	1,2	5
20607	S	Δωκαθίσματα	Χέρια & Λεκάνη	Λευκό/Υπόλευκο	X	0,5	3
20706	S	Σπεδός	Κάτω Πόδια	Λευκό	X	0,8	3
20708	S	Σπεδός	Θώρακας Έως Γόνατα	Λευκό/Υπόλευκο	Άνευ	1,0	5
20711	S	Απείρανθος	Σώμα	Λευκό	X	1,0	5
20712	S	Απείρανθος	Ολόκληρο	Υπόλευκο (φλέβα μάικας)	X	1,0	5
20718	S	Χαλανδριανή	Πατούσες	Γκριζωπό	X	1,0	4
20720	S	Σπεδός	?Κάτω Πόδια	Λευκό/Υπόλευκο	Άνευ	1,0	5
20724	S	Χαλανδριανή	Πόδια & Μηροί	Γκριζωπό	X/M	1,0	4
20725	S	Σπεδός	Κάτω Πόδια	Γκριζωπό	X	1,2	4
20727	S	Σπεδός	Πάνω Πόδια	Λευκό/Υπόλευκο	M/Y	1,1	4
20730	S	Σπεδός	Πάνω Πόδια	Λευκό (Λευκή φλέβα)	X	2,0	5
20731	S	Σπεδός	Πάνω Πόδια	Λευκό	M	2,0	4
20732	S	Δωκαθίσματα	Γόνατα	Γκριζωπό	X	1,5	5
20739	S	Δωκαθίσματα	Κάτω Πόδια	Λευκό	Y	1,1	3
20743	S	Απείρανθος (Δ)	Σώμα	Λευκό	X	0,5	4
20748	S	Απείρανθος	Σώμα	Λευκό/Υπόλευκο	M	1,5	2
25006	S	Σπεδός	Θώρακας	Υπόλευκο	Άνευ	1,0	5
25017	S	Σπεδός	Κεφάλι	Λευκό	Άνευ	1,5	5
25018	S	Σπεδός	Δ Στήθος	Ασαφές (Υπόλευκο/Γκριζωπό)	Άνευ	1,2	5
25019	S	Σπεδός	Δ Ωμος	Λευκό	Άνευ	0,7	4
25020	S	Χαλανδριανή	Κεφάλι	Γκριζωπό	Άνευ	0,5	4
25021	S	Χαλανδριανή (Π)	Θώρακας	Λευκό	M	0,5	4
25025	S	Σπεδός	Θώρακας	Λευκό/Υπόλευκο	Άνευ	1,0	5
25026	S	Σπεδός-Κάψαλα	Δ Πατούσα	Λευκό	Y	1,4	2
25029	S	Σπεδός	Κεφάλι	Λευκό/Υπόλευκο	Άνευ	1,0	5
25032	S	Σπεδός	Κάτω Πόδια	Λευκό	Y	1,2	2
25033	S	Ημιτελές	Κεφάλι Μέχρι Ωμους	Λευκό	X	1,0	4
25034	S	Σπεδός	Θώρακας & Πάνω Πόδια	Γκριζωπό	Άνευ	1,5	3
25035	S	Χαλανδριανή	Πατούσες	Λευκό	X/M	1,2	2
25037	S	Απείρανθος	Κεφάλι	Γκριζωπό	M	0,4	3

Κωδ.	Περιοχή	Τύπος/ Υποκατηγορία	Σωζόμενο Τμήμα	Χρώμα/Φλέβες	Διαφ.	MGS (mm)	W.D.
25038	S	Δωκαθίσματα (Α).	Θώρακας	Λευκό	X	1,2	4
25055	S	Δωκαθίσματα	Θώρακας & Πάνω Πόδια	Λευκό	Y	1,6	2
25061	S	Σπεδός	Α Πατούσα	Λευκό	Y	1,5	3
25066	S	Δωκαθίσματα	Πατούσες	Λευκό	Y	1,2	3
25076	S	Δωκαθίσματα	Δ Αγκώνας & Ωμος	Γκριζωπό (Λευκή φλέβα)	Άνευ	1,1	5
25077	S	Σπεδός	Πόδια	Υπόλευκο	Άνευ	1,5	5
25091	S	Σπεδός	Πόδια	Λευκό/Υπόλευκο	X	0,5	4
25114	S	Σπεδός	Κεφάλι	Λευκό	X	1,1	3
25123	S	Δωκαθίσματα	Μέση & Πάνω Πόδια	Λευκό (Λευκή φλέβα)	M	1,5	4
25124	S	Σπεδός	Λαιμός	Λευκό/Υπόλευκο	X/M	1,0	3
25126	S	Σπεδός	Πάνω Πόδια	Λευκό/Υπόλευκο	Άνευ	1,0	5
25127	S	Σπεδός	Λαιμός	Λευκό	X	1,3	4
25507	S	Σπεδός	Μέση (Η Λαιμός)	Λευκό	Y	1,5	5
25514	S	Δωκαθίσματα	Α Ωμος	Λευκό	M	1,5	5
30026	W	Σπεδός	Μέση & Χέρια	Λευκό	M/Y	1,5	3
30027	N	Σπεδός	Δ Κάτω? Πόδι	Λευκό	Y	1,1	1
30028	S	Σπεδός	Θώρακας & Πάνω Πόδια	Λευκό (Κόκκινη φλέβα)	X/M	1,8	5
30030	S	Σπεδός	Α Πάνω Πόδι	Λευκό	Άνευ	2,0	5
30416	S	Δωκαθίσματα	Θώρακας	Λευκό/Υπόλευκο	Y	1,1	3
30420	S	Δωκαθίσματα	Πόδια & Πατούσες	Λευκό	Y	1,2	3

Πίνακας Π.2. Αποτελέσματα φυσικοχημικών αναλύσεων των ειδωλίων της Κέρου. Στην στήλη με τους τύπους τα ειδώλια Απειράνθου και υποκατηγορίας Δασκαλειό συμβολίζονται με «Δ», τα Δωκαθίσματα υποκατηγορίας Ακρωτήρι συμβολίζονται με «Α», τα Παραλλαγή Χαλανδριανής με «Π», τα σχηματικά με ασαφή τύπο αναφέρονται ως «Ασαφή-Σχημ» και τα ειδώλια με διπλωμένα χέρια που έχουν ασαφή τύπο αναφέρονται ως «Ασαφής-FAF». Με αστερίσκο σημειώνονται οι μετρήσεις που δεν έγιναν λόγω μικρού δείγματος. Με «Tr» σημειώνονται τα ειδώλια που ενδέχεται να έχουν μικροποσότητες δολομίτη κάτω από 1-2% για τα οποία οι πιθανές κορυφές του δολομίτη δεν μπορούν να διακριθούν εύκολα από τον θόρυβο του φάσματος.

Κωδ.	Τύπος Υποκατηγορία	Χρώμα/ Φλέβες	D	MGS (mm)	Mn ²⁺ (r.u.)	Width (G)	Fe ³⁺ (r.u.)	δ ¹³ C‰	δ ¹⁸ O‰
4602	Χαλανδριανή	Λευκό (Γαλακτώδες)	-	1,0	1234,0	3,5	4,8	2,21	-8,50
4603	Σπεδός	Λευκό	Tr	2,0	1490,9	1,5	6,7	2,05	-11,60
4614	Ασαφής-FAF	Λευκό	-	0,5	84,5	2,2	2,3	3,45	-3,17
4616	Σπεδός	Λευκό	-	1,8	870,8	2,1	10,6	1,90	-10,64
6015	Χαλανδριανή (Π)	Λευκό	*	0,5	*	*	*	2,54	-7,35
6024	Άλλος	Λευκό	-	3,0	287,8	4,1	7,4	2,32	-3,66
6133	Δωκαθίσματα	Λευκό	-	1,0	395,5	2,3	7,1	2,29	-3,79
6222	Σπεδός	Λευκό	-	1,0	477,6	1,6	10,0	0,20	-7,70
6231	Σπεδός	Λευκό	9%	1,0	538,0	2,3	2,5	1,93	-6,90
6250	Σπεδός	Λευκό	-	1,0	1159,8	1,7	9,2	2,09	-9,08

Κωδ.	Τύπος Υποκατηγορία	Χρώμα/Φλέβες	D	MGS (mm)	Mn ²⁺ (r.u.)	Width (G)	Fe ³⁺ (r.u.)	δ ¹³ C‰	δ ¹⁸ O‰
6274	Σπεδός	Λευκό	Tr	1,0	702,0	1,5	1,5	2,29	-4,49
6288	Σπεδός	Λευκό	Tr	1,0	630,5	1,4	11,1	2,19	-8,67
6307	Μη-κανονικός	Λευκό	4%	0,5	1273,9	2,6	4,4	2,25	-5,44
6337	Ασαφής-Σχμ	Υπόλευκο	-	0,5	1033,6	1,7	21,8	-1,97	-3,05
6403	Σπεδός	Λευκό	-	1,0	9,0	1,8	2,1	1,23	-2,76
6420	Δωκαθίσματα	Λευκό	-	1,0	166,0	2,2	5,8	1,89	-4,37
6425	Σπεδός	Λευκό	Tr	1,5	525,3	1,5	12,6	2,13	-9,67
6456	Δωκαθίσματα	Λευκό	-	1,0	188,9	1,5	5,2	2,16	-4,32
6476	Σπεδός	Λευκό (Γκρι ζώνες)	-	1,0	313,1	1,9	5,3	1,49	-4,08
6478	Σπεδός	Λευκό	-	1,0	666,4	2,3	2,4	1,90	-9,01
6480	Σπεδός	Λευκό	-	1,5	536,4	1,6	5,0	2,14	-9,54
6481	Σπεδός	Λευκό	-	1,0	446,1	1,5	10,6	2,18	-7,27
6614	Χαλανδριανή	Λευκό (Σχιστολ. φλ.)	2%	1,0	1341,7	4,9	11,6	1,69	-4,24
6619	Σπεδός	Λευκό	-	2,0	491,9	2,0	5,1	1,98	-7,20
6624	Δωκαθίσματα (Α)	Λευκό/ Υπόλευκο	-	1,0	221,1	1,4	9,6	1,78	-4,07
6816	Χαλανδριανή	Υπόλευκο (Σχιστολ. φλ.)	11 %	2,0	504,9	1,8	14,9	3,74	-2,86
6846	Δωκαθίσματα	Λευκό	-	0,5	144,6	1,7	12,3	0,64	-5,72
6855	Απείρανθος (Δ)	Λευκό	-	1,0	196,4	2,1	4,8	1,84	-4,95
6874	Δωκαθίσματα	Λευκό	-	1,5	763,2	1,9	8,9	2,04	-8,80
7005	Απείρανθος	Λευκό	Tr	0,5	1620,3	1,8	6,6	1,97	-14,87
7266	Δωκαθίσματα	Λευκό	Tr	1,0	825,7	1,5	8,7	2,16	-7,28
10413	Απείρανθος (Δ)	Λευκό/ Γκριζωπό	-	0,8	1224,2	1,6	85,2	-1,82	-10,49
11430	Απείρανθος (Δ)	Λευκό	12 %	0,2	657,4	2,0	5,5	2,26	-5,50
12428	Απείρανθος (Δ)	Υπόλευκο	14 %	0,3	235,8	2,4	7,0	2,50	-6,69
20102	Σπεδός	Λευκό	-	1,0	264,6	2,9	1,8	2,58	-4,87
20107	Δωκαθίσματα	Υπόλευκο	17 %	0,6	157,9	2,0	5,1	1,70	-2,18
20110	Χαλανδριανή	Λευκό	6%	1,0	1192,5	3,0	35,9	3,62	-2,63
20113	Δωκαθίσματα	Λευκό	-	1,0	985,3	5,0	3,0	2,08	-8,45
20121	Ημιτελής	Υπόλευκο	26 %	0,6	1351,5	3,6	7,1	3,12	-4,02
20132	Δωκαθίσματα	Λευκό	-	1,2	339,4	1,6	6,5	-1,81	-7,80
20147	Δωκαθίσματα	Υπόλευκο	Tr	1,1	379,9	1,6	11,2	1,07	-6,74
20167	Σπεδός	Λευκό	-	1,0	316,9	1,8	4,4	1,23	-5,21
20175	Μη-κανονικός	Λευκό	17 %	1,1	144,0	2,3	4,5	2,00	-2,30
20207	Σπεδός	Λευκό	-	1,5	201,3	1,2	15,1	-2,20	-7,31
20233	Απείρανθος (Δ)	Λευκό	-	2,1	118,1	1,9	11,3	2,90	-7,21

Κωδ.	Τύπος Υποκατηγορία	Χρώμα/Φλέβες	D	MGS (mm)	Mn ²⁺ (r.u.)	Width (G)	Fe ³⁺ (r.u.)	δ ¹³ C‰	δ ¹⁸ O‰
20418	Χαλανδριανή	Λευκό	17 %	1,1	240,6	1,4	18,4	0,86	-3,13
20423	Σπεδός	Λευκό	Tr	1,4	348,5	1,6	11,2	-0,07	-7,73
20425	Σπεδός	Λευκό	-	1,2	503,9	1,5	9,1	1,13	-5,56
20507	Σπεδός	Λευκό	-	1,0	643,4	2,8	4,6	2,31	-8,14
20510	Απείρανθος (Δ)	Υπόλευκο	Tr	0,4	1761,9	3,0	5,7	2,58	-5,22
20515	Σπεδός	Λευκό	*	1,1	*	*	*	2,41	-8,15
20518	Χαλανδριανή (Π)	Γκριζωπό	-	1,2	128,6	2,6	5,0	-0,18	-2,21
20522	Δωκαθίσματα (Α)	Λευκό	-	1,1	525,2	1,6	9,8	0,79	-6,03
20525	Δωκαθίσματα	Υπόλευκο	-	1,5	889,5	2,1	10,2	0,63	-5,72
20530	Σπεδός	Λευκό (φλ. Χαλαζι(α)?)	-	1,0	333,5	2,8	5,8	2,20	-6,40
20542	Σπεδός	Λευκό	Tr	1,7	502,8	1,7	1,9	1,99	-7,45
20547	Σπεδός	Λευκό	Tr	1,5	542,3	1,7	2,6	1,86	-7,67
20548	Σπεδός	Λευκό/ Υπόλευκο	*	1,5	*	*	*	3,05	-5,93
20604	Ημιτελής	Λευκό	-	1,2	262,0	2,5	5,8	1,90	-4,07
20607	Δωκαθίσματα	Λευκό/ Υπόλευκο	9%	0,5	1165,9	3,1	21,9	3,72	-2,52
20711	Απείρανθος	Λευκό	-	1,0	226,2	1,7	8,5	1,67	-5,00
20712	Απείρανθος	Υπόλευκο (φλ. Μάικας)	-	1,0	1968,7	4,6	6,8	2,72	-3,70
20724	Χαλανδριανή	Γκριζωπό	-	1,0	200,1	2,1	7,0	1,38	-1,90
20730	Σπεδός	Λευκό (Λευκή φλ.)	Tr	2,0	1365,1	1,9	6,0	2,03	-9,83
20731	Σπεδός	Λευκό	Tr	2,0	682,9	1,7	12,4	1,90	-8,60
20743	Απείρανθος (Δ)	Λευκό	9%	0,5	841,9	1,9	3,9	2,20	-6,09
25006	Σπεδός	Υπόλευκο	-	1,0	328,8	1,4	11,5	1,75	-6,59
25017	Σπεδός	Λευκό	-	1,5	316,6	1,6	5,0	2,08	-5,03
25019	Σπεδός	Λευκό	Tr	0,7	444,1	2,1	4,0	1,76	-4,62
25020	Χαλανδριανή	Γκριζωπό	13 %	0,5	274,5	2,4	6,9	-0,07	-2,38
25021	Χαλανδριανή (Π)	Λευκό	-	0,5	2010,3	2,9	3,9	2,36	-12,01
25026	Σπεδός-Κάψαλα	Λευκό	Tr	1,4	704,3	1,6	9,6	1,98	-8,52
25032	Σπεδός	Λευκό	-	1,2	447,3	1,8	10,2	1,60	-7,99
25033	Ημιτελής	Λευκό	Tr	1,0	451,8	2,8	8,0	1,58	-6,71
25034	Σπεδός	Γκριζωπό	Tr	1,5	281,5	1,6	3,9	1,60	-4,45
25035	Χαλανδριανή	Λευκό	*	1,2	*	*	*	2,93	-9,94
25038	Δωκαθίσματα (Α)	Λευκό	Tr	1,2	382,2	1,6	5,2	2,08	-5,22
25055	Δωκαθίσματα	Λευκό	-	1,6	162,7	1,4	6,6	2,17	-4,24
25061	Σπεδός	Λευκό	-	1,5	1086,0	1,7	9,9	1,93	-8,33
25066	Δωκαθίσματα	Λευκό	*	1,2	*	*	*	2,06	-12,08
25077	Σπεδός	Υπόλευκο	Tr	1,5	589,3	1,7	1,5	0,96	-9,61
25123	Δωκαθίσματα	Λευκό (Λευκή φλ.)	-	1,5	160,6	2,2	7,1	1,87	-4,74

Κωδ.	Τύπος Υποκατηγορία	Χρώμα/Φλέβες	D	MGS (mm)	Mn ²⁺ (r.u.)	Width (G)	Fe ³⁺ (r.u.)	δ ¹³ C‰	δ ¹⁸ O‰
25124	Σπεδός	Λευκό/Υπόλευκο	-	1,0	718,8	2,1	10,9	1,77	-10,15
25127	Σπεδός	Λευκό	-	1,3	404,7	2,3	3,9	2,17	-5,27
30026	Σπεδός	Λευκό	-	1,5	211,2	1,6	6,0	2,09	-4,63
30027	Σπεδός	Λευκό	6%	1,1	311,4	1,5	20,3	-0,38	-5,40
30028	Σπεδός	Λευκό (Κόκκινη φλ.)	-	1,8	1870,5	1,8	18,7	1,87	-9,14
30416	Δωκαθίσματα	Λευκό/Υπόλευκο	-	1,1	467,2	1,6	7,5	1,94	-6,79
30420	Δωκαθίσματα	Λευκό	2%	1,2	2781,5	1,8	11,3	2,33	-5,34

Πίνακας Π.3. Αποτελέσματα προέλευσης για τα ειδώλια που αναλύθηκαν. Στην στήλη με τους τύπους τα ειδώλια Απειράνθου και υποκατηγορίας Δασκαλειό συμβολίζονται με «Δ», τα Δωκαθίσματα υποκατηγορίας Ακρωτήρι συμβολίζονται με «Α», τα Παραλλαγή Χαλανδριανής με «Π», τα σχηματικά με ασαφή τύπο αναφέρονται ως «Ασαφή-Σχημ» και τα ειδώλια με διπλωμένα χέρια που έχουν ασαφή τύπο αναφέρονται ως «Ασαφής-FAF»

Κωδ.	Περιοχή	Τύπος/Υποκατηγορία	Χρώμα/Φλέβες	Προέλευση	Σχόλια
4602	S	Χαλανδριανή	Λευκό (Γαλακτώδες)	NX-2, IOS?	Λιγότερο πιθανό να είναι από την Ίο αφού δεν υπάρχει γαλακτώδες και αδιάφανο μάρμαρο στην Ίο
4603	N	Σπεδός	Λευκό	NX-3	
4614	S	Ασαφής-FAF	Λευκό	IOS	Οριακά ενός των ελλείψεων, εκτός των πραγματικών σημείων
4616	S	Σπεδός	Λευκό	NX-3	
6015	S	Χαλανδριανή (Π)	Λευκό	NX-1, IOS?	Λιγότερο πιθανό να είναι από την Ίο αφού δεν υπάρχει αδιάφανο λευκό μάρμαρο στην Ίο
6024	S	Άλλος	Λευκό	PA-MA	Από τις αναλύσεις πιθανή είναι και η Κέρος, αλλά απορρίφθηκε από το Width και μια κορυφή με g=2.0079 που δεν εμφανίζεται στην Κέρο.
6133	S	Δωκαθίσματα	Λευκό	NX-2, IOS	
6222	S	Σπεδός	Λευκό	NX-2	
6231	S	Σπεδός	Λευκό	NX-2, IOS	
6250	S	Σπεδός	Λευκό	NX-2, IOS	
6274	S	Σπεδός	Λευκό	NX-2, IOS	
6288	S	Σπεδός	Λευκό	NX-2, IOS	
6307	S	Μη-κανονικός	Λευκό	NX-1, IOS?	

Κωδ.	Περιοχή	Τύπος/ Υποκατηγορία	Χρώμα/ Φλέβες	Προέλευση	Σχόλια
6337	S	Ασαφής-Σχμ	Υπόλευκο	Άλλη περιοχή ή NX-2	Λόγω της χαμηλής τιμής των ισοτόπων είναι πιθανό να είναι από την NX-2 αν και οι παράμετροι του EPR δεν συμφωνούν. Το πιθανότερο είναι να προέρχεται από άγνωστη περιοχή που δεν υπάρχει στη βάση
6403	S	Σπεδός	Λευκό	PA? NX-2? IOS?	Η πιθανότητα των περιοχών αυτών προκύπτει εξαιρώντας το Mn ²⁺ το οποίο είναι πολύ χαμηλό, μάλλον λόγω διάβρωσης.
6420	S	Δωκαθίσματα	Λευκό	NX-2, IOS	
6425	S	Σπεδός	Λευκό	NX-2, IOS	
6456	S	Δωκαθίσματα	Λευκό	NX-2, IOS	
6476	S	Σπεδός	Λευκό (Γκρι ζώνες)	NX-2, IOS	
6478	S	Σπεδός	Λευκό	NX-2, IOS	
6480	S	Σπεδός	Λευκό	NX-2, IOS	
6481	S	Σπεδός	Λευκό	NX-2, IOS	
6614	S	Χαλανδριανή	Λευκό (Σχιστολ. φλ.)	NX-2, IOS?	Μεγαλύτερη πιθανότητα να είναι από την NX-2 λόγω ίδιου φάσματος με το 20113
6619	S	Σπεδός	Λευκό	NX-2, IOS	
6624	S	Δωκαθίσματα (Α)	Λευκό/ Υπόλευκο	NX-2, IOS	
6816	S	Χαλανδριανή	Υπόλευκο (Σχιστολ. φλ.)	Άλλη περιοχή	Περιοχή που δεν υπάρχει στην βάση
6846	S	Δωκαθίσματα	Λευκό	IOS, NX-1?	Αν και η NX-1 δεν προκύπτει από τις παραμέτρους, λόγω ποιοτικών χαρακτηριστικών του μαρμάρου έχει μια πολύ μικρή πιθανότητα
6855	S	Απείρανθος (Δ)	Λευκό	NX-2, IOS	
6874	S	Δωκαθίσματα	Λευκό	NX-2,3, IOS	
7005	S	Απείρανθος	Λευκό	Άλλη περιοχή ή NX-1,2	Μεγαλύτερη πιθανότητα να προέρχεται από άγνωστη περιοχή εκτός βάσης, ή από NX-1 ή NX-2
7266	S	Δωκαθίσματα	Λευκό	NX-2, IOS	
10413	D	Απείρανθος (Δ)	Λευκό/ Γκριζωπό	NX-2	
11430	D	Απείρανθος (Δ)	Λευκό	NX-1	
12428	D	Απείρανθος (Δ)	Υπόλευκο	NX-1	
20102	S	Σπεδός	Λευκό	NX-2, IOS	
20107	S	Δωκαθίσματα	Υπόλευκο	IOS	

Κωδ.	Περιοχή	Τύπος/ Υποκατηγορία	Χρώμα/ Φλέβες	Προέλευση	Σχόλια
20110	S	Χαλανδριανή	Λευκό	Άλλη περιοχή	Περιοχή που δεν υπάρχει στην βάση
20113	S	Δωκαθίσματα	Λευκό	NX-2, IOS?	
20121	S	Ημιτελές	Υπόλευκο	NX-1,2, IOS	
20132	S	Δωκαθίσματα	Λευκό	NX-2	
20147	S	Δωκαθίσματα	Υπόλευκο	NX-2, IOS	
20167	S	Σπεδός	Λευκό	NX-2, IOS	
20175	S	Μη-κανονικός	Λευκό	NX-2, IOS	Λόγω της χαμηλής διαφάνειας αποκλείστηκε η Πάρος
20207	S	Σπεδός	Λευκό	NX-2	
20233	S	Απείρανθος (Δ)	Λευκό	NX-2	
20418	S	Χαλανδριανή	Λευκό	NX-2	
20423	S	Σπεδός	Λευκό	NX-2	
20425	S	Σπεδός	Λευκό	NX-2, IOS	
20507	S	Σπεδός	Λευκό	NX-2, IOS	
20510	S	Απείρανθος (Δ)	Υπόλευκο	NX-1	
20515	S	Σπεδός	Λευκό	NX-2,3, IOS	
20518	S	Χαλανδριανή (Π)	Γκριζωπό	NX-2	
20522	S	Δωκαθίσματα (Α)	Λευκό	NX-2, IOS?	Μικρότερη πιθανότητα για 'Io από στατιστική ανάλυση με όλες τις παραμέτρους
20525	S	Δωκαθίσματα	Υπόλευκο	NX-2	
20530	S	Σπεδός	Λευκό (φλ. Χαλαζία?)	NX-2, IOS	
20542	S	Σπεδός	Λευκό	NX-2	Από το ίδιο ειδώλιο με το 20547 (ενώνονται), ίδιο φάσμα εξάδας, διαφορετικό στα χαμηλά πεδία (Διαφορετική διάβρωση?)
20547	S	Σπεδός	Λευκό	NX-2	Από το ίδιο ειδώλιο με το 20542 (ενώνονται), ίδιο φάσμα εξάδας, διαφορετικό στα χαμηλά πεδία (Διαφορετική διάβρωση?)
20548	S	Σπεδός	Λευκό/ Υπόλευκο	NX-2,3, IOS	
20604	S	Ημιτελές	Λευκό	NX-2, IOS	
20607	S	Δωκαθίσματα	Λευκό/ Υπόλευκο	Άλλη περιοχή	Περιοχή που δεν υπάρχει στην βάση
20711	S	Απείρανθος	Λευκό	NX-2, IOS	
20712	S	Απείρανθος	Υπόλευκο (φλ. Μάικας)	NX-2, IOS	
20724	S	Χαλανδριανή	Γκριζωπό	PA-LK, NX-2	
20730	S	Σπεδός	Λευκό (Λευκή φλ.)	NX-3, IOS?	Μικρότερη πιθανότητα για 'Io από στατιστική ανάλυση με όλες τις παραμέτρους

Κωδ.	Περιοχή	Τύπος/ Υποκατηγορία	Χρώμα/ Φλέβες	Προέλευση	Σχόλια
20731	S	Σπεδός	Λευκό	NX-3, IOS	
20743	S	Απείρανθος (Δ)	Λευκό	NX-1	
25006	S	Σπεδός	Υπόλευκο	NX-2, IOS	
25017	S	Σπεδός	Λευκό	NX-2, IOS, SY?	Πολύ μικρή πιθανότητα να είναι από την Σύρο, καθώς έχει μικρή διαφάνεια, είναι πλήρως ασβεστιτικό και δεν έχει την χαρακτηριστική υφή της Σύρου
25019	S	Σπεδός	Λευκό	NX-2, IOS	Από την ανάλυση προκύπτει και η NX-1, όμως είναι από το ίδιο ειδώλιο με το 958 (ενώνονται) το οποίο έχει MGS = 1 mm και αυτό την αποκλείει.
25020	S	Χαλανδριανή	Γκριζωπό	NX-1	
25021	S	Χαλανδριανή (Π)	Λευκό	NX-1	
25026	S	Σπεδός-Κάψαλα	Λευκό	NX-2,3, IOS	
25032	S	Σπεδός	Λευκό	NX-2, IOS	
25033	S	Ημιτελής	Λευκό	NX-2, IOS	
25034	S	Σπεδός	Γκριζωπό	NX-2, IOS	
25035	S	Χαλανδριανή	Λευκό	NX-2	
25038	S	Δωκαθίσματα (Α)	Λευκό	NX-2, IOS, SY?	Πολύ μικρή πιθανότητα να είναι από την Σύρο, καθώς έχει μικρή διαφάνεια, είναι πλήρως ασβεστιτικό και δεν έχει την χαρακτηριστική υφή της Σύρου
25055	S	Δωκαθίσματα	Λευκό	NX-2, IOS, SY?	Πολύ μικρή πιθανότητα να είναι από την Σύρο, καθώς έχει μικρή διαφάνεια, είναι πλήρως ασβεστιτικό και δεν έχει την χαρακτηριστική υφή της Σύρου
25061	S	Σπεδός	Λευκό	NX-2,3, IOS	
25066	S	Δωκαθίσματα	Λευκό	NX-2,3	
25077	S	Σπεδός	Υπόλευκο	NX-2, IOS?	Μικρότερη πιθανότητα για ίο από στατιστική ανάλυση με όλες τις παραμέτρους
25123	S	Δωκαθίσματα	Λευκό (Λευκή φλ.)	NX-2, IOS	
25124	S	Σπεδός	Λευκό/ Υπόλευκο	NX-2, IOS	
25127	S	Σπεδός	Λευκό	NX-2, IOS	
30026	W	Σπεδός	Λευκό	NX-2, IOS, SY?	Πολύ μικρή πιθανότητα να είναι από την Σύρο, καθώς έχει μικρή διαφάνεια, είναι πλήρως ασβεστιτικό και δεν έχει την χαρακτηριστική υφή της Σύρου
30027	N	Σπεδός	Λευκό	NX-2	

Κωδ.	Περιοχή	Τύπος/ Υποκατηγορία	Χρώμα/ Φλέβες	Προέλευση	Σχόλια
30028	S	Σπεδός	Λευκό (Κόκκινη φλ.)	NX-3, IOS	
30416	S	Δωκαθίσματα	Λευκό/ Υπόλευκο	NX-2, IOS	
30420	S	Δωκαθίσματα	Λευκό	NX-2, IOS	

Πίνακας Π.4. Αποτελέσματα αναλύσεων για τα θραύσματα αγγείων που βρέθηκαν στην Κέρο. «Μπολ Γ-Χ» είναι μπολ με γυριστό χείλος, γραμμωτό είναι το μάρμαρο με λευκές, γκρι και σκούρες γκρι λεπτές παράλληλε φλέβες, D είναι το ποσοστό του δολομίτη και Tr σημαίνει ότι ίσως έχει ελάχιστη ποσότητα δολομίτη η οποία δεν ξεχωρίζει από τον θόρυβο.

Κωδ.	Τύπος	Χρώμα	D %	MGS (mm)	Mn ²⁺ (r.u.)	Width (G)	Fe ³⁺ (r.u.)	δ ¹³ C ‰	δ ¹⁸ O ‰
18	Μπολ	Λευκό	Tr	0,5	331,2	1,9	1,9	2,01	-6,98
120	Λεκάνη	Λευκό	-	1,5	1604,9	2,2	11,9	1,54	-8,20
192	Κύπελλο	Γκρι (Γραμμωτό)	Tr	0,5	307,3	2,2	2,9	0,41	-1,54
207	Λεκάνη	Υπόλευκο	-	2,0	698,2	1,7	10,6	2,12	-4,08
253	Λεκάνη	Υπόλευκο/ Γκριζωπό	-	3,0	3389,8	1,9	15,6	2,70	-8,53
364	Λεκάνη	Λευκό	-	1,0	298,7	1,7	5,1	1,99	-6,41
877	Μπολ	Υπόλευκο/ Γκριζωπό	-	1,0	645,1	1,9	7,9	1,73	-7,74
892	Μπολ	Λευκό	-	1,0	359,1	1,8	3,3	2,11	-6,99
913	Λεκάνη	Γκρι (Γραμμωτό)	-	0,5	736,2	1,4	4,2	0,23	-6,38
918	Παλέτα	Λευκό	-	2,0	271,9	1,5	1,8	1,94	-4,90
1203	Μπολ	Λευκό	10%	1,0	36,0	1,5	1,9	1,96	-5,45
1402	Μπολ Γ-Χ	Ασαφές	Tr	0,5	1584,7	1,7	4,4	1,95	-11,91
1410	Μπολ	Λευκές/γκρι ζώνες	-	1,0	521,3	2,1	4,1	1,62	-4,70
1518	Δίσκος (πώμα)	Υπόλευκο/ Γκριζωπό	Tr	0,5	1237,2	1,6	6,1	1,69	-9,61
1560	Μπολ	Λευκό	-	1,0	1264,9	1,8	17,8	1,64	-4,36
1712	Μπολ Γ-Χ	Λευκό (Λευκή φλ.)	11%	1,0	1029,6	1,6	9,0	3,81	-2,67
1734	Μπολ Γ-Χ	Λευκό	-	1,0	775,8	1,9	1,7	1,67	-5,49
1744	Λεκάνη	Λευκό	-	1,0	462,2	1,6	12,9	1,15	-7,79
1750	Μπολ Γ-Χ	Λευκό	-	1,0	411,8	1,5	6,6	1,25	-7,83
2012	Μπολ	Λευκό	-	2,5	178,6	3,4	4,2	3,76	-7,61
2116	Μπολ	Λευκό	13%	1,0	737,0	2,0	12,7	3,75	-2,71
2132	Κύπελλο	Σκούρο γκρι	-	0,5	334,2	2,2	4,2	0,86	-1,58
2162	Μπολ	Λευκό	Tr	1,0	595,3	1,8	5,9	1,87	-5,23

Κωδ.	Τύπος	Χρώμα	D %	MGS (mm)	Mn ²⁺ (r.u.)	Width (G)	Fe ³⁺ (r.u.)	δ ¹³ C ‰	δ ¹⁸ O ‰
2181	Μπολ	Λευκό	-	1,0	485,6	1,5	4,7	2,08	-4,27
2602	Μπολ	Λευκό	13%	2,0	1692,6	1,9	7,6	3,94	-1,32
2752	Λεκάνη	Υπόλευκο	10%	1,2	2154,0	5,5	5,4	4,34	-4,36
2808	Μπολ	Λευκό	24%	1,0	711,1	1,7	11,8	3,76	0,83
3101	Μπολ	Λευκό	3%	2,0	402,0	1,6	5,2	3,78	-2,73
3136	Μπολ	Υπόλευκο/ Γκριζωπό	-	2,0	90,1	2,1	17,6	2,52	-3,46
5633	Κύπελλο	Λευκές/γκρι ζώνες	-	1,0	70,2	2,5	6,7	2,89	-4,81
10617	Μπολ	Λευκό	Tr	1,2	463,8	1,5	29,7	1,08	-4,63
10713	Λεκάνη	Γκριζωπό	Tr	2,1	201,6	1,6	13,8	1,21	-4,38
12317	Μπολ	Λευκές/γκρι ζώνες	Tr	2,0	194,7	1,7	18,3	1,29	-4,43
20155	Κύπελλο	Γκρι (Γραμμωτό)	Tr	0,5	318,8	2,8	4,0	2,76	-1,67
20158	Μπολ	Λευκό	17%	0,6	273,6	3,6	6,3	1,87	-1,84
20171	Μπολ	Λευκό	-	1,0	328,3	1,6	4,8	2,02	-6,40
20206	Μπολ	Λευκό	-	1,1	440,6	1,5	5,2	1,56	-6,10
20208	Μπολ	Γκρι (Γραμμωτό)	3%	0,5	288,0	2,6	3,5	1,51	-1,20
20306	Μπολ	Λευκό	43%	1,1	253,5	1,9	11,0	1,42	-2,91
20311	Ledge-Lug Μπολ	Γκρι (Γραμμωτό)	9%	0,5	606,8	2,6	7,1	0,96	-1,77
20409	Μπολ	Υπόλευκο	59%	2,0	287,6	-	5,8	1,42	-2,87
20503	Ledge-Lug Μπολ	Λευκό	67%	1,5	397,1	-	7,5	2,94	-5,37
20511	Κύπελλο	Λευκό	-	1,0	428,0	1,5	3,8	0,91	-5,41
20529	Μπολ	Ασαφές	Tr	1,5	2122,0	1,7	5,3	1,95	-11,05
20726	Μπολ	Γκρι (Γραμμωτό)	Tr	1,0	195,6	2,3	2,7	3,38	-1,79
20733	Μπολ	Λευκό	-	1,5	639,9	2,0	3,8	1,91	-7,83
20737	Μπολ	Λευκό	57%	1,5	157,3	-	7,9	1,30	-2,65
20738	Λεκάνη	Λευκό	3%	1,5	201,0	1,6	4,0	1,63	-3,70
25004	Λεκάνη	Υπόλευκο	2%	1,1	3198,0	1,5	16,7	2,04	-6,78
25015	Μπολ Γ-Χ	Υπόλευκο/ Γκριζωπό	Tr	1,3	763,7	1,6	10,0	2,23	-11,06
25028	Λεκάνη	Υπόλευκο (λεπτή φλ.?)	Tr	1,2	317,5	1,6	5,6	2,16	-4,98
25044	Μπολ	Λευκό	2%	1,3	4697,3	1,7	11,7	2,75	-7,63
25057	Μπολ με λαβή	Λευκό	-	1,0	642,4	1,6	16,7	2,06	-5,90
25064	Μπολ	Λευκό	2%	1,2	931,0	1,5	4,7	2,16	-10,86
25070	Μπολ	Υπόλευκο	2%	1,5	838,9	1,5	3,7	0,49	-5,80
25080	Μπολ	Υπόλευκο/ Γκριζωπό (Γραμμωτό?)	15%	0,9	606,4	1,6	13,2	3,66	-2,49
25094	Κωνικό Μπολ	Υπόλευκο	37%	1,5	151,6	1,7	13,3	2,38	-2,43

Κωδ.	Τύπος	Χρώμα	D %	MGS (mm)	Mn ²⁺ (r.u.)	Width (G)	Fe ³⁺ (r.u.)	δ ¹³ C ‰	δ ¹⁸ O ‰
25112	Μπολ	Λευκό (γαλακτώδες)	3%	1,2	5596,5	1,8	76,0	2,06	-9,37
25121	Λεκάνη	Λευκό	-	1,2	137,3	1,7	9,8	1,87	-3,88
30001	Μπολ Γ-Χ	Λευκές/γκρι ζώνες	Tr	1,5	907,2	1,6	7,5	0,99	-6,88
30003	Μπολ	Λευκό	-	1,1	597,0	1,6	2,7	2,51	-5,18
30006	Λεκάνη	Λευκό	Tr	1,5	517,8	1,6	13,5	2,06	-6,52
30008	Μπολ	Υπόλευκο/Γκριζωπό	Tr	1,1	3442,2	1,9	6,4	2,37	-4,70
30012	Μπολ	Υπόλευκο	Tr	2,0	281,2	1,8	5,5	2,18	-7,50
30415	Μπολ	Λευκό (γαλακτώδες)	-	0,9	339,8	2,3	4,2	2,21	-5,74
30455	Μπολ	Λευκό	-	1,5	34,8	1,1	1,7	2,05	-8,88
30456	Μπολ	Γκριζωπό	-	1,5	368,6	1,8	5,3	2,36	-4,45

Πίνακας 5. Προέλευση του μαρμάρου για τα θραύσματα αγγείων που βρέθηκαν στην Κέρο. «Μπολ Γ-Χ» είναι μπολ με γυριστό χείλος, γραμμωτό είναι το μάρμαρο με λευκές, γκρι και σκούρες γκρι λεπτές παράλληλε φλέβες, D είναι το ποσοστό του δολομίτη και Tr σημαίνει ότι ίσως έχει ελάχιστη ποσότητα δολομίτη η οποία δεν ξεχωρίζει από τον θόρυβο, «Α.Π.» σημαίνει άγνωστη προέλευση, περιοχή που δεν υπάρχει στην βάση δεδομένων.

Κωδ.	Τύπος	Χρώμα	D %	MGS (mm)	Προέλευση
18	Μπολ	Λευκό	Tr	0,5	NX-1
120	Λεκάνη	Λευκό	-	1,5	NX-2,3, IOS
192	Κύπελλο	Γκρι (Γραμμωτό)	Tr	0,5	NX-1
207	Λεκάνη	Υπόλευκο	-	2,0	NX-3 ή KE-2
253	Λεκάνη	Υπόλευκο/Γκριζωπό	-	3,0	NX-H1
364	Λεκάνη	Λευκό	-	1,0	NX-2 ή IOS
877	Μπολ	Υπόλευκο/Γκριζωπό	-	1,0	NX-2 ή IOS
892	Μπολ	Λευκό	-	1,0	NX-2
913	Λεκάνη	Γκρι (Γραμμωτό)	-	0,5	NX-1
918	Παλέτα	Λευκό	-	2,0	NX-2 ή NX-3
1203	Μπολ	Λευκό	10%	1,0	Α.Π. ή NX-2, IOS
1402	Μπολ Γ-Χ	Ασαφές	Tr	0,5	NX-1
1410	Μπολ	Λευκές/γκρι ζώνες	-	1,0	NX-2 ή IOS
1518	Δίσκος (πώμα)	Υπόλευκο/Γκριζωπό	Tr	0,5	NX-1
1560	Μπολ	Λευκό	-	1,0	NX-2 ή IOS
1712	Μπολ Γ-Χ	Λευκό (Λευκή φλ.)	11%	1,0	Α.Π. ή NX-2
1734	Μπολ Γ-Χ	Λευκό	-	1,0	NX-2
1744	Λεκάνη	Λευκό	-	1,0	NX-2 ή IOS
1750	Μπολ Γ-Χ	Λευκό	-	1,0	NX-2 ή IOS
2012	Μπολ	Λευκό	-	2,5	NX-2?
2116	Μπολ	Λευκό	13%	1,0	Α.Π. ή NX-2, PA?
2132	Κύπελλο	Σκούρο γκρι	-	0,5	NX-1
2162	Μπολ	Λευκό	Tr	1,0	NX-2 ή IOS

Κωδ.	Τύπος	Χρώμα	D %	MGS (mm)	Προέλευση
2181	Μπολ	Λευκό	-	1,0	NX-2, IOS, SY
2602	Μπολ	Λευκό	13%	2,0	Α.Π. ή NX-3
2752	Λεκάνη	Υπόλευκο	10%	1,2	Α.Π. ή NX-2
2808	Μπολ	Λευκό	24%	1,0	Α.Π. ή NX-2
3101	Μπολ	Λευκό	3%	2,0	Α.Π. ή NX-3
3136	Μπολ	Υπόλευκο/Γκριζωπό	-	2,0	NX-2 ή PA-M
5633	Κύπελλο	Λευκές/γκρι ζώνες	-	1,0	IOS ή NX-2
10617	Μπολ	Λευκό	Tr	1,2	NX-2, IOS, KE-2
10713	Λεκάνη	Γκριζωπό	Tr	2,1	NX-2 ή IOS
12317	Μπολ	Λευκές/γκρι ζώνες	Tr	2,0	NX-2 ή IOS
20155	Κύπελλο	Γκρι (Γραμμωτό)	Tr	0,5	NX-2 ή IOS
20158	Μπολ	Λευκό	17%	0,6	NX-1
20171	Μπολ	Λευκό	-	1,0	NX-2, IOS, KE-1
20206	Μπολ	Λευκό	-	1,1	NX-2
20208	Μπολ	Γκρι (Γραμμωτό)	3%	0,5	NX-1 ή IOS
20306	Μπολ	Λευκό	43%	1,1	NX-2 ή IOS
20311	Ledge-Lug Μπολ	Γκρι (Γραμμωτό)	9%	0,5	NX-1
20409	Μπολ	Υπόλευκο	59%	2,0	NX-2,3, PA-M, IOS, KE-2
20503	Ledge-Lug Μπολ	Λευκό	67%	1,5	NX-2,3, IOS, KE-1
20511	Κύπελλο	Λευκό	-	1,0	NX-2
20529	Μπολ	Ασαφές	Tr	1,5	NX-3
20726	Μπολ	Γκρι (Γραμμωτό)	Tr	1,0	IOS ή NX-2
20733	Μπολ	Λευκό	-	1,5	NX-2 ή KE-2
20737	Μπολ	Λευκό	57%	1,5	NX-2, PA-M, KE-1
20738	Λεκάνη	Λευκό	3%	1,5	NX-2 ή IOS
25004	Λεκάνη	Υπόλευκο	2%	1,1	NX-2 ή IOS
25015	Μπολ Γ-Χ	Υπόλευκο/Γκριζωπό	Tr	1,3	NX-2,3, IOS
25028	Λεκάνη	Υπόλευκο (λεπτή φλ.?)	Tr	1,2	NX-2, IOS, KE-1, SY
25044	Μπολ	Λευκό	2%	1,3	NX-3
25057	Μπολ με λαβή	Λευκό	-	1,0	NX-2, IOS, KE-1
25064	Μπολ	Λευκό	2%	1,2	NX-2,3
25070	Μπολ	Υπόλευκο	2%	1,5	NX-2,3
25080	Μπολ	Υπόλευκο/Γκριζωπό (Γραμμωτό)	15%	0,9	Α.Π. ή NX-2
25094	Κωνικό Μπολ	Υπόλευκο	37%	1,5	NX-2, PA-M, IOS
25112	Μπολ	Λευκό (γαλακτώδες)	3%	1,2	NX-2?
25121	Λεκάνη	Λευκό	-	1,2	NX-2, KE-1, SY
30001	Μπολ Γ-Χ	Λευκές/γκρι ζώνες	Tr	1,5	NX-2,3, IOS
30003	Μπολ	Λευκό	-	1,1	NX-2
30006	Λεκάνη	Λευκό	Tr	1,5	NX-2,3, IOS, KE-2
30008	Μπολ	Υπόλευκο/Γκριζωπό	Tr	1,1	NX-2, IOS
30012	Μπολ	Υπόλευκο	Tr	2,0	NX-2,3, KE-2
30415	Μπολ	Λευκό (γαλακτώδες)	-	0,9	NX-2, IOS
30455	Μπολ	Λευκό	-	1,5	NX-2
30456	Μπολ	Γκριζωπό	-	1,5	NX-2,3, IOS, KE-2