

**ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ
ΤΟΜΕΑΣ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ-ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑΣ-ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑΣ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΜΑΡΙΑ Σ. ΤΣΑΜΑΚΗ

**ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΑΡΧΑΙΩΝ ΑΓΓΕΙΟΠΛΑΣΤΙΚΩΝ
ΟΣΤΡΑΚΩΝ**

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ :ΤΣΙΡΑΜΠΙΔΗΣ ΑΝΑΝΙΑΣ, ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ Α.Π.Θ.

**Θεσσαλονίκη
2005**

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ.....	Σελ. 2
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ^ο : ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	3
1.1 Γενικά.....	3
1.2 Περίληψη.....	3
1.3 Συμπεράσματα.....	4
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ^ο : ΚΕΡΑΜΙΚΑ.....	6
2.1 Αντιδράσεις και μετατροπές που συμβαίνουν κατά την έψηση των κεραμικών αντικειμένων.....	6
2.2 Εκπομπή φθορίου στην ατμόσφαιρα κατά την παρασκευή κεραμικών προϊόντων από αργιλικές πρώτες ύλες.....	12
2.3 Νέες εφαρμογές της αργίλου στα κεραμικά.....	14
2.3.1 Μονολιθικοί φορείς καταλυτών.....	14
2.3.2 Κεραμικές μεμβράνες.....	15
2.3.3 Μόνιμα καλούπια χυτηρίων.....	16
2.3.4 Θερμικοί εναλλακτές.....	16
2.3.5 Καλούπια για χύτευση με τηκόμενο μοντέλο.....	16
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ^ο : ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ.....	17
3.1 Γενικά.....	17
3.2 Ανάλυση με Νετρονική Ενεργοποίηση.....	20
3.3 Περιθλασιμετρία Ακτίνων-Χ.....	28
3.4 Θερμοφωταύγεια.....	36
3.5 Φασματομετρία Ατομικής Εκπομπής με Επαγωγικά Συζευγμένο Πλάσμα Αργού.....	45
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	52

Ευχαριστίες

Για τη επιτυχή ολοκλήρωση της εν λόγω διπλωματικής εργασίας συνέβαλλε καθοριστικά ο επιβλέπων κ. Τσιραμπίδης Ανανίας, Καθηγητής Α.Π.Θ., τον οποίο και ευχαριστώ θερμά για την εμπιστοσύνη που έδειξε στο πρόσωπό μου, τις πολύτιμες συμβουλές του, την υπομονή και κατανόηση που έδειξε και για την δυνατότητα που μου έδωσε να ασχοληθώ με ένα τόσο ενδιαφέρον θέμα το οποίο αποτέλεσε για μένα μια νέα πηγή γνώσης.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω, επίσης, τους Γονείς μου για την συμπαράστασή τους και όλους όσους με βοήθησαν να φέρω σε πέρας αυτήν την εργασία.

Θεσσαλονίκη, Σεπτέμβριος 2005

ΤΣΑΜΑΚΗ Σ. ΜΑΡΙΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 ΓΕΝΙΚΑ

Ο όρος *κεραμική* προέρχεται από την αρχαία ελληνική λέξη *κέραμος*, για την ετυμολογική προέλευση της οποίας έχουν διατυπωθεί διάφορες απόψεις. Μερικοί πιστεύουν ότι ετυμολογικά η λέξη *κέραμος* προέρχεται από το ρήμα *κεράννυμι*, που σημαίνει *αναμειγνύω*, ενώ άλλοι υποστηρίζουν ότι προέρχεται από το λατινικό ρήμα *cremo* που σημαίνει *καίω*.

Η προέλευση αυτή του όρου επιβεβαιώνει το γεγονός ότι η κεραμική υπήρξε μια από τις αρχαιότερες μορφές τέχνης, αλλά και τεχνολογίας, που χρησιμοποίησε ο άνθρωπος.

Στο παρελθόν, κυρίως πριν την ανάπτυξη της σύγχρονης βιομηχανικής κεραμικής, ως κεραμικό προϊόν θεωρούνταν κάθε αντικείμενο το οποίο ήταν φτιαγμένο εξολοκλήρου ή κυρίως από αργιλικό υλικό, το οποίο αφού του είχε δοθεί κάποια μορφή ψήνονταν σε τέτοια θερμοκρασία ώστε να αποκτήσει την αντοχή που χρειαζόταν για να χρησιμοποιηθεί στην καθημερινή ζωή.

Σήμερα ως κεραμικό μπορεί να θεωρηθεί καθέ προϊόν το οποίο αποτελείται από μη μεταλλικό, μη οργανικό υλικό (ή μείγμα υλικών) και έχει υποστεί θερμική επεξεργασία. (RYAN, 1978).

Τα αρχαία κεραμικά αντικείμενα, τα οποία διασώθηκαν μέχρι σήμερα, αποτελούν σημαντικότερα τεκμήρια για τον τρόπο ζωής του ανθρώπου στο πέρασμα των αιώνων, τις συνήθειές του, της αισθητικής του αντίληψης, καθώς και της νοητικής του εξέλιξης. Για το λόγο αυτό αποτελούν αντικείμενο έρευνας και επιστημονικής αναζήτησης, σήμερα μάλιστα που με τη συμβολή των θετικών επιστημών στον τομέα αυτό μπορούν να εξαχθούν πιο ολοκληρωμένα και αξιόπιστα συμπεράσματα.

1.2 ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία επιχειρείται μια σύντομη παρουσίαση τεσσάρων μεθόδων ανάλυσης, οι οποίες προέρχονται από τον χώρο των θετικών επιστημών, αλλά μπορούν να εφαρμοστούν στη μελέτη αρχαίων αγγειοπλαστικών οστράκων για την

εξαγωγή συμπερασμάτων αρχαιολογικού ενδιαφέροντος. Επιπλέον, καθώς τα κεραμικά αντικείμενα όχι μόνο εξακολουθούν να χρησιμοποιούνται στην καθημερινή ζωή, αλλά βρίσκουν συνεχώς νέες εφαρμογές στην βιομηχανία γίνεται ξεχωριστή αναφορά στις ορυκτολογικές μεταβολές που συμβαίνουν κατά την έψησή τους και σε ορισμένες σύγχρονες εφαρμογές τους.

Οι μέθοδοι που περιγράφονται είναι η *Ανάλυση με Νετρονική Ενεργοποίηση*, η *Περιθλασιμετρία Ακτίνων-X*, η μέθοδος της *Θερμοφωταύγειας* και η *Φασματομετρία Ατομικής Εκπομπής με Επαγωγικά Συζευγμένο Πλάσμα Αργού*. Αναφέρονται οι βασικές αρχές στις οποίες στηρίζονται οι μέθοδοι αυτές, οι εφαρμογές που βρίσκουν, οι διαδικασίες που ακολουθούνται κατά την ανάλυση και οι ποσότητες των δειγμάτων που χρησιμοποιούνται, τα όργανα που απαιτούνται, καθώς και οι πιθανές πηγές σφαλμάτων κατά τις μετρήσεις.

Η συλλογή των παραπάνω στοιχείων πραγματοποιήθηκε με βιβλιογραφική έρευνα σε επιστημονικά συγγράμματα και περιοδικά, τα οποία παραθέτονται στη βιβλιογραφία της εργασίας.

1.3 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από τη βιβλιογραφική έρευνα που πραγματοποιήθηκε προκύπτουν τα παρακάτω συμπεράσματα για τις μεθόδους ανάλυσης που μελετήθηκαν:

1. Η Ανάλυση με Νετρονική Ενεργοποίηση είναι μια ακριβής μέθοδος ενόργανου προσδιορισμού των στοιχείων που υπάρχουν στο δείγμα του οστράκου. Επιτρέπει την ταυτόχρονη μέτρηση μεγάλου αριθμού τόσο των κύριων στοιχείων, που υπάρχουν σε αυτό, όσο και των ιχνοστοιχείων δίνοντας έτσι τη δυνατότητα να πραγματοποιηθούν συγκρίσεις μεταξύ διαφορετικών οστράκων, να προσδιοριστεί η περιοχή προέλευσης των πρώτων υλών των κεραμικών, χωρίς να απαιτεί την καταστροφή του οστράκου, καθώς οι ποσότητες δείγματος που χρησιμοποιούνται δεν ξεπερνούν τα 100 mg. Βασίζεται στη μέτρηση της ραδιενέργειας που εκπέμπεται από τα ραδιενεργά ισότοπα των στοιχείων που προκύπτουν από πυρηνικές αντιδράσεις μέσα σε πυρηνικούς αντιδραστήρες, η ύπαρξη των οποίων αυξάνει το κόστος εφαρμογής της μεθόδου.
2. Η Περιθλασιμετρία Ακτίνων-X ανήκει στις μεθόδους που εξετάζουν την ορυκτολογική σύσταση των οστράκων, δίνοντας έτσι στοιχεία τα οποία

χρησιμοποιούνται για να προσδιοριστεί ο τρόπος κατασκευής των κεραμικών και να διαχωριστούν πιθανές διαφορετικές τεχνοτροποιές, ενώ βοηθά και αυτή στον προσδιορισμό των πρώτων υλών που χρησιμοποιήθηκαν. Στα περιθλασιογράμματα που προκύπτουν από την ακτινογραφική εξέταση των δειγμάτων αναγνωρίζονται οι χαρακτηριστικές ανακλάσεις των διάφορων ορυκτών και συνεπώς η ύπαρξή τους στο δείγμα, ενώ από τις εντάσεις των ανακλάσεων αυτών μπορούν να υπολογιστούν τόσο το ποσοστό συμμετοχής του κάθε ορυκτού όσο και ο βαθμός κρυσταλλικότητάς τους.

3. Η μέθοδος της Θερμοφωταύγειας αποτελεί την πλέον κατάλληλη μέθοδο χρονολόγησης, όταν εξετάζονται αρχαία αγγειοπλαστικά όστρακα και υπερτερεί σαφώς της μεθόδου του ραδιοάνθρακα και της θερμοπαραμένουσας μαγνήτισης. Στηρίζεται στη μέτρηση του φωτός που εκπέμπεται, όταν το όστρακο ξαναθερμανθεί στο εργαστήριο σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των 500°C και το οποίο εκπέμπεται από τα φωταυγή κέντρα του οστράκου που εντοπίζονται κυρίως στους κρυστάλλους χαλαζία και αστρίων. Η ενέργεια που ελευθερώνεται με τη μορφή φωτός έχει αποθηκευτεί στα όστρακα κατά τη μακρά περίοδο του αρχαιολογικού χρόνου, τόσο εξαιτίας της ύπαρξης ραδιενεργών στοιχείων μέσα στα ίδια τα όστρακα, όσο και στο άμεσο περιβάλλον ταφής τους.

4. Η Φασματομετρία Ατομικής Εκπομπής με Επαγωγικά Συζευγμένο Πλάσμα Αργού όπως και η μέθοδος της Νετρονικής Ενεργοποίησης, χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των χημικών στοιχείων που υπάρχουν στα όστρακα. Στην ουσία, πρόκειται για εφαρμογή της φασματομετρίας ατομικής εκπομπής στην οποία χρησιμοποιείται ως πηγή διεγερμένων ατόμων το επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα Αργού που αποτελεί μια ισχυρότατη πηγή, εξαιτίας της εξαιρετικά υψηλής του θερμοκρασίας (>6500° K). Αποτέλεσμα του συνδυασμού αυτού είναι η μέθοδος να παρέχει μετρήσεις μεγάλης ακρίβειας (υπολογίζονται συγκεντρώσεις στοιχείων έως και λίγα ppm), καθώς το πλάσμα αυτό μπορεί να διεγείρει την πλειοψηφία των στοιχείων του Περιοδικού Πίνακα τα οποία, όταν αποδιεγείρονται εκπέμπουν την επιπλέον ενέργειά τους ως κβάντα φωτός με μήκη κύματος χαρακτηριστικά για κάθε στοιχείο και εντάσεις ανάλογες της αφθονίας του στοιχείου στο δείγμα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο

ΚΕΡΑΜΙΚΑ

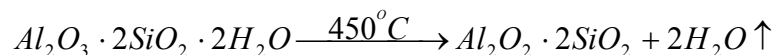
2.1 ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΚΑΙ ΜΕΤΑΤΡΟΠΕΣ ΠΟΥ ΣΥΜΒΑΙΝΟΥΝ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΕΨΗΣΗ ΤΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΩΝ

Στο κεφάλαιο αυτό επιχειρείται η παρουσίαση των αντιδράσεων που γίνονται κατά τη διάρκεια της έψησης ενός τυπικού κεραμικού προϊόντος το οποίο αποτελείται από αργίλικά και πυριτικά ορυκτά, καθώς και από υλικά σύντηξης.

Τα υλικά σύντηξης, τα οποία επηρεάζουν σημαντικά την θερμοκρασία τήξης, είναι K_2O , Na_2O , CaO , MgO , Fe_2O_3 , TiO_2 κ.ά. (ΜΙΧΑΗΛΙΔΗΣ et al., 2001).

Αρχικά, σε θερμοκρασία $100^{\circ}C$ περίπου, γίνεται η απομάκρυνση της υγρασίας η οποία έχει παραμείνει στο κεραμικό σώμα μετά την ξήρανσή του σε θερμοκρασία δωματίου, καθώς και της υδροσκοπικής υγρασίας την οποία απέκτησε το σώμα από την ατμόσφαιρα (RYAN, 1978).

Σε θερμοκρασία $450^{\circ}C$ περίπου, ο **καολινίτης** αρχίζει να αποσυνθέτεται, χάνοντας τα υδροξύλιά του με τη μορφή νερού (υδρατμών). Διάφορες έρευνες απόδειξαν ότι η αφυδάτωση αυτή ακολουθεί, σχεδόν, μια πρώτης τάξης αντίδραση. Η ακριβής, όμως, φύση του τελικού προϊόντος της αντίδρασης αυτής υπήρξε θέμα διαμάχης. Ενώ αρχικά πίστευαν ότι αποτελούνται από μείγμα άμορφου Al_2O_3 και άμορφου SiO_2 στη συνέχεια αποδείχθηκε ότι το προϊόν αυτό έχει συγκεκριμένα δομικά χαρακτηριστικά τα οποία μοιάζουν με αυτά του καολινίτη. Πράγματι, με αποκατάσταση του νερού (των υδροξυλίων) μπορεί να μετατραπεί και πάλι σε καολινίτη. Έτσι, έχει επικρατήσει το όνομα **μετακαολινίτης** για το προϊόν της παρακάτω αντίδρασης (WORRALL, 1986):



καολινίτης

μετακαολινίτης υδρατμοί

Όπως φαίνεται από την τελευταία αντίδραση, το SiO_2 που απελευθερώνεται σχηματίζει χριστοβαλίτη. Η σειρά αυτών των αντιδράσεων, την οποία πρότειναν πρώτοι οι Brindley και Nakahira, είναι η πλέον αποδεκτή (WORRALL, 1986).

Ο καθαρός μουλίτης (73% Al_2O_3) παραμένει σταθερός μέχρι τους 1850°C , ενώ η παρουσία του χριστοβαλίτη δημιουργεί υγρή φάση στους 1590°C . Έτσι, η έψηση των πυρίμαχων με μουλίτη δεν συνεχίζεται σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 1650°C , εξαιτίας προσμείξεων SiO_2 , που πιθανώς να προκαλούνται, από απόμειξη, καθώς η μουλιτίωση προχωρά (BURST, 1991).

Για τα άλλα ορυκτά της ομάδας του καολινίτη (δικίτης, νακρίτης, αλλουσίτης κ.ά.), αν και δεν έχουν γίνει τόσο λεπτομερείς έρευνες, έχει βρέθει ότι με έψηση πάνω από τους 1000°C σχηματίζουν φάσεις του σπινελίου (WORRALL, 1986).

Τα **ορυκτά της ομάδας του μοντοριλονίτη** (μοντοριλονίτης, νοντρονίτης, εκτορίτης, σαπωνίτης, βειδελίτης και σοκονίτης), εξαιτίας της διάφορης χημικής τους σύστασης, κατά την έψηση δίνουν διαφορετικά προϊόντα. Γενικά όμως όπως και ο καολινίτης, χάνουν την απορροφημένη στην εξωτερική επιφάνεια υγρασία τους στους 105°C , ενώ για την απομάκρυνση του ενδοστιβαδικού τους νερού απαιτούνται θερμοκρασίες μεταξύ 120°C και 300°C . Στους 650°C , αν και ανάλογα με το είδος του ορυκτού της ομάδας αυτής μπορεί η θερμοκρασία να διαφέρει, οι ομάδες των υδροξυλίων απομακρύνονται ως υδρατμοί δίνοντας ως προϊόντα άμορφο Al_2O_3 και άμορφο SiO_2 , ενώ καθώς η έψηση συνεχίζεται εμφανίζεται σπινέλιος. Ως τελικά προϊόντα, στους 1400°C , σχηματίζονται, όπως και στην περίπτωση του καολινίτη, μουλίτης και χριστοβαλίτης. Με παρουσία **μαγνησίου** μπορεί να σχηματιστούν, εκτός από μουλίτη και χριστοβαλίτη, κορδιερίτης και περίκλαστο (WORRALL, 1986).

Για τις μετατροπές που υφίσταται ο **μοσχοβίτης** κατά την έψηση έχουν διατυπωθεί διάφορες απόψεις. Κάποιοι επιστήμονες υποστηρίζουν ότι παρατηρείται σταδιακή απώλεια νερού μέχρι τους 800°C , ενώ άλλοι ότι η απώλεια του νερού είναι γρήγορη μεταξύ των 450°C και 850°C (παρόμοιες απόψεις έχουν διατυπωθεί και για το **φλογοπίτη** και **βιοτίτη**). Στους 1000°C τα προϊόντα του μοσχοβίτη είναι $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ή σπινέλιος, ενώ στους 1400°C $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ και ύαλος.

Η αφυδάτωση του **ιλλίτη**, κυρίως αυτού που συναντάται στις αγγλικές πυρίμαχες αργίλους, είναι σχεδόν όμοια με αυτή του καολινίτη. Έτσι λοιπόν, παρατηρείται

μικρή απώλεια νερού κάτω από τους 100°C και μεγαλύτερη μεταξύ των 350°C και 600°C. Οι Grim και Bradley αναφέρουν ότι η δομή του ιλλίτη δεν καταστρέφεται πλήρως μέχρι τους 850°C. Τα υψηλής θερμοκρασίας προϊόντα του ιλλίτη είναι τα ίδια με αυτά του μοσχοβίτη (WORRALL, 1986).

Οι φυσικές άργιλοι εκτός των αργιλικών ορυκτών, που βρίσκονται σε μεγάλη περιεκτικότητα, περιέχουν μικρά ποσά λεπτόκοκκου χαλαζία, αστρίων, ανθρακικών ορυκτών, οξειδίων του σιδήρου, οργανικής ύλης κ.λπ. (ΤΣΙΡΑΜΠΙΔΗΣ, 1996). Πράγματι, έχουν αναφερθεί συστατικά όπως σιδηροπυρίτης (FeS_2), ασβεστίτης (CaCO_3), δολομίτης (CaMgCO_3), γύψος ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) και ανατάσης (TiO_2) (WORRALL, 1986).

Οι **οργανικές ουσίες** που πιθανώς υπάρχουν στο κεραμικό σώμα καταστρέφονται μεταξύ των 300°C και 700°C, ανάλογα με το είδος της οργανικής ουσίας και του ρυθμού έψησης. Η ατμόσφαιρα του φούρνου πρέπει να είναι ισχυρώς οξειδωτική έτσι ώστε ο υπάρχων άνθρακας να οξειδωθεί, σε CO_2 , και να απομακρυνθεί όσο το δυνατόν νωρίτερα, πριν η επιφάνεια του κεραμικού υαλοποιηθεί. Αν επέλθει υαλοποίηση της επιφάνειας, πριν την καύση του άνθρακα, τότε αυτός παραμένει στο σώμα, καθώς το οξυγόνο δεν μπορεί να αντιδράσει μαζί του. Η μη απομάκρυνση του άνθρακα, ιδιαίτερα με την παρουσία σιδήρου, μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση ανεπιθύμητων χρωματισμών που είναι γνωστοί ως *μαύροι ή κόκκινοι πυρήνες*. Είναι προτιμότερο ο υπάρχων σίδηρος να οξειδωθεί στη Fe^{+3} μορφή, γιατί τότε μόνο μπορεί να αποχρωματιστεί με την παρουσία ορισμένων οξειδίων όπως CO και Al_2O_3 (RYAN, 1978).

Άλλες αλλαγές που συμβαίνουν κατά την έψηση στην περιοχή αυτών των θερμοκρασιών (300°-700°C) είναι η μετατροπή του α-χαλαζία (τριγωνικό σύστημα) σε β-χαλαζία (εξαγωνικό σύστημα), μετατροπή που συμβαίνει στους 573°C. Πραγματικά, κάθε μια από τις τρεις πολυμορφίες του SiO_2 (χαλαζίας, τριδυμίτης, χριστοβαλίτης) απαντά σε δύο μορφές, από τις οποίες η μια χαρακτηρίζεται ως α-μορφή και σχηματίζεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, ενώ η άλλη ως β-μορφή και σχηματίζεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες (ΕΛΕΥΘΕΡΙΑΔΗΣ και ΚΟΡΩΝΑΙΟΣ, 2004). Καθώς η μετατροπή αυτή συνοδεύεται από αύξηση του όγκου, ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας κοντά στο σημείο μετατροπής του χαλαζία θα πρέπει να είναι αργός, για κεραμικά που περιέχουν χαλαζία, γιατί μπορούν να προκληθούν σπασίματα και καταστροφή του κεραμικού (RYAN, 1978). Αν ο χαλαζίας είναι

αδρόκοκκος (όπως μπορεί να συμβεί στις φυσικές αργίλους) αντιδρά λίγο κατά την έψηση, ενώ αν είναι αρκετά λεπτόκοκκος συνήθως ενσωματώνεται στην υαλώδη μάζα (WORRALL, 1986).

Όπως αναφέρθηκε ήδη, η παρουσία υλικών σύντηξης και κυρίως ο λόγος τους ως προς τα δύστηκτα συστατικά, επηρεάζει σημαντικά την θερμοκρασία στην οποία θα ψηθεί το κεραμικό (RYAN, 1978). Η παρουσία ιόντων K, Na, Mg και Ca, τα οποία προέρχονται από τους μαρμαρυγίες και άλλα ορυκτά, χαμηλώνουν το σημείο τήξης και αντιδρούν με το SiO_2 , σε θερμοκρασία 1000°C , για να δώσουν ένα ιξώδες υγρό το οποίο κατά την ψήξη δεν κρυσταλλώνεται αλλά στερεοποιείται και δίνει ύαλο, στην οποία τα ιόντα αυτά καταλαμβάνουν τις κενές θέσεις στο πλέγμα Si-O (WORRALL, 1986).

Το ιξώδες αυτής της υγρής φάσης που δημιουργείται επηρεάζει την διάρκεια της έψησης. Αν το υγρό παραμείνει ιξώδες μέχρι τις υψηλές θερμοκρασίες, δεν υπάρχει κίνδυνος να καταστραφεί το κεραμικό. Αντίθετα, αν η υγρή φάση μετατραπεί γρήγορα σε ρευστή με την αύξηση της θερμοκρασίας, τότε η καταστροφή του κεραμικού είναι πιο πιθανή. Ένας άλλος παράγοντας που επηρεάζει τη διάρκεια και τη θερμοκρασία έψησης είναι οι ιδιότητες που θέλουμε το κεραμικό να αποκτήσει. Για παράδειγμα, αν απαιτείται ημιδιαφάνεια τότε το πορώδες θα πρέπει σχεδόν να εξαφανιστεί. Αυτό πετυχαίνεται είτε με υψηλότερη θερμοκρασία έψησης είτε με την παρουσία μεγαλύτερου ποσοστού υλικών σύντηξης, απ' ό,τι θα χρειαζόταν ένα κεραμικό με μεγαλύτερο πορώδες (RYAN, 1978).

Αντιδράσεις όμως μπορούν να συμβούν μεταξύ των κόκκων των ορυκτών και χωρίς την παρουσία υγρής φάσης. Πραγματικά, αντιδράσεις μεταξύ της στερεάς φάσης συμβαίνουν ανεξάρτητα από την παρουσία ή μη της υγρής φάσης. Η διαδικασία αυτή, κατά την οποία λαμβάνει χώρα αμοιβαία διάχυση ατόμων μεταξύ των κόκκων που βρίσκονται σε επαφή ονομάζεται *πυροσυσσωμάτωση*. Κατά την πυροσυσσωμάτωση οι κόκκοι γίνονται λιγότεροι και μεγαλύτεροι και οι πόροι εξαλείφονται. Η ανθεκτικότητα του ψημένου κεραμικού σε αυτήν την περίπτωση δεν οφείλεται στο σχηματισμό υάλου, αλλά στην ενδοσύνδεση των κρυστάλλων των ορυκτών (RYAN, 1978).

Το αποτέλεσμα της έψησης σε ένα κεραμικό αντικείμενο δεν εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία στην οποία αυτό ψήνεται, αλλά και το χρόνο που θα διαρκέσει η έψησή

του. Έτσι, ένα σώμα που θα ψηθεί γρήγορα, σε υψηλή θερμοκρασία θα υποστεί μικρότερη θερμική επεξεργασία από ένα άλλο που θα ψηθεί πιο αργά και σε χαμηλότερη θερμοκρασία. Για το λόγο αυτό η μέτρηση μόνο της θερμοκρασίας του φούρνου δεν αρκεί. Η μελέτη του αποτελέσματος που έχει η θερμική επεξεργασία σε διάφορα πρότυπα υλικά, διάφορων πρότυπων σχημάτων (τα οποία ψήνονται μαζί με το κεραμικό αντικείμενο) δίνουν πιο σαφή εικόνα της επίδρασης της θερμότητας στο υλικό που μας ενδιαφέρει. Τα πρότυπα αυτά υλικά ονομάζονται **πυροσκόπια** (RYAN, 1978).

Τα πιο σημαντικά πυροσκόπια, με τα οποία γίνονται και δοκιμές σε εργαστήρια για τον χαρακτηρισμό μιας αργίλου ως πυρίμαχης ή μη, είναι πρότυποι κώνοι γνωστού σημείου τήξης που μπαίνουν μαζί με το δείγμα δοκιμής στο φούρνο. Το σημείο τήξης δίνεται σε μονάδες SC (Seger Cone) που έχουν την αντιστοιχία:

SC	26	1590°C	SC	31	1690°C
SC	27	1610°C	SC	32	1710°C
SC	28	1630°C	SC	33	1730°C
SC	29	1650°C	SC	34	1750°C
SC	30	1670°C	SC	35	1770°C

κ.ο.κ (ΜΙΧΑΗΛΙΔΗΣ et al., 2001)

Άλλα πυρόμετρα, εκτός των κώνων του Seger, είναι οι ράβδοι του Holdcroft στις οποίες μετριέται το λύγισμα που υφίστανται στις άκρες τους και οι κρίκοι του Buller. Με τη μέθοδο του Buller μετριέται η συστολή που υφίστανται οι κρίκοι πρότυπης σύστασης είτε κατά την διάρκεια της έψησης είτε μετά το τέλος της (RYAN, 1978).

2.2 ΕΚΠΟΜΠΗ ΦΘΟΡΙΟΥ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ, ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ, ΑΠΟ ΑΡΓΙΛΙΚΕΣ ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ

Κατά τη διάρκεια έψησης κεραμικών προϊόντων από αργλικές πρώτες ύλες, οι οποίες περιέχουν φυλλοπυριτικά ορυκτά, με σημαντική περιεκτικότητα σε φθόριο όπως είναι ο μοσχοβίτης και ο ιλλίτης (DEER et al., 1976), εκπέμπεται φθόριο στην ατμόσφαιρα, το οποίο όπως είναι γνωστό προκαλεί καταστροφή του όζοντος της ατμόσφαιρας και ρύπανση του υδροφόρου ορίζοντα (ΠΕΡΡΑΚΗ, 1998).

Στον **ιλλίτη** η περιεκτικότητα σε φθόριο είναι χαμηλότερη εκείνης του **μοσχοβίτη**, γιατί, τα υδροξυλιόντα στον ιλλίτη συγκρατούνται με ισχυρότερες δυνάμεις απ' ότι στον μοσχοβίτη (GRIM, 1968). Έτσι, τα ιόντα του φθορίου, τα οποία αντικαθιστούν τα υδροξυλιόντα στο κρυσταλλικό πλέγμα των φυλλοπυριτικών αυτών ορυκτών (GOLDSCMIDT, 1970), συναντούν μεγαλύτερη δυσκολία, κατά την αντικατάσταση, στον ιλλίτη παρά στον μοσχοβίτη, καθώς η αντικατάσταση είναι τόσο δυσκολότερη όσο ισχυρότερα συγκρατείται στο πλέγμα το ιόν του OH⁻ (HUBNER, 1969). Στον **καολινίτη**, τα αντικαθιστούμενα από ιόντα φθορίου υδροξυλιόντα είναι ελάχιστα, παρά το γεγονός ότι ο καολινίτης περιέχει τον μεγαλύτερο αριθμό υδροξυλίων ανά δομική μονάδα, σε σύγκριση με τα άλλα αργλικά ορυκτά (TROLL και FARZANEH, 1972).

Από τα αργλικά ορυκτά, το μεγαλύτερο ποσοστό εκπεμπόμενου φθορίου αντιστοιχεί στον ιλλίτη και μοσχοβίτη, τα οποία αφ' ενός περιέχουν περισσότερο φθόριο στο πλέγμα τους όπως αναφέρθηκε, (0.3%-0.35%) (TROLL και FARZANEH, 1972) και αφ' ετέρου είναι λιγότερο σταθερά κατά τη θέρμανση (BRINDLEY et al., 1984).

Το ποσό του φθορίου που εκπέμπεται στην ατμόσφαιρα, κατά την έψηση των κεραμικών, εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως:

1. Την ορυκτολογική σύσταση της πρώτης ύλης του κεραμικού (ACKERMAN και KROMER, 1985).
2. Τη θερμοκρασία έψησης, καθώς και το χρόνο παραμονής του κεραμικού στην ίδια θερμοκρασία (DEHNE, 1987).
3. Την ταχύτητα μεταβολής της θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια της έψησης και τη συμπεριφορά της αργλικής ύλης κατά την πυροσυσσωμάτωση (ROUTSCHKA και MAJDIC, 1978).

Η παρουσία ασβεστίτη στην αργιλική πρώτη ύλη μειώνει την εκπομπή φθορίου στην ατμόσφαιρα κατά την έψηση των κεραμικών. Αυτό οφείλεται στο CaO , το οποίο προκύπτει από τη θερμική διάσπαση του ασβεστίτη. Το CaO δεσμεύει το φθόριο, το οποίο ελευθερώνεται από τα αργίλικα ορυκτά, σχηματίζοντας φθορίτη (CaF_2) (RAVAGLIOLI, 1980). Ο φθορίτης, αφενός είναι σχετικά σταθερός σε υψηλές θερμοκρασίες, οπότε δεν διασπάται, με αποτέλεσμα να μη δημιουργεί προβλήματα ρύπανσης στην ατμόσφαιρα και αφ' ετέρου έχει μικρή διαλυτότητα στο νερό (και συνεπώς τοξικότητα), ώστε να μη δημιουργεί προβλήματα ρύπανσης στους υδροφόρους ορίζοντες. Ακόμη, το CaO επειδή κατεβάζει, από κοινού με άλλα οξείδια, τη θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης, συμβάλλει με αυτό τον τρόπο στη μείωση της εκπομπής φθορίου (ΠΕΡΡΑΚΗ, 1998).

Αρνητική επίδραση στην εκπομπή φθορίου έχουν και οι άστριοι, καθώς συμβάλλουν στη δημιουργία υαλώδους φάσης κατά την έψηση και συνεπώς στη μείωση του πορώδους του κεραμικού, που αποτελεί τη δίοδο διαφυγής του φθορίου στην ατμόσφαιρα (ΠΕΡΡΑΚΗ, 1998).

Αντίθετα, η παρουσία σιδηροπυρίτη διευκολύνει την εκπομπή φθορίου (STROHNENGER, 1982). Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι ο σιδηροπυρίτης διασπάται πλήρως σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 700°C με ταυτόχρονη εκπομπή SO_2 , αυξάνοντας με αυτόν τον τρόπο το πορώδες του κεραμικού (ELLIAS, 1980).

Η θερμοκρασία έψησης, όπως αναφέρθηκε, επηρεάζει το ποσό του φθορίου που εκπέμπεται. Η εκπομπή του φθορίου αυξάνει όσο μεγαλύτερη και όσο περισσότερο αργή είναι η αύξηση της θερμοκρασίας. Αντίθετα, πρόωμη πυροσυσσωμάτωση ελαττώνει την ποσότητα του εκπεμπόμενου φθορίου, καθώς δημιουργείται, από χαμηλές θερμοκρασίες ήδη, υαλώδους μάζα η οποία αποφράσσοντας τους πόρους του κεραμικού, εγκλωβίζει το φθόριο (ΠΕΡΡΑΚΗ, 1998).

Σημαντικός παράγοντας είναι, επίσης, η παρουσία ή μη υδρατμών στο φούρνο. Πραγματικά, σε ατμόσφαιρα πλούσια σε υδρατμούς το CaF_2 διασπάται στους 800°C , ενώ σε ατμόσφαιρα φτωχή σε υδρατμούς διασπάται στους 1400°C (STROHNENGER, 1982).

Ακόμη ένας παράγοντας που επηρεάζει την εκπομπή φθορίου είναι η ειδική επιφάνεια των κεραμικών προϊόντων. Με αύξηση της ειδικής επιφάνειας παρατηρείται αύξηση της εκπομπής του φθορίου στην ατμόσφαιρα κατά την έψηση (STROHNENGER, 1982).

2.3 ΝΕΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΑΡΓΙΛΟΥ ΣΤΑ ΚΕΡΑΜΙΚΑ

Υπάρχει σήμερα ένα ευρύ φάσμα νέων εφαρμογών για τα αργιλικά κεραμικά, οι οποίες στηρίζονται στις σημαντικές ιδιότητες του κορδιερίτη, όπως είναι ο χαμηλός συντελεστής θερμικής διαστολής, ο οποίος επιτρέπει επαναλαμβανόμενη, περιοδική θέρμανση χωρίς να προκαλείται φθορά του υλικού. Ο κορδιερίτης χρησιμοποιείται, από το παρελθόν, για την παραγωγή πυρίμαχων προϊόντων και ως επένδυση στις καμίνους.

Τα τελευταία χρόνια όμως, βρέθηκαν νέες σημαντικές εφαρμογές για τον κορδιερίτη μερικές από τις οποίες είναι (BURST, 1990):

1. Μονολιθικοί φορείς καταλυτών.
2. Κεραμικοί υμένες (μεμβράνες).
3. Μόνιμα καλούπια χυτηρίων.
4. Εξαρτήματα θερμικών εναλλακτών.
5. Καλούπια για χύτευση με τηκόμενο μοντέλο.

2.3.1 ΜΟΝΟΛΙΘΙΚΟΙ ΦΟΡΕΙΣ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ

Χρησιμοποιούνται ως συστήματα ελέγχου εκπομπής καυσαερίων στα οχήματα και θεωρούνται σημαντικό τεχνολογικό επίτευγμα. Εκτός από τα οχήματα, χρησιμοποιούνται και σε σταθερές, μόνιμες εγκαταστάσεις. Στην περίπτωση χρήσης τους σε καταλύτες αυτοκινήτων, οι μονολιθικοί φορείς κατασκευάζονται από κορδιερίτη (ο οποίος δημιουργείται με ανάμειξη και θέρμανση αργίλου και τάλκη), ενώ χρησιμοποιείται μουλίτης στις σταθερές εγκαταστάσεις, ειδικά για εφαρμογές όπου οι θερμοκρασίες ξεπερνούν τους 1400°C.

Ο κεραμικός μονολιθικός φορέας, διαμέτρου 4,5 ιντσών, περιλαμβάνει, συνήθως, πάνω από χίλια ανεξάρτητα κανάλια (αγωγούς). Τα κανάλια αυτά μπορούν να είναι στρογγυλά, τετράγωνα, ορθογώνια, εξαγωνικά ή κυψελοειδή. Αφού ο φορέας κατασκευαστεί και ψηθεί καλύπτεται με κράμα λευκόχρυσου, το οποίο δρα ως εξυγιαντικό των επιβλαβών αερίων της εξάτμισης, καθώς αυτά διέρχονται από τα κανάλια.

Οι μονολιθικοί φορείς καταλυτών είναι μια σημαντική, σχετικά νέα, εφαρμογή για τη χρήση της αργίλου στην κεραμική βιομηχανία, η οποία αποφέρει ετησίως

δισεκατομμύρια δολλαρίων στην παγκόσμια αγορά (στις Η.Π.Α. οι ετήσιες πωλήσεις ξεπερνούν τα \$800.000.000).

2.3.2 ΚΕΡΑΜΙΚΕΣ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ

Μια άλλη σημαντική εφαρμογή για την εξυγίανση των καυσαερίων των αυτοκινήτων, είναι η χρήση των *κεραμικών μεμβρανών* (HURLEY, 1987). Οι κεραμικές αυτές μεμβράνες, καθώς είναι ανθεκτικές στις υψηλές θερμοκρασίες και στη διάβρωση, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως συμπλήρωμα στα πολυμερή και τα λεπτής επίστρωσης σύνθετα υλικά για διάφορες εφαρμογές διήθησης στη βιομηχανία.

Ανάμεσα στα πλεονεκτήματα των κεραμικών μεμβρανών περιλαμβάνεται η ικανότητά τους να αντέχουν σε θερμοκρασίες επεξεργασίας μέχρι 1000°C και το γεγονός ότι δεν καταστρέφονται από τα εξαιρετικώς διαβρωτικά καθαριστικά και τον ατμό υπο πίεση, που χρησιμοποιούνται ως απολυμαντικά ή αποστειρωτικά μέσα.

Οι μεμβράνες αυτές μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως διατάξεις ελέγχου εκπομπής σε πετρελαιοκίνητα οχήματα (μέσα μαζικής μεταφοράς κ.ά.) κυρίως στις μεγάλες, σύγχρονες πόλεις, όπου το πρόβλημα της ρύπανσης είναι έντονο (Denver, Rio, Mexico City, Los Angeles και Αθήνα).

Η βασική αρχή στην οποία στηρίζεται η χρήση των μεμβρανών αυτών είναι η μείωση της ταχύτητας εξαγωγής των καυσαερίων με την κυκλική διέλευσή τους μέσω των μονολίθων. Η μείωση της ταχύτητας ροής έχει ως αποτέλεσμα την απόθεση των σωματιδίων στα φίλτρα (BERG, 1982). Το πρόβλημα που απασχολούσε πάντα τους κατασκευαστές ήταν για πόσο καιρό ένα φίλτρο μπορεί να μείνει αποτελεσματικό. Το μεγάλο πλεονέκτημα των κεραμικών φίλτρων είναι ότι τα επιβλαβή σωματίδια καταστρέφονται με καύση και το φίλτρο ανανεώνεται έτσι ώστε να μπορεί να ξαναχρησιμοποιηθεί και το όχημα να μην αποσυρθεί από τη χρήση. Στόχος, λοιπόν είναι να ενσωματωθεί, στο σύστημα του καταλύτη, μονάδα τελικής καύσης μαζί με το φίλτρο και το σιγαστήρα.

Τόσο οι κεραμικοί φορείς καταλύτη όσο και τα σωματιδιακά φίλτρα χρησιμοποιούνται στα εργοστάσια παραγωγής ισχύος για τη μείωση της εκπομπής NO_x και SO_x.

2.3.3 ΜΟΝΙΜΑ ΚΑΛΟΥΠΙΑ ΧΥΤΗΡΙΩΝ

Στα χυτήρια μετάλλων η χρήση μόνιμων κεραμικών καλουπιών αντικατέστησε τα καλούπια άμμου, τα οποία έπρεπε να ξαναφτιάχνονται μετά απο κάθε χρήση.

Αντίθετα τα κεραμικά καλούπια κατασκευάζονται με τέτοιο τρόπο ώστε να μπορούν να χρησιμοποιηθούν για δεκάδες ή εκατοντάδες χυτεύσεις, ανάλογα με τη θερμότητα του υλικού του χυτεύεται και την πολυπλοκότητα του ίδιου του καλουπιού.

2.3.4 ΘΕΡΜΙΚΟΙ ΕΝΑΛΛΑΚΤΕΣ

Παλαιότερες μελέτες (WEI και TENNERY, 1981) έδειξαν ότι σε ατμόσφαιρες καύσης ορυκτών καυσίμων υλικά όπως ο κορδιερίτης, ο μουλίτης και το μείγμα ζirkονίου-μουλίτη αποδεικνύονται σαφώς υποδιέστερα του καρβιδίου του πυριτίου και της υψηλής καθαρότητας αλουμίνας (Al_2O_3). Από το 1981 οι WARD και GULDEN απόδειξαν ότι το καρβίδιο του πυριτίου μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως υλικό στους θερμικούς εναλλακτές.

Μπορεί ο κορδιερίτης να μην είναι κατάλληλος για την παρασκευή λυχνιών εναλλακτών, το μικρότερο κόστος του όμως, καθώς και η ευκολία με την οποία μπορεί να επεξεργαστεί και να μορφοποιηθεί αφήνουν κάποια περιθώρια για τη χρήση του στη συγκεκριμένη βιομηχανία.

2.3.5 ΚΑΛΟΥΠΙΑ ΓΙΑ ΧΥΤΕΥΣΗ ΜΕ ΤΗΚΟΜΕΝΟ ΜΟΝΤΕΛΟ

Ο κορδιερίτης χρησιμοποιείται και ως υλικό για την παρασκευή καλουπιών με τη μέθοδο χαμένου κεριού, στη χύτευση με τηκόμενο μοντέλο.

Σύμφωνα με τον SCHNEIDER (1967), οι κόκκοι του κορδιερίτη τοποθετούνται γύρω από ένα καλούπι, με την βοήθεια ενός συνδετικού υλικού, στην συνέχεια το καλούπι αυτό αφήνεται να λιώσει δίνοντας έτσι ένα νέο, δυκτιωτής μορφής καλούπι το οποίο γεμίζεται με ζεστό μέταλλο και τελικά καταστρέφεται για να ελευθερώσει το τελικό χυτό αντικείμενο.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

3.1 ΓΕΝΙΚΑ

Μία από τις σημαντικότερες πηγές πληροφοριών που χρησιμοποιούν οι αρχαιολόγοι για να επιτύχουν το στόχο τους, που δεν είναι άλλος από την κατανόηση και ανασύσταση του πολιτισμού που ανέπτυξε ο άνθρωπος μέσα στο πέρασμα των αιώνων, είναι τα αντικείμενα που ο ίδιος κατασκεύασε και άντεξαν στη φθορά του χρόνου, όπως κεραμικά, μεταλλικά και γυάλινα χρηστικά σκεύη και διακοσμητικά έργα.

Εξαιτίας του τεράστιου αριθμού ανάλογων ευρημάτων και του πλήθους των δεδομένων που πρέπει να επεξεργαστούν οι αρχαιολόγοι για να μπορέσουν να καταλήξουν σε συμπεράσματα όχι μόνο για την κοινωνικο-πολιτική κατάσταση ενός μεμονωμένου λαού, αλλά και των σχέσεων που είχαν αναπτυχθεί (εμπορικές και όχι μόνο) μεταξύ των λαών, μπορεί εύκολα να γίνει κατανοητή η σημασία της συμβολής των θετικών επιστημών στο δύσκολο αυτό έργο της Αρχαιολογίας.

Αν και ακόμη και σήμερα υπάρχει κάποιος σκεπτικισμός για την εφαρμογή φυσικο-χημικών αναλυτικών μεθόδων για την εξαγωγή αρχαιολογικών συμπερασμάτων, τις τελευταίες δεκαετίες έχουν ανακαληφθεί και εξελιχθεί πολλές μέθοδοι ανάλυσης η εφαρμογή των οποίων μπορεί να οδηγήσει σε μια πιο πλήρη κατανόηση της ιστορίας μας, συμπληρώνοντας έτσι το έργο της αρχαιολογικής σκαπάνης.

Πιο συγκεκριμένα, στην περίπτωση που τα εξεταζόμενα αντικείμενα είναι αγγειοπλαστικά όστρακα οι μέθοδοι που εφαρμόζονται έχουν ως στόχο:

1. **Την ορυκτολογική και πετρολογική ανάλυση τους.** Η αναγνώριση των πετρολογικών φάσεων που υπάρχουν σε ένα κεραμικό αντικείμενο μπορεί να οδηγήσει στην εύρεση του τόπου προέλευσης των πρώτων υλών. Πραγματικά η ταυτότητα των ορυκτών, οι συγκεντρώσεις τους, η σχετική αναλογία καθενός από αυτά, το μέγεθος, το σχήμα και το χρώμα τους αντανakλούν τα αρχικά υλικά από τα οποία παρασκευάστηκε ο πηλός. Έτσι, με συνδυασμό αυτών των χαρακτηριστικών και πιθανές συγκρίσεις με άλλα αναγνωρισμένα ευρήματα ή γεωλογικά δείγματα μπορεί να διαπιστωθεί αν οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνταν σε μια δεδομένη

περιοχή, για την παρασκευή κεραμικών αντικειμένων, προέρχονταν από την ίδια την περιοχή ή μεταφέρονταν από μακριά (BARCLAY, 2001). Από τις διάφορες μεθόδους που χρησιμοποιούνται για την ορυκτολογική ανάλυση των κεραμικών (*πετρογραφική εξέταση λεπτών τομών, ανάλυση βαρέων ορυκτών κ.λ.π.*) στην παρούσα εργασία θα παρουσιαστεί η μέθοδος της *Περιθλασιμετρίας Ακτίνων-X*.

2. **Τη στοιχειακή και χημική τους ανάλυση συμπεριλαμβανομένης και της ανάλυσης των ιχνοστοιχείων.** Τα στοιχεία που εντοπίζονται στις φυσικές αργίλους ανέρχονται σε 92 (αν και για την εξαγωγή αναλυτικών συμπερασμάτων χρησιμοποιούνται μόνο λίγα από αυτά) και οι συγκεντρώσεις τους κυμαίνονται πολύ. Ομοιότητες ή διαφορές στις συγκεντρώσεις αυτές ή σε λόγους ορισμένων στοιχείων μεταξύ διάφορων ευρημάτων δίνουν *ποιοτικά, ποσοτικά και ημιποσοτικά* αποτελέσματα. Τα αποτελέσματα αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν για ταυτοποίηση ή διαχωρισμό των ευρημάτων αυτών, τον προσδιορισμό της προέλευσης των πρώτων υλών, καθώς και πιθανές μεταβολές στον τρόπο κατασκευής τους (BARCLAY, 2001). Πολλές μέθοδοι αναπτύχθηκαν για τον σκοπό αυτό, για παράδειγμα η *Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης, Φασματομετρία Φθορισμού Ακτίνων-X* κ.ά. Σε επόμενες παραγράφους θα αναπτυχθούν δυο τέτοιες μέθοδοι: η *Φασματομετρία Ατομικής Εκπομπής με Επαγωγικά Συζευγμένο Πλάσμα Αργού* και η μέθοδος ανάλυσης με *Νετρονική Ενεργοποίηση*.
3. **Τη χρονολόγηση τους.** Σήμερα οι πλέον χρησιμοποιούμενες μέθοδοι χρονολόγησης είναι τρεις: χρονολόγηση με βάση τη *Θερμοπαραμένουσα Μαγνήτιση*, χρονολόγηση με *Ραδιοάνθρακα (C-14)* και η *Θερμοφωταύγεια* (BARCLAY, 2001), η οποία και θα παρουσιαστεί σε ακόλουθη παράγραφο. Οι μέθοδοι αυτές, και ιδιαίτερα η μέθοδος της θερμοφωταύγειας, μπορούν να εφαρμοστούν για να διαπιστωθεί η αυθεντικότητα (μέσω της παλαιότητάς τους) αμφίβολων ευρημάτων.
4. **Την ανάλυση του τρόπου κατασκευής τους.** Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την αναγνώριση των ορυκτολογικών φάσεων στα κεραμικά, μερικές από τις οποίες αναφέρθηκαν παραπάνω, βοηθούν στην εξέταση του τρόπου κατασκευής αυτών. Για παράδειγμα με τη μέθοδο της *Περιθλασιμετρίας Ακτίνων-X* μπορούν να αναγνωριστούν μεταβολές

που συμβαίνουν στην δομή των ορυκτών και έτσι να εκτιμηθούν οι θερμοκρασίες έψησης των αντικειμένων. Η ικανότητα του αγγειοπλάστη να χειριστεί σωστά τη φωτιά κατά την έψηση δίδει σαφώς πιο μεγάλη εμπειρία και σαφή πρόοδο στην κεραμική τέχνη ενός λαού, ενώ υαλοποιημένα κεραμικά, με μικρότερο πορώδες, μπορεί να θεωρηθεί ότι χρησιμοποιούνταν για την αποθήκευση υγρών κ.λπ. (BARCLAY, 2001).

3.2 ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΕ ΝΕΤΡΟΝΙΚΗ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗ (NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS, NAA)

Η μέθοδος αυτή είναι σήμερα μια από τις πλέον χρησιμοποιούμενες μεθόδους ανάλυσης αρχαίων αγγειοπλαστικών οστράκων, η οποία βασίζεται στον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των διάφορων στοιχείων που υπάρχουν στο όστρακο και ιδιαίτερα αυτών που βρίσκονται σε ίχνη. Σκοπός της μεθόδου αυτής είναι η σύγκριση, ο διαχωρισμός ή η ταυτοποίηση διάφορων αρχαιολογικών ευρημάτων, με βάση το γεγονός ότι η συγκέντρωση κάθε χημικού στοιχείου είναι αντιπροσωπευτική και άμεσα συνδεδεμένη με την περιοχή προέλευσής τους.

Η μέθοδος αυτή προτάθηκε αρχικά από τους VON HEVESY και LEVI το 1936, λίγο μετά την ανακάλυψη του νετρονίου. Ραγδαία ανάπτυξή της σημειώθηκε κατά τη δεκαετία του '40 ως επακόλουθο της ανάπτυξης των πυρηνικών αντιδραστήρων. Από τότε, χρησιμοποιείται ως μέθοδος προσδιορισμού ιχνοστοιχείων, τόσο στην αρχαιομετρία όσο και σε άλλους τομείς έρευνας όπως στην ιατρική, το περιβάλλον, την φαρμακευτική τεχνολογία (ΚΥΛΙΚΟΓΛΟΥ, 1988).

Πραγματικά η Ανάλυση με Νετρονική Ενεργοποίηση είναι μια ευαίσθητη και πολλαπλών χρήσεων μέθοδος, ικανή για προσδιορισμό ενός μεγάλου αριθμού στοιχείων ταυτοχρόνως, χωρίς να είναι απαραίτητη η καταστροφή του δείγματος.

Η βασική αρχή στην οποία στηρίζεται η μέθοδος είναι η εξής: όταν ένα σταθερό ισότοπο ακτινοβολείται με νετρόνια ή φορτισμένα σωματίδια είναι δυνατό να υποστεί πυρηνικό μετασχηματισμό και να παράγει ένα ραδιενεργό νουκλεΐδιο. Το ραδιονουκλεΐδιο αυτό εντοπίζεται και χαρακτηρίζεται από ανιχνευτές ραδιενέργειας και στη συνέχεια μπορούν να γίνουν ποιοτικοί και ποσοτικοί προσδιορισμοί της στοιχειακής συγκέντρωσης του αρχικού, πριν την ακτινοβολήση υλικού (ΚΥΛΙΚΟΓΛΟΥ, 1988).

Υπάρχουν δύο προσεγγίσεις :

1. Η **INAA** που χρησιμοποιεί ένα κονιοποιημένο δείγμα.
2. Η **RNAA** που εμπεριέχει και χημικό διαχωρισμό των επιλεγμένων στοιχείων και έχει το πλεονέκτημα του πολλαπλασιασμού του βαθμού ευαισθησίας.

Κατά την εφαρμογή της μεθόδου αυτής στο εργαστήριο ακολουθούνται οι εξής διαδικασίες :

1. Ακτινοβόληση των δειγμάτων με νετρόνια, έτσι ώστε να παραχθούν ραδιενεργά ισότοπα.
2. Μέτρηση των ραδιενεργών εκπομπών από τα ακτινοβολημένα δείγματα.
3. Αναγνώριση, μέσω της ενέργειας, του είδους και της περιόδου ημιζωής των εκπομπών των ραδιοϊσοτόπων που παράχθηκαν (GARRISON, 2003).

Η ακτινοβόληση των δειγμάτων με νετρόνια μπορεί να γίνει με μία από τις παρακάτω πηγές νετρονίων :

1. Αντιδραστήρες νετρονίων.
2. Επιταχυντές νετρονίων.
3. Ραδιενεργές πηγές.

Οι αντιδραστήρες νετρονίων είναι η ισχυρότερη από τις παραπάνω πηγές, γιατί τα νετρόνια που παράγονται σε αυτούς προκαλούν την πιο ισχυρή τεχνητή ραδιενέργεια στο δείγμα που ακτινοβολείται. Στους άλλους δυο τύπους πηγών νετρονίων πολύ συχνά η τεχνητή ραδιενέργεια που παράγεται στο δείγμα μπορεί να είναι πολύ ασθενής για να μετρηθεί. Πραγματικά, όσο πιο ισχυρή είναι η πηγή των νετρονίων τόσο περισσότερα ισότοπα θα φτάσουν το ανιχνεύσιμο όριο ραδιενέργειας (GARRISON, 2003).

Τα κονιοποιημένα δείγματα, από 10 έως 100 mg περίπου (συνήθως 50 mg), τοποθετούνται μέσα στον αντιδραστήρα νετρονίων, όπου με το βομβαρδισμό τους από ρεύμα νετρονίων, μετατρέπονται σε ραδιενεργά ισότοπα των στοιχείων που προϋπήρχαν στο δείγμα και τα οποία εκπέμπουν ακτινοβολία. Κάθε στοιχείο παράγει χαρακτηριστικό αριθμό ισοτόπων, ανάλογο της συγκέντρωσής του στο δείγμα που μελετάται. Τα στοιχεία αυτά αναγνωρίζονται και ποσοτικοποιούνται με τη σύγκρισή τους με πρότυπα δείγματα τα οποία βρίσκονται μαζί τους μέσα στον αντιδραστήρα νετρονίων και ακτινοβολούνται ταυτόχρονα, κάτω από τις ίδιες συνθήκες (JONES, 1986).

Ορισμένα μάλιστα στοιχεία, ιδιαίτερα τα ελαφρά, ενεργοποιούνται πιο εύκολα κατά το βομβαρδισμό τους με ταχέως κινούμενα νετρόνια. Τέτοια στοιχεία είναι τα: N, O, F, Al, Si, P, Cr, Mn, Fe, Cu, Y, Mo, Nb και Pb (DEAN, 1995). Η μέθοδος είναι ιδιαίτερα ευαίσθητη για τα στοιχεία των σπάνιων γαιών, τα στοιχεία της ομάδας του λευκόχρυσου και για έναν αριθμό στοιχείων που χαρακτηρίζονται από υψηλό σθένος και μικρή ακτίνα.

Για μια ελεγχόμενη αντίδραση τα ταχέως κινούμενα νετρόνια πρέπει να επιβραδυνθούν. Στην περίπτωση αυτή είναι απαραίτητος ένας επιβραδυντήρας όπως

είναι για παράδειγμα το νερό ή ο γραφίτης, με τον οποίον τα ταχέως κινούμενα νετρόνια μπορούν να συγκρουστούν χωρίς όμως να απορροφηθούν (GARRISON, 2003).

Τα βραδέως κινούμενα νετρόνια εύκολα απορροφούνται από τους πυρήνες των σταθερών ισοτόπων που υπάρχουν στο δείγμα. Στους νέους πυρήνες που δημιουργούνται ο αριθμός των νετρονίων έχει αυξηθεί κατά 1, ενώ ο αριθμός Z (ο αριθμός των πρωτονίων του πυρήνα) του στοιχείου παραμένει ίδιος με αυτόν πριν το βομβαρδισμό. Έτσι, το παραγόμενο ισότοπο αντιστοιχεί στο ίδιο με πριν στοιχείο (GARRISON, 2003).

Κάθε ραδιενεργό ισότοπο που παράγεται με σύλληψη νετρονίου έχει χαρακτηριστικές, μοναδικές ιδιότητες, οι οποίες είναι γνωστές για τα διάφορα στοιχεία. Έτσι, η παρουσία ενός συγκεκριμένου στοιχείου στο δείγμα μπορεί να διαπιστωθεί με την ανίχνευση των διάφορων τύπων ραδιενεργών πυρήνων που σχηματίζονται από την ακτινοβόλησή του. Η ποσότητα με την οποία το στοιχείο αυτό συμμετέχει στο δείγμα μπορεί να υπολογιστεί από την ποσότητα της ραδιενέργειας που παράγεται, αφού βέβαια ληφθούν υπόψη οι συνθήκες υπό τις οποίες ακτινοβολήθηκε το δείγμα. Άλλες φορές η ταυτότητα των ραδιενεργών πυρήνων μπορεί να εξακριβωθεί μόνο από τις μετρήσεις των περιόδων ημιζωής και άλλων ιδιοτήτων των εκπεμφθέντων ακτινοβολιών. Αν αυτές οι παρατηρήσεις δεν επαρκούν είναι απαραίτητος ο χημικός διαχωρισμός των τεχνητών ενεργοτήτων (SAYRE and DODSON, 1957)

Πραγματικά, αν παρεμβολές από άλλες τεχνητές ενεργότητες δεν μπορούν να απομακρυνθούν, ούτε εξαιτίας διαφορετικών περιόδων διάσπασης ούτε με τη χρήση φίλτρων (για τις ενεργότητες των β-σωματιδίων), είναι απαραίτητος ο μετά την ακτινοβόληση χημικός διαχωρισμός. Στην περίπτωση αυτή το δείγμα (και το πρότυπο) διαλύεται και ισορροπείται χημικά με μια γνωστή ποσότητα φορέα καταλύτη (συνήθως 10 mg) για κάθε στοιχείο που μας ενδιαφέρει. Η ποσότητα του στοιχείου-καταλύτη, αν αυτό χρησιμοποιήθηκε ως αρνητικός καταλύτης, ανακτάται μετά το τέλος της ανάλυσης και μετριέται ποσοτικά. Τα αποτελέσματα εξισώνονται με πρότυπη ανάκτηση 100%. Αν και δεν απαιτείται πλήρης ανάκτηση του καταλύτη, όσο πιο μεγάλη είναι αυτή τόσο πιο αξιόπιστα θα είναι τα στατιστικά αποτελέσματα (DEAN, 1995).

Οι συνήθεις πυρηνικές αντιδράσεις που χρησιμοποιούνται στην Ανάλυση με Νετρονική Ενεργοποίηση είναι αντιδράσεις σύλληψης νετρονίου (n,γ), οι οποίες

προκαλούνται από θερμικά νετρόνια (δηλαδή νετρόνια που βρίσκονται σε θερμική ισορροπία με το περιβάλλον τους και έχουν μέση ενέργεια 0,025 eV) και τα οποία υπερτερούν σε σχέση με τα επιθερμικά και τα ταχέως κινούμενα νετρόνια στο γεγονός ότι προκαλούν μια πυρηνική αντίδραση και στο ότι η ενεργός διατομή πολλών ισοτόπων (η οποία αποτελεί τρόπο έκφρασης της πιθανότητας αντίδρασης των ισοτόπων με τα θερμικά νετρόνια) είναι μεγάλη (ΚΥΛΙΚΟΓΛΟΥ, 1988).

Ο ρυθμός σχηματισμού ενός ραδιενεργού ισοτόπου δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$dN/dt = N\sigma\Phi - \lambda N'$$

όπου N = ο αριθμός πυρήνων του σταθερού ισοτόπου,

σ = η ενεργός διατομή των πυρήνων-στόχων,

Φ = η ροή των νετρονίων, σε $n\text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$,

N' = ο αριθμός των ραδιενεργών πυρήνων,

λ = η σταθερά ραδιενεργούς διάσπασης του ραδιοϊσοτόπου.

Ολοκληρώνοντας την παραπάνω σχέση βρίσκουμε:

$$N\sigma\Phi(1 - e^{-\lambda t_i}) = N'\lambda = A$$

Όπου A η ραδιενέργεια στο τέλος της ακτινοβολήσης (σε διασπάσεις ανά δευτερόλεπτο) διάρκειας t_i .

Με δεδομένο ότι $\lambda = 0,693/T_{1/2}$ (όπου $T_{1/2}$ ο χρόνος υποδιπλασιασμού) έχουμε:

$$A = N\sigma\Phi(1 - e^{-0,693t_i/T_{1/2}})$$

Ο όρος $1 - e^{-0,693t_i/T_{1/2}}$ είναι η βασική εξίσωση της μεθόδου της Νετρονικής Ενεργοποίησης και ονομάζεται *συντελεστής κορεσμού*. Ο συντελεστής αυτός παίρνει τιμές από μηδέν (0) μέχρι ένα (1), για χρόνους ακτινοβολήσης που κειμένονται από μηδέν (0) έως άπειρο (∞). Πρακτικά θεωρούμε ότι έχουμε φτάσει σε κορεσμό, όταν ο χρόνος ακτινοβολήσης είναι δεκαπλάσιος του χρόνου υποδιπλασιασμού. Τότε ο συντελεστής υποδιπλασιασμού ισούται με 0,999 και ο ρυθμός σχηματισμού του ραδιοϊσοτόπου ισούται με το ρυθμό διάσπασής του (ΚΥΛΙΚΟΓΛΟΥ, 1988).

Όπως όμως αναφέρθηκε και παραπάνω, οι διάφοροι ποσοτικοί και ποιοτικοί προσδιορισμοί γίνονται με βάση τη συγκριτική μέθοδο, με τη σύγκριση δηλαδή των δειγμάτων με κάποιες πρότυπες ουσίες αναφοράς οι οποίες τοποθετούνται μέσα στον αντιδραστήρα και ακτινοβολούνται ταυτόχρονα και υπό τις ίδιες συνθήκες με τα προς εξέταση δείγματα.

Στην περίπτωση αυτή δεν είναι απαραίτητο να είναι γνωστές όλες οι παράμετροι που περιλαμβάνονται στις παραπάνω εξισώσεις παρά μόνο το βάρος του στοιχείου στο

δείγμα (W) και αυτό του προτύπου, καθώς και οι αντίστοιχες ραδιενέργειες (όλες οι άλλες παράμετροι είναι κοινές για δείγμα και πρότυπο). Τότε έχουμε τη σχέση:

$A_{\delta}/A_{\pi} = W_{\delta}/W_{\pi}$, από την οποία μπορούμε να υπολογίσουμε τη συγκέντρωση του στοιχείου στο προς εξέταση δείγμα ($W_{\delta} = W_{\pi} \cdot A_{\delta}/A_{\pi}$) (ΚΥΛΙΚΟΓΛΟΥ, 1988).

Οι διεγερμένοι από θερμικά νετρόνια πυρήνες εκπέμπουν ακτινοβολία- γ (φωτόνια), χαρακτηριστικής ενέργειας για κάθε στοιχείο. Η μέτρηση της ακτινοβολίας αυτής γίνεται με τη χρήση *απαριθμητών σπινθηρισμού*. Οι απαριθμητές αυτοί είναι συνήθως ανόργανα στερεά, στα οποία όταν προσπίπτει ακτινοβολία- γ παράγεται φωταύγεια, η ένταση της οποίας είναι ανάλογη της ενέργειας της ακτινοβολίας- γ που την προκαλεί. Ένας ιδιαίτερα χρησιμοποιούμενος απαριθμητής υπήρξε, κυρίως κατά το παρελθόν, ο κρύσταλλος NaI(Tl) (ΚΥΛΙΚΟΓΛΟΥ, 1988).

Η μέθοδος βασίζεται στη μέτρηση της ακτινοβολίας- γ και όχι των ακτίνων- β που επίσης εκπέμπονται από τους διεγερμένους πυρήνες, εξαιτίας των διάφορων πλεονεκτημάτων που αυτή παρέχει. Πραγματικά, οι ακτίνες- γ έχουν μεγαλύτερη διεισδυτικότητα σε σχέση με τις ακτίνες- β και έτσι η μέτρησή τους είναι λιγότερο πολύπλοκη και περισσότερο ακριβής. Καθώς οι ενέργειες των ακτίνων- γ που εκπέμπουν τα διάφορα στοιχεία είναι καλά καθορισμένες και γνωστές, είναι εύκολο να προσδιοριστεί το ραδιενεργό ισότοπο που αρχικά τις εξέπεμψε (SAYRE and DODSON, 1957). Επιπλέον οι ακτίνες- γ είναι αυτές που επηρεάζονται λιγότερο, σε σχέση με τις άλλες ραδιενεργές εκπομπές, από τη δομή του υλικού του δείγματος. Πραγματικά, το μεγαλύτερο μέρος της ακτινοβολίας- γ , καθώς εκπέμπεται από το υλικό, παραμένει αμετάβλητο (GARRISON, 2003).

Πηγές σφαλμάτων: Κατά τη μέτρηση της παραγόμενης ακτινοβολίας- γ , ακόμη και όταν όλοι οι τεχνικοί παράγοντες είναι σωστά ρυθμισμένοι, είναι δυνατό να προκύψουν σφάλματα τα οποία μπορεί να οφείλονται στους παρακάτω παράγοντες:

- Τόσο τα προς μελέτη δείγματα όσο και τα πρότυπα θα πρέπει να έχουν τις ίδιες διαστάσεις και η θέση μέτρησής τους θα πρέπει να είναι αναπαραγώγιμη και ταυτόσημη για καθένα από αυτά και όσο πιο κοντά γίνεται στον ανιχνευτή έτσι ώστε να αυξάνεται η ακρίβεια της μέτρησης. Μεταβολή της απόστασης της τάξεως του 1 mm μπορεί να αποφέρει μεταβολή της απόδοσης περίπου 5% (ΚΥΛΙΚΟΓΛΟΥ, 1988).

- Ένα μέρος της ακτινοβολίας που παράγεται απορροφάται από το ίδιο το δείγμα με αποτέλεσμα την ελάττωση της απόδοσης. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται *αυτοαπορρόφηση*. Το μέγεθός της εξαρτάται από το μέγεθος του δείγματος, την πυκνότητα και τη σύστασή του, καθώς και από την ενέργεια των εκπεμπόμενων φωτονίων. Στην περίπτωση των κεραμικών οστράκων, όμως, το φαινόμενο δεν είναι τόσο έντονο, αφού αυτά περιέχουν κυρίως στοιχεία με χαμηλό ατομικό αριθμό, ενώ το φαινόμενο της αυτοαπορρόφησης οφείλεται κυρίως στην ύπαρξη στοιχείων με υψηλό ατομικό αριθμό (ΚΥΛΙΚΟΓΛΟΥ, 1988).
- Η *ακτινοβολία πέδησης*, που είναι ένα συνεχές φάσμα φωτονίων χαμηλής ενέργειας που δημιουργείται από την επιβράδυνση των σωματιδίων β, τα οποία εκπέμπονται συνήθως μαζί με την ακτινοβολία-γ, μπορεί να μειώσει, επίσης, την ακρίβεια της μέτρησης. Για το λόγο αυτό τοποθετείται μεταξύ του δείγματος και του ανιχνευτή κάποιο υλικό με μικρό ατομικό βάρος, συνήθως πλαστικό (ΚΥΛΙΚΟΓΛΟΥ, 1988).
- Άλλες πιθανές δυσκολίες και παρεμβολές, που είναι πιθανό να παρουσιαστούν κατά την εφαρμογή της μεθόδου, μπορούν να οφείλονται είτε σε έλλειψη ομοιομορφίας των αργίλων μιας περιοχής είτε σε μικρή, μη επαρκή, διαφοροποίηση μεταξύ των αργίλων των διάφορων περιοχών μεταξύ των οποίων γίνεται η σύγκριση. Ακόμη, διαφορές στον τρόπο κατασκευής των κεραμικών, καθώς και η επιρροή του παράγοντα χρόνου, με την διάβρωση και καταστροφή των κεραμικών, μπορούν να επηρεάσουν αρνητικά την ακρίβεια της μεθόδου (SAYRE and DODSON, 1957).

Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της μεθόδου: Τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα της μεθόδου της Ανάλυσης με Νετρονική Ενεργοποίηση είναι τα εξής (ΚΥΛΙΚΟΓΛΟΥ, 1988):

- Παρέχει την δυνατότητα ταυτόχρονου, ενόργανου προσδιορισμού μεγάλου αριθμού ιχνοστοιχείων, με μεγάλη ακρίβεια και επαναληπτικότητα.
- Από χημική άποψη η μέθοδος αυτή θεωρείται μη καταστροφική, καθώς το δείγμα αναλύεται, χωρίς καμιά επεξεργασία διαλυτοποίησης, οπότε αυτό μπορεί να επιστραφεί μετά τη λήξη της ανάλυσης.

- Για τη διαφοροποίηση των κεραμικών προτείνονται μέθοδοι που να μπορούν να προσδιορίσουν στοιχεία που να καλύπτουν όσο το δυνατό περισσότερες ομάδες του Περιοδικού Πίνακα, δυνατότητα που πραγματικά παρέχει η μέθοδος της Νετρονικής Ενεργοποίησης.
- Η χρήση της μεθόδου για αναλύσεις κεραμικών με στόχο την εξακρίβωση της προέλευσής τους, έχει δημιουργήσει ένα μεγάλο όγκο δεδομένων στα οποία μπορεί κανείς να ανατρέξει οποιαδήποτε στιγμή χρειάζεται στοιχεία για κάποιο είδος κεραμικής.

Εκτός από τα παραπάνω πλεονεκτήματα η μέθοδος έχει και ορισμένα μειονεκτήματα. Ένα από αυτά είναι το μεγάλο κόστος που επιβάλλει η ανάγκη ύπαρξης πυρηνικού αντιδραστήρα ή άλλης πηγής νετρονίων. Πρόβλημα δημιουργείται, ακόμη, από το γεγονός ότι τα διάφορα ραδιοϊσότοπα που παράγονται έχουν διάφορους χρόνους υποδιπλασιασμού που ξεκινούν από την τάξη των λεπτών της ώρας για να φτάσουν στην τάξη των δεκαετιών. Έτσι είτε πρέπει να κάνει κανείς περισσότερες από μια ακτινοβολήσεις στο ίδιο δείγμα (η διάρκεια των οποίων εξαρτάται από το προσδιοριζόμενο στοιχείο) είτε να περιοριστεί στον προσδιορισμό στοιχείων που έχουν περιόδους ημιζωής από μια μέρα και πάνω κάνοντας μια ακτινοβολήση ακολουθούμενη από δυο μετρήσεις, γεγονός που μειώνει την ακρίβεια μέτρησης. Έτσι, ενώ οι διαδικασίες της μεθόδου είναι σύντομες, συνήθως απαιτείται περίπου ένας μήνας για την ολοκλήρωση της ανάλυσης, αφού μεταξύ των ακτινοβολήσεων και μετρήσεων χρειάζεται αρκετός χρόνος (ΚΥΛΙΚΟΓΛΟΥ, 1988). Στον παρακάτω πίνακα αναφέρονται τα όρια ευαισθησίας της μεθόδου της Νετρονικής Ενεργοποίησης για διάφορα στοιχεία, μερικά των οποίων είναι από τα πλέον συναντούμενα σε αγγειοπλαστικά όστρακα.

Οι ευαισθησίες προσδιορισμού των στοιχείων με την μέθοδο της Νετρονικής Ενεργοποίησης (Πιν. 1) ισχύουν για τις εξής παραμέτρους:

- Ροή νετρονίων $\Phi=10^{13} \text{ n cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$.
- Διάρκεια ακτινοβολήσης $t_i=5 \text{ h}$.
- Χρόνοι παραμονής δειγμάτων μετά την ακτινοβολήση $t_d=0$.
- Χρόνος μέτρησης σε ανιχνευτή Ge (Li) 40cm^3 $t_c=100 \text{ min}$.
- Βάρος δείγματος $w_s=0,2 \text{ g}$.

Πίνακας 1. Όρια ευαισθησίας Νευτρονικής Ενεργοποίησης (μg) (ΚΥΛΙΚΟΓΛΟΥ, 1988).

μg	Στοιχεία
$0.5-5 \cdot 10^{-6}$	In, Eu, Dy, Ho
$0.5-5 \cdot 10^{-5}$	Mn, Sm, Au, Rh, Lu, Re, Ir
$0.5-5 \cdot 10^{-4}$	Co, Cu, Ga, As, I, Cs, La, Er, W, Hg, U, Na, V, Br, Ru, Pd, Sb, Yb, Th
$0.5-5 \cdot 10^{-3}$	Sc, Ge, Sr, Te, Ba, Nd, Ta, Cl, Se, Cd, Gd, Tb, Tm, Hf, Pt
$0.5-5 \cdot 10^{-2}$	Al, Zn, Mo, Ag, Sn, Ce, Os, K, Ti, Cr, Ni, Rb, Y, Pr
$0.5-5 \cdot 10^{-1}$	Mg, Zr
0.5-5	F, Ca, Nb
0.5-5.10	Fe, Si
0.5-1.5.10 ²	S, Pb

3.3 ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ-X (X-RAY DIFFRACTION, XRD)

Η Περιθλασιμετρία Ακτίνων-X είναι μια αναλυτική μέθοδος, πολλαπλών εφαρμογών, που χρησιμοποιείται για την εξέταση κρυσταλλικών στερεών όπως κεραμικών αντικειμένων, μετάλλων, ηλεκτρονικών υλικών, γεωλογικών και οργανικών υλικών, καθώς και πολυμερών (FORMICA, 1997). Στην περίπτωση εξέτασης κεραμικών οστράκων, αλλά και γεωλογικών υλικών, η μέθοδος προσφέρεται περισσότερο για αναγνώριση των ορυκτών τους φάσεων παρά για χαρακτηρισμό των στοιχείων που τα συνθέτουν (GARRISON, 2003). Επιπλέον, για να χαρακτηριστούν δυο δείγματα ως ταυτόσημα δεν είναι απαραίτητος ο προσδιορισμός όλων των ορυκτών που τα αποτελούν (BARCLAY, 2001). Τα περιθλασίμετρα, τα όργανα μέτρησης των περιθλόμενων ακτίνων-X, χωρίζονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες (FORMICA, 1997):

- Αυτά που χρησιμοποιούνται για την εξέταση **μεμονωμένων κρυστάλλων**, και χρησιμεύουν στον προσδιορισμό της μοριακής, στοιχειώδους δομής νέων υλικών.
- Αυτά που χρησιμοποιούνται για την εξέταση **κονιοποιημένου υλικού** και χρησιμεύουν στον προσδιορισμό των διάφορων φάσεων του δείγματος και την ποσοτική τους ανάλυση, καθώς και σε άλλες εφαρμογές όπως στην μελέτη των θερμοκρασιακών μεταβολών, στην ανάλυση της υφής και της πίεσης που έχει υποστεί το υλικό κ.ά. (FORMICA, 1997).

Η μέθοδος της Περιθλασιμετρίας Ακτίνων-X, όταν εφαρμόζεται για την ανάλυση και μελέτη αγγειοπλαστικών οστράκων μπορεί να βοηθήσει στην περιγραφή και ταξινόμηση των διάφορων τρόπων κατασκευής των αντικειμένων, στην πρόβλεψη της προέλευσης των πρώτων υλών και στην σύγκριση αγγειοπλαστικών προϊόντων από διαφορετικούς φούρνους (BARCLAY, 2001), στοιχεία που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για εξαγωγή χρήσιμων αρχαιολογικών συμπερασμάτων. Η αναγνώριση ειδικών, υψηλής θερμοκρασίας, κρυσταλλικών φάσεων στα αγγειοπλαστικά όστρακα μπορεί να δώσει πληροφορίες για τις θερμοκρασίες έψησης αυτών (PERINET, 1960). Μερικά παραδείγματα τέτοιων εφαρμογών είναι η ταξινόμηση μετα-μεσαιωνικών πορσελάνων από τον BIMSON (1969), στηριζόμενη στην αναγνώριση κρυσταλλικών φάσεων υψηλών θερμοκρασιών, οι εργασίες των GERARD et al. (1997) για τον προσδιορισμό του τόπου προέλευσης αργίλων και η

ακτινογραφική εξέταση λεπτών τομών οστράκων που βρέθηκαν στο Zacatepechi, Morelos του Μεξικού, από την MINZONI-DEROCHÉ (1981) (σε συνδυασμό με τη μέθοδο της μικροσκοπικής ανάλυσης λεπτών τομών), με την οποία αναγνωρίστηκαν τα ορυκτολογικά τους συστατικά, αργιλικά και μη, οι μεταξύ τους αναλογίες, ενώ το γεγονός ότι το αργιλικό κλάσμα ήταν άμορφο υπέδειξε μια θερμοκρασία ψησίματος στους $\pm 600^{\circ}\text{C}$.

Τα δείγματα που χρησιμοποιούνται μπορούν να είναι είτε κονιοποιημένο δείγμα κεραμικού είτε μεμονωμένα, επιλεγμένα εγκλείσματά του (BARCLAY, 2001). Ο διαχωρισμός των ορυκτών συστατικών σε απλούστερες μονάδες, πραγματικά, δίνει λιγότερες και ευκρινέστερες ανακλάσεις στα περιθλασιογράμματα, διευκολύνοντας με τον τρόπο αυτό την ποιοτική και ημιποσοτική τους ανάλυση (ΤΣΙΡΑΜΠΙΔΗΣ, 1996).

Η ποσότητα δείγματος που χρησιμοποιείται είναι 2-20 mg, συνήθως 10 mg, αν και μπορούν να αναλυθούν ακόμη μικρότερες ποσότητες (της τάξης των μg) με την μέθοδο των φίλμ. Το δείγμα ‘βομβαρδίζεται’ με ακτίνες-X οι οποίες περιθλώνται, δημιουργώντας πρότυπες σειρές ανακλάσεων (περιθλασιογράμματα), χαρακτηριστικά της κρυσταλλικής δομής των ορυκτών που υπάρχουν στο δείγμα. Μόνο τα καλώς κρυσταλλωμένα ορυκτά μπορούν να δώσουν χαρακτηριστικές ανακλάσεις, οι οποίες καταγράφονται είτε σε ειδικά φίλμ είτε σε διαγράμματα και μπορούν στην συνέχεια να συγκριθούν με δεδομένα πρότυπων ορυκτών (BARCLAY, 2001). Πραγματικά, ο προσδιορισμός των ορυκτών που συμμετέχουν στο δείγμα που εξετάζεται γίνεται με την χρήση αρχείων που υπάρχουν γι’ αυτό το σκοπό (J.C.P.D.S. – International Center for diffraction data, 1979) (ΠΑΠΟΥΛΗΣ, 2003). Το International Center for Diffraction Data (ICDD) διατηρεί το Powder Diffraction File (PDF), μία βάση δεδομένων με τις ανακλάσεις περίθλασης διάφορων κονιοποιημένων πρότυπων κρυσταλλικών φάσεων που σήμερα αριθμούν πάνω από 63.000. Η βάση αυτή διαθέτεται και σε CD-ROM και έτσι με τη χρήση του ηλεκτρονικού υπολογιστή ολόκληρο το αρχείο μπορεί να ‘διαβαστεί’ σε λιγότερο από 20 δευτερόλεπτα (FORMICA, 1997).

Από τα διαγράμματα περίθλασης που μας παρέχει η ανάλυση αυτή μπορούμε να προσδιορίσουμε (ΤΣΙΡΑΜΠΙΔΗΣ, 1996):

1. Ποιοτικά και ποσοτικά ένα ορυκτό, από τις θέσεις και τις εντάσεις των ανακλάσεων.

2. Την απόσταση d των δικτυωτών επιπέδων των κρυστάλλων ενός ορυκτού.
3. Τις διαστάσεις της κυψελίδας και τον τύπο του πλέγματος του ορυκτού.
4. Τους δείκτες Miller (h, k, l) των κρυστάλλων ενός ορυκτού.

Για να είναι αξιόπιστο το διάγραμμα περίθλασης ενός δείγματος θα πρέπει αυτό να ικανοποιεί ορισμένες προϋποθέσεις (ΤΣΙΡΑΜΠΙΔΗΣ, 1996):

1. Θα πρέπει το δείγμα να είναι αντιπροσωπευτικό του συνόλου του υλικού.
2. Ο χρόνος κονιοποίησης του θα πρέπει να είναι ανάλογος της σκληρότητάς του, καθώς παρατεταμένη κονιοποίηση μπορεί να οδηγήσει σε καταστροφή ή διαστροφή του πλέγματος των κρυστάλλων και κατά συνέπεια σε αλλοίωση της ποιότητας των κορυφών περίθλασης. Σημαντικό είναι επίσης να επιτευχθεί καλή ομογενοποίηση του δείγματος.
3. Όσο μικρότερο είναι το μέγεθος των κόκκων τόσο πιο λείες και ομαλές είναι οι κορυφές περίθλασης. Το μέγεθος των κόκκων εξαρτάται από το πάχος του παρασκευάσματος που μελετάται, το σύστημα κρυστάλλωσης των ορυκτών που το αποτελούν και την ταχύτητα περιστροφής του γωνιομέτρου και συνεπώς της ταχύτητας κίνησης του παρασκευάσματος κατά την ακτινογράφιση.

Το μέγεθος των κρυστάλλων είναι πράγματι ένας πολύ σημαντικός παράγοντας κατά την εφαρμογή της μεθόδου. Κόκκοι με διάμετρο >10 mm, αλλά και αυτοί με διάμετρο <2 mm, μπορούν να προκαλέσουν μείωση στις εντάσεις των ανακλάσεων. Έτσι, τα ετερογενή δείγματα θα πρέπει να εξετάζονται προσεκτικά ώστε να αποφεύγονται οι επιδράσεις αυτές των διάφορων μεγεθών (GARRISON, 2003). Ικανοποιητικά αποτελέσματα παίρνουμε με μέγεθος κόκκων <45 μm , για ορυκτά χαμηλής συμμετρίας, ενώ για ορυκτά υψηλής συμμετρίας το μέγεθος των κόκκων τους μπορεί να είναι μεγαλύτερο (ΤΣΙΡΑΜΠΙΔΗΣ, 1996).

Σφάλματα που είναι πιθανό να μειώσουν την ακρίβεια των περιθλασιογραμμάτων μπορεί να οφείλονται στο διαφορετικό βαθμό ομογενοποίησης των δειγμάτων, στο διαφορετικό μέσο μέγεθος των κόκκων κάθε ορυκτού, στους υψηλότερους συντελεστές απορρόφησης μάζας ορισμένων στοιχείων (π.χ. Ca, Fe) και κατ' επέκταση ορισμένων ορυκτών πλούσιων σε αυτά (δολομίτη, σιδηρίτη κ.ά.) (ΤΣΙΡΑΜΠΙΔΗΣ, 1996). Άλλοι περιορισμοί στην εφαρμογή της μεθόδου είναι δυνατό να οφείλονται σε επικαλύψεις ανακλάσεων που εμποδίζουν τον προσδιορισμό φάσεων, στην ύπαρξη ορυκτών που προκαλούν τόσο ισχυρές ανακλάσεις ώστε να 'κρύβουν' άλλες ασθενέστερες, στον προτιμώμενο προσανατολισμό των κρυστάλλων

των φυλλόμορφων ορυκτών, στον πιθανό φθορισμό του δείγματος που μπορεί αυξήσει τις ανακλάσεις του υποβάθρου στα περιθλασιογράμματα ή να προκαλέσει κορεσμό σε ορισμένους τύπους ανιχνευτών (FORMICA, 1997).

Η αρχή στην οποία βασίζεται η μέθοδος της Περιθλασιμετρίας Ακτίνων-Χ είναι η εξής: Όταν μια δέσμη μονοχρωματικής ακτινοβολίας-Χ προσπίπτει σε ένα κρυσταλλικό υλικό παρατηρείται ανάκλαση και περίθλαση των ακτίνων-Χ, υπό διάφορες γωνίες, σε σχέση με την αρχική δέσμη (DEAN, 1995). Οι γωνίες με τις οποίες θα περιθλαστούν οι ακτίνες εξαρτώνται από την κρυσταλλική δομή των ορυκτών του δείγματος (GARRISON, 2003). Συνήθως χρησιμοποιείται ακτινοβολία-Χ ορισμένων στοιχείων, κυρίως χαλκού και σιδήρου, τα μήκη κύματος των οποίων είναι πολύ μικρά και ίσα περίπου με τις διαστάσεις των κυψελίδων των κρυσταλλικών σωμάτων (ΤΣΙΡΑΜΠΙΔΗΣ, 1996). Πραγματικά, το μήκος κύματος για τον χαλκό ισούται με 1,54059 Å, ενώ οι διαστάσεις τις κυψελίδας για τον χαλαζία είναι 1,6 Å (GARRISON, 2003). Η χρήση ακτινοβολιών μεγάλου μήκους κύματος περιορίζει τον αριθμό των παρατηρούμενων ανακλάσεων, ενώ η χρήση ακτινοβολιών πολύ μικρού μήκους κύματος τείνει να δημιουργήσει ανακλάσεις πολύ κοντά μεταξύ τους (DEAN, 1995).

Η περίθλαση των ακτίνων που πραγματοποιείται από τα δικτυωτά επίπεδα των κρυστάλλων, ικανοποιεί πάντα την συνθήκη του Bragg, σύμφωνα με την οποία: $n\lambda = 2d \sin \theta$, όπου

$n = 1, 2, 3, 4, 5, \dots$ ο αριθμός των κυμάτων της ακτινοβολίας,

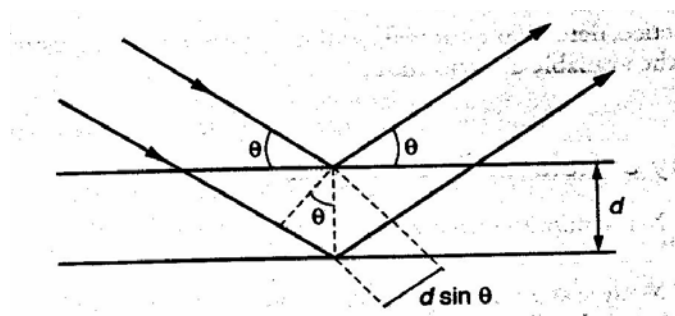
λ = το μήκος κύματος της ακτινοβολίας που χρησιμοποιήθηκε,

d = η απόσταση των δικτυωτών επιπέδων,

θ = η γωνία μεταξύ ακτίνας που προσπίπτει ή ανακλάται και δικτυωτού επιπέδου.

(ΤΣΙΡΑΜΠΙΔΗΣ, 1996, FORMICA, 1997)

Στο Σχήμα 1 φαίνεται η γραφική επεξήγηση του νόμου του Bragg (από Formica, 1997).



Σχήμα 1. Γραφική απεικόνιση περίθλασης ακτίνων-Χ

Από την τροποποιημένη εξίσωση του Bragg:

$$\theta = \eta\mu^{-1} (\lambda/2d)$$

συμπεραίνουμε ότι οι δυο παράμετροι που βρίσκονται μέσα στην παρένθεση είναι αυτοί που καθορίζουν την επιλογή της ακτινοβολίας-Χ που θα χρησιμοποιηθεί (DEAN, 1995).

Γενικά, η απόσταση d μεταξύ των δικτυωτών επιπέδων, είναι συνάρτηση των διαστάσεων του πλέγματος (a , b , c) και των γωνιών (α , β , γ) που καθορίζουν την κυψελίδα, καθώς και των δεικτών του Miller (h , k , l) που προκαλούν μια συγκεκριμένη ανάκλαση (FORMICA, 1997). Οι εντάσεις των ανακλάσεων εξαρτώνται από το είδος των ατόμων που υπάρχουν στο κρύσταλλο και από την θέση που αυτά κατέχουν μέσα στην επαναλαμβανόμενη δομή της κυψελίδας (DEAN, 1995). Πραγματικά, οι εντάσεις των ανακλάσεων των αστρίων και των αργιλικών ορυκτών ποικίλλουν ανάλογα με την χημική τους σύσταση, αλλά και του τύπου του περιθλασίμετρου που χρησιμοποιείται (ΤΣΙΡΑΜΠΙΔΗΣ, 1996).

Επίσης, οι εντάσεις των χαρακτηριστικών ανακλάσεων των ορυκτών είναι ανάλογες της αφθονίας του ορυκτού στο δείγμα, του μεγέθους των κόκκων και του βαθμού της κρυσταλλικής του τελειότητας. Λεπτομερείς κόκκοι δίνουν ασθενέστερες ανακλάσεις που δεν μπορούν να εκτιμηθούν ακριβώς, όταν στο δείγμα υπάρχουν αδρομερέστεροι κόκκοι οι οποίοι δίνουν ισχυρότερες ανακλάσεις (ΤΣΙΡΑΜΠΙΔΗΣ, 1996). Σύμφωνα με τους MOORE and REYNOLDS (1989) οι εντάσεις των ανακλάσεων επηρεάζονται από τις θέσεις, το μέγεθος και το είδος των ατόμων μέσα στις μοναδιαίες κυψελίδες και το βαθμό διασκόρπισης των ακτίνων-Χ μέσα σε αυτές, αλλά και από τον παράγοντα πόλωσης Lorentz των ακτίνων-Χ.

Σε ένα ομογενές δείγμα οι εντάσεις των κορυφών περίθλασης για κάθε συστατικό του, σύμφωνα με τους KLUG και ALEXANDER (1974), είναι αντιστρόφως ανάλογες του **συντελεστή απορρόφησης της ακτινοβολίας της μάζας** αυτού του συστατικού. Ορυκτά με μεγάλο περιεχόμενο σε Fe ή Ca εμφανίζουν ασθενέστερες ανακλάσεις από τις αναμενόμενες, γιατί ο συντελεστής απορρόφησης των δύο αυτών στοιχείων είναι πολύ μεγάλος. Όταν κατά την ακτινογραφική ανάλυση χρησιμοποιούνται εξωτερικά ορυκτά ως πρότυπα είναι απαραίτητη η χρήση του συντελεστή απορρόφησης μάζας κάθε ορυκτού κατά τους ημιποσοτικούς υπολογισμούς, ενώ όταν χρησιμοποιούνται εσωτερικά ορυκτά ως πρότυπα οι συντελεστές αυτοί αγνοούνται (ΤΣΙΡΑΜΠΙΔΗΣ, 1996). Όταν εφαρμόζεται η μέθοδος των εσωτερικών προτύπων, όπου ποσότητα πρότυπου υλικού, γνωστού

βάρους, αναμειγνύεται ομοιόμορφα με δείγμα άγνωστης σύστασης, οι συντελεστές απορρόφησης μάζας απαλείφονται δημιουργώντας λόγους μεταξύ των εντάσεων των ανακλάσεων του άγνωστου υλικού και των εντάσεων των πρότυπων ορυκτών. Έτσι, παίρνουμε μια γραμμική σχέση για το κλάσμα του βάρους του άγνωστου υλικού (FORMICA, 1997).

Η προετοιμασία του δείγματος πριν από την ακτινογραφική ανάλυση καθορίζεται ανάλογα με το είδος του εξεταζόμενου υλικού. Στις αρχαιομετρικές μελέτες το υλικό είναι συνήθως κεραμικό, πυριτικό ή μάρμαρο. Στην περίπτωση που το εξεταζόμενο υλικό είναι κεραμικό η προετοιμασία είναι ίδια με την περίπτωση που έχουμε να εξετάσουμε ένα ίζημα ή εδαφικό υλικό. Οι μορφές παρασκευασμάτων που προτιμούνται κατά την ακτινογραφική εξέταση κεραμικού υλικού είναι (GARRISON, 2003):

1. Τυχαία προσανατολισμένα παρασκευάσματα.
2. Παράλληλα προσανατολισμένα.

Τυχαία προσανατολισμένα παρασκευάσματα: Σε ειδική θήκη αλουμινίου ρίχνουμε ορισμένη ποσότητα καλά κονιοποιημένου και ομογενοποιημένου υλικού, πριν ή μετά τις χημικές κατεργασίες και στην συνέχεια το πιέζουμε ελαφρά με μια αντικειμενοφόρο πλάκα. Με τον τρόπο αυτό πετυχαίνουμε τυχαίο προσανατολισμό στο παρασκεύασμα του συνολικού δείγματος ή κλάσματος αυτού (ΤΣΙΡΑΜΠΙΔΗΣ, 1996).

Παράλληλα προσανατολισμένα παρασκευάσματα: Περίπου 10 ml αιωρήματος του υλικού, από κάθε κλάσμα ρίχνονται με σταγονόμετρο σε αντικειμενοφόρο πλάκα και αφήνονται να στεγνώσουν σε θερμοκρασία δωματίου. Τα παράλληλα προσανατολισμένα παρασκευάσματα ενισχύουν τις εντάσεις των ανακλάσεων (001) των φυλλοπυριτικών ορυκτών (ΤΣΙΡΑΜΠΙΔΗΣ, 1996).

Για την αναγνώριση των μη αργιλικών ορυκτών χρησιμοποιούνται τυχαία προσανατολισμένα παρασκευάσματα, ενώ η αναγνώριση των αργιλικών γίνεται με την χρήση παράλληλα προσανατολισμένων. Συχνά για τα αργιλικά ορυκτά χρησιμοποιούνται και παρασκευάσματα διαποτισμένα με αιθυλενογλυκόλη ή πυρωμένα στους 550° C, γιατί στα τυχαία προσανατολισμένα δεν είναι δυνατός ο μεταξύ τους ημιποσοτικός προσδιορισμός εξαιτίας του τυχαίου προσανατολισμού των φυλλωδών κρυστάλλων τους (ΤΣΙΡΑΜΠΙΔΗΣ, 1996).

Η παρουσία διάφορων αργιλικών ορυκτών όπως καολινίτη, χλωρίτη, ιλλίτη, σμεκτίτη κ.ά., που βρίσκονται σ' ένα δείγμα γίνεται με την αναγνώριση των κύριων

ανακλάσεων τους που εμφανίζονται στο ακτινογράφημα και στην συνέχεια πιστοποιούνται με την ταυτοποίηση και των υπολοίπων ανακλάσεων (ΠΑΠΟΥΛΗΣ, 2003). Τα κυριότερα χαρακτηριστικά των αργιλικών ορυκτών που λαμβάνονται υπόψη στον ποιοτικό και ημιποσοτικό προσδιορισμό τους είναι τα εξής (ΤΣΙΡΑΜΠΙΔΗΣ, 1996):

Καολινίτης: Χαρακτηρίζεται από μια σειρά ανακλάσεων περίπου στα 7,1, 3,6, 2,4 Å κ.λπ. Ο βαθμός κρυσταλλικότητάς του διαπιστώνεται από το σχήμα της κορυφής ανάκλασης στα 7,1 Å και συγκεκριμένα από την σχέση εμβαδό / ύψος ανάκλασης. Όσο πιο μικρός είναι ο λόγος τόσο καλύτερα κρυσταλλωμένος είναι ο καολινίτης.

Χλωρίτης: Χαρακτηρίζεται από μια σειρά ανακλάσεων περίπου στα 14,2, 7,1, 4,7, 3,6 Å κ.λπ. Αν το παρασκεύασμα πυρωθεί στους 550°C, για δύο ώρες, η δομή του χλωρίτη αλλάζει με αποτέλεσμα να ενισχύεται η πρώτη βασική του ανάκλαση, με σύγχρονη μετατόπισή της στα 13,9 Å, ενώ οι υπόλοιπες ανακλάσεις εξαφανίζονται. Οι σιδηρούχοι χλωρίτες εμφανίζουν χαμηλότερες ανακλάσεις περιττής τάξης σε σχέση με εκείνες των μαγνησιούχων χλωριτών.

Ιλλίτης: Χαρακτηρίζεται από μια σειρά ανακλάσεων περίπου στα 10, 5, 3,3 Å οι οποίες δεν επηρεάζονται αισθητά από διαπότιση με αιθυλενογλυκόλη ή πύρωση στους 550°C. Σύμφωνα με τον Weaver (1959) η ανάκλαση στα 10 Å χρησιμοποιείται ως κριτήριο του βαθμού διαγένεσης και μεταμόρφωσης του ιλλίτη. Όταν ο λόγος των ανακλάσεων (001) / (002), δηλαδή μεταξύ των ανακλάσεων στα 10 Å και στα 5 Å, έχει τιμή >8 ο ιλλίτης είναι πλούσιος σε σίδηρο (τριοκταεδρικός), ενώ για τιμές <4 ο ιλλίτης είναι διοκταεδρικός και είναι πλούσιος σε αργίλιο. Οι ανακλάσεις του διακρίνονται από αυτές των μαρμαρυγιών, με τις οποίες συμπίπτουν, από το γεγονός ότι οι ανακλάσεις του ιλλίτη είναι πολύ πλατύτερες.

Σμεκτίτης: Χαρακτηριστικό του σμεκτίτη είναι το επεκτεινόμενο πλέγμα του με απορρόφηση διπολικών υγρών (αιθυλενογλυκόλη, γλυκερίνη, γλυκερόλη). Σμεκτίτες με Na ως εναλλακτέο ιόν στην ενδοστιβαδική θέση περιέχουν ένα στρώμα μοριακού νερού και έχουν πλεγματική διάσταση $d = 12,5$ Å, ενώ όταν το ανταλλακτέο ιόν είναι Ca ή Mg περιέχουν δύο στρώματα μοριακού νερού και έχουν πλεγματική διάσταση 15,5 Å. Σε παρασκευάσματα διαποτισμένα με αιθυλενογλυκόλη ο σμεκτίτης παρουσιάζει μια σειρά ανακλάσεων περίπου στα 17, 8,5, 5,7, 4,2, 3,4, 2,8 Å κ.λπ. Με πύρωση στους 550°C αφαιρείται το περιεχόμενο νερό του οπότε παρατηρείται μείωση της πλεγματικής του διάστασης από τα 17 περίπου στα 10 Å. Όταν ο σμεκτίτης είναι

ενδοστρωματωμένος μαζί με ιλλίτη η ανάκλαση 1^{ης} τάξης εξαρτάται από το βαθμό ενδοστρωμάτωσης. Στον αμιγή σμεκτίτη η ανάκλαση αυτή είναι ισχυρότερη.

3.4 ΘΕΡΜΟΦΩΤΑΥΓΕΙΑ (THERMOLUMINESCENCE, TL)

Ο προσδιορισμός της απόλυτης ηλικίας των αρχαιολογικών ευρημάτων αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα που έχει να αντιμετωπίσει η Αρχαιολογία, μολονότι με τη συμβολή των θετικών επιστημών οι αρχαιολόγοι σήμερα διαθέτουν διάφορες τεχνικές απόλυτης χρονολόγησης, οι οποίες παρέχουν αρκετά αξιόπιστα αποτελέσματα. Κύριο μέλημα των αρχαιολόγων είναι να μπορέσουν να αναπτύξουν ένα παγκόσμιο σύστημα χρονολόγησης το οποίο θα τους παρέχει τη δυνατότητα να πραγματοποιούν συγκριτικές μελέτες μεταξύ των πολιτισμών που αναπτύχθηκαν κατά τη μακρά πορεία του ανθρώπινου γένους, καθώς και η επέκταση των γνώσεών τους στις χρονικές εκείνες περιόδους της Ιστορίας από τις οποίες δεν υπάρχουν γραπτά μνημεία.

Η Φυσική έχει να επιδείξει, σήμερα, πολλές μεθόδους χρονολόγησης οι οποίες μπορούν να χωριστούν σε **ραδιομετρικές** και **μη ραδιομετρικές**, ανάλογα με το αν αυτές βασίζονται σε κάποια πυρηνική αντίδραση ή όχι (MANIATHS, 1981). Η μέθοδος χρονολόγησης με Θερμοφωταύγεια, η οποία θα εξεταστεί στο παρόν κεφάλαιο, ανήκει στις ραδιομετρικές μεθόδους χρονολόγησης.

Σύμφωνα με το LYPIITZH (1986) η μέθοδος χρονολόγησης με θερμοφωταύγεια ανήκει στις *έμεσες ραδιενεργές μεθόδους*. Σε αυτήν μετριέται το αποτέλεσμα της ακτινοβολίας, που έχει δεχθεί ένα αγγείο (όπως θα περιγραφεί στην συνέχεια), το μέγεθος της οποίας αυξάνει με το πέρασμα του χρόνου σε αντίθεση με τη μέθοδο χρονολόγησης με *ραδιοάνθρακα C-14* κατά την οποία μετριέται η συνεχώς μειούμενη, με την πάροδο του χρόνου, ραδιενέργεια. Το γεγονός αυτό σημαίνει ότι δεν υπάρχει περιοριστικό όριο για χρονολόγηση με θερμοφωταύγεια, αν και ορισμένοι άλλοι παράγοντες, ο καθένας με το δικό του τρόπο, περιορίζουν την χρονική κλίμακα ορισμένων υλικών. Μια άλλη σημαντική διαφορά των δυο αυτών μεθόδων είναι η εξής: στην περίπτωση του ραδιοάνθρακα ο βασικός μηχανισμός της ραδιενεργού διάσπασης λαμβάνει χώρα με τον ίδιο ρυθμό είτε το υλικό είναι ξύλο, είτε κελύφη, είτε ανθρώπινα οστά. Αντίθετα, στη χρονολόγηση με θερμοφωταύγεια διαφορετικά ορυκτά έχουν διαφορετικούς μηχανισμούς, ενώ ακόμη και όταν πρόκειται για τα ίδια ορυκτά κάθε δείγμα θα πρέπει να βαθμονομείται ξεχωριστά, καθώς η θερμοφωταύγεια που εκπέμπει κάθε ορυκτό επηρεάζεται από τις ξεχωριστές

παραμέτρους των διάφορων δειγμάτων όπως π.χ. το βαθμό και το είδος των προσμείξεων που υπάρχουν σε αυτά κ.λπ. (AITKEN, 1985).

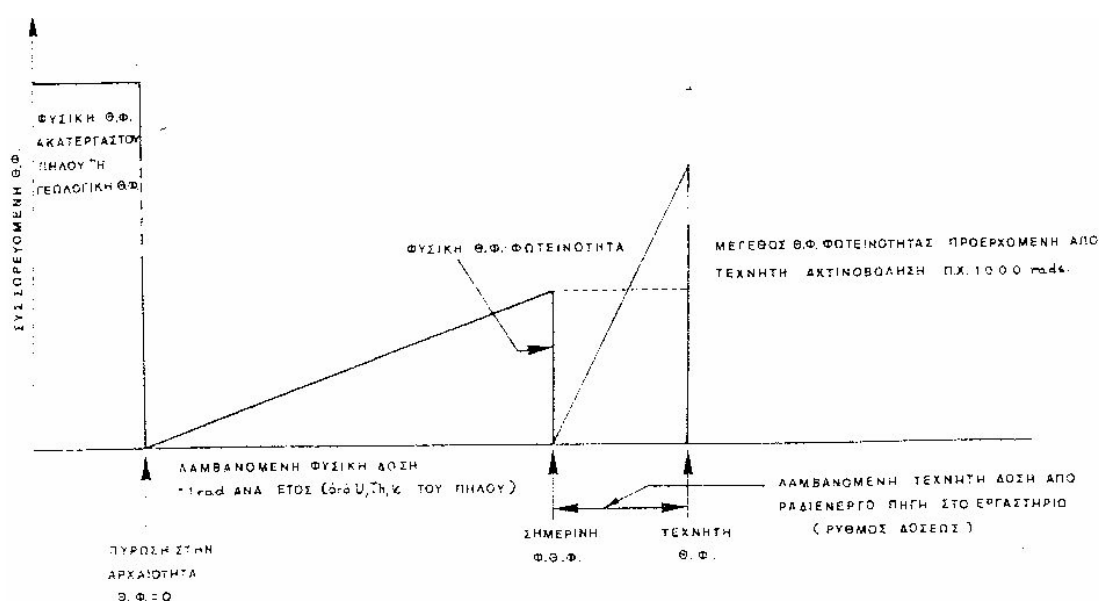
Από την άλλη πλευρά, η μέθοδος χρονολόγησης που στηρίζεται στη *θερμοπαραμένουσα μαγνήτηση* του ψημένου πηλού και η οποία συνδέεται με τις μαγνητικές ιδιότητες του μαγνητίτη και του αιματίτη που περιέχονται σχεδόν πάντα στον πηλό σε λεπτούς κόκκους (MANIATHΣ, 1981), ενώ είναι κατάλληλη για τη χρονολόγηση αρχαίων φούρνων, οι οποίοι παρέμειναν αμετακίνητοι από την τελευταία φορά που λειτούργησαν, δεν ενδείκνυται για τη χρονολόγηση αρχαίων αγγειοπλαστικών ευρημάτων, ο προσανατολισμός των οποίων κατά τη στιγμή της έψής τους δεν μπορεί να είναι γνωστός (HALL, 1969). Στην περίπτωση αυτή η μέθοδος της θερμοφωταύγειας μπορεί να μας δώσει ικανοποιητικά αποτελέσματα με σχετικά μικρά σφάλματα στις υπολογιζόμενες ηλικίες.

Υλικά που μπορούν να χρονολογηθούν με τη μέθοδο της θερμοφωταύγειας είναι: αγγεία, καμμένες πέτρες, ασβεστόχα πετρώματα σπηλαιάς προέλευσης (σταλαγμίτες, τραβερτίνες), μεταλλουργικές σκουριές, ιζήματα κ.ά. (ΛΥΡITZΗΣ, 1986).

Πολλές γεωχρονολογικές μελέτες, που είχαν γίνει κυρίως σε ασβεστίτη και αραγωνίτη, εξίσωναν τον χρόνο μηδέν της χρονολόγησης με τη στιγμή της αρχικής κρυστάλλωσης των ορυκτών δίνοντας λανθασμένα αποτελέσματα τα οποία οφείλονταν σε διαταράξεις όπως ανακρυστάλλωση, παραμόρφωση του κρυσταλλικού πλέγματος κ.ά. που είχαν λάβει χώρα, εξαιτίας εκτεταμένων τεκτονικών πιέσεων (FLEMING, 1979). Σε αντίθεση με τα γεωλογικά, τα αρχαιολογικά δείγματα δεν έχουν βρεθεί σε άγνωστες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας οι οποίες θα μπορούσαν να προκαλέσουν χημικές μεταβολές ή ανακρυστάλλωση, γεγονός τα οποία μειώνουν, όπως ήδη αναφέρθηκε, την ορθότητα των αποτελεσμάτων. Έτσι, χρονολογήσεις αρχαιολογικών δειγμάτων είναι περισσότερο ακριβείς σε σχέση με αυτές των γεωλογικών υλικών (HALL, 1969).

Η μέθοδος της θερμοφωταύγειας βασίζεται στο γεγονός ότι τα κρυσταλλικά υλικά (π.χ. τα ορυκτά) έχουν την ικανότητα να αποθηκεύουν ενέργεια που παράγεται από ακτινοβολίες ραδιενεργών ουσιών και κοσμικές ακτινοβολίες, και στη συνέχεια να την εκπέμπουν με τη μορφή φωτός (θερμοφωταύγεια), όταν αυτά θερμανθούν σε θερμοκρασία περίπου 500°C. Έτσι, αν υπολογιστεί ο ρυθμός απόκτησης αυτής της αποθηκευμένης ενέργειας και βρεθεί η σχέση μεταξύ απορροφούμενης ενέργειας και εκπεμπόμενου φωτός μπορούμε, από τη μέτρηση αυτού του εκπεμπόμενου φωτός να

υπολογίσουμε τη χρονική περίοδο της απορρόφησης της ακτινοβολίας από αυτό. Για να βρούμε τη σχέση ανάμεσα σε αυτά τα δύο μεγέθη χρησιμοποιούμε τη λεγόμενη *ισοδύναμη βήτα ή γάμμα δόση (ED)*, η οποία είναι η δόση που επάγεται στο δείγμα από πηγή β- ή γ-ακτινοβολίας γνωστής ισχύος σε ένα δεδομένο χρόνο στο εργαστήριο και αποτελεί φως θερμοφωταύγειας ισοδύναμο με αυτό που εκπέμπεται ως αποτέλεσμα της *συσσωρευμένης*, κατά την διάρκεια του αρχαιολογικού χρόνου, φυσικής θερμοφωταύγειας από το ίδιο δείγμα (ΛΥΡITZHΣ, 1986). Στο Σχήμα 2 παρουσιάζεται γραφικά η βασική αρχή της χρονολόγησης με τη μέθοδο της θερμοφωταύγειας (ΛΥΡITZHΣ, 1986).



Σχήμα 2. Αρχή χρονολόγησης θερμοφωταύγειας.

Όλα τα κεραμικά αντικείμενα περιέχουν ορισμένες ποσότητες ραδιενεργών στοιχείων όπως Ουράνιο (U-238), Θόριο (Th-232) και Κάλιο (K-40) σε συγκεντρώσεις λίγων ppm (το K μπορεί να βρίσκεται και σε συγκεντρώσεις %, εξαιτίας της μεγάλης παρουσίας του στους αστρίους). Τα στοιχεία αυτά εκπέμπουν α-, β- και γ- ακτινοβολία. Όταν οι ακτινοβολίες αυτές διέρχονται μέσα από τον πηλό και τους κρυσταλλικούς κόκκους των ορυκτών που τον συνθέτουν, προκαλούν φαινόμενα ιονισμού και μετατόπισης με αποτέλεσμα την δημιουργία *οπών* και *πλεγματικών ατελειών*. Εκτός όμως από αυτήν την *εσωτερική δόση* που δέχεται ετησίως το δείγμα πρέπει να υπολογίζονται και οι συνεισφορές ακτινοβολίας από : 1) την *εξωτερική γ- δόση*, η οποία παράγεται από τα ραδιενεργά στοιχεία που υπάρχουν

στο άμεσο περιβάλλον του υλικού και 2) τις *κοσμικές ακτινοβολίες*. Το σύνολο αυτών των συνεισφορών αποτελεί την *ετήσια δόση* από την οποία, όταν μετρήσουμε και την εκπεμπόμενη θερμοφωταύγεια μπορούμε να υπολογίσουμε την ηλικία του δείγματος, από τη σχέση: **(χρόνια) Χ (ετήσια δόση) = ολική δόση = συσσωρευμένη θερμοφωταύγεια** (ΛΥΡITZHΣ, 1986).

Η μονάδα μέτρησης της δόσης ακτινοβολίας είναι το rad το οποίο είναι ισοδύναμο με απορροφούμενη ποσότητα ενέργειας 100 ergs ανά γραμμάριο του κεραμικού υλικού. Έτσι, η ετήσια δόση μετριέται σε rads ανα έτος (rads y^{-1}). Μια ενδεικτική τιμή της ετήσιας δόσης, για κεραμικό αντικείμενο, είναι περίπου $0,4 \text{ rad y}^{-1}$, από τα οποία το 80%, περίπου, οφείλεται στην εσωτερική δόση και το 20% στην εξωτερική. Η εισερχόμενη πυρηνική ενέργεια μετριέται σε μονάδες MeV, όπου $1 \text{ MeV} = 1,602 \times 10^{-6} \text{ ergs}$ (FLEMING, 1979). Τελευταία, ως φυσική μονάδα δόσης, χρησιμοποιείται η μονάδα γκρέι (Gy), όπου $1 \text{ Gy} = 10^2 \text{ ergs}$ (ΛΥΡITZHΣ, 1986).

Πιο αναλυτικά, η πορεία του φαινομένου μπορεί να περιγραφεί ως εξής (FLEMING, 1979):

- Οι ακτινοβολίες που προέρχονται από τα φυσικά ραδιενεργά ισότοπα του U-238, του Th-232 και του K-40 που υπάρχουν μέσα στο σώμα του αγγείου, αλλά και στο άμεσο περιβάλλον ταφής του, ‘βομβαρδίζουν’ τα ορυκτά που συνθέτουν τον πηλό όπως για παράδειγμα το χαλαζία και τους αστρίους.
- Το μεγαλύτερο μέρος της πυρηνικής ενέργειας που ελευθερώνεται διασκορπίζεται ως θερμότητα η οποία προκαλεί προσωρινή διαταραχή της δομής του κρυστάλλου ενώ ορισμένος αριθμός ηλεκτρονίων αποσπάται από τη θέση του και αρχίζει να διαχέεται μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα. Η πλειοψηφία των ηλεκτρονίων τελικά ξανασυνδέονται στην αρχική της θέση, ενώ ένα μικρό ποσοστό, ίσως λιγότερο από 0,1%, συνεχίζει την κίνηση της μέσα στον κρύσταλλο.
- Τελικά τα ελεύθερα αυτά ηλεκτρόνια συναντούν κάποια ατέλεια στο πλέγμα, είτε κενή θέση είτε κάποιο υποκαθιστόν ξένο ιόν και εκεί παγιδεύονται. Το πόσο ισχυρός δεσμός θα δημιουργηθεί ανάμεσα στο ηλεκτρόνιο και στην ατέλεια (*παγίδα*) εξαρτάται από το ηλεκτρικό πεδίο γύρω από την ατέλεια. Ταυτόχρονα σχηματίζεται και ένας ανάλογος αριθμός ατελειών, εξαιτίας απώλειας ηλεκτρονίων, οι οποίες ονομάζονται *κέντρα φωταύγειας*.

- Με την πάροδο του χρόνου όλο και περισσότερη ενέργεια αποθηκεύεται με αυτόν τον τρόπο. Με θέρμανση του υλικού στους 500°C, οι παγίδες αδειάζουν και αποδεσμεύονται τα παγιδευμένα ηλεκτρόνια, τα οποία ελεύθερα ξανά κινούνται μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα χάνοντας έτσι την ενέργειά τους είτε σταδιακά, καθώς αυτή απορροφάται από τις ταλαντώσεις του πλέγματος, είτε κατά την επανασύνδεσή τους με κάποιο κοντινό κέντρο φωταύγειας, με ταυτόχρονη εκπομπή φωτός. Το εκπεμπόμενο αυτό φώς αποκαλείται *θερμοφωταύγεια*.

Τα φωταυγή κέντρα είναι ιδιαίτερου τύπου πλεγματικές ατέλειες οι οποίες συνήθως οφείλονται σε προσμείξεις Ag^{+2} ή Mn^{+2} . Το χρώμα του εκπεμπόμενου φωτός είναι χαρακτηριστικό για κάθε είδους πρόσμειξη: κυανό ή ιώδες για το Ag^{+2} και πορτοκαλί ή πράσινο για το Mn^{+2} (MANIATHΣ, 1981, AITKEN, 1985)

Στην πράξη όμως μπορεί η επανασύνδεση του ηλεκτρονίου στο φωταυγές κέντρο να είναι *μη ακτινεργός* κι έτσι κατά την θέρμανση του κρυστάλλου να μην πραγματοποιείται εκπομπή φωτός. Αυτό εξαρτάται από την ενεργειακή κατάσταση του φωταυγούς κέντρου. Ακόμη, το άδειασμα των παγίδων μπορεί να οφείλεται σε άλλους παράγοντες και όχι στη σχέση θερμοκρασίας και βάθους των παγίδων (ΛΥΡITZHΣ, 1986).

Η έννοια του *βάθους της παγίδας* περιγράφει την ευκολία με την οποία τα παγιδευμένα ηλεκτρόνια μπορούν να απελευθερωθούν από αυτή, οπότε βαθύτερη παγίδα απαιτεί μεγαλύτερη ενέργεια (ΛΥΡITZHΣ, 1986). Η πιθανότητα που έχει ένα ηλεκτρόνιο να απελευθερωθεί από μια παγίδα αυξάνει σημαντικά με την αύξηση της θερμοκρασίας, ενώ η ένταση της θερμοφωταύγειας (φωτόνια/sec) είναι ανάλογη της πιθανότητας αυτής, πολλαπλασιασμένης με τον αριθμό των ηλεκτρονίων που παραμένουν παγιδευμένα. Μαθηματικά η πιθανότητα απελευθέρωσης των ηλεκτρονίων από τις παγίδες δίνεται από την σχέση :

$$\lambda = s \exp(-E/kT)$$

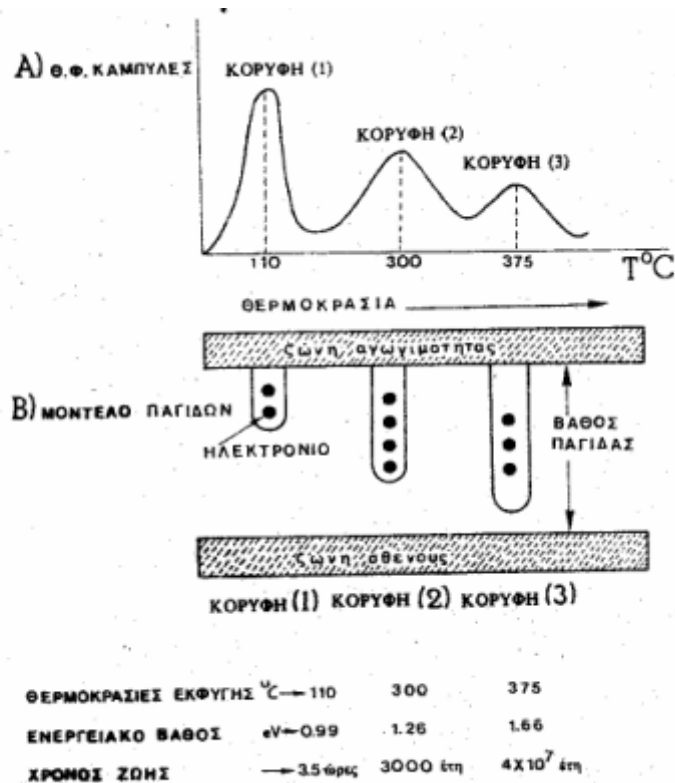
όπου s = ο συντελεστής συχνότητας, ο οποίος γενικά μπορεί να θεωρηθεί ως ο αριθμός των απόπειρων διαφυγής των ηλεκτρονίων ανά δευτερόλεπτο και εξαρτάται από το είδος της παγίδας. Οι τιμές που παίρνει συνήθως κυμαίνονται από 10^9 έως 10^{16} sec^{-1} .

E = το βάθος της παγίδας, δηλαδή η ενέργεια που χρειάζεται για να απελευθερωθούν τα παγιδευμένα ηλεκτρόνια. Το βάθος της παγίδας μετριέται σε eV ($1 \text{ eV} = 1,60 \times 10^{-19} \text{ joule} = 1,60 \times 10^{-12} \text{ erg}$)

k = η σταθερά του Boltzmann, η οποία συνδέει τη μέση ενέργεια των ταλαντώσεων του πλέγματος και την απόλυτη θερμοκρασία T (σε βαθμούς Kelvin) (AITKEN, 1985). Η σταθερά ισούται με $8,617 \times 10^{-5} \text{ eVK}^{-1}$.

Ο χρόνος παραμονής (lifetime) των ηλεκτρονίων στις παγίδες είναι πεπερασμένος. Ακόμα και σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες υπάρχει πιθανότητα διαφυγής. Η πιθανότητα αυτή μπορεί να είναι τόσο μικρή ώστε να χρειάζονται εκατομμύρια χρόνια για να διαφύγουν τα ηλεκτρόνια, χωρίς αύξηση της θερμοκρασίας. Οι παγίδες αυτές χαρακτηρίζονται ως 'βαθείες' και η θερμοκρασία που απαιτείται για ταχεία διαφυγή ηλεκτρονίων είναι υψηλή ($>400^\circ\text{C}$). Σε κάθε κρύσταλλο υπάρχουν διαφορετικοί τύποι παγίδων, ο καθένας από τους οποίους απαιτεί διαφορετική τιμή θερμοκρασίας. Στις πλέον ρηχές παγίδες τα ηλεκτρόνια μπορεί να έχουν χρόνους παραμονής λιγότερους από μία ώρα, παρουσιάζοντας στη *φωτεινή καμπύλη* (γράφημα της θερμοκρασίας με την ένταση της θερμοφωταύγειας), *φωτοκορυφή* κάτω από τους 100°C . Φυσικά, κατά την χρονολόγηση αρχαίων αντικειμένων μας ενδιαφέρουν μόνο οι παγίδες εκείνες που έχουν χρόνους παραμονής δεκάδων χιλιάδων χρόνων και μεγαλύτερους οι οποίοι στις φωτεινές καμπύλες αντιστοιχούν σε θερμοκρασίες από 250°C και πάνω (AITKEN, 1985).

Τα αρχαία αγγειοπλαστικά αντικείμενα, όπως είναι γνωστό, περιλαμβάνουν συνήθως μια μεγάλη ποικιλία ορυκτών, το καθένα από τα οποία περιλαμβάνει πολλές, διαφορετικού είδους παγίδες. Αποτέλεσμα αυτού είναι οι διάφορες φωτοκορυφές να ενώνονται μεταξύ τους και οι φωτεινές καμπύλες της θερμοφωταύγειας να είναι συνεχείς (AITKEN, 1985). Στο Σχήμα 3 δίνεται ένα απλοποιημένο μοντέλο των παγίδων και η αντίστοιχη φωτεινή καμπύλη (ΛΥΡITZΗΣ, 1986).



Σχήμα 3 Σχηματικό μοντέλο παγίδων και φωτεινών καμπυλών.

Βέβαια, καθένα από τα ορυκτά που περιλαμβάνει κάποιο αγγειοπλαστικό αντικείμενο έχει τη δική του γεωλογική 'ιστορία' ακτινοβολίας, που ξεκινά πολύ πριν από την κατασκευή του αντικειμένου. Με το ψήσιμο, όμως, σε θερμοκρασίες 600°C και μεγαλύτερες, διαγράφεται οποιοδήποτε ίχνος της προηγούμενης 'ιστορίας' και το 'ρολόι' της θερμοφωταύγειας μηδενίζεται. Έτσι, ο χρόνος μηδέν της χρονολόγησης με θερμοφωταύγεια για τα κεραμικά ξεκινά από τη στιγμή της έψης τους στην αρχαιότητα (FLEMING, 1979).

Έχει βρεθεί ότι η θερμοφωταύγεια στα κεραμικά προέρχεται κυρίως από τα εγκλείσματα που περιέχουν και συνήθως από το χαλαζία, οπότε ο προσδιορισμός της ηλικίας βασίζεται στη μέτρηση της θερμοφωταύγειας αυτών μόνο των εγκλεισμάτων (MANIATHΣ, 1981). Σύμφωνα με τον Λυριτζή (1986) σε λεπτή τομή αγγείου, που έχει λάβει σημαντική δόση ακτινοβολίας, το φως εκπέμπεται από διακεκριμένο αριθμό περιοχών που αναγνωρίζονται ως διαφανείς κρύσταλλοι χαλαζία και αστρίου. Οι κόκκοι αυτοί εξάγονται από το δείγμα με προσεκτική σύνθλιψη του οστράκου και με επίδραση οξέων.

Οι κύριες τεχνικές χρονολόγησης με θερμοφωταύγεια είναι δύο:

Τεχνική Λεπτών Κόκκων Χαλαζία (ΛΚ). Σε αυτήν επιλέγονται κόκκοι χαλαζία που έχουν διάμετρο 1-8 μm , οι οποίοι καθαρίζονται με ακετόνη (ΛΥΡΙΤΖΗΣ, 1986). Η επιλογή κόκκων τέτοιου μεγέθους γίνεται για να είναι βέβαιο ότι η ακτινοβολία- α διαπερνά ολόκληρο τον κόκκο και έτσι η δράση της είναι ομογενής και οι υπολογισμοί ευκολότεροι (ΜΑΝΙΑΤΗΣ, 1981). Το σφάλμα της μεθόδου αυτής είναι $\pm 5-7\%$. Εξέταση πολλών δειγμάτων από το ίδιο στρώμα, το οποίο έχουν επηρεαστεί από τους ίδιους περιβαλλοντικούς παράγοντες μπορεί να δώσουν ηλικία με ελαττωμένο σφάλμα μέχρι και $\pm 3\%$ (ΛΥΡΙΤΖΗΣ, 1986).

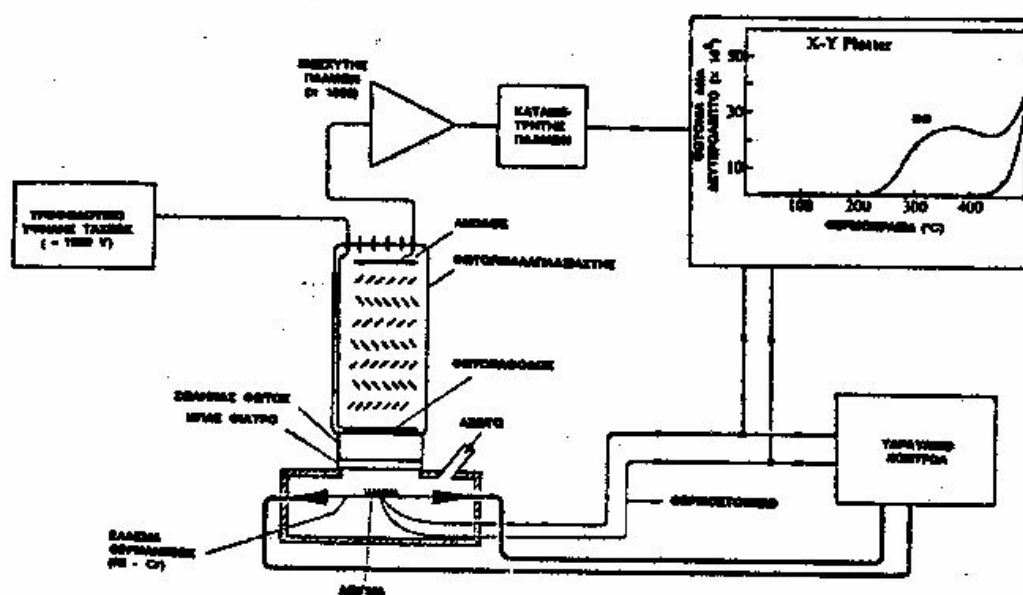
Τεχνική μεγάλων κόκκων (ΜΚ). Στην τεχνική αυτή, το σφάλμα της οποίας είναι $\pm 5\%$, εξετάζονται μεγάλοι κρυσταλλικοί κόκκοι, 100 μm έως 1 mm, στους οποίους η επίδραση της α -ακτινοβολίας θεωρείται αμελητέα και υπολογίζονται μόνο οι β - και γ -ακτινοβολίες (ΛΥΡΙΤΖΗΣ, 1986). Πραγματικά, στους μεγάλους αυτούς κόκκους η επίδραση της μικρής εμβέλειας α -ακτινοβολίας, από τα ραδιενεργά στοιχεία του πηλού, φτάνει μόνο σε πολύ μικρά βάθη από την επιφάνειά τους και μπορεί να αποκλειστεί από τους υπολογισμούς με χημική διάβρωση των εξωτερικών στρωμάτων της επιφάνειας των κόκκων με υδροφθορικό οξύ. Έτσι, απλουστεύεται κάπως η μέτρηση (ΜΑΝΙΑΤΗΣ, 1981).

Άλλες τεχνικές που χρησιμοποιούνται είναι: α) η **τεχνική μεγάλων ραδιενεργών κόκκων ζirkονίου**, κατά την οποία δεν λαμβάνονται υπόψη στους υπολογισμούς οι ακτινοβολίες περιβάλλοντος, ενώ η θερμοφωταύγεια προέρχεται κυρίως από την α -ακτινοβολία του ζirkονίου, β) η **μέθοδος αφαίρεσης**, στην οποία γίνεται αφαίρεση των εξισώσεων ηλικιών για ΛΚ και ΜΚ οπότε η ηλικία υπολογίζεται, χωρίς να απαιτείται γνώση του περιβάλλοντος εύρεσης του αντικειμένου. Η μέθοδος αυτή ενδείκνυται για μελέτη δειγμάτων από μουσεία, συλλογές κ.λπ. γ) η **μέθοδος της προ-δόσης**, όπου δεν μετρίεται απευθείας η αποθηκευμένη θερμοφωταύγεια, αλλά η μεταβολή της ευαισθησίας της ασταθούς φωτοκορυφής των 110°C . Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται για χρονολόγηση αντικειμένων των τελευταίων 1500 χρόνων και δίνει ηλικίες με σφάλμα $\pm 7\%$ (ΛΥΡΙΤΖΗΣ, 1986).

Στην περίπτωση εξέτασης κεραμικών δειγμάτων η ένταση της εκπεμπόμενης θερμοφωταύγειας δεν είναι τόσο μεγάλη ώστε το φως να είναι ορατό με γυμνό μάτι, έτσι κατά την μέτρησή της χρειάζονται συσκευές με πολύ ευαίσθητους φωτοπολλαπλασιαστές και ειδικά φίλτρα για να 'κόβουν' την ακτινοβολία μέλανος σώματος (ΜΑΝΙΑΤΗΣ, 1981). Η ποσότητα δείγματος πρέπει να κυμαίνεται από μερικά ως και 100 g. Εκτός όμως από δείγμα του κεραμικού θα πρέπει να συλλέγεται

και ποσότητα χρώματος από το περιβάλλον ταφής του αντικειμένου, από μια ακτίνα 20-30 cm γύρω από τη θέση εύρεσής του, η οποία θα πρέπει να είναι γνωστή για τη μέτρηση της γ-ακτινοβολίας (ΛΥΡΙΤΖΗΣ, 1986).

Το δείγμα κονιοποιείται και απλώνεται ομοιόμορφα πάνω σε έλασμα γραφίτη και θερμαίνεται, σε ατμόσφαιρα αζώτου, με ελεγχόμενο ρυθμό έτσι ώστε να παρατηρείται αύξηση της θερμοκρασίας κατά $100^{\circ}\text{C}/\text{sec}$. Όπως αναφέρθηκε, το παραγόμενο φως μετριέται από έναν πολύ ευαίσθητο φωτοπολλαπλασιαστή και σε μια καταγραφική συσκευή σχεδιάζεται το γράφημα της θερμοκρασίας με την ποσότητα του φωτός. Η καμπύλη που προκύπτει συγκρίνεται, στη συνέχεια, με μια δεύτερη που προκύπτει κατά την διάρκεια μιας ακόλουθης θέρμανσης, σε θερμοκρασία 500°C , όταν πλέον όλη η θερμοφωταύγεια του δείγματος έχει εκπεμφθεί και παραμένει μόνο η εκπομπή από το θερμαινόμενο έλασμα του γραφίτη. Η διαφορά των δύο αυτών καταγραφών θα είναι η πραγματική θερμοφωταύγεια του χρονολογούμενου δείγματος (HALL, 1969). Στο Σχήμα 4 απεικονίζεται η συσκευή που χρησιμοποιείται για χρονολόγηση με θερμοφωταύγεια.



Σχήμα 4. Σχηματική απεικόνιση συσκευής προσδιορισμού θερμοφωταύγειας.

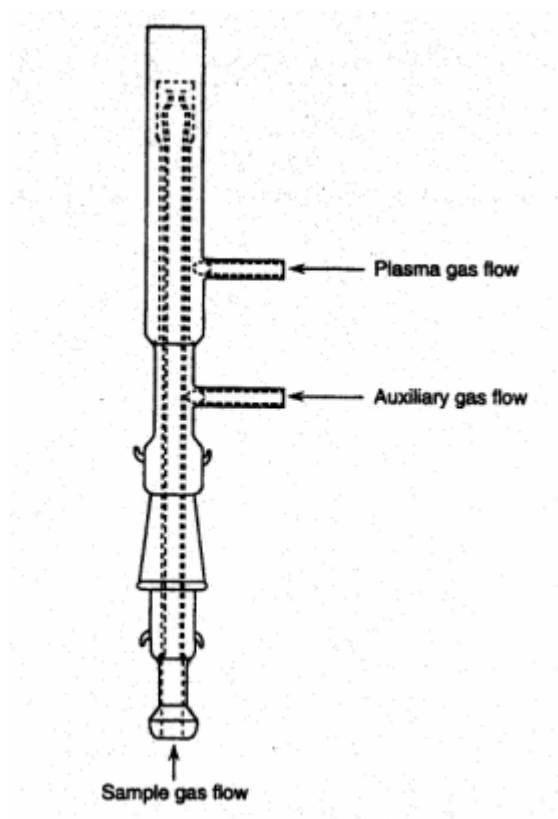
3.5 ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΕΚΠΟΜΠΗΣ ΜΕ ΕΠΑΓΩΓΙΚΑ ΣΥΖΕΥΓΜΕΝΟ ΠΛΑΣΜΑ ΑΡΓΟΥ. (INDUCTIVELY-COUPLED PLASMA ATOMIC EMISSION SPECTROMETRY, ICP-AES)

Η μέθοδος ανάλυσης με *Φασματομετρία Ατομικής Εκπομπής με Επαγωγικά Συζευγμένο Πλάσμα Αργού* είναι μια αναλυτική χημική μέθοδος η οποία εφαρμόζεται, τις τελευταίες δεκαετίες, για πολυστοιχειακή ανάλυση σε διάφορους επιστημονικούς τομείς (ορυκτολογία, μεταλλουργία, ιατρική, βιολογία κ.α.) και έχει τύχει ευρείας αποδοχής και στον τομέα της Αρχαιολογίας, ως μια μέθοδος κατάλληλη για τον προσδιορισμό του τύπου κατασκευής άγνωστης προέλευσης αγγειοπλαστικών ευρημάτων, καθώς και για ταυτοποίηση ή διαχωρισμό οστράκων η κατάσταση των οποίων δεν επιτρέπει τη μεταξύ τους σύγκριση με κριτήρια διακόσμησης, τεχνολογίας κ.λπ. Οι LINDERHOLM και LUNDBERG (1994) χρησιμοποίησαν τη μέθοδο αυτή για το χημικό χαρακτηρισμό δειγμάτων αρχαιολογικών εδαφών, που είχε ως σκοπό τη διαπίστωση εμπλουτισμού του εδάφους σε κάποια στοιχεία (P, Ca, Cu, Zn κ.ά.), εξαιτίας της χρήσης τους από τον άνθρωπο κατά την αρχαιότητα (κατοίκηση, καλλιέργειες κ.ά.).

Ως *πλάσμα* ορίζεται ένα αέριο με θετικά φορτισμένα ιόντα και ελεύθερα ηλεκτρόνια μακροσκοπικά ουδέτερο, περιέχει δηλαδή ακριβώς ίσους αριθμούς θετικών και αρνητικών φορτίων (HILL, 1999). Στην ατομική φασματοσκοπία ως πλάσμα μπορεί να οριστεί ένα μερικώς ιονισμένο αέριο με υψηλή θερμοκρασία ώστε να ατομοποιήσει, ιονίσει και διεγείρει τα περισσότερα άτομα των μετάλλων του Περιοδικού Πίνακα (BROEKAERT, 2002).

Το πλάσμα σχηματίζεται μέσα σε έναν *πυρσό*. Ένας τυπικός *πυρσός πλάσματος* φαίνεται στο Σχήμα 5, αν και στο εμπόριο υπάρχουν και άλλοι τύποι πυρσών. Όπως φαίνεται και στο σχήμα, τρία διαφορετικά ρεύματα Αργού παρέχονται στον πυρσό: Το αέριο με την μεγαλύτερη ροή, το οποίο ονομάζεται *αέριο πλάσματος* ή *αέριο ψύξης* (*plasma* ή *cooling gas*) διοχετεύεται στον πυρσό από τον ανώτερο βραχίονα με ρυθμό 5 l/min. Το δεύτερο αέριο, το οποίο καλείται *βοηθητικό αέριο* (*auxiliary gas*), διοχετεύεται από τον κάτω βραχίονα. Στην περίπτωση που αναλύονται υδάτινα διαλύματα δεν είναι απαραίτητη η χρήση του βοηθητικού αερίου, αν και μια μικρή ποσότητά του (1 l/min) βοηθά στη παράταση της ζωής του πυρσού και επιπλέον

μειώνει την ακτινοβολία υποβάθρου από τους σωλήνες χαλαζία που αποτελούν τον πυρσό. Το τρίτο ρεύμα Αργού που διοχετεύεται στον πυρσό, το οποίο ονομάζεται *αέριο δείγματος (sample gas)*, περνά μέσα από έναν εκνεφωτή (ο ρόλος του οποίου είναι να μετατρέπει το υγρό δείγμα σε αερόλυμα) με ρυθμό 0,8 l/min και μεταφέρει το αερόλυμα του δείγματος μέσα στο πλάσμα (VARNES, 1997).



Σχήμα 5. Πυρσός πλάσματος.

Ο πυρσός πλάσματος βρίσκεται μέσα σε ηλεκτρομαγνητικό πεδίο το οποίο δημιουργείται από ένα ελικοειδές αγωγίμο σπείραμα (από χαλκό ή άλλο αγωγίμο υλικό) το οποίο μεταφέρει ενέργεια από μια γεννήτρια ραδιοσυχνοτήτων. Ακριβώς επειδή το σπείραμα αυτό λειτουργεί ως επαγωγέας το πλάσμα ονομάστηκε *επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα* (VARNES, 1997).

Η φασματομετρία ατομικής εκπομπής αποτελεί στην ουσία μια συγκριτική αναλυτική τεχνική, όπου τα δείγματα άγνωστης σύστασης αναλύονται με βάση τη σύγκρισή τους με πρότυπα δείγματα, γνωστής σύστασης. Πιο συγκεκριμένα, στην περίπτωση της ICP-AES χρησιμοποιούνται συνθετικά, πολυστοιχειακά πρότυπα διαλύματα (MOORE, 1989)

Το επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP) αποτελεί μια πολύ καλή πηγή διεγερμένων ατόμων για την εφαρμογή της μεθόδου της φασματομετρίας ατομικής εκπομπής. Έτσι, ο συνδυασμός των δυο αυτών τεχνικών αποτελεί ένα πολύ καλό 'εργαλείο' για τη χημική ανάλυση τόσο των κύριων στοιχείων του δείγματος όσο και των ιχνοστοιχείων που υπάρχουν σε αυτό. Πραγματικά, το επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα πληρεί σχεδόν τις απαραίτητες προϋποθέσεις που πρέπει να έχει η πηγή ατόμων για τη εφαρμογή της μεθόδου (MOORE, 1989):

1. Η θερμοκρασία του είναι αρκετά υψηλή ($>6000^{\circ}\text{K}$) για να διεγείρει αποτελεσματικά την πλειοψηφία των στοιχείων του Περιοδικού Πίνακα (Σχήμα 6), ώστε να μπορέσουν στην συνέχεια να προσδιοριστούν.
2. Η ακτινβολία υποβάθρου είναι μικρή, έτσι επιτυγχάνεται υψηλή ανιχνευσιμότητα.
3. Η θερμοκρασία του είναι ομοιόμορφη και το πλάσμα είναι οπτικά λεπτό. Έτσι, οι καμπύλες διακρίβωσης είναι γραμμικές.
4. Η ποσότητα του δείγματος που απαιτείται είναι λογική.
5. Το δείγμα μπορεί να βρίσκεται είτε σε υγρή είτε σε αέρια κατάσταση. Το εξεταζόμενο δείγμα μπορεί να είναι και στερεό αν και αυτό συνεπάγεται ορισμένες δυσκολίες.
6. Η εισαγωγή του δείγματος δεν επηρεάζει την εσωτερική ενέργεια του πλάσματος, η οποία πρέπει να παραμένει σταθερή.
7. Ολόκληρο το δείγμα μετατρέπεται σε ελεύθερα άτομα (ατομοποιείται), έτσι ελαχιστοποιούνται οι επιδράσεις από το συνδετικό υλικό του (αυτό είναι εφικτό, όταν το δείγμα εισάγεται ως αέριο ή υγρό, ενώ για στερεά δείγματα δεν πετυχαίνεται πάντα).
8. Το αέριο που χρησιμοποιείται για την παραγωγή του πλάσματος είναι το Αργό το οποίο διαθέτεται με σχετικά χαμηλό κόστος.

Η πηγή ICP είναι εξαιρετικά ισχυρή και μπορεί να παράγει θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 6500°K . Οι υψηλές αυτές θερμοκρασίες επαρκούν για να προκαλέσουν διάσπαση όλων των χημικών δεσμών στο δείγμα και έτσι τα εκπεμπόμενα άτομα και ιόντα είναι ανεξάρτητα μεταξύ τους, ενώ φαινόμενα αυτοαπορρόφησης είναι πολύ περιορισμένα. Αποτέλεσμα αυτών είναι η χρήση πηγής ICP να παρέχει μεγάλη ευαισθησία στην μέθοδο, ενώ οι χημικές παρεμβολές που παρουσιάζονται σε άλλες τεχνικές να είναι αισθητά μειωμένες (VARNES, 1997).

Η ανάλυση με φασματομετρία ατομικής εκπομπής βασίζεται στην εξής αρχή: διεγερμένα άτομα και ιόντα εκπέμπουν ακτινοβολία χαρακτηριστικού μήκους κύματος, όταν τα ηλεκτρόνια τους μεταβαίνουν σε τροχιές χαμηλότερης ενέργειας. Μια μικρή ποσότητα δείγματος διεγείρεται από μια πηγή θερμότητας (στην συγκεκριμένη περίπτωση από πηγή ICP) με αποτέλεσμα να ατομοποιείται και μερικώς να ιονίζεται. Τα ηλεκτρόνια των διεγερμένων αυτών σωματιδίων μεταβαίνουν σε επίπεδα υψηλότερης ενέργειας και, όταν στη συνέχεια αποδιεγείρονται τα μήκη κύματος της εκπεμπόμενης ενέργειας καθορίζονται από τη διαφορά ενέργειας μεταξύ των τροχιακών επιπέδων στα οποία ήρθαν τα ηλεκτρόνια αυτά. Κάθε στοιχείο έχει διαφορετική ηλεκτρονιακή διάταξη και συνεπώς το φάσμα εκπομπής του είναι μοναδικό. Όσο ο αριθμός των ηλεκτρονίων που συνδέονται με ένα συγκεκριμένο πυρήνα ατόμου αυξάνει τόσο αυξάνει και ο αριθμός των πιθανών ηλεκτρονιακών μεταβάσεων και συνεπώς τα μήκη των εκπεμπόμενων κυμάτων. Κάτω από αυστηρά ελεγχόμενες συνθήκες, η ένταση μιας συγκεκριμένης εκπομπής (ή *ατομικής γραμμής*) είναι ανάλογη του αριθμού των ατόμων που διεγείρονται και αποδιεγείρονται. Έτσι, με τη χρήση της μεθόδου της φασματομετρίας ατομικής εκπομπής μπορούν να αναγνωριστούν τα διάφορα στοιχεία που υπάρχουν στο δείγμα που μελετάται (ποιοτική ανάλυση), καθώς και η ποσότητα με την οποία συμμετέχει καθένα από αυτά (ποσοτική ανάλυση) (MOORE, 1989).

Ο αριθμός των *ατομικών γραμμών εκπομπής* κάθε στοιχείου είναι ανάλογος του αριθμού των ηλεκτρονίων που περιβάλλουν τον πυρήνα του ατόμου του και σήμερα είναι καλά γνωστοί για τα διάφορα στοιχεία. Ο πραγματικός όμως αριθμός ατομικών γραμμών που θα εκπεμφθεί εξαρτάται από τη θερμοκρασία της πηγής διέγερσης. Για το λόγο αυτό η χρησιμοποίηση πηγών πολύ υψηλής θερμοκρασίας, όπως είναι το ICP, οδήγησε στην ανακάλυψη περισσότερων ατομικών γραμμών για κάθε στοιχείο (MOORE, 1989).

Η ενέργεια που έχει απορροφηθεί από το δείγμα, όταν πάψει αυτό να θερμαίνεται, εκπέμπεται με τη μορφή ατομικών γραμμών στην περιοχή του υπεριώδους, αλλά και του ορατού φάσματος, συνήθως στην περιοχή μεταξύ 160 nm και 900 nm (το Αργό έχει ατομικές γραμμές στα 104,8-106,7 nm, οπότε δεν προκαλούν προβλήματα στις μετρήσεις) (VARNES, 1997). Στις αναλύσεις αρχαιολογικών εδαφών που πραγματοποίησαν οι LINDERHOLM και LUNDBERG (1994), με φασματόμετρο διακριτικής ικανότητας 0,11 nm, τα μήκη κύματος που βρέθηκαν για τα διάφορα στοιχεία ήταν τα εξής (σε nm):

P: 178,287	As: 197,262	Mo: 202,030
Zn: 213,856	Pb: 220,353	Co: 228,616
Mn: 257,610	Fe: 259,940	Cr: 267,716
V: 292,402	Ca: 317,933	Cu: 324,754

Τα δείγματα που αναλύονται, όπως έχει αναφερθεί, βρίσκονται με μορφή διαλυμάτων τα οποία με κατάλληλες συσκευές, τους εκνεφωτές μετατρέπονται σε αερόλυμα για να μπορέσουν να εισαχθούν στο πλάσμα. Σήμερα, υπάρχει μεγάλη ποικιλία εκνεφωτών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για το λόγο αυτό. Οι πλέον χρησιμοποιούμενοι και οικονομικότεροι είναι οι *πνευματικοί εκνεφωτές*. Το αερόλυμα που δημιουργείται μέσα στον εκνεφωτή στην συνέχεια εισέρχεται σε έναν *θάλαμο ψεκασμού*, στον οποίον απομακρύνονται τα μεγαλύτερα σταγονίδια έτσι ώστε το αερόλυμα να γίνει όσο το δυνατόν πιο ομογενές (VARNES, 1997).

Στην περίπτωση που το προς ανάλυση δείγμα είναι κεραμικό πρέπει να προηγηθεί η διάλυσή του. Η διαδικασία που πρέπει να ακολουθηθεί όπως περιγράφεται στο άρθρο των HART και ADAMS (1983) για τη χημική ανάλυση Ρωμαιο-Βρετανικών κεραμικών από το Alice Holt Forest, Hampshire, έχει ως εξής: Αρχικά το όστρακο ξεπλένεται προσεκτικά με απεσταγμένο νερό και στην συνέχεια δείγμα βάρους 300 mg περίπου αφαιρείται από το εσωτερικό του, αποφεύγοντας έτσι το υλικό από τα πρώτα 1-2 mm από την επιφάνεια του οστράκου. Τα δείγματα μπορούν να ληφθούν με τη χρήση ενός μικρού τρυπανιού με κεφαλή από καρβίδιο του βολφραμίου. Η διαδικασία αυτή δεν είναι πολύ καταστρεπτική για το όστρακο, αλλά είναι πιθανό να παρατηρηθεί μικρή ‘μόλυνση’ του δείγματος από Co και Ni από την κεφαλή του τρυπανιού. Το δείγμα μπορεί να ‘μολυνθεί’ και από Fe, αν και αυτό συνήθως δεν έχει αναλυτική σημασία, καθώς τα κεραμικά περιέχουν μεγαλύτερες ποσότητες Fe. Για να αποφευχθεί οποιαδήποτε ‘μόλυνση’ του δείγματος μπορεί να χρησιμοποιηθεί λεπίδα χαλαζία για την αποκοπή μικρού τμήματος από το εσωτερικό του οστράκου, αλλά η μέθοδος αυτή είναι περισσότερο καταστρεπτική για το όστρακο.

Στην συνέχεια τα δείγματα κονιοποιούνται σε αχάτινο γουδί και ποσότητες των 250 mg διαλύονται σε συμπυκνωμένο υδροφθορικό οξύ (2 ml) και συμπυκνωμένο υπερχλωρικό οξύ (1 ml), μέσα σε χωνευτήρια από πλατίνα και αφήνονται να εξατμιστούν μέχρι πλήρη ξήρανση πάνω σε εστία. Τα υπολείμματα της ξήρανσης, στη συνέχεια διαλύονται σε συμπυκνωμένο υδροχλωρικό οξύ (2 ml) και νερό (4 ml) και τέλος αραιώνονται στα 25 ml (HART and ADAMS, 1983).

Το διάλυμα αυτό που δημιουργείται εισάγεται στο πλάσμα Αργού με τη μορφή αερολύματος, με τον τρόπο που περιγράφηκε παραπάνω. Στην υψηλή θερμοκρασία του πλάσματος ($>6000^{\circ}\text{K}$) τα μεταλλικά άλατα διασπώνται σε άτομα ή ιόντα τα οποία διεγείρονται θερμικά σε καταστάσεις υψηλότερης ενέργειας. Όταν αυτά αποδιεγερθούν εκπέμπουν την επιπλέον ενέργειά τους ως κβάντα φωτός, τα μήκη κύματος των οποίων είναι χαρακτηριστικά των αντίστοιχων στοιχείων και η ένταση της εκπομπής τους ανάλογη της συγκέντρωσης των στοιχείων αυτών στο διάλυμα. Η αναλογία αυτή παραμένει σταθερή για τουλάχιστον τέσσερις τάξεις μεγέθους συγκεντρώσεων (HART and ADAMS, 1983). Το συνολικό εκπεμπόμενο φως διέρχεται από μια στενή *σχισμή εισόδου ακτινοβολίας* και στην συνέχεια διασκορπίζεται από έναν *διαχωριστικό μονοχρωμάτορα*. Η αναλυμένη πλέον ακτινοβολία μετριέται από λυχνίες φωτοπολλαπλασιαστών ή διατάξεις ανιχνευτών, οι οποίοι μετατρέπουν το οπτικό σήμα σε ηλεκτρικό. Μια ηλεκτρονική ενδοσύνδεση μετατρέπει το ηλεκτρικό αυτό σήμα σε άλλη μορφή κατάλληλη για να αποθηκευτούν τα δεδομένα σε ηλεκτρονικό υπολογιστή για την παραπέρα, στατιστική επεξεργασία τους (VARNES, 1997).

Οι φωτοπολλαπλασιαστές που χρησιμοποιούνται είναι ένας για κάθε αναλυόμενο στοιχείο και μετρούν ταυτόχρονα τις εντάσεις των εκπομπών τους και τα αντίστοιχα μήκη κύματος. Οι μετρήσεις αυτές 'μεταφράζονται' ως τιμές της αφθονίας κάθε στοιχείου στο δείγμα (HART and ADAMS, 1983). Εκτός όμως από τα *ταυτόχρονης μέτρησης φασματόμετρα* υπάρχουν και τα *διαδοχικής μέτρησης* τα οποία είναι πιο οικονομικά και ευέλικτα, απαιτούν όμως από τον αναλυτή μεγαλύτερη πείρα και πολύ καλές χειριστικές ικανότητες (VARNES, 1997).

Ως *όριο ανίχνευσης* ενός στοιχείου ορίζεται η ελάχιστη ποσότητα του, η οποία μπορεί να ανιχνευθεί με την εφαρμογή μιας αναλυτικής μεθόδου. Στην φασματομετρία το όριο αυτό ορίζεται ως το μικρότερο σήμα ακτινοβολίας το οποίο μπορεί να διακριθεί από τις τυχαίες αυξομειώσεις της ακτινοβολίας υποβάθρου. (MOORE, 1989). Αν πραγματικά ανιχνευτεί τέτοιο σήμα, χαρακτηριστικού μήκους κύματος κάποιου στοιχείου, τότε το στοιχείο αυτό υπάρχει στο δείγμα που εξετάζεται. Αν δεν εντοπιστεί τότε το στοιχείο είτε δεν υπάρχει στο δείγμα είτε βρίσκεται σε ποσότητα μικρότερη του ορίου ανίχνευσης (VARNES, 1997).

Στην ICP-AES τα όρια ανίχνευσης κυμαίνονται μεταξύ 0,01 ppm και 0,1 ppm, ενώ η ποσότητα του δείγματος, όταν πρόκειται για κεραμικά αντικείμενα, περιορίζεται από την απαίτηση ότι το δείγμα πρέπει να είναι αρκετά μεγάλο ώστε να είναι

αντιπροσωπευτικό του υλικού, αλλιώς χρειάζεται ποσότητα λίγο μεγαλύτερη των 10 mg (HART and ADAMS, 1983).

H																		He			
● Li	† Be															† B	† C	† N	O	F	Ne
● Na	● Mg															● Al	† Si	† P	† S	Cl	Ar
● K	† Ca	† Sc	† Ti	† V	● Cr	● Mn	● Fe	● Co	● Ni	● Cu	● Zn	● Ga	● Ge	† As	† Se	Br	Kr				
● Rb	† Sr	† Y	† Zr	† Nb	† Mo	† Tc	† Ru	● Rh	● Pd	● Ag	● Cd	● In	† Sn	● Sb	● Te	† I	Xe				
● Cs	† Ba	† La	† Hf	† Ta	† W	† Re	† Os	† Ir	● Pt	● Au	† Hg	● Tl	● Pb	● Bi	Po	At	Rn				
Fr	Ra	Ac																			
● Ce	† Pr	† Nd	● Pm	† Sm	† Eu	† Gd	† Tb	● Dy	† Ho	† Er	● Tm	† Yb	† Lu								
● Th	Pa	† U	● Np	● Pu	● Am	● Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw								

Σχήμα 6. Στοιχεία που μπορούν να προσδιοριστούν με την μέθοδο ICP-AES.

- Στοιχεία που προσδιορίζονται με τη μέθοδο ICP-AES
- ≠ Στοιχεία που προσδιορίζονται με τη μέθοδο ICP-AES και άλλες μεθόδους

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Ackerman, H., Kromer, H. 1985. Fluorgehalte in Keramischen Rohstoffen. Fortschr. Miner., Bd 63, Bh 1,5.
- Aitken, M.J. 1985. Thermoluminescence Dating. Academic Press Inc., London, 359 p.
- Barclay, K. 2001. Scientific Analysis of Archaeological Ceramics. A Handbook of Resources. Oxbow Books, Great Britain, 56 p.
- Berg, M., Schaefer, C.F. and Johnson, W.S. 1982. Ceramic filters for diesel exhaust particulates and methods for making. U.S. Patent 4, 364, 761.
- Bimson, M. 1969. The examination of ceramics by X-ray powder diffraction. *Stud. Conserv.*, 14, 85-89.
- Brindley, G., Brown, G. 1984. Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. Mineralogical Society.
- Broekaert, J.A.C. 2002. Analytical Atomic Spectrometry with Flames and Plasmas. Wiley-VCH, Weinheim.
- Burst, J.F. 1991. The application of clay minerals in ceramics. *Applied Clay Science*, 5, 421-443.
- Dean, J.A. 1995. Analytical Chemistry Handbook. McGraw-Hill, Inc., U.S.A., 10.1-10.27 p., 11.1-11.34 p.
- Deer, W.A., Howie, R.A. and Zussman, J. 1976. Rock-forming minerals. V. 3, Sheet Silicates. Longmans, London.
- Dehne, G. 1987. Relationship between fluorine emission during firing of ceramic products and the firing temperature and composition of raw materials. *Appl. Clay Sci.*, 2.
- Ελευθεριάδης, Γ., Κορωναίος, Α. 2004-2005. Σημειώσεις Πετρολογίας Πυριγενών Πετρωμάτων. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο, Θεσσαλονίκη, 243 σ.
- Ellias, X. 1980. The formation and consequences of black core in ceramic ware. *Interceramic*, 3.
- Fleming, S. 1979. Thermoluminescence techniques in archaeology. Oxford University Press, New York, 233 p.
- Formica, J. 1997. X-Ray Diffraction. In: Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry. Prentice-Hall. Inc. U.S.A., 339-361.

- Garrison, E.G. 2003. *Techniques in Archaeological Geology*. Springer-Verlag, Heidelberg, 295 p.
- Gerard, M., Metzger, C., Person, A. and Sodini, J.P. 1997. 'The manufacture of eulogies' in Maguire (ed), 9-24 p.
- Goldschmidt, V. 1970. *Geochemisry*. Edited by Alex Muir
- Grim, R. 1968. *Clay mineralogy*. Mc Graw-Hill Book Co., Inc., New York.
- Hall, E.T. 1969. *Dating Pottery by Thermoluminescence*. In: *Science in archaeology, a survey of progress and research*. 2nd edn. Thames and Hudson, Great Britain, 106-108 p.
- Hart, F.A., Adams, S.J. 1983. The chemical analysis of Romano-British pottery from the Alice-Holt Forest, Hampshire, by means of inductively coupled plasma emission spectrometry. *Archaeometry* 25, 179-185.
- Hill, S.J. 1999. *Inductively Coupled Plasma Spectrometry and its Applications*. Sheffield Academic Press, U.S.A.
- Hubner, M. 1969. Geochemische interpretation von fluorid/hydrix Austausch versuchen. *Ber. Dtsch Ges. Geol. Wiss.*, 14, 5-15.
- Hurley, P. 1987. New filters clean up in new markets. *Hight Technol.*, August: 21-24.
- Jones, R.E. 1986. Greek and Cypriot pottery: a review of scientific studies. *Fitch Laboratory Occasional Paper 1*, British School of Archaeology, Athens, 20 p.
- Klug, H.P., Alexander, L.E. 1974. *X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials*. J. Wiley & Sons, N. York, 966 p.
- Κυλικόγλου, Β. 1988. Μελέτη προέλευσης αρχαίων κεραμικών με Νετρονική Ενεργοποίηση. Στατιστική Ανάλυση. Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Διδακτορική Διατριβή.
- Linderholm, J., Lundberg, E. 1994. Chemical characterization of various archaeological soil samples using main and trace elements determined by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry. *Journal of Archaeological Science*, 21, 303-314.
- Λυριτζής, Γ. 1986. Αρχαιομετρία. Μέθοδοι χρονολόγησης στην Αρχαιολογία. Εκδόσεις Καρδαμίτσα, Αθήνα, 259 σ.
- Μανιάτης, Γ. 1981. Μέθοδοι χρονολόγησης αρχαίων υλικών. *Ανθρωπολογικά*, 2, 75-82.
- Minzoni-Deroche, A. 1981. X-ray diffraction analysis and petrography as useful for ceramic typology. *Journal of Field Archaeology*, 8, 511-513.

- Μιχαηλίδης, Κ., Βαβελίδης, Μ., Φιλλιπιδής, Α. 2001. Σημειώσεις Κοιτασματολογίας Βιομηχανικών Ορυκτών και Πετρωμάτων. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 207 σ.
- Moore, G.L. 1989. Introduction to Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 340 p.
- Moore, D.M., and Reynolds R.C., 1989. X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. Oxford Univ. Press, New York, 332 p.
- Παπούλης, Δ. 2003. Ορυκτολογική μελέτη, διεργασίες καολινώσης και ιδιότητες καολινών των Λευκογείων Δράμας και της Νήσου Κω. Πανεπιστήμιο Πατρών, Διδακτορική Διατριβή, Πάτρα, 277 σ.
- Περράκη, Θ. 1998. Εκπομπή φθορίου στην ατμόσφαιρα, κατά την παρασκευή κεραμικών προϊόντων, από αργιλικές πρώτες ύλες. *Ορυκτός Πλούτος*, 108, 27-32.
- Perinet, G. 1960. Contribution de la diffraction des rayons X a l' evaluation de la temperature de cuisson d' une ceramique. Trans 7th International Ceramic Congress, 371-376.
- Ravaglioli, A. 1980. Materie Prime Ceramiche. 4, Faenza editrice S.P.A.
- Routschka, G. and Majdic, A. 1978. Studien uber das Verhalten des fluors beim Brennen feuerfester tone. *Ziegelind internat.*, 2, 76-86.
- Ryan, W. 1978. Properties of ceramic raw materials. 2nd edn. Pergamon Press. Great Britain, 113 p.
- Sayre, E.V. and Dodson, R.W. 1957. Neutron activation study of Mediterranean potsherds. *American Journal of Archaeology*, 61, 35-41.
- Schneider, H. 1967. Method of making a casting mold. U.S. Patent 3, 349, 830.
- Strohnenger, W. 1982. Emission during brick firing. *Interceram*, 4.
- Troll, G. and Farzaneh, A. 1978. Fluorine loss in production of bricks and comparison with the loss in fluorine-bearing minerals. *Interceram*, 4.
- Τσιραμπίδης, Α. 1996. Πετρολογία Ιζηματογενών Πετρωμάτων. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 244 σ.
- Varnes, A.W. 1997. Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy. In: Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry. Prentice-Hall Inc. U.S.A., 395-418 p.
- Ward, M.E. and Gulden, M.E. 1980. Ceramic tube heat exchanger technology. DOE Newsl., 29, Dec. 1.

- Wei, G.C. and Tennery, V.J. 1981. Evaluation of tubular ceramic heat exchanger materials in residual oil combustion environment. ORNL/TM-7578, March.
- Worrall, W.E. 1986. Clays and Ceramic Raw Materials. 2nd edn., Elsevier Applied Science Publishers LTD, England, 239 p.