ePublishing
ΕΘΝΙΚΟ ΚΕΝΤΡΟ ΤΕΚΜΗΡΙΩΣΗΣ
NATIONAL DOCUMENTATION CENTRE

ACAWA-GR Conference Proceedings

Τόμ. 1, Αρ. 1 (2024)

Συντηρητές σε Ψηφιακό Περιβάλλον

Ισοτοπική Γεωχημεία: Ένα Εργαλείο Τεκμηρίωσης και Χαρτογράφησης Φθορών στα Ιστορικά Μνημεία

Δ. Κυροπούλου

doi: 10.12681/acawa-grcp.7096

https://epublishing.ekt.gr | **e-Εκδότης:** ΕΚΤ | **Πρόσβαση:** 17/12/2025 10:31:30

ΙΣΟΤΟΠΙΚΗ ΓΕΩΧΗΜΕΙΑ: ΕΝΑ ΕΡΓΑΛΕΙΟ ΤΕΚΜΗΡΙΩΣΗΣ ΚΑΙ ΧΑΡΤΟΓΡΑΦΗΣΗΣ ΦΘΟΡΩΝ ΣΤΑ ΙΣΤΟΡΙΚΑ ΜΝΗΜΕΙΑ

Δ. Κυροπούλου[1]
[1]*Μονάδα Σταθερών Ισοτόπων ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος*

Περίληψη

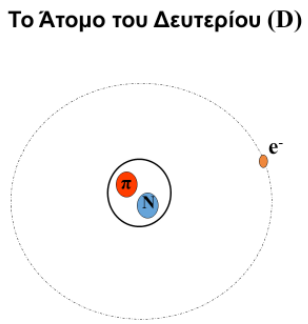
Τα σταθερά ισότοπα άνθρακα και οξυγόνου (^{13}C και ^{18}O) είναι ένα εξαιρετικό εργαλείο ψηφιακής τεκμηρίωσης των κονιαμάτων και των μηχανισμών διάβρωσης. Αναλυτικές μέθοδοι επιλέχθηκαν παράλληλα με τα σταθερά ισότοπα. Η στοιχειακή και μορφολογική ανάλυση επιτεύχθηκε με την εφαρμογή της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης σε συνδυασμό με την ανάλυση ενεργειακής διασποράς ακτίνων Χ (SEM/EDXA), ενώ οι ορυκτές φάσεις προσδιορίστηκαν με την χρήση πολωτικού πετρογραφικού μικροσκοπίου. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων προσδιόρισαν την τεχνολογική εξέλιξη και τη διάβρωση ιστορικών κονιαμάτων. Τα Ελληνιστικά κονιάματα αποτελούνται από ασβέστη και άργιλο-πυριτικά αδρανή με κύριο αδρανές τον χαλαζία. Τα Ρωμαϊκά και Βυζαντινά κονιάματα αποτελούνται από ασβέστη, ποζολάνη, και ποικίλα αδρανή όπως χαλαζία, πλαγιόκλαστο, αλλά και θραύσματα κεραμικών και πλίνθων. Οι βασικοί μηχανισμοί διάβρωσης που εντοπίστηκαν είναι η διαλυτοποίηση και ανακρυστάλλωση του ασβεστιτικής προέλευσης συνδετικού υλικού, η απώλεια συνοχής του συνδετικού υλικού και η κρυστάλλωση αλάτων.

1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Ορισμός σταθερών ισοτόπων

Τα σταθερά ισότοπα ενός στοιχείου καταλαμβάνουν την ίδια θέση στον περιοδικό πίνακα, έχουν τον ίδιο αριθμό πρωτονίων (Z) αλλά διαφορετικό αριθμό νετρονίων (N). Επομένως, είναι χημικά στοιχεία με τον ίδιο ατομικό αριθμό αλλά διαφορετικό μαζικό αριθμό (μαζικός αριθμός A = Z+N). Η πρώτη αναφορά στα ισότοπα έγινε όταν ο Soddy [1] απέδειξε ότι διαφορετικά άτομα καταλαμβάνουν την ίδια θέση στον περιοδικό πίνακα. Η απόδειξη αυτή βασίστηκε σε παλαιότερα μελέτη του Chadwick [2], ότι το στοιχείο νέον έχει δύο διαφορετικά είδη ατόμων με ατομικά βάρη 20 και 22 αντίστοιχα. Τα άτομα αυτά ονομάστηκαν ισότοπα [1]. Μετέπειτα έρευνες οδήγησαν στην ανακάλυψη του δευτερίου, το οποίο είναι ένα συστατικό που παρουσιάζει μεγαλύτερη μάζα από αυτήν του υδρογόνου ενώ εμφανίζει τις ίδιες χημικές ιδιότητες [3]. Η απάντηση του ερωτήματος, πως τα άτομα του ίδιου στοιχείου έχουν διαφορετικό βάρος, δόθηκε με την ανακάλυψη του νετρονίου [4]. Μετά την ανακάλυψη του νετρονίου δημιουργήθηκε η βάση για την ανάπτυξη της ισοτοπικής γεωχημείας (Σχήματα 1 και 2).

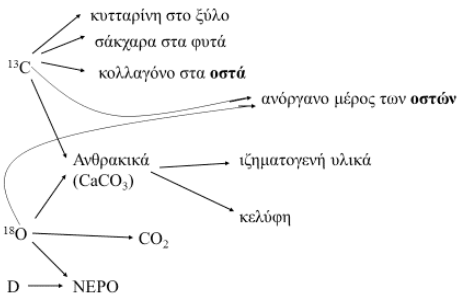
Σχήμα 1: *Το άτομο του υδρογόνου*



Σχήμα 2: *Το άτομο του δευτερίου*

1.2 Σταθερά ισότοπα και ψηφιακή πληροφορία

Τα σταθερά ισότοπα εφαρμόστηκαν σε ένα ευρύ φάσμα επιστημονικών κλάδων από την γεωλογία μέχρι την βιολογία και την περιβαλλοντική χημεία, ενώ το τελευταίο μισό του 20ου αι. τα σταθερά ισότοπα εφαρμόστηκαν εκτεταμένα στην μελέτη των ανθρακικών υλικών [5].



Σχήμα 3: *Σταθερά ισότοπα και ψηφιακή πληροφορία*

Εκτός από την εφαρμογή των σταθερών ισοτόπων στην υδρογεωλογία και τα οικοσυστήματα, τα ισότοπα οξυγόνου και άνθρακα έχουν την δυνατότητα να προσδιορίσουν τις συνθήκες σχηματισμού αλλά και την προέλευση των ανθρακικών αλάτων [6]. Ο σχηματισμός του ασβεστίτη περικλείει ποικίλα συστατικά που μετέπειτα επηρεάζουν την ισοτοπική σύσταση των ασβεστοκονιαμάτων. Η ισοτοπική τιμή των ανθρακικών αλάτων εξαρτάται κυρίως από την ισοτοπική σύσταση του διοξειδίου του άνθρακα (CO_2)και του νερού (H_2O). Επιπροσθέτως, η ισοτοπική σύσταση των υλικών που περιέχουν κατά βάση ασβεστίτη επηρεάζεται από το βαθμό επίτευξης της ισοτοπικής ισορροπίας και από τον παράγοντα της κλασμάτωσης των συστατικών: $\delta^{13}C_{CaCO3}$, $\delta^{13}C_{CO2}$, $\delta^{18}O_{CO2}$ και $\delta^{18}O_{H2O}$.

2. ΨΗΦΙΑΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΙΣΤΟΡΙΚΩΝ ΚΟΝΙΑΜΑΤΩΝ

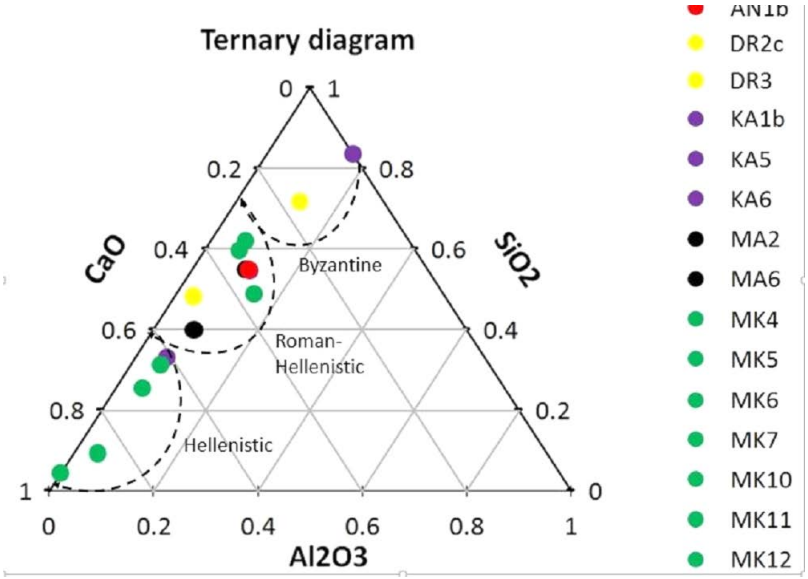
2.1 Ψηφιακή απεικόνιση με χρήση μικροσκοπικών μεθόδων

Η ψηφιακή απεικόνιση της τεχνολογίας των ιστορικών κονιαμάτων που μελετήθηκαν από την Ελληνιστική έως και την Βυζαντινή εποχή αντικατοπτρίζεται στο τριαδικό διάγραμμα (Σχήμα 4), όπου αποτυπώνονται οι τεχνολογικές διαφοροποιήσεις μέσω της περιεκτικότητας σε οξείδια του ασβεστίου (CaO) και οξείδια του πυριτίου (SiO_2) όπως ανιχνεύτηκαν στην ολική ανάλυση οξειδίων, μετά από σάρωση ολόκληρης της επιφάνειας κάθε δείγματος, στο SEM. Τα δείγματα κονιαμάτων Ελληνιστικής εποχής από τον Μακρύγιαλο Πιερίας αποτελούνται κυρίως από λεπτόκοκκο ασβεστίτη σε ποσοστό που φτάνει έως 96%, ενώ τα αδρανή αποτελούνται κυρίως από χαλαζία, πλαγιόκλαστο και καλιούχο άστριο. Τα Βυζαντινά και Ρωμαϊκά κονιάματα αποτελούνται από ασβέστη και ποζολάνη ενώ η ποσοστιαία ανάλυση στο συνδετικό υλικό έδειξε ότι το ποσοστό του οξειδίου του πυριτίου (SiO2) κυμαίνεται μεταξύ 30% έως και 90% (Σχήμα 5). Τα αδρανή που επίσης περιέχονται στα κονιάματα διαφοροποιούνται σε σχέση με τα Ελληνιστικά κονιάματα, κι αποτελούνται κυρίως από χαλαζία, πλαγιόκλαστο, καλιούχο άστριο, μικροκλινή, ενώ σε ορισμένα δείγματα έχουν βρεθεί θραυσμένο κεραμικό και θρυμματοποιημένοι πλίνθοι. Το τριαδικό διάγραμμα δείχνει ότι τα δείγματα από τον Μακρύγιαλο συγκεντρώνονται κυρίως στην γωνία που εκφράζει την μέγιστη συγκέντρωση σε οξείδιο του ασβεστίου (CaO), ενώ τα δείγματα Ρωμαϊκής και έπειτα Βυζαντινής εποχής περιέχουν έως και 80% οξείδιο του πυριτίου (SiO_2). Οι διαφοροποιήσεις στην περιεκτικότητα σε οξείδια μεταξύ δειγμάτων Ελληνιστικής και Ρωμαϊκής-Βυζαντινής εποχής αποδίδονται και στην διαφορετική λειτουργικότητά τους ως υλικά. Τα Ελληνιστικά κονιάματα είναι επιχρίσματα που συλλέχθηκαν από ταφικά μνημεία, αποτελούν δηλαδή κονιάματα με κυρίως διακοσμητική λειτουργία χωρίς στατικές απαιτήσεις. Απεναντίας, τα κονιάματα Ρωμαϊκής και Βυζαντινής εποχής είναι δομικά κονιάματα με σκοπό να συνδέουν και να υποστηρίζουν την στατικότητα

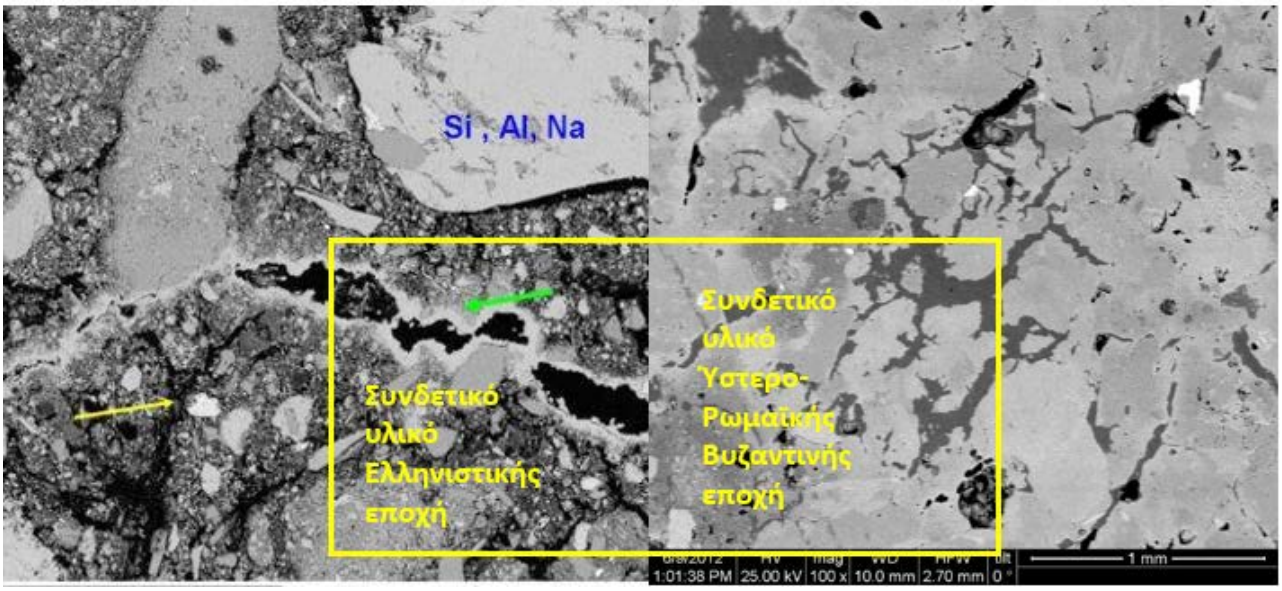
της τοιχοποιίας, επομένως η ανάγκη για ενίσχυση της αντοχής και της ισχύς είναι πολύ μεγάλη.

Επομένως, η ενίσχυση της ισχύς και της αντοχής των δομικών κονιαμάτων επιτυγχάνεται με την προσθήκη της ποζολάνης που ανιχνεύεται στα κονιάματα Ρωμαϊκής εποχής, καθώς και στην χρήση του θραυσμένου κεραμικού που ανιχνεύεται στα Βυζαντινά κονιάματα. Το συνδετικό υλικό γίνεται πιο ισχυρό, λιγότερο πορώδες (Σχήματα 6 και 7). Οι ποζολάνες προστίθενται στο συνδετικό υλικό με σκοπό να επιταχύνουν την σκλήρυνση και να ενισχύσουν την ισχύ του κονιάματος. Η υδραυλικότητα συνεπάγεται ταχύτερη σκλήρυνση, μεγαλύτερη ισχύ και αντοχή. Οι πυριτικές προσμίξεις στο συνδετικό υλικό προσδίδουν αντοχή και ισχύ στα Ρωμαϊκά και Βυζαντινά κονιάματα μετατρέποντας τα σε κατάλληλα υλικά για να φέρουν μεγάλα δομικά φορτία.

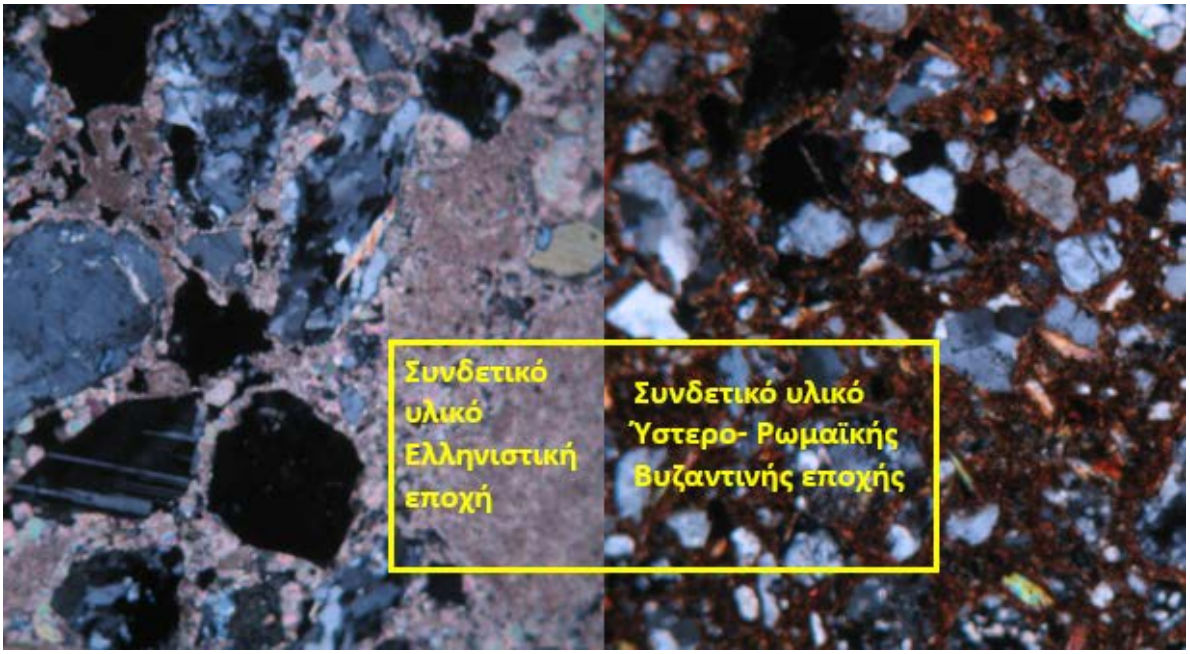
Τα κονιάματα Βυζαντινής εποχής διαφοροποιούνται από τα κονιάματα Ρωμαϊκής εποχής κυρίως ως προς την χρήση των αδρανών. Στα δείγματα κονιαμάτων Βυζαντινής εποχής παρατηρείται συστηματική χρήση του θραυσμένου κεραμικού ως αδρανές, που είναι δυνατό.



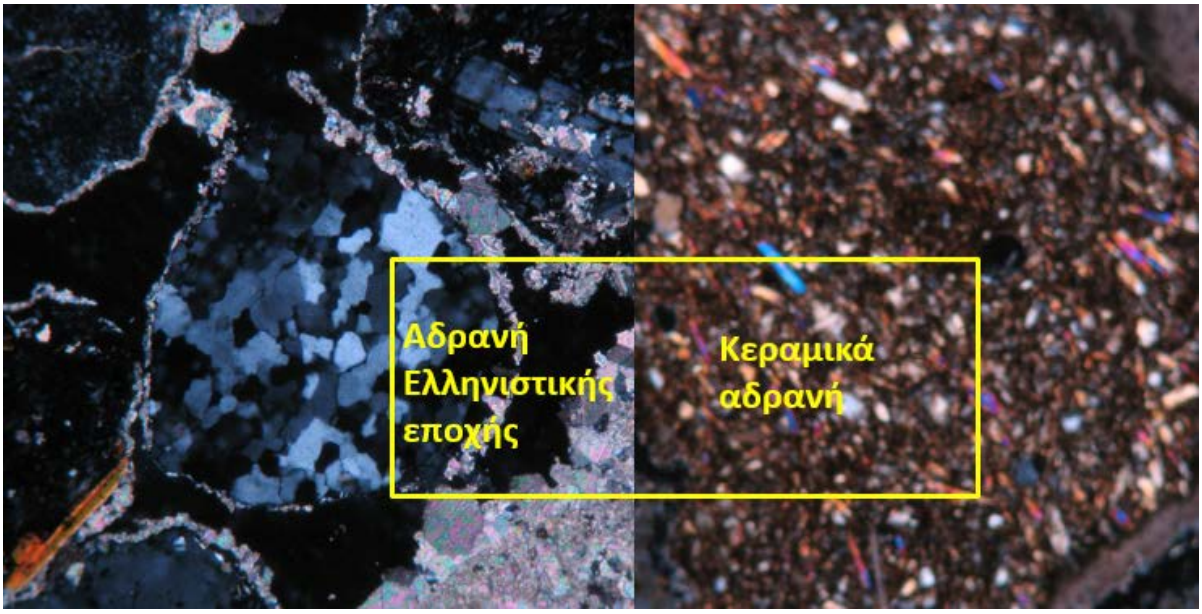
Σχήμα 4: *Τριαδικό διάγραμμα CaO-Al2O3-SiO2 με κονιάματα Ελληνιστικής εποχής (MK12), Ρωμαϊκής εποχής (A1b, DR2c, DR3), Βυζαντινής εποχής (KA1β, K5, K3A)*



Σχήμα 5: *Φωτογραφίες SEM/BSE που απεικονίζουν τις διαφορές στην δομή του συνδετικού υλικού στα επιχρίσματα Ελληνιστικής εποχής (αριστερά) και στα δομικά κονιάματα Υστερορωμαϊκής και Βυζαντινής εποχής (δεξιά).*



Σχήμα 6: *Φωτογραφίες πολωτικού μικροσκοπίου που απεικονίζουν την διαφοροποίηση του συνδετικού υλικού. Αριστερά διακρίνεται επίχρισμα κονιάματος Ελληνιστικής εποχής και δεξιά δομικό κονίαμα αντιπροσωπευτικό της Υστερορωμαϊκής και Βυζαντινής εποχής.*



Σχήμα 7: *Φωτογραφίες πολωτικού μικροσκοπίου που απεικονίζουν την διαφοροποίηση των αδρανών. Αριστερά διακρίνεται επίχρισμα κονιάματος Ελληνιστικής εποχής και δεξιά δομικό κονίαμα αντιπροσωπευτικό της Υστερορωμαϊκής και Βυζαντινής εποχής.*

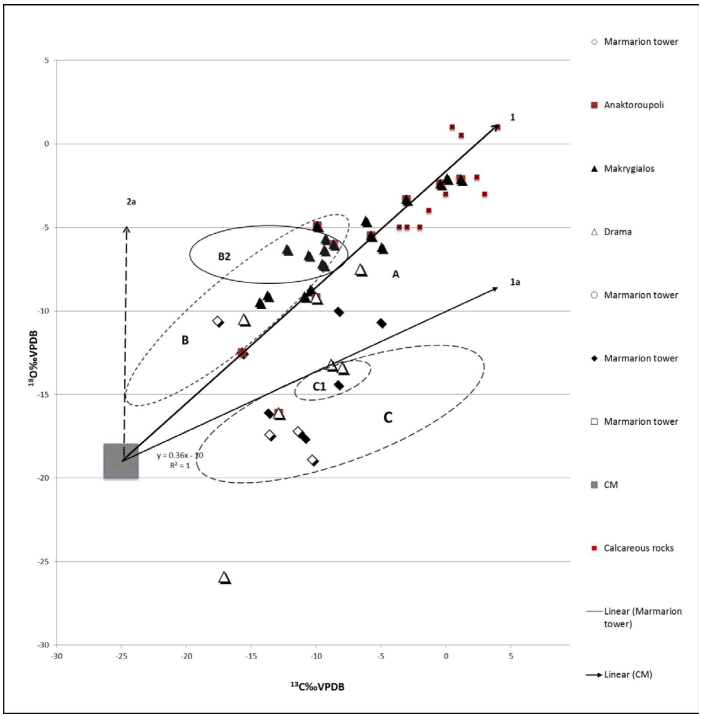
2.2 Ψηφιακή απεικόνιση με την χρήση των σταθερών ισοτόπων

Η ανάλυση σταθερών ισοτόπων (^{13}C και ^{18}O) σχετίζεται με τις συνθήκες σχηματισμού και την προέλευση των ανθρακικών αλάτων, επομένως αποτελεί χρήσιμο εργαλείο στην διερεύνηση επιπρόσθετων παραμέτρων που σχετίζονται με τους μηχανισμούς και τις αιτίες διάβρωσης. Τα σταθερά ισότοπα άνθρακα και οξυγόνου στα κονιάματα αναλύθηκαν με σκοπό να αποδείξουν την προέλευση του ανθρακικού άλατος και για να αναγνωρίσουν τις πιθανές πηγές διάβρωσης των κονιαμάτων όπως ή προσβολή από άλατα, η θείωση και οι μηχανισμοί διαλυτοποίησης/ανακρυστάλλωσης. Όλοι οι μηχανισμοί και οι διαδικασίες που σχετίζονται με την διάβρωση των κονιαμάτων απεικονίζονται στο Σχήμα 8.

Η ισοτοπική τιμή του ανθρακικού άλατος που περιέχεται στον ασβεστίτη των κονιαμάτων αντιπροσωπεύει μη-ισοτοπική ισορροπία [6,7] και εξαρτάται κυρίως από την ισοτοπική σύνθεση του ατμοσφαιρικού διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) και του νερού και από τον βαθμό στον οποίο έχει επιτευχθεί ισοτοπική ισορροπία κι επομένως στον παράγοντα κλασμάτωσης των $\delta^{13}C_{CaCO3}$ - $\delta^{13}C_{CO2}$ -$\delta^{18}O_{CO2}$ και $\delta^{18}O_{H2O}$. Οι ισοτοπικές τιμές του τοπικού νερού για κάθε περιοχή δειγματοληψίας αναλύθηκαν με σκοπό να προσδιοριστούν οι ισοτοπικές τιμές για τον καθαρό ασβεστίτη που έχει καθιζάνει σε αλκαλικό περιβάλλον με τοπικό μετεωρικό νερό και ατμοσφαιρικό διοξείδιο του άνθρακα. Οι ισοτοπικές τιμές του νερού της βροχής και του μετεωρικού νερού που βρίσκεται στις περιοχές δειγματοληψίας είναι: -7,2‰ ^{18}O και -45‰ ^{2}H για τα δείγματα από τον Μακρύγιαλο, -6,5‰ ^{18}O και -38‰ ^{2}H για τα δείγματα από την Καβάλα και από -8‰ ^{18}O έως -65‰ ^{2}H για τα δείγματα από την Δράμα [6]. Ωστόσο η εξάτμιση του νερού κατά τη διαδικασία σχηματισμού του κονιάματος δίνει ισοτοπικά βαρύτερο υπολειμματικό νερό, ενώ η επίδραση της συμπύκνωσης δίνει ισοτοπικά ελαφρύτερο υπολειμματικό νερό. Η προέλευση του ατμοσφαιρικού διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) για το σχηματισμό του ασβεστίτη είναι ένας ακόμη παράγοντας. Τα σταθερά ισότοπα για C και O του CO_2 (ατμοσφαιρικής προέλευσης) παραμένουν σταθερά για τις τελευταίες δύο δεκαετίες. Ωστόσο η ατμοσφαιρική μόλυνση δεν είναι νέο πρόβλημα. Στην αρχαία Ρώμη οι υαλοτεχνίτες μετακόμισαν έξω από την πόλη εξαιτίας της περιβαλλοντικής ρύπανσης. Έτσι, το CO_2 βιογενούς προέλευσης (καυσαέριο ή ρύποι CO_2) παρουσιάζει πολύ χαμηλό ^{13}C.

Επομένως, λαμβάνοντας υπόψη την ισοτοπική κλασμάτωση του C μεταξύ του CO_2 (gas) και του ασβεστίτη που καθιζάνει σε αλκαλικό περιβάλλον, το $\delta^{13}C_{calcite-CO2} = \delta^{13}C_{calcite} - \delta^{13}C_{CO2} =$ -18‰ [7,8] και λαμβάνοντας υπόψη τις τιμές του $\delta^{13}C_{CO2}$ που κυμαίνονται μεταξύ -7 και -9‰, είναι δυνατό να υπολογίσουμε το $\delta^{13}C_{calcite}$ το οποίο είναι μεταξύ -25‰ και -27‰. Αναφορικά με το $\delta^{18}O$, και το νερό και το οξυγόνο που περιέχεται στο CO_2 συμβάλλουν στην καθίζηση του ανθρακικού άλατος. Οι Usdowski και Hoefs [9] και οι O'Neil και Barnes [10] έχουν αποδείξει ότι σε αλκαλικά περιβάλλοντα, τα 2/3 του οξυγόνου στο ανθρακικό άλας που καθιζάνει προέρχεται απευθείας από το CO_2 και κατά το 1/3 από το $\delta^{18}O$ προέρχεται από το OH^-. Λαμβάνοντας υπόψη την μέση θερμοκρασία στον Μακρύγιαλο και την Δυτική Μακεδονία και λαμβάνοντας υπόψη την ισοτοπική κλασμάτωση μεταξύ H_2O και OH^- ($\alpha_{H2O - OH-}$=1.042-1) (T=200C), η τιμή του $\delta^{18}O_{OH-}$ [$\delta^{18}O_{OH-} = \delta^{18}O_{H2O} - (\alpha_{H2O - OH-} -1) \bullet 1000$] υπολογίζεται μεταξύ -78‰ και -80‰. Το $\delta^{18}O$ που περιέχεται στο CO_2 είναι 10‰, VPDB και το $\delta^{18}O_{calcite}$ υπολογίζεται ($\delta^{18}O_{calcite} = 1/3\delta^{18}O_{OH} + 2/3\delta^{18}O_{CO2}$) μεταξύ -19‰ και -20‰. Επομένως, τέτοιες ισοτοπικές τιμές για τον C και το O ($\delta^{13}C_{calcite}$ = -25‰ το -27‰; $\delta^{18}O_{calcite}$ = -19‰ έως -20‰), αποτελούν την περιοχή CM στην Εικόνα 6.5.2 και αποτελούν τυπικές τιμές για την κατακρήμνιση του ασβεστίτη με ατμοσφαιρικό CO_2 χρησιμοποιώντας το τοπικό νερό από την Δράμα, την Καβάλα και το Μακρύγιαλο και το ατμοσφαιρικό CO_2.

Επομένως, αναμένεται ότι τα ιστορικά κονιάματα, τα οποία είναι ένα μείγμα ασβέστη, νερού, άμμου, και ασβεστιτικών ή πυριτικών αδρανών θα έχουν $\delta^{13}C$ > -25‰ ή βαρύτερο ανάλογα με το ποσοστό συμμετοχής του παλιού ασβεστίτη. Λαμβάνοντας υπόψη το ποσοστό του CaO στα Ελληνιστικά δείγματα κονιαμάτων το $\delta^{13}C$ του ανθρακικού άλατος που σχηματίζεται θα είναι μεταξύ -25‰ και -9.5‰ ανάλογα με την συμμετοχή των καταλοίπων παλιού ασβεστίτη στα αδρανή. Τα Ελληνιστικά δείγματα κονιαμάτων δείχνουν μία θετική συσχέτιση μεταξύ του $\delta^{13}C$ και του φορτίου υποδεικνύοντας ότι η κλίση σε πιο θετικές τιμές οφείλεται στα υπολείμματα ασβεστόλιθου. Συνεπώς, το ποσοστό του ασβεστόλιθου που έχει χρησιμοποιηθεί για την καύση ή την απορρόφηση CO_2 είναι ανταγωνιστικό σε σχέση με την τελική τιμή του ^{13}C (γραμμή 1 και 1α, Σχήμα 8).



Σχήμα 8: *Διάγραμμα διασποράς που συνοψίζει τις διαφορετικές πηγές CO2 και H2O (πηγές) αλλά και μηχανισμούς (περιοχές).*

Συμπερασματικά ο βασικός μηχανισμός διάβρωσης είναι η διαλυτοποίηση του ασβεστίτη και πιθανώς η κατακρήμνιση άλλων ορυκτών (περιοχή B2), όπου βρίσκονται τα περισσότερα δείγματα από τον Μακρύγιαλο. Η ανάλυση στο SEM για τα συγκεκριμένα δείγματα έδειξε ανακρυστάλλωση και διαλυτοποίηση υλικού. Τα υπόλοιπα δείγματα (κυρίως από τον Μακρύγιαλο) εμφανίζουν μία θετική μετατόπιση των ισοτοπικών τιμών του οξυγόνου και μία σημαντική αλλαγή της ισοτοπικής τιμής του αρχικού άνθρακα. Αυτές οι ισοτοπικές τιμές μπορεί να έχουν προκληθεί από την ανακρυστάλλωση του ασβεστίτη με νερό που έχει διέλθει από πόρους και CO_2 από διάφορες τιμές. Ακόμη, το νερό της βροχής αποτελεί δευτερογενές διάλυμα που συμμετέχει στους μηχανισμούς ανακρυστάλλωσης, οπότε σε αυτήν την περίπτωση το $\delta^{18}O$ του ασβεστίτη που περιέχεται στο συνδετικό υλικό μετατοπίζεται σε βαρύτερετες τιμές που στην περίπτωσή μας πλησιάζουν το 0‰ όμοια με τις ισοτοπικές τιμές του ασβεστόλιθου. Στην περίπτωση του ισοτόπου του άνθρακα οι θετικές τιμές που παρατηρούνται στην ασβεστιτική μήτρα (Περιοχή C1) υποδεικνύουν ανακρυστάλλωση ασβεστίτη από ένα μίγμα ατμοσφαιρικού και βιογενούς CO_2, λαμβάνοντας υπόψη και τον παράγοντα της ισοτοπικής κλασμάτωσης. Τιμές κοντά στο 0‰ για το οξυγόνο και τον άνθρακα αποδίδονται σε λεπτά σωματίδια ασβεστίτη τα οποία αποτελούν υπολείμματα ατελούς καύσης (σύμφωνα με την ορυκτολογική, μορφολογική και χημική ανάλυση). Μία ομάδα δειγμάτων βρίσκονται κάτω από την περιοχή A υποδεικνύοντας ότι ο ασβεστίτης που καθιζάνει έχει σχηματισθεί από ατμοσφαιρικό CO_2 και ισοτοπικά ελαφρύ μετεωρικό νερό ή ισοτοπικά ελαφρύ επανασυμπυκνομένο πρωτογενές νερό (περιοχή C): ακόμη η γραμμή 2α απεικονίζει την εξάντληση και των δύο ισοτόπων αποδεικνύοντας ανακρυστάλλωση ασβεστίτη με ελαφρύ νερό και CO_2 μικτής προέλευσης (ατμοσφαιρικής και εδαφικής).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[1] F. Soddy, Nat., 1914, vol. 92, pp. 399-400

[2] P.T. Thompson, H. P., Schwarcz and D.C. Ford, Geol. Soc. of America Bulletin, 1976, vol. 87, pp. 1730-1738

[3] H.C. Urey, F.G. Brickwedde and G. M. Murphy, Physics Reviews , 1932, vol. 40, pp. 1-15.

[4] J. Chadwick, Proc. Roy. Soc. London, Series. A. 1932., vol. 136, pp. 692-708.

[5] J.W. Morse and F.T. Mackenzie, Dev. in Sed., 1990, vol. 48. pp. 707

[6] K. Legenstein et al. Ap. Geoch., 2008, vol. 23, pp. 2425-2437.

[7] E.Dotsika, D. Kyropoulou V.Christaras and G. Diamantopoulos, Geos. 2018, vol. 8, pp. 339

[8] E. Dotsika et al, Anal. and Bioan. Chem., 2009, vol. 395, pp. 2227–2234.

[9] F. Usdowski, J. Hoefs, Geoc. and Cos. Act. 1993, vol. 57, pp. 3815–3818.

[10] J. R. O'Neil, J.R., and I. Barnes, Geoc. and Cos. Act., 1971, vol. 35, pp. 687–697.