



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

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**«ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΤΑΥΤΟΠΟΙΗΣΗ ΠΙΓΜΕΝΤΩΝ ΣΕ
ΜΑΚΕΔΟΝΙΚΟ ΤΑΦΙΚΟ ΜΝΗΜΕΙΟ ΕΛΛΗΝΙΣΤΙΚΗΣ ΠΕΡΙΟΔΟΥ ΜΕ ΤΗ
ΧΡΗΣΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΩΝ ΚΑΙ ΜΗ ΚΑΤΑΣΤΡΕΠΤΙΚΩΝ
ΜΕΘΟΔΩΝ»**



ΜΑΝΤΕΛΟΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ: ΚΟΥΗ ΜΑΡΙΑ, ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ 2016

Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή

Κουή Μαρία, Καθηγήτρια ΕΜΠ (επιβλέπουσα)

Δημοτικάλη Δήμητρα, Καθηγήτρια ΕΜΠ

Χαραλάμπος Αικατερίνη, Καθηγήτρια ΕΜΠ

	ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	
	ΠΡΟΛΟΓΟΣ	i
	ΠΕΡΙΛΗΨΗ	ii
	ABSTRACT	iv
1	ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	1
	1.1 Δομικά στοιχεία ζωγραφικής	1
	1.1.1 Υπόστρωμα-Προετοιμασία	1
	1.1.2 Οργανικά μέσα	2
	1.1.3 Διαλυτικά μέσα	3
	1.1.4 Χρωματικό στρώμα	3
	1.1.5 Χρωστικά υλικά και χρωστικές	4
	1.2 Οι κυριότερες χρωστικές στην αρχαιότητα	5
	1.3. Τεχνικές κατασκευής τοιχογραφίας κατά την αρχαιότητα	20
	1.3.1 Νωπογραφία ή fresco	20
	1.3.2 Ξηρογραφία ή secco	21
2	ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ	23
	2.1 Γενικά στοιχεία	23
	2.2 Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτινών X (X-Ray Fluorescence, XRF)	24
	2.2.1 Γενικά στοιχεία για τις ακτίνες X	24
	2.2.2 Φασματοσκοπία φθορισμού ακτινών X	26
	2.2.3 Φάσμα εκπομπής πρωτογενών ακτινών X	26
	2.2.4 Φάσμα εκπομπής δευτερογενών ακτινών X	27
	2.2.5 Φασματοφωτόμετρα φθορισμού ακτινών X	29
	2.2.5.1 Φασματοφωτόμετρα <i>WD-XRF</i>	29
	2.2.5.2 Φασματοφωτόμετρα <i>ED-XRF</i>	30
	2.2.5.3 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των φασματοφωτόμετρων <i>ED-XRF</i> έναντι των <i>WD-XRF</i>	31
	2.3 Φασματοσκοπία Διάχυτης Ανάκλασης με Οπτική Ίνα (Fiber Optic Diffuse Reflectance Spectroscopy, FODRS)	32
	2.3.1 Φυσική των χρωμάτων και Χρωματομετρία	32
	2.3.2 Η πορεία της φωτεινής ακτινοβολίας – Θεωρία των Kubelka & Munk	34
	2.3.3 Σχέση μοριακής δομής χρώματος με τα φάσματα διάχυτης ανάκλασης	35
	2.3.4 Φασματοσκοπία διάχυτης ανάκλασης	36
	2.3.5 Φασματοφωτόμετρα ανάκλασης UV-VIS και φασματοφωτόμετρα διάχυτης ανάκλασης	37
	2.3.5.1 Φασματοφωτόμετρα ανάκλασης <i>UV-VIS</i>	37
	2.3.5.2 Φασματοφωτόμετρα διάχυτης ανάκλασης	38
	2.3.5.3 Φασματοφωτόμετρο διάχυτης ανάκλασης με οπτική ίνα	39
	2.4 Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR)	40
	2.4.1 Γενικά στοιχεία για την υπέρυθη ακτινοβολία	40
	2.4.2 Φασματοσκοπία υπέρυθρης ακτινοβολίας	40
	2.4.3 Δονήσεις πολυατομικών μορίων	42
	2.4.4 Φασματοφωτόμετρα υπέρυθρης ακτινοβολίας	44
	2.4.4.1 Φασματοφωτόμετρα υπέρυθρου διασποράς	44
	2.4.4.2 Φασματοφωτόμετρα <i>FT-IR</i>	44

	2.4.4.3 Φασματοφωτόμετρο μετασχηματισμού <i>Fourier</i> με αποσβένουσα ολική ανάκλαση (<i>Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared, ART-FT-IR</i>).	46
	2.4 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης με Φασματοφωτόμετρο Ενεργειακής Διασποράς Ακτινών X (Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X-Ray Analysis, SEM-EDX)	47
3	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	50
	3.1 Σκοπός	50
	3.2 Μη Καταστρεπτικές Μέθοδοι Ανάλυσης - Μεθοδολογία διεξαγωγής μετρήσεων	51
	3.2.1 Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτινών X (<i>X-Ray Fluorescence, XRF</i>)	51
	3.2.2 Φασματοσκοπία Διάχυτης Ανάκλασης με Οπτική Ίνα (<i>Fiber Optics Reflectance Spectroscopy, FODRS</i>) στην ορατή και την εγγύς (<i>VIS-NearIR</i>) υπέρυθρη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος	52
	3.2.3 Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού <i>Fourier</i> (<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR</i>)	53
	3.2.4 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης σε συνδυασμό με Φασματοφωτόμετρο Ενεργειακής Διασποράς Ακτινών X (<i>Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X-Ray Analysis, SEM-EDX</i>)	55
4	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	57
	4.1 Αποτελέσματα μετρήσεων FODRS στις χρωστικές αναφορές	57
	4.2 Φάσματα FT-IR χρωστικών αναφορές και υλικών υποστρώματος	62
	4.3 Γενικές παρατηρήσεις από τα αποτελέσματα μετρήσεων XRF στα δείγματα	66
	4.4 Αποτελέσματα μετρήσεων στις σκόνες	67
	4.4.1 Δείγμα df1	67
	4.4.1.1 Μέτρηση XRF	67
	4.4.1.2 Μέτρηση FODRS	67
	4.4.1.3 Μέτρηση FT-IR	68
	4.4.2 Δείγμα df2	70
	4.4.2.1 Μέτρηση XRF	70
	4.4.2.2 Μέτρηση FODRS	70
	4.4.2.3 Μέτρηση FT-IR	72
	4.4.3 Δείγμα df3	72
	4.4.3.1 Μέτρηση XRF	72
	4.4.3.2 Μέτρηση FODRS	73
	4.4.3.3 Μέτρηση FT-IR	74
	4.4.4 Δείγμα df4	75
	4.4.4.1 Μέτρηση XRF	75
	4.4.4.2 Μέτρηση FODRS	76
	4.4.4.3 Μέτρηση FT-IR	77
	4.4.5 Δείγμα df5	78
	4.4.5.1 Μέτρηση XRF	78
	4.4.5.2 Μέτρηση FODRS	79
	4.4.5.3 Μέτρηση FT-IR	81
	4.5 Αποτελέσματα μετρήσεων στα δείγματα από το επιστόλιο	82
	4.5.1 Δείγμα επιστόλιο (1)	82
	4.5.1.1 Μέτρηση XRF	82
	4.5.1.2 Μέτρηση FODRS	83
	4.5.2 Δείγμα επιστόλιο (2)	84

	4.5.2.1 Μέτρηση XRF	84
	4.5.2.2 Μέτρηση FODRS	84
	4.5.3 Δείγμα επιστύλιο (3)	85
	4.5.3.1 Μέτρηση XRF	85
	4.5.3.2 Μέτρηση FODRS	86
	4.5.4 Δείγμα επιστύλιο (4)	87
	4.5.4.1 Μέτρηση XRF	87
	4.5.4.2 Μέτρηση FODRS	88
	4.5.4.3 Μέτρηση FT-IR	89
	4.6 Αποτελέσματα μετρήσεων στο δείγμα από περισυλλογή θραύσματος μαρμάρου της ανασκαφής	90
	4.6.1 Μέτρηση XRF	90
	4.6.2 Μέτρηση FODRS	91
	4.6.3 Μέτρηση SEM-EDX	92
5	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	96
6	ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΣΥΝΕΧΙΣΗ ΤΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ	98
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	99

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στην Εργαστηριακή Μονάδα Μη Καταστρεπτικών Ελέγχων του Τομέα ΙΙΙ «Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών» της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ, με σκοπό τον προσδιορισμό και την ταυτοποίηση πιγμένων από ένα μακεδονικό ταφικό μνημείο που ανάγεται στην Ελληνιστική Περίοδο.

Κατ' αρχάς θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την Επιβλέπουσα της διπλωματικής εργασίας μου την κ. Μαρία Κουή, Καθηγήτρια του ΕΜΠ, για την ανάθεση της εργασίας, την καθοδήγησή της και τις πολύτιμες γνώσεις και συμβουλές της για επιστημονικά και άλλα θέματα.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη της τριμελούς εξεταστικής επιτροπής, την κ. Δήμητρα Δημοσίκαλη, Καθηγήτρια του ΕΜΠ, και την κ. Αικατερίνη Χαραλάμπους, Καθηγήτρια του ΕΜΠ.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα την κ. Βασιλική Δρίτσα, Δρ. χημικό και μέλος ΕΔΙΠ του ΕΜΠ, για την καθοδήγησή της, τις επιστημονικές της γνώσεις και το χρόνο που αφιέρωσε στην εκπόνηση της εργασίας αυτής.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω επίσης ιδιαίτερα την κ. Αμάνη-Χριστιάνα Σαϊντ, Υ.Δ. του ΕΜΠ, για τη βοήθεια και τις επιστημονικές της γνώσεις σχετικά με την επεξεργασία των μετρήσεων.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω την κ. Ελένη Χειλάκου, Δρ. χημικό μηχανικό του ΕΜΠ, για τις επιστημονικές της γνώσεις σχετικά με τις φασματοσκοπικές μη καταστρεπτικές μεθόδους ανάλυσης.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Παναγιώτη Παπανδρέοπουλο, Δρ. χημικό μηχανικό του ΕΜΠ και μέλος ΕΔΙΠ, για τη βοήθειά του στη διεξαγωγή των μετρήσεων FT-IR.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Πέτρο Σχοινά, Δρ. μηχανολόγο μηχανικό του ΕΜΠ και μέλος ΕΔΙΠ, για τη βοήθειά του στη διεξαγωγή των μετρήσεων SEM-EDX.

Επιπλέον, θα ήθελα να αποδώσω ιδιαίτερες ευχαριστίες:

Στους γονείς μου Παναγιώτη και Ελευθερία για την αγάπη τους, τον αγώνα τους και τις θυσίες τους για να με μορφώσουν και να με κάνουν όσο γίνεται καλύτερο άνθρωπο.

Στον αδελφό μου Σπύρο και την νύφη μου Έλλη για την αγάπη τους και την υποστήριξη τους σε μένα.

Σε όλες μου τις φίλες και τους φίλους για την αγάπη, τη φιλία και την υποστήριξή τους σε ευχάριστες και σε δύσκολες στιγμές.

Αθήνα, Σεπτέμβριος 2016

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι ο προσδιορισμός και η ταυτοποίηση πιγμέντων με τη χρήση φασματοσκοπικών και μη καταστρεπτικών τεχνικών ανάλυσης. Για το σκοπό αυτό, μελετήθηκαν δείγματα που συλλέχθηκαν κατά τη διάρκεια των ανασκαφών σε μακεδονικό ταφικό μνημείο, που ανάγεται στην Ελληνιστική Περίοδο. Μελετήθηκαν συνολικά δέκα δείγματα: πέντε δείγματα σε μορφή σκόνης από τοιχογραφίες, τέσσερα δείγματα από ένα επιστύλιο και ένα δείγμα από περισυλλογή θραύσματος μαρμάρου της ανασκαφής. Λόγω της ιστορικής αξίας των υπό εξέταση δειγμάτων και της πολύ μικρής ποσότητας (κόκκοι), εφαρμόστηκαν οι φορητές μη καταστρεπτικές μέθοδοι της Φασματοσκοπίας Φθορισμού Ακτινών Χ (X-Ray Fluorescence, XRF) και της Φασματοσκοπίας Διάχυτης Ανάκλασης με οπτική ίνα (Fiber Optics Diffuse Reflectance Spectroscopy, FODRS) στην ορατή και κοντινή υπέρυθρη (VIS-Near IR) περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε όλες τις χρωματικές εντυπώσεις (λευκό, κόκκινο, κίτρινο, μπλε, μαύρο) των δειγμάτων, με σκοπό τον προσδιορισμό της στοιχειακής χημικής σύστασης και την ανάλυση της φασματικής ανάκλασης των πιγμέντων τους. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις με τη χρήση της Φασματοσκοπίας Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR) για τον χαρακτηρισμό της μοριακής δομής των πιγμέντων τους και τον προσδιορισμό της τεχνικής που χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή των τοιχογραφιών. Επίσης, εφαρμόστηκε η Ηλεκτρονιακή Μικροσκοπία Σάρωσης σε συνδυασμό με την Ενεργειακή Διασπορά Ακτινών Χ (SEM-EDX) για τον προσδιορισμό της μορφολογίας και της στοιχειακής χημικής σύστασης του δείγματος από την περισυλλογή θραύσματος μαρμάρου της ανασκαφής.

Ο ασβεστίτης, το κιννάβαρι, η κόκκινη όχρα, η κίτρινη όχρα, το αιγυπτιακό μπλε και ο άμορφος άνθρακας αποτελούν τα πιγμέντα που εξετάστηκαν και χρησιμοποιήθηκαν για την απόδοση των λευκών, κόκκινων, κίτρινων, μπλε και μαύρων χρωματικών εντυπώσεων. Η υψηλή περιεκτικότητα σε ασβέστιο που ανιχνεύτηκε σε όλα τα υπό εξέταση δείγματα υποδεικνύει ότι οι τοιχογραφίες κατασκευάστηκαν με την τεχνική της νωπογραφίας (*fresco*) και ότι το επιστύλιο και το δείγμα από το θραύσμα ήταν κατασκευασμένα από μάρμαρο. Το δείγμα (1) σκόνης (σκούρου κόκκινου χρώματος) διαπιστώθηκε ότι αποτελείται από κιννάβαρι. Η συγκεκριμένη διαπίστωση έγινε εμφανής από την ισχυρή παρουσία υδραργύρου στο φάσμα XRF, καθώς το κιννάβαρι είναι η μόνη χρωστική της αρχαιότητας που αποτελείται από υδράργυρο. Το δείγμα (2) σκόνης (σκούρου μπλε χρώματος) περιέχει αιγυπτιακό μπλε. Η ταυτοποίηση προέκυψε από την ανίχνευση χαλκού στο φάσμα XRF και από τη σύγκριση των φασμάτων FODRS του δείγματος με το αντίστοιχο του αιγυπτιακού μπλε αναφοράς. Το δείγμα (3) σκόνης (κίτρινου χρώματος) αποτελείται από κίτρινη όχρα με βασικό συστατικό τον γκαϊτίτη ή το λειμωνίτη, όπως διαπιστώθηκε από την ισχυρή παρουσία του σιδήρου στο φάσμα XRF και από τη σύγκριση των φασμάτων FODRS του δείγματος και του αντίστοιχου φάσματος της κίτρινης όχρας αναφοράς. Το δείγμα (4) σκόνης (απροσδιορίστου

σκούρου χρώματος) αποτελείται από συνδυασμό χρωστικών: αιγυπτιακό μπλε και άμορφος άνθρακας, όπως προέκυψε από το φάσμα FT-IR του δείγματος. Το δείγμα (5) σκόνης (σκούρου μπλε χρώματος) διαπιστώθηκε από το φάσμα XRF ότι περιέχει συνδυασμό χρωστικών: αιγυπτιακό μπλε και κιννάβαρι. Το δείγμα (1) από το επιστύλιο (κόκκινου χρώματος) περιέχει κόκκινη ώχρα με βασικό συστατικό τον αιματίτη. Αυτό διαπιστώθηκε από την ισχυρή κορυφή σιδήρου στο φάσμα XRF και από τη σύγκριση των φασμάτων FODRS του δείγματος και του αντίστοιχου φάσματος της κόκκινης ώχρας αναφοράς. Το δείγμα (2) από το επιστύλιο (μπλε χρώματος) προσδιορίστηκε ως αιγυπτιακό μπλε, λόγω της ισχυρής παρουσίας του χαλκού στο φάσμα XRF και από τη σύγκριση των φασμάτων FODRS του δείγματος με το αντίστοιχο του αιγυπτιακού μπλε αναφοράς. Το δείγμα (3) από το επιστύλιο (μπεζ χρώματος) αποτελείται από συνδυασμό χρωστικών: ασβεστίτης και κίτρινη ώχρα με βασικό συστατικό τον γκαιτίτη ή το λειμωνίτη. Αυτό προέκυψε από την παρουσία του ασβεστίου στο φάσμα XRF και από τα κοινά χαρακτηριστικά που παρουσιάζουν τα φάσματα FODRS με το αντίστοιχο φάσμα της κίτρινης ώχρας αναφοράς. Το δείγμα (4) από το επιστύλιο (καφέ χρώματος) περιέχει κόκκινη ώχρα ή κίτρινη ώχρα ή συνδυασμό τους, καθώς το φάσμα XRF εμφάνισε έντονη κορυφή σιδήρου [Fe]. Το δείγμα από την περισυλλογή θραύσματος μαρμάρου της ανασκαφής (ανοιχτού χρώματος) περιέχει μικρή ποσότητα κίτρινης ώχρας και χόμα. Αυτό διαπιστώθηκε από την ισχυρή παρουσία σιδήρου [Fe] στο φάσμα XRF και από τα φάσματα EDX

Τα αποτελέσματα αυτής της ερευνητικής εργασίας επιβεβαίωσαν ότι η συνδυαστική εφαρμογή των φασματοσκοπικών και μη καταστρεπτικών τεχνικών ανάλυσης XRF, VIS-Near IR FODRS, FT-IR και SEM-EDX είναι η πλέον κατάλληλη για τον προσδιορισμό των πιγμέντων και τον χαρακτηρισμό των υλικών πολιτισμικών αντικειμένων μεγάλης ιστορικής αξίας.

ABSTRACT

The objective of the present research work is the determination and the identification of pigments using non-destructive spectroscopic techniques. For this reason, samples found at excavations in a funerary monument located in Macedonia and dated in Hellenistic Period were investigated. Ten samples were studied: five powder samples from wall paintings, four samples from an architrave and a sample from marble fragment collection of the excavation. Due to the high historical value of the samples and their small quantity (granules), they were investigated with X-Ray Fluorescence (XRF) and VIS-Near IR Fiber Optics Diffuse Reflectance Spectroscopy (FODRS) techniques. Measurements were conducted in every color impression (white, red, yellow, blue, black) of the samples for the determination of the elemental chemical composition and the analysis of the spectral reflectance of their pigments. Additionally, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) technique was performed to characterize the molecular structure of the pigments and the manufacturing technique of the wall paintings used. Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X-Ray Analysis (SEM-EDX) was also used in order to determine the morphology and the elemental chemical composition of the sample from the marble fragment collection of the excavation.

Calcite, cinnabar, red ochre, yellow ochre, Egyptian blue and amorphous carbon are the pigments examined and used for the performance of white, red, yellow, blue and black color effects. The detection of high concentration of calcium in all the samples indicates that the wall paintings were made with the *fresco* technique and the marble was the material of the architrave and the fragment. The first powder sample (dark red color) is consisted of cinnabar, due to the detection of mercury at the XRF spectrum. The second powder sample (dark blue color) contains Egyptian blue due to the presence of copper at the XRF spectrum and the comparison of FORDS spectra of the sample with the corresponding spectrum of Egyptian blue reference. The third powder sample (yellow color) is consisted of yellow ochre with one of goethite or limonite to be the basic component. The strong presence of iron at the XRF spectrum and the comparison of FORDS spectra of the sample with the corresponding one of the yellow ochre reference led to this identification. The fourth powder sample (unspecified dark color) was identified to be a combination of pigments: Egyptian blue and amorphous carbon, as it emerged from the FT-IR spectrum of the sample. The fifth powder sample (dark blue color) contains a combination of pigments: Egyptian blue and cinnabar. The cinnabar was identified from the XRF spectrum due to the presence of mercury and the Egyptian blue due to the presence of copper. The first sample from the architrave (red color) was identified as red ochre with hematite to be the basic component. This was shown from the strong presence of iron at the XRF spectrum and the comparison of FORDS spectra of the sample with the corresponding one of the red ochre reference. The second sample from the architrave (blue color) was identified as Egyptian blue due to the presence of copper at the XRF spectrum and the comparison of FORDS spectra of the sample with the corresponding

spectrum of Egyptian blue reference. The third sample of the architrave (beige color) is consisted of a combination of pigments: calcite and yellow ochre with goethite or limonite to be the basic component. This identification was concluded from the strong presence of calcium at the XRF spectrum and the common characteristics which FODRS spectral lines present with the corresponding spectrum of the yellow ochre reference. The fourth sample from the architrave (brown color) includes red ochre or yellow ochre or combination of these ones as there was strong presence of iron at the XRF spectrum. The sample from the marble fragment collection of the excavation contains a small amount of yellow ochre and soil. This was found by the strong presence of iron [Fe] at the XRF spectrum and the EDX spectra.

The results of this research confirm that the combined application of spectroscopic and non-destructive analytical techniques XRF, VIS-Near IR FODRS, FT-IR and SEM-EDX is the most appropriate for identifying pigments and characterizing the materials from cultural objects of large historical value.

1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.1 Δομικά στοιχεία ζωγραφικής

1.1.1 Υπόστρωμα-Προετοιμασία

Υπόστρωμα ή κονίαμα ή επίχρισμα στη ζωγραφική (*ground*) ονομάζεται μία κατάλληλα προετοιμασμένη επιφάνεια πάνω στην οποία τοποθετούνται τα χρωματικά στρώματα που αποτελούν ένα έργο ζωγραφικής. Ως υποστρώματα έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορα υλικά ανάλογα με το ζωγραφικό έργο και την εποχή: είδη πετρωμάτων όπως το μάρμαρο κατά την αρχαιότητα στις τοιχογραφίες, είδη ξύλου για τις βυζαντινές εικόνες, είδη υφάσματος από τα τέλη του 15^{ου} αιώνα, σχιστόλιθοι στη Φλάνδρα κατά το 16^ο και στην Ιταλία κατά το 17^ο αιώνα, ο πηλός στη διακόσμηση των κεραμικών ειδών, το χαρτί στη διακόσμηση των χειρογράφων, μέταλλα και γυαλιά.

Επάνω στο υπόστρωμα πριν τοποθετηθούν τα χρωματικά στρώματα τοποθετούνται αρχικά ένα ή περισσότερα στρώματα προετοιμασίας (*preparation layers*) πάχους μερικών εκατοντάδων μμ ώστε να σχηματίζεται μία στερεή, συμπαγής, λεία και επίπεδη επιφάνεια. Τα υλικά που αποτελούν τα στρώματα προετοιμασίας πρέπει να επιλέγονται κατάλληλα ώστε να έχουν συνάφεια με την επιφάνεια ζωγραφικής και να επηρεάζουν κατά τον επιθυμητό βαθμό το επιδιωκόμενο αισθητικό αποτέλεσμα, καθώς οι οπτικές τους ιδιότητες έχουν επίδραση στην οπτική συμπεριφορά των χρωματικών στρωμάτων.

Η προετοιμασία διακρίνεται ανάλογα με το χρώμα της σε ανοιχτόχρωμη (λευκή ή υποκίτρινη) και σκουρόχρωμη (καφέ-κόκκινη ή μαύρη). Στις ανοιχτόχρωμες τα υλικά που χρησιμοποιούνται είναι κυρίως ο γύψος $[\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, και ο ασβεστίτης $[\text{CaCO}_3]$ αλλά και λευκό του μολύβδου $[2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2]$, το λευκό του τιτανίου $[\text{TiO}_2]$ και το λευκό του ψευδαργύρου $[\text{ZnO}]$. Στις σκουρόχρωμες είναι η όμπρα ή η σιέννα σε μίγματα με οργανικές κόλλες και έλαια.

Ένα από τα κυριότερα υποστρώματα που χρησιμοποιούταν κατά την αρχαιότητα είναι το ασβεστοκονίαμα (σοβάς) με βασικό συστατικό τον ασβεστίτη και μικρές ποσότητες καολινίτη και χαλαζία που προέρχονταν από ασβεστόλιθο ή μάρμαρο και άμμο αντίστοιχα. Πάνω στο κονίαμα παρατηρούνται δύο γενιές ασβεστίτη. Η πρώτη αποτελείται από πρωτογενή ασβεστίτη με μεγάλους κρυστάλλους που πρόκειται για κονιοποιημένο ασβεστόλιθο ή μάρμαρο. Η δεύτερη αποτελείται από πολύ λεπτό υλικό μερικών χιλιοστών που οφείλεται στην τεχνική του κονιάματος. Ο ασβεστίτης αρχικά μετατρέπεται μέσω θερμικής διάσπασης σε θερμοκρασία άνω των 850°C σε οξείδιο του ασβεστίου $[\text{CaO}]$. Έπειτα το οξείδιο του ασβεστίου με προσθήκη νερού σχηματίζεται σε υδροξείδιο του ασβεστίου $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$, ο γνωστός ασβέστης. Τέλος, με τη γήρανση και την ωρίμανση του κονιάματος σχηματίζεται ξανά ασβεστίτης που

οφείλεται στην μετατροπή του υδροξειδίου του ασβεστίου σε ανθρακικό ασβέστιο. Η δεύτερη αυτή γενιά του ασβεστίτη αποτελεί την μήτρα μέσα στην οποία βρίσκεται ο πρωτογενής ασβεστίτης.

Το ασβεστοκονίαμα χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά ως υπόστρωμα από τους Μινωίτες αντικαθιστώντας το γύψο που χρησιμοποιούσαν οι Αιγύπτιοι. Ο γύψος έχει την ιδιότητα να σκληραίνει και να στεγνώνει γρήγορα. Λόγω αυτής της ιδιότητας οι Αιγύπτιοι τοποθετούσαν τις χρωστικές πάνω στο κονίαμα του γύψου αναμειγνύοντάς τες γρήγορα με κάποιο συνδετικό μέσο. Οι Μινωίτες παρατήρησαν αυτό το μειονέκτημα και εισήγαγαν το ασβεστοκονίαμα, καθώς σε αντίθεση με το γύψο στον ασβεστίτη η διαδικασία στερεοποίησης του είναι αρκετά αργή και αρχίζει αμέσως μετά την εφαρμογή του σε μία τοιχοποιία, παρέχοντας περισσότερο χρόνο στον καλλιτέχνη. Ο ασβεστίτης εξασφαλίζει την σταθερότητα της τοιχογραφίας πάνω στην τοιχοποιία και την καλή συνοχή της με το υποστήριγμα. Στο ασβεστοκονίαμα κάποιες φορές προστίθεται οργανική ύλη, όπως το άχυρο, ώστε να γίνεται πιο ανθεκτικό στην υγρασία, η οποία ευθύνεται για ρωγμές και καταστροφές στη χρωστικές. Για τον ίδιο λόγο οι μικρές ποσότητες άμμου που χρησιμοποιούνται πρέπει να προέρχονται από ποταμίσια άμμο ώστε να μην περιέχουν άλατα, τα οποία έχουν παρόμοιες επιδράσεις με την υγρασία. [1-8]

1.1.2 Οργανικά μέσα

Τα υλικά που χρησιμοποιούνται ως οργανικά μέσα στα έργα ζωγραφικής στερεοποιούνται με την πάροδο του χρόνου επιτελώντας τους εξής στόχους: Όταν βρίσκονται σε υγρή φάση λειτουργούν ως μέσα διασποράς των χρωστικών για τη δημιουργία μίας πολτώδους, ομοιογενούς, συνεχούς και ισότροπης μάζας, τότε ονομάζονται φορείς (*vehicles*). Μετά την στερεοποίηση συγκρατούν τα χρωματικά στρώματα στο υπόστρωμα και σε αυτήν την περίπτωση ονομάζονται συνδετικά μέσα (*binders*). Στις διαδικασίες στερεοποίησης περιλαμβάνονται ο πολυμερισμός, η οξείδωση, η ψύξη και η εξάτμιση του διαλύτη. Ταυτόχρονα, τα συνδετικά μέσα κάνουν την πορώδη επιφάνεια του υποστρώματος πιο συμπαγή ώστε να διευκολύνεται η απόθεση του χρώματος.

Οι φορείς περιέχουν οργανικές ενώσεις, φυσικές ή συνθετικές. Ως φορείς έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορα υλικά ανάλογα με το ζωγραφικό έργο και την εποχή: κόλλες ζώων στις βραχογραφίες της Προϊστορικής Εποχής, κερί στις τοιχογραφίες από τους Αιγυπτιακούς Χρόνους, το αυγό στη Βυζαντινή Τέχνη και έλαια από τον 15^ο αιώνα.

Τα μέσα αποσυντίθεται με την πάροδο του χρόνου με την έκθεσή τους στο φως και στην ατμόσφαιρα όπου οξειδώνονται και διασπώνται σε άλλες χημικές ουσίες. Αυτό έχει ως αρνητική συνέπεια την μείωση της συνοχής ανάμεσα στο μέσο και τα χρωματικά στρώματα που μπορεί να οδηγήσει σε ρηγματώσεις ή και σε αποκολλήσεις. [1-6, 8]

1.1.3 Διαλυτικά μέσα

Διαλυτικά μέσα είναι οι πτητικές ουσίες που εξατμίζονται κατά τη ξήρανση και αξιοποιούνται για τη διευκόλυνση της χρήσης των υλικών επηρεάζοντας τις ρεολογικές τους ιδιότητες, τον έλεγχο του πάχους των χρωματικών στρωμάτων και τη ρύθμιση των συγκεντρώσεων των χρωστικών κατά την απόθεσή τους στο λεπτό στρώμα επιδρώντας στην ικανότητα της επικάλυψής τους.

Υπάρχουν δύο κατηγορίες διαλυτικών μέσων: οι διαλύτες (solvents) και τα αραιωτικά μέσα (diluent). Διαλύτης ονομάζεται ένα υγρό που μπορεί να μετατρέψει μία στερεή ή ημιστερεή οργανική ουσία σε ένα ευκίνητο υγρό που να έχει τη δυνατότητα να αποθεθεί σε λεπτά στρώματα. Αραιωτικό μέσο ονομάζεται όταν δεν εμφανίζει το παραπάνω χαρακτηριστικό αλλά έχει τη δυνατότητα να αναμειχθεί με το διάλυμα ενός άλλου διαλύτη. Κάποια από τα πιο γνωστά διαλυτικά μέσα αποτελούν οι αλκοόλες, οι αιθέρες, η βενζίνη και ο τετραχλωράνθρακας. [1]

1.1.4 Χρωματικό στρώμα

Χρωματικό στρώμα (*paint layer*) ονομάζεται το έγχρωμο υλικό που βρίσκεται με την μορφή λεπτού στρώματος επάνω στο υπόστρωμα. Το πάχος του κυμαίνεται από 1 έως 20 μm και εξαρτάται από το επιθυμητό αισθητικό αποτέλεσμα και από την τεχνική απόθεσής του στο υπόστρωμα. Αποτελείται από μία ή περισσότερες χρωμοφόρες ουσίες ή χρωστικά υλικά που βρίσκονται υπό μορφή σκόνης. Μία χρωμοφόρα ουσία θα πρέπει να βρίσκεται υπό στερεή μορφή στις εκάστοτε συνθήκες και να είναι χημικά σταθερή και αδρανής ως προς τις υπόλοιπες χρωμοφόρες ουσίες και την ατμόσφαιρα. Μερικές φορές απαιτείται και η χημική σταθερότητα και αδράνεια ως προς ισχυρά οξέα και βάσεις. Ακόμη, απαιτείται σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες.

Επομένως, το ζωγραφικό αποτέλεσμα ενός έργου προκύπτει από τον συνδυασμό των μέσων και των στρωμάτων που περιγράφηκαν παραπάνω: Οι χρωμοφόρες ουσίες προσφέρουν το χρώμα, το οργανικό μέσο λειτουργεί πρώτα ως φορέας και ύστερα ως συνδετικό μέσο και το διαλυτικό μέσο διευκολύνει την απόθεση της λεπτής στρώσης των προηγούμενων μέσων επάνω στο υπόστρωμα, αλλάζοντας τις ρεολογικές ιδιότητες του μίγματος. [1, 9]

1.1.5 Χρωστικά υλικά και χρωστικές

Τα χρωστικά υλικά είναι οι χρωμοφόρες λεπτόκοκκες ουσίες οι οποίες προσδίδουν χρώμα και δημιουργούν την αίσθηση της χρωματικής αντίληψης κατά την προσθήκη τους σ' ένα απόλυτα διαφανές υλικό. Διακρίνονται σε δύο κατηγορίες: τις χρωστικές ή πιγμέντα (*pigments*) και τις βαφές (*dyes*). Οι χρωστικές είναι ανόργανες ή οργανικές χημικές ενώσεις ενώ οι βαφές είναι κυρίως οργανικές. Μία ακόμη διαφορά τους είναι ότι οι χρωστικές δεν παρουσιάζουν χημική συνάφεια με τα υπόλοιπα συστατικά του λεπτού στρώματος και σχηματίζουν αιωρήματα με τα διαλυτικά μέσα ενώ οι βαφές διαλύονται πλήρως με το διαλυτικό μέσο.

Οι χρωστικές χρησιμοποιούνται ευρέως στην ζωγραφική λόγω της μεγάλης ικανότητας επικάλυψης και χημικής σταθερότητας. Διακρίνονται σε φυσικές ή τεχνητές-συνθετικές ανάλογα με την προέλευση τους και σε οργανικές ή ανόργανες με βάση τη χημική τους σύσταση. Στις ανόργανες χρωστικές περιλαμβάνονται τα οξειδία και τα θειούχα, θειικά, χρωμικά, ανθρακικά, πυριτικά και αργιλικά άλατα ορισμένων μετάλλων. Για να μπορούν να χρησιμοποιηθούν στη ζωγραφική, οι χρωστικές πρέπει να παρουσιάζουν τις παρακάτω ιδιότητες: χημική σταθερότητα, σταθερότητα όταν εκτίθενται στο φως, σταθερότητα στις μεταβολές της θερμοκρασίας, στην ατμόσφαιρα και την υγρασία, κατάλληλο μέγεθος και σχήμα κόκκων, κατάλληλο ειδικό βάρος, καλή πρόσφυση με το οργανικό μέσο και κατάλληλο δείκτη διάθλασης. [1, 2, 10-12]

1.2 Οι κυριότερες χρωστικές στην αρχαιότητα

Λευκά χρώματα

Λευκό του μολύβδου ή Ψιμόθιον [2PbCO₃·Pb(OH)₂]

Το λευκό του μολύβδου (White lead) είναι από τα πιο σημαντικά χρώματα της ζωγραφικής. Η έντονη λευκότητα, η εξαιρετική ικανότητα επικάλυψης και η σταθερότητά του στο χρόνο το καθιστούσαν μία από τις καλύτερες χρωστικές για χρήση. Βασικό μειονέκτημα ήταν η τοξικότητά του λόγω της παρουσίας του μολύβδου. Το αντίστοιχο ορυκτό στη φύση είναι ο υδροκερυσίτης, το όνομά του οποίου προέρχεται από τη λατινική λέξη *cerussa* που σημαίνει λευκός μολύβδος. Εξαιτίας της σπανιότητας του συγκεκριμένου ορυκτού, το συνθετικό παράγωγο χρησιμοποιήθηκε ευρέως κατά τη διάρκεια του Μεσαίωνα, αν και ήταν γνωστό από την αρχαιότητα. Συγκεκριμένα, ο Πλίνιος και ο Βιτρούβιος περιγράφουν την σύνθεση της *cerussa*. Η διαδικασία περιελάμβανε έκθεση των πλακών του μολύβδου σε ατμούς ξυδιού, όπου μέσω της θερμότητας παραγόταν η χρωστική. Το λευκό του μολύβδου στην αρχαιότητα ονομαζόταν και *ψιμόθιον*, όπου αποτελούσε μια λευκή κρέμα καλλωπισμού που χρησιμοποιούσαν στην Αρχαία Ελλάδα οι γυναίκες, την οποία εφάρμοζαν γύρω από τα μάτια ή σε ολόκληρο το πρόσωπο, ώστε να αποκτήσουν πιο καθαρή επιδερμίδα. Η πιο χαρακτηριστική ιδιότητα του λευκού του μολύβδου είναι η εξαιρετική ικανότητα επικάλυψης της ζωγραφικής επιφάνειας. Επειδή όταν έρθει σε επαφή με τον αέρα μαυρίζει, απαιτούσε τη χρήση οργανικών συνδετικών μέσων κατά την εφαρμογή του σε λίθινες επιφάνειες [2, 13]



Εικόνα 1.1: Λευκό του μολύβδου [50]

Ασβεστίτης [CaCO₃]

Ο ασβεστίτης είναι το ορυκτό του ανθρακικού ασβεστίου. Είναι ένα από τα πιο κοινά ορυκτά που υπάρχουν σε αφθονία στη φύση. Αποτελεί κύριο συστατικό του ασβεστόλιθου και του μαρμάρου και συναντάται ακόμη σε σχιστόλιθους, σταλαγμίτες, σταλακτίτες και ανθρακίτες. Κρυσταλλώνεται στο τριγωνικό σύστημα. Στον κρύσταλλο μπορεί να υπάρχουν άτομα μαγνησίου χωρίς να αλλάζει η κρυσταλλική δομή του. Σε καθαρή μορφή είναι άχρωμο ή λευκό αλλά παρουσιάζει αποχρώσεις όταν υπάρχουν προσμίξεις. Εάν η πρόσμιξη είναι ο αιματίτης, τότε έχει κόκκινη απόχρωση ενώ εάν η πρόσμιξη είναι ο άνθρακας έχει μαύρη απόχρωση. Εξαιτίας της λευκότητας (εφόσον δεν υπάρχουν πολλές προσμίξεις), της απαλότητας και της λεπτόκοκκης φύσης του αποτέλεσε την ιδανική λευκή χρωστική. Στην Αρχαία Ελλάδα, ο ασβεστίτης χρησιμοποιήθηκε ως χρωστική ή υπόστρωμα μαζί με άλλα συνδετικά μέσα, όπως ζωικές κόλλες, στη νωπογραφία. Με σκοπό την χρήση του ως χρωστική, ο ασβεστίτης συνθλίβεται, υφίσταται λειοτρίβηση και έπειτα ξηραίνεται με ελεγχόμενη θέρμανση (η υπερθέρμανση οδηγεί στη δημιουργία οξειδίου του ασβεστίου). [2, 13, 51, 52]

Όπως αναφέρθηκε, ο ασβεστίτης είναι το κύριο συστατικό του ασβεστόλιθου και του μαρμάρου. Ο ασβεστόλιθος είναι ίζηματογενές πέτρωμα που σχηματίζεται τόσο από την καθίζηση του ανθρακικού ασβεστίου από ύδατα πλούσια σε ασβέστιο όσο και από την μετατροπή κελυφών, κοραλλιών και φυκών σε ασβεστίτη κατά τη διεργασία της διαγένεσης. Το μάρμαρο είναι ένα μεταμορφωσιγενές πέτρωμα που σχηματίζεται όταν ο ασβεστόλιθος υποβάλλεται σε θερμότητα και πίεση. Το μέγεθος των κρυστάλλων του ασβεστίτη στο μάρμαρο καθορίζεται από το επίπεδο της μεταμόρφωσης. Το μάρμαρο που έχει υποβληθεί σε υψηλότερα επίπεδα μεταμόρφωσης θα περιέχει γενικά μεγαλύτερους κρυστάλλους ασβεστίτη. [51, 52]



Εικόνα 1.2: Κρύσταλλος ασβεστίτη [53]

Καολινίτης [$Al_2Si_2O_5(OH)_4$]

Ο καολινίτης είναι το πιο γνωστό από τα αργιλοπυριτικά ορυκτά. Το όνομά του προέρχεται από το βουνό *Kao-Ling* της επαρχίας *Jiangxi* της Κίνας, όπου ήταν γνωστό από πολύ παλιά. Απαντάται ως συμπαγείς μάζες μικροσκοπικών πολυμορφικών κρυστάλλων. Σχηματίζεται σε δευτερογενή αποθέματα από την διάσπαση αστρίων λόγω της επιτόπου αποσάθρωσης. Σε καθαρή μορφή, έχει λευκό ή υποκίτρινο χρώμα. Όταν υπάρχουν προσμίξεις, αποκτάει διάφορες αποχρώσεις. Έχει κίτρινη απόχρωση όταν η πρόσμιξη είναι ο σίδηρος και γκρι απόχρωση όταν η πρόσμιξη είναι το μαγνήσιο. Είναι απαλό, εύθραυστο και μορφοποιείται με ευκολία. Η ευρεία χρήση του ως χρωστική ή υπόστρωμα στην αρχαιότητα οφειλόταν στις παραπάνω ιδιότητες. Από πολλούς αρχαίους συγγραφείς χαρακτηρίζεται ως το καλύτερο λευκό για ζωγραφική. Ο Θεόφραστος αναφέρει τον καολινίτη ως *μηλία γη* καθώς ένα από τα πιο σημαντικά αποθέματά του προερχόταν από την Μήλο. Όταν θερμανθεί πάνω από τους $650^{\circ}C$ μετατρέπεται σε μετακαολινίτη λόγω της απομάκρυνσης του νερού. Ο μετακαολινίτης έχει βρεθεί σε χρωστικές στην μινωική αγγειοπλαστική. [2, 13, 52]



Εικόνα 1.3: Καολινίτης [54]

Μαύρα χρώματα

Άμορφος άνθρακας [C]

Το μαύρο χρώμα κατά την αρχαιότητα προερχόταν από αιθάλη ως προϊόν καύσης λαδιού, κληματόβεργων, ρητινών και πίσσας. Η διαδικασία ήταν να αφήνουν τα παραπάνω συστατικά πάνω από μία φλόγα, η οποία είχε δημιουργηθεί από μία λαμπάδα παρασκευασμένη από κερί ή ζωικό λίπος, και όταν παραγόταν η αιθάλη, την τοποθετούσαν σε μία πιο κρύα επιφάνεια ώστε να μπορεί να συλλεχθεί καλύτερα. Λόγω της χρήσης λαμπάδας, η μαύρη χρωστική που προέκυπτε από την συγκεκριμένη διαδικασία ονομαζόταν *μαύρο λαμπάδας* (*lamp black*). Εκτός από τα παραπάνω συστατικά, το μαύρο χρώμα προερχόταν και από την απανθράκωση

οστών, κυρίως ελεφαντόδοντου και ονομαζόταν *ελεφάντινον μαύρο* (*ivory black*). Σύμφωνα με τον Πλίνιο, ο Απελλής εφηύρε την μέθοδο παρασκευής του συγκεκριμένου τύπου μαύρου χρώματος (370-306 π.Χ.). Ο Απελλής ήταν ένας από τους σημαντικότερους Έλληνες ζωγράφους της Ελληνιστικής Εποχής, ο οποίος σύμφωνα με τον Πλίνιο, εργάστηκε ως ζωγράφος του Μεγάλου Αλεξάνδρου, όντας ο μοναδικός που του επιτρεπόταν να φιλοτεχνεί πορτρέτα του. [2, 14]



Εικόνα 1.4: Άμορφος άνθρακας [55]

Κόκκινα χρώματα

Κόκκινη ώχρα

Η κόκκινη ώχρα είναι φυσική γαία αργιλοπυριτικών πετρωμάτων, πλούσια σε οξειδία του σιδήρου. Το χρώμα της ποικίλει από καφέ έως κόκκινο ανάλογα με το είδος και την αναλογία των οξειδίων του σιδήρου που περιέχει. Η παρουσία της σχετίζεται με την παρουσία ορυκτών όπως ο ιλμενίτης, ο πυροσουλίτης, το ρουτίλιο, οι άστριοι, ο μαγνητίτης και ο ασβεστίτης. Η κόκκινη ώχρα σχηματίζεται στις διαβρωμένες πλευρές λόγω της επιτόπου αποσάθρωσης των ορυκτών πλούσια σε σίδηρο, όπως ο σιδηροπυρίτης, ο χαλκοπυρίτης και ο αιματίτης. Επίσης, μπορεί να παραχθεί από διαπύρωση της κίτρινης ώχρας με θέρμανση κάτω των 850-900°C έχοντας υποστεί πρώτα ξήρανση. Για να χρησιμοποιηθεί ως χρωστική υφίσταται έκπλυση, άλεση και λειοτρίβηση [2, 13].

Η κόκκινη ώχρα χρησιμοποιείται ως χρωστική από την Προϊστορία. Κατά την Ύστερη Παλαιολιθική Εποχή (45000-12800 π.Χ.) ήταν μία από τις κύριες χρωστικές στις σπηλαιογραφίες. Απαντάται συχνά στην Αρχαία Αίγυπτο, κατά το τελευταίο μισό της 18^{ης} Δυναστείας (Περίοδος Αμάρνα), όπου την χρησιμοποιούσαν είτε σε καθαρή μορφή είτε με ανάμιξη με άμμο πλούσια σε χαλαζία. Αναφορά για την χρήση της κόκκινης ώχρας γίνεται από το Θεόφραστο, τον Πλίνιο και τον Βιτρούβιο. Ο ελληνικός όρος είναι η *μίλτος* και ο λατινικός είναι *rubric*. Και οι τρεις αναφέρονται στην *Σινωπία* ως την καλύτερη κόκκινη ώχρα. Σύμφωνα με το Θεόφραστο, πήρε το

όνομά της από το λιμάνι της Σινώπης, πόλη στην Νότια Ακτή της Μαύρης Θάλασσας από όπου εξαγόταν στον υπόλοιπο κόσμο, αλλά στην πραγματικότητα παραγόταν από την Καππαδοκία. Ο Στράβων επιβεβαιώνει ότι στην Καππαδοκία παράγεται η *Σινωπία*, η καλύτερη μίλτος όλου του κόσμου που είχε αντίπαλη την *Ιβηρική*. Οι Αρχαίοι Έλληνες χρησιμοποιούσαν την κόκκινη ώχρα στο χρωματισμό αρχιτεκτονικών έργων, αγαλμάτων και τοιχογραφιών. Οι Ρωμαίοι την χρησιμοποιούσαν ευρέως στην τέχνη τους και σύμφωνα με το Βιτρούβιο, την προμηθεύονταν από πηγές που βρίσκονταν στην Αίγυπτο, στις Βαlearίδες Νήσους (Ισπανία) και τη Λήμνο (Ελλάδα). Μάλιστα, ο Πλίνιος αναφέρει ότι η κόκκινη ώχρα της Λήμνου ονομαζόταν και εκείνη *Σινωπία* για να αναδειχθεί το πόσο καλή ήταν εκείνη την εποχή. [2, 13].

Το κύριο συστατικό της κόκκινης ώχρας είναι ο αιματίτης $[Fe_2O_3]$. Ο αιματίτης είναι το άνυδρο οξείδιο του τρισθενούς σιδήρου με την μορφή $\alpha-Fe_2O_3$. Το όνομά του προέρχεται από τη λέξη αίμα λόγω του χαρακτηριστικού χρώματος. Έχει καστανοκόκκινο έως ανοικτό κόκκινο χρώμα και όταν κονιοποιηθεί αποκτά καστανοκόκκινη έως κερασόχρωμη απόχρωση. Είναι προϊόν οξείδωσης του μαγνητίτη $[Fe_3O_4]$. Αυτό σημαίνει ότι αποτελεί ένα πιο σταθερό υλικό για αυτό και συναντάται σε αφθονία σε πολλά μέρη στον κόσμο, κυρίως σε διαβρωμένες περιοχές πετρωμάτων πλούσια σε σίδηρο. Ο καθαρός αιματίτης έχει σύσταση περίπου 70% σίδηρο και 30% οξυγόνο κατά βάρος. Παρουσιάζει όμως πολλές φορές και προσμίξεις με κύριες αργιλοπυριτικά ορυκτά που προέρχονται από κατακρημνίσεις [2, 13, 51]

Ο αιματίτης σχηματίζεται σε ιζηματογενή, μεταμορφωσιγενή και πυριγενή πετρώματα, με την πρώτη περίπτωση να περιλαμβάνει τα πιο σημαντικά αποθέματα. Σε ιζηματογενή πετρώματα, σχηματίζεται ύστερα από μακροχρόνια βιολογική δραστηριότητα και κατακρημνίσεις. Σε μεταμορφωσιγενή πετρώματα, όταν θερμά μάγματα αντιδρούν με παρακείμενα πετρώματα. Και σε πυριγενή πετρώματα, όταν υπάρξει κρυστάλλωση κατά τη διάρκεια της διαφοροποίησης ενός μάγματος ή κατακρημνιση από υδροθερμικά ρευστά που διαπερνούν ένα πέτρωμα. [51]



Εικόνα 1.5: Σκόνη αιματίτη [56]

Μίνιο [Pb₃O₄] ή [2PbO·PbO₂]

Το μίνιο είναι το ερυθρό τεταρτοξειδίο του μολύβδου. Το χρώμα του είναι από ανοικτό κόκκινο έως πορτοκαλί. Συναντάται ως σκόνη ή ως κρούστα. Αποτελεί ένα δευτερογενές ορυκτό στη ζώνη της επιτόπου αποσάθρωσης γύρω από τα αποθέματα μολύβδου. Λόγω της παρουσίας του μολύβδου, αποτελεί μια ισχυρά τοξική χρωστική, η οποία όταν εκτίθεται στον ήλιο μαυρίζει. Το μίνιο χρησιμοποιούταν από τους αρχαίους χρόνους αλλά ευρέως άρχισε να χρησιμοποιείται από τη Ρωμαϊκή Περίοδο, όπου ήταν και από τα πρώτα συνθετικά παρασκευάσματα. [2, 13]

Η πιο ευρεία μέθοδος παραγωγής ήταν η μετατροπή του από το λευκό του μολύβδου [2PbCO₃·Pb(OH)₂] με θέρμανση μέχρι το επιθυμητό χρώμα. Παραδείγματα της μεθόδου αναφέρουν ο Πλίνιος, ο Βιτρούβιος και ο Διοσκουρίδης. Όμως, ο Πλίνιος και ο Βιτρούβιος ανέφεραν το κιννάβαρι με τον όρο *μίνιο*, ενώ το συνθετικό μίνιο το ανέφεραν με τον όρο *minium secundum*. Ακόμη, ο Πλίνιος και ο Διοσκουρίδης χρησιμοποιούσαν και τον όρο λανθασμένη σανδαράχη και ο Βιτρούβιος απλά τον όρο σανδαράχη, καθώς το χρώμα του μίνιου έμοιαζε με αυτό της ερυθράς σανδαράχης ή *realgar*. [2, 13]



Εικόνα 1.7: Μίνιο [57]

Κιννάβαρι [HgS]

Το κιννάβαρι είναι μέταλλευμα του θείουχου υδραργύρου με την τριγωνική μορφή α-HgS. Το όνομά του σημαίνει το αίμα του δράκου. Το χρώμα του είναι από καστανωπό έως λαμπερό κόκκινο. Λόγω της παρουσίας του υδραργύρου στο χημικό του τύπο, το κιννάβαρι είναι τοξικό. Συναντάται είτε σε συμπαγή μορφή είτε σε κοκκώδεις κρούστες. Σπάνια συναντάται και σε καλοσχηματισμένους κρυστάλλους. Το κιννάβαρι σχηματίζεται σε πετρώματα που βρίσκονται σε μικρά βάθη μέσα στο έδαφος, όπου η θερμοκρασία είναι μικρότερη των 200°C και τα οποία συνδέονται με ηφαιστειακή δραστηριότητα ή δράση ιαματικών πηγών. Συγκεκριμένα, κατακρημνίζεται στις επιφάνειες ή στις ρωγμές των πετρωμάτων από ανερχόμενα θερμά νερά ή ατμούς που τα διαπερνούν. Συνδέεται με την παρουσία αυτοφυούς

υδραργύρου, με την παρουσία θειούχων μεταλλευμάτων όπως ο σιδηροπυρίτης, ο μαρκασίτης, η ερυθρά σανδαράχη, ο αντιμονίτης και με την παρουσία ασβεστίτη, δολομίτη, βαρίτη και χαλαζία. [2, 13, 51].

Στην αρχαιότητα, σύμφωνα με το Θεόφραστο η κύρια πηγή φυσικού κιννάβαρι ήταν η Ισπανία (*Ιβυρίαν κιννάβαρις*) και η Κολχίδα (σημερινή Γεωργία). Ακόμη, αναφέρει την παραγωγή συνθετικού κιννάβαρι στην Έφεσο κατά την οποία σε υγρή άμμο γινόταν προσθήκη ενός υλικού που είχε λάμψη κόκκινου μούρου. Ενδέχεται το υλικό αυτό να ήταν μέταλλευμα που είχε κατακρημνιστεί ως ίζημα και συλλεγόταν με έκπλυση και κοσκίνιση. Οι σημερινοί συγγραφείς δεν γνωρίζουν εάν όντως παραγόταν κιννάβαρι στην Έφεσο κατά την αρχαιότητα. Σύμφωνα με τον Πλίνιο, οι Έλληνες αποκαλούσαν ως κιννάβαρι τη χρωστική μίνιο για να το ξεχωρίζουν από τις υπόλοιπες χρωστικές κοκκινωπού χρώματος όπως η κόκκινη όχρα. [13]

Ένα μειονέκτημα του κιννάβαρι, εκτός από την τοξικότητά του, είναι ότι παρουσιάζει χαμηλή ανθεκτικότητα στο φως, καθώς όταν εκτεθεί σε ισχυρή υπεριώδη ακτινοβολία μετατρέπεται σε μετακιννάβαρι. Το μετακιννάβαρι είναι η κυβική μορφή του θειούχου υδραργύρου, $\alpha\text{-HgS}$, το χρώμα του οποίου είναι από μαύρο έως μεταλλικό γκρι. Μία ακόμη μορφή, λιγότερο σταθερή, είναι το υπερκιννάβαρι $\beta\text{-HgS}$. Η συνθετική μορφή του κιννάβαρι, γνωστή ως *vermillion*, παρασκευάζεται από τον 8^ο αιώνα μ.Χ. με έμμεσο τρόπο από το φυσικό. Με την παρασκευή συνθετικού κιννάβαρι επιτυγχάνεται μείωση ή και απομάκρυνση της τοξικότητας. [2, 13, 51]



Εικόνα 1.6: Κρύσταλλος κιννάβαρι πάνω σε κρυστάλλους δολομίτη [58]

Κίτρινα χρώματα

Κίτρινη ώχρα

Οι κίτρινες ώχρες αποτελούνται από οξειδία του σιδήρου σε ένυδρη μορφή και περιέχουν πολλές φορές αργιλοπυριτικά ορυκτά ως προσμίξεις, κυρίως каолинίτη. Το χρώμα τους είναι από κίτρινο έως καστανοκίτρινο. Σχηματίζονται από επιτόπου αποσάθρωση μεταλλευμάτων πλούσια σε σίδηρο ή εδαφών με υψηλές συγκεντρώσεις σιδήρου. Απαντώνται στη φύση ως μαλακά πετρώματα ή σκληρές γαίες και δεν αποχρωματίζονται με την πάροδο του χρόνου και την έκθεσή τους στο φως. Υπάρχουν σε πολλά μέρη του κόσμου και ειδικότερα σε περιοχές που βρίσκονται σε υψηλό γεωγραφικό πλάτος και έχουν υγρό κλίμα, διότι στις συγκεκριμένες συνθήκες τα πετρώματα δεν ξηραίνονται και παραμένουν ένυδρα. [2, 13, 59]

Είναι από τις πιο παλιές χρωστικές που χρησιμοποιούνται, καθώς η χρήση τους ξεκινάει από την Παλαιολιθική Εποχή στις βραχογραφίες. Ένα αξιοσημείωτο παράδειγμα είναι η ταυτοποίηση κίτρινης ώχρας στις βραχογραφίες του Σπηλαίου Λασκώ (γνωστό σπήλαιο της Παλαιολιθικής Εποχής). Στη συνέχεια, χρησιμοποιήθηκαν ευρέως στην Αιγυπτιακή τέχνη. Ακόμη, έχουν βρεθεί σε τοιχογραφίες και ανάγλυφα στην Περσέπολη. Η κίτρινη ώχρα αποτελούσε μία από τις πιο σημαντικές χρωστικές στις ρωμαϊκές τοιχογραφίες. Η πιο γνωστή και ακριβή κίτρινη ώχρα προερχόταν από τα μεταλλεία αργύρου στο Λαύριο, που σύμφωνα με τον Πλίνιο ονομαζόταν *αττικός πηλός*. Ο Πλίνιος και ο Βιτρούβιος αναφέρουν ακόμη σημαντικές πηγές της κίτρινης ώχρας σε Ιταλία, Γαλατία, Μικρά Ασία, Σκύρο και Αχαΐα. Οι κίτρινες ώχρες υπόκεινται σε έκπλυση, λειοτρίβηση και κονιορτοποίηση προκειμένου να αποτελούν σταθερές χρωστικές. Έπειτα, μπορούν να θερμανθούν για να δώσουν καφέ, κόκκινες και ιώδεις αποχρώσεις. Υπό μέτρια θέρμανση, αποδίδουν κίτρινο-κόκκινο χρώμα. Όσο πιο ισχυρή είναι η θέρμανση, τόσο πιο πλούσιο είναι το χρώμα που αποδίδεται. Αυτές οι διαδικασίες ήταν γνωστές από την Παλαιολιθική Εποχή. Κύρια συστατικά τόσο των φυσικών όσο και των συνθετικών κίτρινων ωχρών είναι ο γκαιτίτης $[\text{FeO}(\text{OH})]$ ή $[\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ και ο λειμωνίτης $[\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ ή $[\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O}]$. [13, 60]

Ο γκαιτίτης είναι ένυδρο τρισθενές οξείδιο του σιδήρου, όπου τα ανιόντα οξυγόνου και υδροξυλίου είναι στενά συνδεδεμένα σε εξαγωνικές κρυσταλλικές δομές. Έχει λάβει το όνομά του από το ποιητή και φιλόσοφο Γκαίτε επειδή είχε ένα ιδιαίτερο ενδιαφέρον για τα ορυκτά. Σε παλιά κείμενα αναφερόταν και ως ξανθοσιδηρίτης ή κίτρινος αιματίτης. Το χρώμα του είναι από σκούρο καφέ έως μαύρο αλλά αποδίδει κίτρινο χρώμα όταν κονιορτοποιείται σε σκόνη. Συναντάται ως μετάλλευμα ή γαία και σχηματίζεται σε επιφανειακές συμπαγείς μάζες βελονοειδών κρυστάλλων από την επιτόπου αποσάθρωση ορυκτών σιδήρου. Επειδή αποτελεί σταθερή και αδρανή χρωστική μπορεί να χρησιμοποιηθεί ικανοποιητικά στην νωπογραφία. Οι φυσικές κίτρινες ώχρες που βασίζονται στον γκαιτίτη χρησιμοποιούνται από την Παλαιολιθική Εποχή και δείγματά τους έχουν ταυτοποιηθεί στις βραχογραφίες του Σπηλαίου Λασκώ. [2, 13, 61]

Ο λειμωνίτης είναι ένυδρο τρισθενές οξείδιο του σιδήρου, που έχει απορροφήσει επιπλέον νερό. Το χρώμα του είναι συνήθως κίτρινο. Σχηματίζεται ως δευτερογενές υλικό από την επιτόπου αποσάθρωση υλικών που περιέχουν σίδηρο όπως ο αιματίτης, ο μαγνητίτης και ο σιδηροπυρίτης. Απαντάται σπάνια σε κρυσταλλική μορφή. Αναφέρεται και ως καφέ αιματίτης, σπογγώδες μετάλλευμα του σιδήρου και τουργκίτης. Ο τουργκίτης είναι ιστορικός όρος που αποδίδεται σε λειμωνίτη πλούσιο σε αιματίτη και παράγει κόκκινη παρά κίτρινη όχρα, καθώς ο αιματίτης και ο γκαιτίτης είναι συχνές προσμίξεις του λειμωνίτη. [13, 51]



Εικόνα 1.8: Γκαιτίτης [62]



Εικόνα 1.9: Λειμωνίτης [63]

Κίτρινη Σανδαράχη ή Αρρενικόν [As₂S₃]

Η σανδαράχη είναι ένα απαλό ορυκτό του σουλφιδίου του αρσενικού, περιέχοντας 60% κατά βάρος αρσενικό. Κατά την αρχαιότητα η λέξη σανδαράχη αφορούσε κυρίως την ερυθρά σανδαράχη ή realgar [AsS] αλλά την χρησιμοποιούσαν και για την κίτρινη. Στην αγγλική γλώσσα λέγεται *orpiment* και προέρχεται από τη λατινική λέξη *auripigmentum* που σημαίνει χρυσό (*auri*) πιγμέντο. Τον συγκεκριμένο όρο χρησιμοποιούν ο Πλίνιος και ο Βιτρούβιος, ενώ ο Θεόφραστος χρησιμοποιεί τον όρο *αρρενικόν*, από όπου και προέρχεται το όνομα του στοιχείου αρσενικό. Το χρώμα της είναι από λαμπρό κίτρινο έως πορτοκαλοκίτρινο. Σχηματίζεται ως προϊόν εξάχνωσης σε ηφαιστειογενείς περιοχές ή προϊόν κρυστάλλωσης σε θερμές πηγές. Συναντάται ως συμπαγείς μάζες ή κρυστάλλους που ανήκουν στο μονοκλινές σύστημα. Συνδέεται με την ερυθρά σανδαράχη καθώς αποτελεί προϊόν της αποσύνθεσής της. Σχετίζεται ακόμη με την παρουσία μολύβδου, χρυσού, αργύρου και άλλων ορυκτών του σουλφιδίου του αρσενικού. [2, 13, 51, 53, 61]

Στην Αρχαία Αίγυπτο την αναμείγνυαν με κίτρινη όχρα και ήταν γνωστή από την περίοδο του Μέσου και Νέου Βασιλείου (16^{ος} με 11^{ος} αιώνας π.Χ.) όπου χρησιμοποιούταν στη ζωγραφική ξύλινων φέρετρων και στηλών αλλά και ως κόσμημα. Οι Ρωμαίοι συγγραφείς αναφέρουν ότι ήταν ακατάλληλη για χρήση στην νωπογραφία. Μία από τις κύριες πηγές σύμφωνα με το Βιτρούβιο ήταν ο Πόντος. [13]

Η σανδαράχη είναι ιδιαίτερα τοξική με δηλητηριώδεις αναθυμιάσεις λόγω της παρουσίας του αρσενικού. Κατά την επαφή με χρωστικές που περιέχουν χαλκό ή μόλυβδο, λόγω της προσβολής τους από το θείο, προκαλεί μαύρισμα των αρχικών χρωμάτων. Όταν εκτίθεται στο φως με την πάροδο του χρόνου παράγει σκόνη λευκού ή υποκίτρινου χρώματος ενώ όταν εκτίθεται σε όζον απουσία φωτός μεταβάλλεται η απόχρωσή της λόγω μετατροπής της σε τριοξειδίο του αρσενικού. Η τοξικότητά της και το μειονέκτημα να αλλοιώνει τις χρωστικές που περιέχουν χαλκό ή μόλυβδο αποτελούσαν από τα πιο σημαντικά προβλήματα στην αρχαιότητα. Για αυτόν το λόγο, η χρήση της συνεχώς μειωνόταν. Βέβαια, οι άνθρωποι εκμεταλλεύονταν την τοξικότητά της και συνέχιζαν να την χρησιμοποιούν ως εντομοαπωθητικό και φάρμακο. [2, 13, 51, 52]



Εικόνα 1.10: Κίτρινη Σανδαράχη [62]

Μπλε χρώματα

Αζουρίτης [$Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$] ή [$2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$]

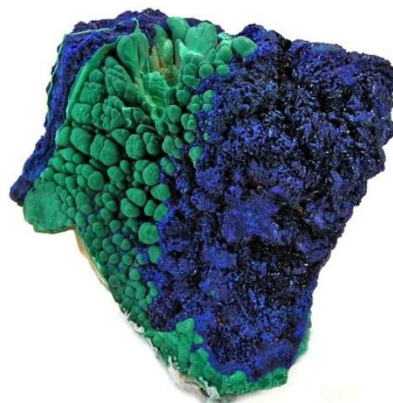
Ο αζουρίτης είναι ένα μπλε ανθρακικό ορυκτό του χαλκού. Το όνομά του προέρχεται από την περσική λέξη *lazhward* που σημαίνει μπλε. Συναντάται σε συμπαγή μορφή και σπάνια σε καλοσχηματισμένους μονοκλινείς κρυστάλλους. Αποτελεί δευτερογενές ορυκτό που σχηματίζεται όταν ύδατα πλούσια σε διοξείδιο του άνθρακα αντιδρούν με μεταλλεύματα χαλκού και τους αποσπούν μικρές ποσότητες χαλκού. Οι ποσότητες αυτές μεταφέρονται μέσω των υδάτων σε καινούριο γεωχημικό περιβάλλον, όπου σχηματίζεται ο αζουρίτης. [2, 13, 51]

Ο αζουρίτης συνδέεται με τον ισόμορφο του μαλαχίτη, καθώς ο αζουρίτης διασπάται εύκολα σε μαλαχίτη και υδροξείδιο του χαλκού, παρέχοντας νερό και διοξείδιο του άνθρακα. Ορισμένες φορές μόνο ένα μέρος του αζουρίτη μεταβάλλεται σε μαλαχίτη ενώ το υπόλοιπο μέρος παραμένει ως έχει. Ένα τέτοιο δείγμα έχει την μια πλευρά πράσινη και την άλλη μπλε και ονομάζεται αζουρομαλαχίτης. Ο αζουρίτης σχετίζεται και με άλλα ορυκτά πλούσια σε χαλκό όπως ο τενορίτης, ο κυπρίτης και η χρυσόκολλα. [2, 13, 51, 52]

Η προετοιμασία του ορυκτού για να χρησιμοποιηθεί ως χρωστική περιελάμβανε κονιορτοποίηση και έκπλυση. Κατά τον Θεόφραστο και τον Πλίνιο αναφέρεται ως *κυπριακό μπλε* λόγω των ορυχείων χαλκού που υπήρχαν εκεί. Επειδή στην εποχή του Βιτρούβιου μία από τις πιο σημαντικές πηγές βρισκόταν στην Αρμενία, αναφέρει τον αζουρίτη με τον όρο *armenium*. Άλλες κύριες πηγές υπήρχαν στην Ιταλία και την Ισπανία. [2, 13, 51]



Εικόνα 1.11: Αζουρίτης [64]



Εικόνα 1.12: Αζουρομαλαχίτης [65]

Αιγυπτιακό μπλε [$CaCuSi_4O_{10}$] ή [$CaO \cdot CuO \cdot 4SiO_2$]

Το αιγυπτιακό μπλε είναι ένα συστατικό που στο χημικό του τύπο περιέχει ασβέστιο, χαλκό και πυρίτιο. Είναι η πιο παλιά συνθετική χρωστική. Συνήθως έχει λαμπερό μπλε χρώμα. Βέβαια, εάν η χρωστική είναι χονδρόκοκκη αποδίδει ένα πιο λαμπρό σκούρο μπλε, ενώ εάν είναι λεπτόκοκκη αποδίδει ένα πιο θαμπό μπλε. Το ανάλογο ορυκτό στη φύση είναι ο κουπροριβαΐτης. Όμως το συγκεκριμένο ορυκτό είναι σπάνιο, οπότε ήταν αδύνατο να αποτελεί την πρώτη ύλη για την παρασκευή της χρωστικής. [2, 13, 66]

Το αιγυπτιακό μπλε παρασκευαζόταν στην Αρχαία Αίγυπτο από την περίοδο της Τέταρτης Δυναστείας (2600-2500 π.Χ.) και αποτελούσε την κύρια χρωστική μπλε χρώματος στην Αιγυπτιακή τέχνη μέχρι και την περίοδο των Πτολεμαίων (4^{ος} αιώνας π.Χ.). Στην αιγυπτιακή πίστη, το μπλε θεωρούταν ως το χρώμα των ουρανών και του σύμπαντος. Λόγω αυτής της δοξασίας και επειδή είναι το χρώμα του νερού και του Νείλου, το μπλε αποτελούσε για τους Αιγύπτιους το χρώμα της ζωής, της γονιμότητας και της αναγέννησης. Για αυτόν το λόγο, το χρησιμοποιούσαν ευρέως στην τέχνη τους. Σύμφωνα με το Βιτρούβιο, το αιγυπτιακό μπλε παρασκευαζόταν θερμαίνοντας παράλληλα σκόνη από ασβεστόλιθο, κάποιο μέταλλωμα χαλκού (πχ αζουρίτης ή μαλαχίτης), πυριτική άμμο και νάτρον (ένυδρο ανθρακικό νάτριο). Μεταγενέστερα πειράματα έδειξαν ότι η επιθυμητή θερμοκρασία θέρμανσης ήταν στην περιοχή 850-1000°C. Σε ανασκαφές στην περιοχή Ελ-Αμάρνα της Αιγύπτου, βρέθηκαν αρχαία παρασκευαστήρια της χρωστικής με αποθέματα από ακατέργαστα

υλικά και στρογγυλά δοχεία για τη θέρμανσή τους. Το αιγυπτιακό μπλε συναντάται στην Μινωική τέχνη και στη Θήρα όπου αναμειγνύονταν με νατριούχους αμφίβολουσ. Συναντάται ακόμη στην Περσία και την Μεσοποταμία. Στην συνέχεια το υιοθέτησαν οι Αρχαίοι Έλληνες. Ο Θεόφραστος το αναφέρει με τον όρο *κύανος*. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η ανεύρεσή του σε αγάλματα από τον Παρθενώνα. Έπειτα το χρησιμοποιήσαν και οι Ρωμαίοι, οι οποίοι είχαν κατασκευάσει τοπικά κέντρα παραγωγής του. Έχει διαπιστωθεί σε πολλά ευρήματα της Ρωμαϊκής Εποχής όπως σε ζωγραφικές παραστάσεις στην Πομπηία. Ο Βιτρούβιος το αναφέρει με τον όρο *caeruleum*, ενώ ο Πλίνιος αναφέρει ότι ήταν το καλύτερο μπλε της εποχής. Η χρήση του μετά τη Ρωμαϊκή Εποχή άρχισε να παρακμάζει. [2, 13, 66, 67]



Εικόνα 1.13: Αιγυπτιακό μπλε [68]

Indigo [$C_6H_{10}N_2O_2$]

Το Indigo είναι μία μπλε βαφή που προέρχεται από την ουσία ινδικοτίνη [$C_6H_{10}N_2O_2$] που υπάρχει στα φύλλα των φυτών του γένους *Indigofera* που συναντάται κυρίως στην Ινδία (από όπου έχει πάρει και το όνομά του) με κύριο το φυτό *I. Tinctora*, καθώς και από άλλα συγγενή φυτά που υπάρχουν σε όλο τον κόσμο. Ανάλογα με την προέλευση της βαφής υπήρχαν και διάφορα επιπλέον ονόματα: *ισάτις* από τους Αρχαίους Έλληνες, *vitrum* από τον Βιτρούβιο και *glastum* από τον Πλίνιο, ο οποίος αναφέρει ότι χρησιμοποιούταν στην νωπογραφία. Τη Ρωμαϊκή Εποχή θεωρείτο ως η πιο πολύτιμη από τις μπλε βαφές. Αυτό φαίνεται και από το γεγονός ότι έχει ταυτοποιηθεί σε τοιχογραφίες της συγκεκριμένης περιόδου. [2, 13]

Η παρασκευή του indigo περιελάμβανε αρχικά τον εμποτισμό των φύλλων των φυτών με αλκαλικό νερό ώστε να ξεκινήσει η διαδικασία της ζύμωσης. Έπειτα, μετά το πέρας συγκεκριμένου χρονικού διαστήματος τα φύλλα κονιορτοποιούνταν ώστε να γίνουν πολτός ή ανακατεύονταν καλά ώστε να σχηματιστεί ίζημα. Τέλος, ακολουθούσε η ξήρανση και η συμπίεση σε κύβους ή σφαιρίδια. [2, 13]



Εικόνα 1.14: Indigo [69]

Πράσινα χρώματα

Μαλαχίτης [$\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$] ή [$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$]

Ο μαλαχίτης είναι ανθρακικό ορυκτό του χαλκού. Το όνομά του προέρχεται από την μολόχα καθώς το χρώμα του μοιάζει με το πράσινο χρώμα που έχουν τα φύλλα του συγκεκριμένου φυτού. Ο μαλαχίτης συναντάται σε βοτρυοειδείς μάζες και λιγότερο συχνά σε πρισματικούς κρυστάλλους. Ο μαλαχίτης σχηματίζεται ως δευτερογενές ορυκτό σε μικρά βάθη στις άνω οξειδωμένες ζώνες των αποθεμάτων μεταλλευμάτων χαλκού. Συγκεκριμένα, κατακρημνίζεται από ανθρακικά διαλύματα όταν αυτά διαπερνούν πετρώματα πλούσια σε χαλκό. Ο μαλαχίτης συνδέεται κυρίως με τον αζουρίτη, καθώς αποτελεί παράγωγο της αποσύνθεσής του. Για παράδειγμα, στα μεταλλεία του Λαυρίου τα δύο ορυκτά εξορύσσονταν μαζί. Σχετίζεται ακόμη και με τον κυπρίτη, τη χρυσόκολλα, το χαλκοκυρίτη και το βορνίτη. [2, 13, 51].

Το πράσινο χρώμα του μαλαχίτη δεν ξεθωριάζει με την πάροδο του χρόνου όταν εκτίθεται στο φως. Επίσης, έχει την ικανότητα να κονιορτοποιείται εύκολα σε σκόνη. Για τους παραπάνω λόγους χρησιμοποιείται ως χρωστική εδώ και πολλά χρόνια και ήταν η αρχαιότερη πράσινη χρωστική που ήταν γνωστή. Εμφανίζεται στη ζωγραφική αιγυπτιακών τάφων από την Τέταρτη Δυναστεία (2613-2494 π.Χ.). Για τη χρήση του ως χρωστική ο μαλαχίτης πρέπει πρώτα να υπόκειται σε σύνθλιψη, κονιορτοποίηση, έκπλυση και λειοτρίβηση. [2, 13, 51, 70]

Μερικά από τα πρώτα αποθέματα μαλαχίτη αξιοποιήθηκαν πριν από 4000 χρόνια στην Αίγυπτο και στο Ισραήλ. Από τα συγκεκριμένα αποθέματα, εξορυσσόταν και παραγόταν ο χαλκός. Ακόμη, εκτός από την παραγωγή χρωστικών, χρησιμοποιήθηκε και για την παραγωγή πολύτιμων λίθων και αγαλμάτων, χρήση που γίνεται μέχρι και σήμερα. [2, 51]



Εικόνα 1.15: Μαλαχίτης [71]

Χρυσόκολλα [(Cu,Al)₂H₂Si₂O₅(OH)₄·nH₂O]

Η χρυσόκολλα είναι ένα ένυδρο πυριτικό ορυκτό του χαλκού. Αποτελεί μαλακό και εύθραυστο υλικό. Το όνομά της προέρχεται από τις λέξεις χρυσός και κόλλα καθώς ήταν ένα από τα συστατικά που χρησιμοποιούνταν για τη συγκόλληση του χρυσού. Το χρώμα της είναι λαμπερό μπλε πράσινο. Είναι συνήθως καθαρός κρύσταλλος. Σχηματίζεται ως δευτερογενές ορυκτό στην άνω ζώνη οξείδωσης των μεταλλευμάτων χαλκού και σχετίζεται με τα υπόλοιπα ορυκτά του χαλκού όπως ο αζουρίτης, ο μαλαχίτης, ο χαλκοπυρίτης, ο τενορίτης και ο κυπρίτης. Βρίσκεται είτε σε βοτρυοειδή ή σφαιρική μορφή είτε σε πολύ μικρούς βελονοειδείς κρυστάλλους ινώδους υφής. Στην αρχαιότητα με τον όρο χρυσόκολλα εννοούσαν κυρίως τον μαλαχίτη, όπως φαίνεται από κείμενα του Θεόφραστου, του Βιτρούβιου και του Πλίνιου. Ο Βιτρούβιος αναφέρει πως η χρυσόκολλα προερχόταν από τα μεταλλεία χαλκού της Μακεδονίας. Η χρυσόκολλα έχει ταυτοποιηθεί ως μέρος μίας χρωστικής σε τάφους της Δωδέκατης Δυναστείας της Αρχαίας Αιγύπτου (1991-1802 π.Χ) στις περιοχές El-Bersha και Kahun. Εκτός από χρωστική, η χρυσόκολλα χρησιμοποιούταν ως υλικό κατασκευής κοσμημάτων και διακοσμητικών αντικειμένων. [13, 52, 72]



Εικόνα 1.16: Χρυσόκολλα [71]

Κονιχαλκίτης [CaCuAsO₄(OH)]

Ο κονιχαλκίτης ανήκει στην κατηγορία ορυκτών του αδελίτη (adelite), μια σειρά από ορθορομβικά ορυκτά του αρσενικού και του βαναδίου. Έχει πράσινο χρώμα και το όνομά του προέρχεται από τις λέξεις κόνις (σκόνη) και χαλκός. Σχηματίζεται ως ένα δευτερογενές ορυκτό από την αλλοίωση του εναργίτη στις οξειδωτικές ζώνες των αποθεμάτων ορυκτών του χαλκού. Η παρουσία του συνδέεται με την παρουσία λειμωνίτη, μαλαχίτη, μπωνταντίτη, αδαμίτη, κυπραδαμίτη, ολιβενίτη και σμιθονίτη. Όταν είναι επιστρωμένος πάνω σε λειμωνίτη, δίνει δείγματα με πολύ ωραία χρώματα. Κονιχαλκίτης ταυτοποιήθηκε από τους κ. Μπρεκουλάκη και κ. Περδικάτη σε μία στήλη που βρέθηκε σε τάφους της Βεργίνας οι οποίοι χρονολογούνται στο μέσο του 4^{ου} αιώνα π.Χ. [13, 15, 72-74]



Εικόνα 1.17: Κονιχαλκίτης πάνω σε λειμωνίτη [75]

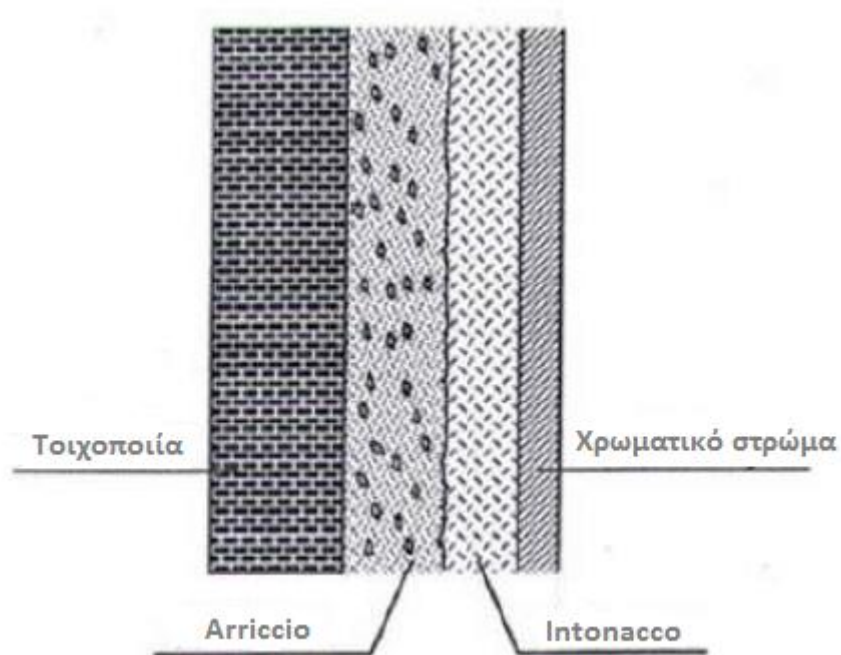
1.3. Τεχνικές κατασκευής τοιχογραφίας κατά την αρχαιότητα

Οι δύο τεχνικές κατασκευής τοιχογραφίας που χρησιμοποιούνταν κατά την αρχαιότητα ήταν η τεχνική της νωπογραφίας ή τεχνική *fresco* και η τεχνική της ξηρογραφίας ή τεχνική *secco*.

1.3.1 Νωπογραφία ή *fresco*

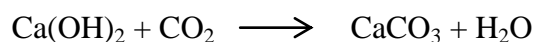
Η νωπογραφία είναι μία τεχνική κατασκευή τοιχογραφίας κατά την οποία ο καλλιτέχνης αραιώνει τις χρωστικές που πρόκειται να χρησιμοποιήσει σε νερό ή ασβεστόνερο και τα εναποθέτει πάνω στον νωπό (εξ ου και το όνομά της) ακόμη ασβεστοκονίαμα. Το νερό λειτουργεί ως διαλύτης που εξατμίζεται κατά τη ξήρανση. Με τη διάλυση των χρωστικών στο νερό επιτυγχάνεται η καλύτερη διασπορά τους στο ασβεστοκονίαμα και διευκολύνεται η διαδικασία της ξήρανσης και της σύνδεσης μαζί του. Οι χρωστικές απορροφούνται εις βάθος από το ασβεστοκονίαμα δημιουργώντας ένα ενιαίο σύνολο που αντέχει με την πάροδο του χρόνου.

Για την σωστή κατασκευή της τοιχογραφίας με την τεχνική της νωπογραφίας ένα από τα πιο σημαντικά στοιχεία είναι η προετοιμασία του υποστρώματος για την επίτευξη λείας, λευκής και επίπεδης επιφάνειας. Αρχικά, οι επιφάνειες των τοιχοποιιών εξομαλύνονται με ένα στρώμα αχυρολάσπης. Έπειτα, η αδρή και αλείαστη επιφάνεια του υποστρώματος αλείφεται με ασβεστοκονίαμα πάχους 15 χιλιοστών (*arriccio*) και από πάνω του τοποθετούνται ένα ή περισσότερα αλλεπάλληλα επιχρίσματα πάχους έως και 5 χιλιοστών (*intonacco*) όπου κάθε στρώση είναι πιο λεπτόκοκκη από την προηγούμενη και κάθε πάνω επιφάνεια μίας στρώσης είναι αδρή για την καλύτερη πρόσφυση της κάτω επιφάνειας της επόμενης στρώσης. Οι αλλεπάλληλες στρώσεις περιέχουν όλο και μεγαλύτερη συγκέντρωση ασβέστη ώστε να αυξάνεται η συνδετική ικανότητα του ασβεστοκονιάματος με την τελευταία στρώση να αποτελείται μόνο από ασβέστη, ο οποίος πρέπει να είναι πολύ σφιχτός. Με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται μία λεία και λευκή επιφάνεια. Με την τεχνική των αλλεπάλληλων στρώσεων αυξάνεται ο χρόνος γήρανσης και μειώνεται η πιθανότητα δημιουργίας ρωγμών στο ασβεστοκονίαμα (*Εικόνα 1.18*).



Εικόνα 1.18: Στρώσεις τοιχογραφίας (70)

Το ασβεστοκονίαμα λαμβάνει την τελική μορφή του όταν το νερό εξατμίζεται και ο ασβέστης αντιδρά με το διοξείδιο του άνθρακα της ατμόσφαιρας και μετατρέπεται σταδιακά σε ανθρακικό ασβέστιο, σύμφωνα με την αντίδραση:



Το ανθρακικό ασβέστιο που παράγεται δημιουργεί κρυσταλλικό επίστρωμα στην επιφάνεια που είναι αδιάλυτο στο νερό. Τα σωματίδια της χρωστικής εγκλωβίζονται σε αυτήν την κρυσταλλική δομή με αποτέλεσμα τη δημιουργία μίας ανθεκτικής τοιχογραφίας. Με την υγρασία οι χρωστικές διεισδύουν στο ασβεστοκονίαμα με συνέπεια τα χρώματά τους να διατηρούνται φωτεινά και σε καλή κατάσταση. Επομένως, στην τεχνική της νωπογραφίας το ασβεστοκονίαμα εκτός από υπόστρωμα έχει και το ρόλο του συνδετικού μέσου και της επιφάνειας εφαρμογής των χρωστικών. [2, 6, 14, 16]

1.3.2 Ξηρογραφία ή secco

Η ξηρογραφία είναι μία τεχνική κατασκευής τοιχογραφίας κατά την οποία οι χρωστικές εναποθέτονται πάνω σε τελείως στεγνό κονίαμα. Μπορεί να εφαρμοστεί με πολλούς συνδυασμούς. Μπορεί να χρησιμοποιείται μετά από εφαρμογή νωπογραφίας εφόσον έχει στεγνώσει το κονίαμα ή κατευθείαν σε υπόστρωμα που έχει στεγνώσει τελείως και ο ασβέστης του δεν παρουσιάζει καυστικές ιδιότητες.

Ορισμένες φορές κατά τη νωπογραφία κάποια σκούρα χρώματα αποδίδονται μουντά ή θολά λόγω της λευκότητας του επιφανειακού κρυσταλλικού επιστρώματος του ανθρακικού ασβεστίου. Επίσης, κάποιες από τις χρωστικές, όπως το μίνιο και η κίτρινη σανδαράχη, δεν είναι συμβατές με την τεχνική της νωπογραφίας λόγω της μη αντοχής τους στην αλκαλική δράση του ασβέστη. Για να μπορούν να εφαρμοστούν στην νωπογραφία οι συγκεκριμένες χρωστικές πρέπει τα συνδεδετικά μέσα που χρησιμοποιούνται να είναι οργανικά υλικά, όπως το αυγό και οι κόλλες ζώων. Επιπλέον λύση για την προσθήκη αυτών των χρωστικών σε μία τοιχογραφία είναι η εφαρμογή της ξηρογραφίας

Στην αιγιακή τοιχογραφία η ξηρογραφία χρησιμοποιούταν αφού είχε εφαρμοστεί η νωπογραφία στις περιπτώσεις όπου το χρώμα δεν ήταν συμβατό με την τεχνική της νωπογραφίας αλλά και για την εκτέλεση λεπτομερειών χρησιμοποιώντας ως συνδεδετικό μέσο αυγό ή κόλλα ζώου. Επίσης, θεωρείται πιθανή η ανάμειξη των χρωστικών με λίγη ποσότητα ασβέστη για την καλύτερη σύνδεσή τους με το κονίαμα.

Σε αντίθεση με την νωπογραφία, στη ξηρογραφία οι λεπτομέρειες που συμπληρώνονται δεν είναι επαρκώς συνδεδεμένες με το υπόστρωμα εξαιτίας της εφαρμογής τους σε στεγνό κονίαμα, με αποτέλεσμα των σχηματιστών κρουστών και την σχετικά εύκολη αποκόλλησή τους υπό την επίδραση της υγρασίας και των διαφόρων τριβών. Οι τοιχογραφίες που έχουν κατασκευαστεί με την τεχνική της ξηρογραφίας παρουσιάζουν χαμηλότερη αντοχή στη φθορά με την πάροδο του χρόνου, με συνέπεια να παρουσιάζουν ζημιές. [2, 6, 14, 16]

2. Φασματοσκοπικές μέθοδοι ανάλυσης

2.1 Γενικά στοιχεία

Οι φασματοσκοπικές μέθοδοι ανάλυσης χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό και την εξέταση των χρωστικών ουσιών και βαφών και εν συνεχεία στην γνώση των τεχνικών και των υλικών ζωγραφικής που χρησιμοποιήθηκαν κατά την αρχαιότητα. Με αυτόν τον τρόπο μπορεί να πραγματοποιηθεί σωστή συντήρηση των αρχαίων έργων που περιέχουν χρωστικές, καθώς οι συντηρητές είναι σε θέση να γνωρίζουν τα αυθεντικά υλικά, από τα οποία αποτελούνται οι χρωστικές των έργων τέχνης, ώστε να μπορούν να χρησιμοποιήσουν τα ίδια ή συμβατά υλικά. Συνήθως, χρησιμοποιούνται οι μη καταστρεπτικές φασματοσκοπικές μέθοδοι διότι δεν πρέπει να αλλοιώνεται ένα αρχαίο έργο τέχνης από εκτεταμένη δειγματοληψία.

Οι φασματοσκοπικές μέθοδοι ανάλυσης ανήκουν στις φυσικοχημικές μεθόδους ανάλυσης της ύλης οι οποίες αξιοποιούν την αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με τα υλικά των χρωστικών. Κατηγοριοποιούνται σε ατομικές, όπου γίνεται ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των στοιχείων που αποτελούν τις χημικές ενώσεις ενός υλικού και σε μοριακές, όπου γίνεται ποιοτική και ποσοτική ανάλυση της δομής των μορίων των χημικών ενώσεων. Οι κυριότερες αλληλεπιδράσεις που υφίσταται η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία όταν προσπέσει πάνω σε ένα υλικό είναι η εκπομπή, η απορρόφηση, ο φθορισμός, η σκέδαση και η ανάκλαση.

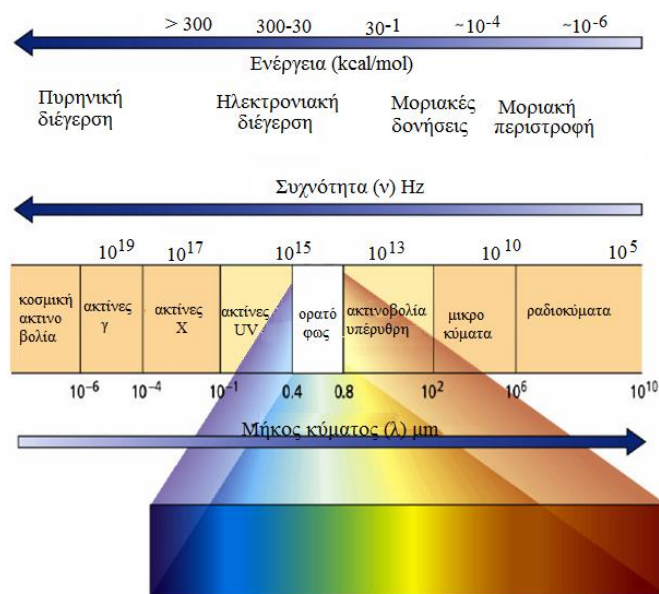
Το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα είναι το εύρος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που περιλαμβάνει τα μήκη κύματος από 10^{-16} έως 10^8 nm. Ξεκινώντας από τα 10^{-16} nm το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα χωρίζεται σε επιμέρους περιοχές ακτινοβολίας: ακτίνες γ , ακτίνες X, υπεριώδης ακτινοβολία, ορατή ακτινοβολία, υπέρυθρη ακτινοβολία, μικροκύματα και ραδιοκύματα (Εικόνα 2.1). Η φύση των ακτινοβολιών είναι η ίδια και κινούνται με την ταχύτητα του φωτός. Η διαφορά τους έγκειται μόνο στα μήκη κύματός τους που συνεπάγεται σε διαφορά της ενέργειας που περιέχουν σύμφωνα με τον νόμο του *Planck* (Εξίσωση 2.1):

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.1)$$

όπου E είναι η ενέργεια της ακτινοβολίας σε eV, λ είναι το μήκος κύματός της σε m, c η ταχύτητα του φωτός ($c=3 \cdot 10^8$ m/s) και h η σταθερά του *Planck* ($h=4.136 \cdot 10^{-15}$ eV·s)

Η κάθε περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος προκαλεί μεταβολές στα μόρια των χημικών ενώσεων των υλικών. Τα ραδιοκύματα προκαλούν περιστροφικές κινήσεις στα μόρια, το πυρηνικό spin και το spin του ηλεκτρονίου. Η υπέρυθρη ακτινοβολία διεγείρει τις ενεργειακές στάθμες που αντιστοιχούν στις δονήσεις των ατόμων και των μορίων. Η υπεριώδης και η ορατή ακτινοβολία διεγείρουν τα

ηλεκτρόνια και προκαλούν τις ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις. Οι ακτίνες X και γ προκαλούν ιοντισμούς και σπάσεις μορίων. [2, 17-19]



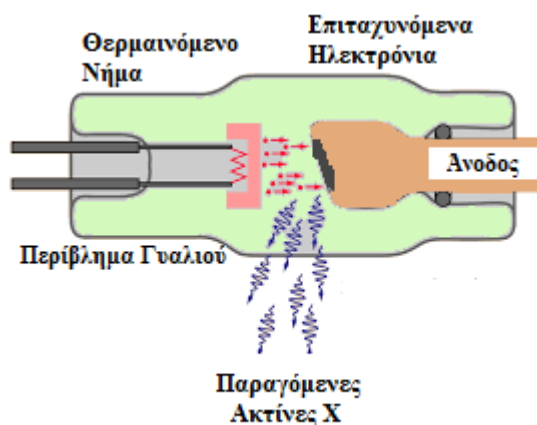
Εικόνα 2.1: Το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα [20]

2.2 Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτινών X (X-Ray Fluorescence, XRF)

2.2.1 Γενικά στοιχεία για τις ακτίνες X

Οι ακτίνες X αποτελούν τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος, που βρίσκεται ανάμεσα στην υπεριώδη ακτινοβολία και τις ακτίνες γ. Συγκεκριμένα, αποτελούν το φάσμα με μήκη κύματος από 10 έως 0,01 nm ή από 100 έως 0,1 Å. Ανακαλύφθηκαν το 1895 από τον *Wilhelm Röntgen* καθώς ερευνούσε τη διεισδυτικότητα των καθοδικών ακτινών, δηλαδή των δεσμών ηλεκτρονίων. Κατά τη διάρκεια της έρευνάς του, χρησιμοποίησε έναν σωλήνα παραγωγής δεσμών ηλεκτρονίων και ένα πέτασμα (φύλλο χαρτιού) από λευκοχρυσοκυανιούχο βάριο [BaPt(CN)₄], ώστε να μπορέσει να ανιχνεύσει το φθορισμό των δεσμών ηλεκτρονίων όταν αυτές προσπίπτουν στο χαρτί. Στις 8 Νοεμβρίου του 1895, ενώ ο σωλήνας ήταν καλυμμένος με ένα μαύρο χαρτόνι και λειτουργούσε σε έναν σκοτεινό δωμάτιο σε απόσταση από το πέτασμα, ο *Röntgen* παρατήρησε ότι το πέτασμα εκείνη την στιγμή φθόριζε. Αυτό το φαινόμενο δεν θα μπορούσε να συμβαίνει από τις δέσμες ηλεκτρονίων καθώς ο σωλήνας ήταν καλυμμένος και βρισκόταν σε απόσταση από το πέτασμα. Συνεχίζοντας την έρευνά του, κατέληξε ότι το φθορισμό τον προκαλούσε ένα νέο είδος αόρατης ακτινοβολίας άγνωστης μέχρι τότε, για αυτό και την ονόμασε ακτινοβολία X ή ακτίνες X. Οι ακτίνες X αρχικά χρησιμοποιήθηκαν στην Ιατρική, στον κλάδο της ακτινογραφίας, στη Φυσική, στη Χημεία, στον κλάδο της κρυσταλλογραφίας. [76]

Μία μέθοδος παραγωγής ακτινών X είναι η παραγωγή από μία διάταξη που περιέχει ένα νήμα βολφραμίου και έναν μεταλλικό στόχο υπό συνθήκες κενού, ώστε να αποτρέπεται η οξείδωση του βολφραμίου (Σχήμα 2.1). Όταν το νήμα βολφραμίου θερμαίνεται, εκπέμπει δέσμη ηλεκτρονίων. Η δέσμη ηλεκτρονίων επιταχύνεται με την εφαρμογή υψηλού δυναμικού και προσπίπτει στον μεταλλικό στόχο. Από την σύγκρουση, απομακρύνονται ηλεκτρόνια από την εσωτερική στοιβάδα των ατόμων του μετάλλου. Η κάθε κενή θέση που προκύπτει, καταλαμβάνεται από ένα ηλεκτρόνιο ανώτερης στοιβάδας. Η διαφορά ενέργειας που έχει το ηλεκτρόνιο μεταξύ των δύο στοιβάδων μετατρέπεται σε ακτινοβολία. Η ακτινοβολία αυτή αποτελεί τις ακτίνες X. Στη διάταξη υπάρχουν παράθυρα βηρυλλίου [Be] ώστε να μπορούν να διαφεύγουν οι ακτίνες X, καθώς το βηρύλλιο δεν τις απορροφά. Υπάρχει ακόμη σύστημα συνεχούς ψύξης επειδή μόνο ένα μικρό ποσοστό της ενέργειας των ηλεκτρονίων μετατρέπεται σε ακτίνες X ενώ το υπόλοιπο μετατρέπεται σε θερμότητα. [21]



Σχήμα 2.1: Λυχνία παραγωγής ακτινών X [22]

Οι ακτίνες X χωρίζονται σε δύο περιοχές:

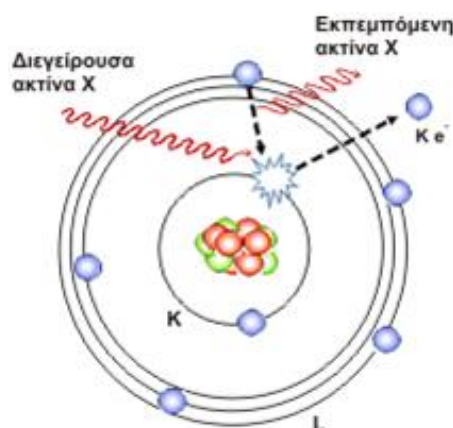
- Περιοχή «μαλακών» ακτινών: με μήκη κύματος από 10 έως 0,1 nm ή από 100 έως 1 Å
- Περιοχή «σκληρών» ακτινών: με μήκη κύματος από 0,1 έως 0,01 nm ή από 1 έως 0,1 Å

Οι ακτίνες X έχουν την ιδιότητα να διεγείρουν τα άτομα ενός υλικού σε βαθμό που να είναι δυνατή η διάσπαση ενός μοριακού δεσμού. Όταν προσπίπτουν σε ένα υλικό υφίστανται τα παρακάτω φαινόμενα: [22]

- Εκπομπή
- Απορρόφηση
- Σκέδαση
- Φθορισμός

2.2.2 Φασματοσκοπία φθορισμού ακτινών X

Η φασματοσκοπία φθορισμού ακτινών X βασίζεται στο φαινόμενο του φθορισμού για την ποιοτική και ποσοτική στοιχειακή ανάλυση δειγμάτων. Φθορισμός ονομάζεται το φαινόμενο κατά το οποίο όταν σε ένα υλικό προσπίπτει μία ακτινοβολία X υψηλής ενέργειας (πρωτογενής), διεγείρει τα ηλεκτρόνια των εσωτερικών στοιβάδων των στοιχείων από τα οποία αποτελείται το υλικό και όταν αυτά επιστρέψουν στην αρχική τους θέση ή τη θέση τους καταλάβουν ηλεκτρόνια από τις εξωτερικές στοιβάδες, εκπέμπεται ακτινοβολία X (Εικόνα 2.2). Η (δευτερογενής) χαρακτηριστική ακτινοβολία X για κάθε στοιχείο είναι ίσου ή μικρότερου μήκους κύματος από την προσπίπτουσα. Στις φασματοσκοπικές μεθόδους με ακτίνες X, όπως και στη φασματοσκοπία φθορισμού, χρησιμοποιούνται οι ακτίνες με μήκη κύματος από 0,1 έως 25 Å, δηλαδή εκείνες που ανήκουν στην περιοχή των σκληρών ακτινών και στην αρχή της περιοχής των μαλακών. [18, 19]



Εικόνα 2.2: Φθορισμός ακτινών X [77]

2.2.3 Φάσμα εκπομπής πρωτογενών ακτινών X

Το φάσμα των ακτινών X που εκπέμπονται από ένα υλικό κατά την πρόσπτωση μίας δέσμη ηλεκτρονίων αποτελείται από δύο μέρη, το συνεχές και το γραμμικό.

Η ακτινοβολία του συνεχούς φάσματος ονομάζεται λευκή ακτινοβολία ή ακτινοβολία *Bremsstrahlung*. Η συγκεκριμένη ακτινοβολία προκύπτει από την μετατροπή της κινητικής ενέργειας που χάνουν τα ηλεκτρόνια κατά την απότομη επιβράδυνσή τους όταν η δέσμη συγκρούεται με το μεταλλικό στόχο. Το χαμηλότερο μήκος κύματος αυτής της ακτινοβολίας αντιστοιχεί σύμφωνα με τον νόμο του *Planck* στην υψηλότερή της ενέργεια και εμφανίζεται όταν χάνεται όλη η κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων από την επιβράδυνσή τους. Συνήθως, αυτό το μήκος κύματος ισούται με:

$$\lambda_{min} (\text{\AA}) = 12400/V$$

όπου V το δυναμικό που εφαρμόζεται στη δέσμη των ηλεκτρονίων.

Το γραμμικό φάσμα αποτελείται από μονοχρωματικές ακτινοβολίες που είναι χαρακτηριστικές για κάθε στοιχείο και οφείλονται στη διέγερση των ηλεκτρονίων των εσωτερικών στοιβάδων των στοιχείων που αποτελούν τον μεταλλικό στόχο.

Η ένταση της πρωτογενούς εκπεμπόμενης ακτινοβολίας X σε μορφή ολοκληρώματος I_{int} είναι ανάλογη του ρεύματος που διαπερνά το νήμα βολφραμίου i , του ατομικού αριθμού του μετάλλου στόχου Z και του τετραγώνου της τάσης που εφαρμόζεται στη δέσμη ηλεκτρονίων V (Εξίσωση 2.2):

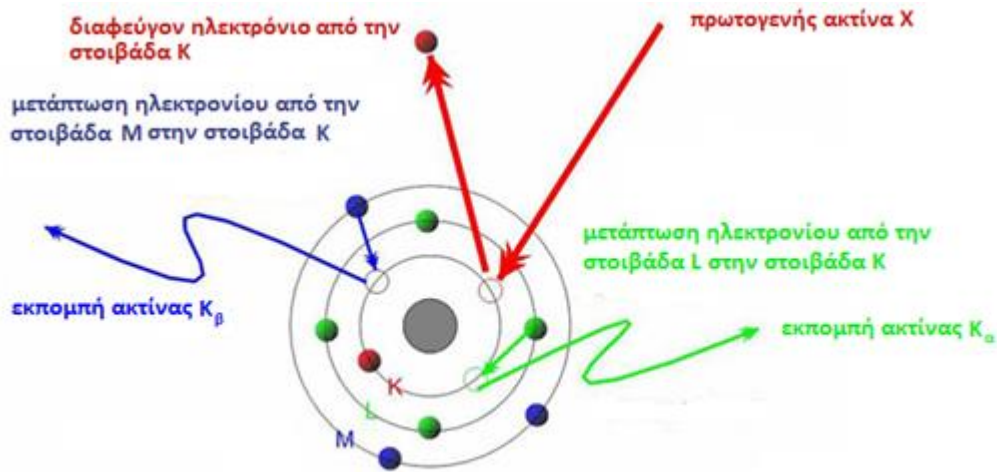
$$I_{int} \sim (i \cdot Z \cdot V^2) \quad (2.2)$$

Από την παραπάνω σχέση είναι εμφανές ότι το ελάχιστο δυναμικό που μπορεί να εφαρμοστεί στη δέσμη ηλεκτρονίων αυξάνει με τον ατομικό αριθμό του στοιχείου του μεταλλικού στόχου. [18, 19, 21]

2.2.4 Φάσμα εκπομπής δευτερογενών ακτινών X

Το φάσμα των δευτερογενών ακτινών X αποτελείται μόνο από γραμμικές περιοχές χωρίς κάποιο υπόστρωμα συνεχούς φάσματος, καθώς παράγεται από τις πρωτογενείς μονοχρωματικές ακτίνες X . Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να εμφανίζονται καλύτερα οι χαρακτηριστικές γραμμές κάθε στοιχείου. Όταν ένα φωτόνιο πρωτογενούς ακτινοβολίας X προσκρούει σε ένα ηλεκτρόνιο κάποιας εσωτερικής στοιβάδας του ατόμου ενός στοιχείου, το διεγείρει σε υψηλότερες ενεργειακές στάθμες. Την κενή θέση καταλαμβάνει ένα ηλεκτρόνιο από ανώτερη στοιβάδα. Η διαφορά ενέργειας που έχει το ηλεκτρόνιο μεταξύ των δύο στοιβάδων μετατρέπεται σε ένα φωτόνιο ακτινοβολίας που ανήκει στο φάσμα των ακτινών X . Οι γραμμές που αποτυπώνονται στο φάσμα ανταποκρίνονται στις ενέργειες των φωτονίων που εκπέμπονται από τα άτομα και είναι χαρακτηριστικές για κάθε στοιχείο.

Οι γραμμές που προκύπτουν πχ από τη διέγερση ενός ηλεκτρονίου από την στοιβάδα K ονομάζονται K . Από τις συγκεκριμένες γραμμές, εκείνες που προκύπτουν από την μετάπτωση ενός ηλεκτρονίου από την στοιβάδα L στην K ονομάζονται K_{α} , από την στοιβάδα M στην K ονομάζονται K_{β} κλπ. Ανάλογες ονομασίες προκύπτουν και όταν διεγείρονται ηλεκτρόνια από άλλες στοιβάδες. Κάθε γραμμή είναι συνήθως διπλή, δηλαδή π.χ. $K_{\alpha 1}$ και $K_{\alpha 2}$. Αυτό συμβαίνει λόγω του spin του ηλεκτρονίου. Οι πιο συχνές και έντονες γραμμές που αποτυπώνονται στο φάσμα δευτερογενών ακτινών X είναι οι $K_{\alpha 1}$ και $K_{\alpha 2}$ από την στοιβάδα K και οι $L_{\alpha 1}$ και $L_{\beta 1}$ από την στοιβάδα L (Εικόνα 2.3). Αυτές είναι και οι συνήθειες γραμμές που αναζητούνται στο φάσμα για την ταυτοποίηση ενός στοιχείου.



Εικόνα 2.3: Παραγωγή μονοχρωματικών ακτίνων X [78]

Στη φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων X, ισχύει ο νόμος του *Moseley*, σύμφωνα με τον οποίο η αύξηση του ατομικού αριθμού ενός στοιχείου οδηγεί σε μείωση του μήκους κύματος της παρατηρούμενης εκπεμπόμενης ακτινοβολίας (*Εξίσωση 2.3*):

$$1/\lambda = k (Z - \sigma)^2 \quad (2.3)$$

όπου k είναι σταθερά που εξαρτάται από την κάθε σειρά φασματικών γραμμών και σ είναι η σταθερά Slater.

Από τον συγκεκριμένο νόμο, προκύπτει ότι τα στοιχεία με μεγαλύτερο ατομικό αριθμό εκπέμπουν ακτινοβολία μεγαλύτερης ενέργειας. Αυτό συνεπάγεται ότι τα στοιχεία που ανιχνεύονται εύκολα με την φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων X είναι αυτά με ατομικό αριθμό $Z \geq 20$ ενώ αυτά με ατομικό αριθμό $Z < 20$ απαιτείται και η χρήση κενού για την ανίχνευσή τους.

Στο φάσμα είναι δυνατόν να εμφανιστούν και άλλες κορυφές εκτός από τις εκάστοτε χαρακτηριστικές γραμμές. Ένα τμήμα των πρωτογενών ακτίνων X είναι πιθανό να εκτραπεί από το υλικό χωρίς να χάσει ενέργεια, δηλαδή να υποστεί ελαστική σκέδαση. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται σκέδαση *Rayleigh*. Στο φάσμα οι κορυφές αυτές αποτυπώνονται στην περιοχή των ενεργειών που αντιστοιχούν στα στοιχεία από τα οποία αποτελείται ο μεταλλικός στόχος.

Μία άλλη περίπτωση είναι ένα τμήμα των πρωτογενών ακτίνων X να εκτραπεί από το υλικό δίνοντας ενέργεια στα ηλεκτρόνια αλλά όχι όσο χρειάζεται για να προκαλέσει φθορισμό, δηλαδή να υποστεί ανελαστική σκέδαση. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται σκέδαση *Compton*. Στο φάσμα οι κορυφές αυτές είναι ευρείς και αποτυπώνονται στην περιοχή με ελαφρώς λιγότερη ενέργεια από τις ενέργειες των κορυφών της σκέδασης *Rayleigh*.

Η σκέδαση *Compton* είναι χρήσιμη στη φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων X για την εκτίμηση της πυκνότητας του υλικού που μελετάται. Αν ένα υλικό έχει μεγάλη

πυκνότητα, τότε η πρωτογενής ακτινοβολία X δεν διεισδύει σε βάθος και υπάρχει μικρή πιθανότητα να υποστεί ανελαστική σκέδαση. Επομένως, στο φάσμα θα εμφανιστεί μία μικρή σε εύρος κορυφή *Compton*. Αντίθετα, αν το υλικό έχει μικρή πυκνότητα, τότε η πρωτογενής ακτινοβολία μπορεί να διεισδύσει αρκετά και υπάρχει μεγάλη πιθανότητα να υποστεί ανελαστική σκέδαση. Συνεπώς, στο φάσμα θα εμφανιστεί μία μεγαλύτερη σε εύρος κορυφή *Compton*.

Για την ενίσχυση της έντασης συγκεκριμένων κορυφών, χρησιμοποιούνται κατάλληλα φίλτρα τα οποία επιλέγουν χαρακτηριστικό μήκος κύματος από μια πολυχρωματική ακτινοβολία X. Τα φίλτρα είναι συνήθως μεταλλικά ή πλαστικά και απορροφούν τις ακτίνες X άμεσα ακόμα και όταν έχουν υψηλή ενέργεια. Φίλτρα από αλουμίνιο ή κυτταρίνη χρησιμοποιούνται στις ακτίνες X χαμηλότερης ενέργειας με σκοπό να μειώσουν το υπόβαθρο στην περιοχή του προσδιοριζόμενου στοιχείου. [18, 19, 21, 23]

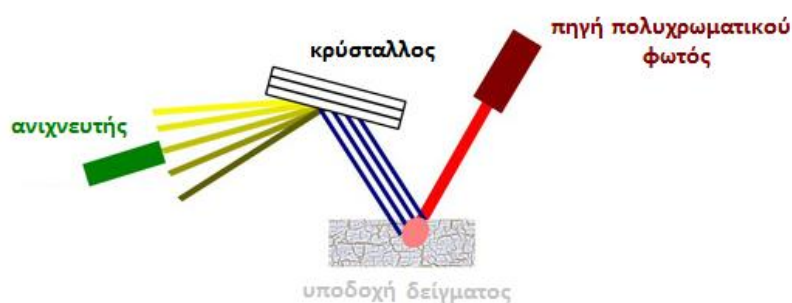
2.2.5 Φασματοφωτόμετρα φθορισμού ακτίνων X

Τα φασματοφωτόμετρα που βασίζονται το φθορισμό των ακτίνων X διακρίνονται σε δύο κατηγορίες:

- Τα φασματοφωτόμετρα διασποράς μήκους κύματος (Wavelength Dispersive XRF, WD-XRF): Οι εκπεμπόμενες ακτίνες X από το δείγμα διακρίνονται από το διαφορετικό μήκος κύματος μετρούμενο σε nm.
- Τα φασματοφωτόμετρα διασποράς ενέργειας (Energy Dispersive XRF, ED-XRF): Οι εκπεμπόμενες ακτίνες X από το δείγμα διακρίνονται από τη διαφορετική ενέργεια μετρούμενη σε keV.

2.2.5.1 Φασματοφωτόμετρα WD-XRF

Τα φασματοφωτόμετρα WD-XRF διαθέτουν την πηγή πολυχρωματικού φωτός, την υποδοχή του δείγματος, τον κρύσταλλο για την ανάλυση της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας X και τον ανιχνευτή. Η πηγή πολυχρωματικού φωτός είναι ένας σωλήνας παραγωγής ακτίνων X (Σχήμα 2.2).

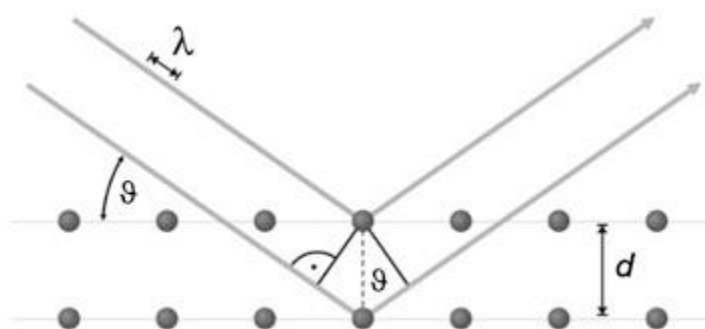


Σχήμα 2.2: Φασματοφωτόμετρο WD-XRF [79]

Οι εκπεμπόμενες από το δείγμα ακτίνες X υφίστανται περίθλαση από τον αναλυτικό κρύσταλλο προς διαφορετικές κατευθύνσεις ανάλογα με το μήκος κύματος που έχει η κάθε μία. Ο ανιχνευτής κινείται με τη βοήθεια γωνιόμετρου σε διάφορες γωνίες ως προς τον κρύσταλλο. Οι ακτίνες που υφίστανται περίθλαση για μια συγκεκριμένη γωνία είναι αυτές που ικανοποιούν την σχέση του Bragg (Εξίσωση 2.4):

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (2.4)$$

όπου n η τάξη της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας, λ το μήκος κύματος μονοχρωματικής ακτινοβολίας X, d η απόσταση των επιπέδων του αναλυτικού κρυστάλλου και θ η γωνία σκέδασης (Σχήμα 2.3).



Σχήμα 2.3. Ο νόμος του Bragg. [22]

Επομένως, για συγκεκριμένη γωνία ανιχνεύεται ακτινοβολία με συγκεκριμένο μήκος κύματος. Οι ακτίνες X εμφανίζονται ως φασματικές γραμμές στο φάσμα δευτερογενών ακτίνων X και είναι χαρακτηριστικές για κάθε στοιχείο. Η μέτρηση της έντασης κάθε ακτίνας X καθορίζει την παρουσία και την ποσότητα ενός στοιχείου στο δείγμα.

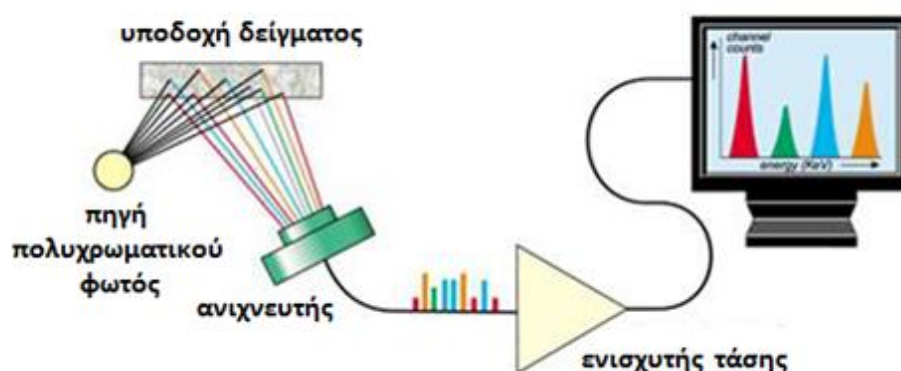
2.2.5.2 Φασματοφωτόμετρα ED-XRF

Τα φασματοφωτόμετρα ED-XRF διαθέτουν την πηγή πολυχρωματικού φωτός, την υποδοχή του δείγματος, τον ανιχνευτή και τα διάφορα ηλεκτρονικά τμήματα που χρειάζονται για την διάκριση των ενεργειών. Η πηγή πολυχρωματικού φωτός είναι είτε ένας σωλήνας παραγωγής ακτίνων X είτε μία ραδιενεργός ουσία. Ο ανιχνευτής ανήκει στην κατηγορία των ανιχνευτών στερεάς κατάστασης (Solid State Detectors, SSD) και είναι ημιαγωγός πυριτίου-λιθίου Si (Li).

Ο ανιχνευτής ψύχεται στους 90 K είτε με υγρό άζωτο είτε με σύστημα Peltier και έχει την δυνατότητα να διακρίνει φωτόνια ακτίνων X διαφορετικών ενεργειών. Οι ενέργειες των φωτονίων μετρώνται σε κανάλια ενέργειας, χαρακτηριστικά για κάθε στοιχείο. Η λειτουργία του ανιχνευτή βασίζεται στον ιοντισμό του πυριτίου από τις δευτερογενείς ακτίνες X που εκπέμπει το δείγμα. Τα ηλεκτρόνια και οι οπές που

δημιουργούνται από τον ιοντισμό μεταφέρουν αρνητικό και θετικό φορτίο αντίστοιχα μέσα στον ανιχνευτή σε αντίθετες κατευθύνσεις λόγω του δυναμικού που εφαρμόζεται. Το ολικό φορτίο που συλλέγεται στον ανιχνευτή εμφανίζεται ως πτώσης τάση του δυναμικού που είναι ανάλογη προς την ενέργεια των εκπεμπόμενων ακτινών X. Με αυτόν τον τρόπο, οι ακτίνες X μετατρέπονται σε ηλεκτρικά σήματα, από τα οποία προσδιορίζεται η ενέργεια και η έντασή τους στο φάσμα (Σχήμα 2.4).

Με την αξιοποίηση πρόσφατων τεχνολογιών, είναι δυνατή η κατασκευή σωλήνων ακτινών X μικρού μεγέθους και χαμηλής ισχύος και ημιαγωγών ανιχνευτών που ψύχονται με θερμοηλεκτρικό σύστημα. Η κατασκευή αυτών των εξαρτημάτων οδήγησε στην κατασκευή και χρήση φορητών φασματοφωτόμετρων ED-XRF για γρήγορη και επιτόπου στοιχειακή ανάλυση διαφόρων δειγμάτων. Αυτό είναι πολύ σημαντικό, ειδικά σε αντικείμενα πολιτιστικής κληρονομιάς όπου η δειγματοληψία δεν επιτρέπεται. Επίσης, η αδυναμία μετακίνησης ιστορικών και αρχαιολογικών αντικειμένων από ένα μουσείο και έκθεσή τους σε διαφορετικές συνθήκες από το περιβάλλον του μουσείου υπαγορεύει την χρήση φορητών οργάνων XRF.



Σχήμα 2.4: Φασματοφωτόμετρο ED-XRF [80]

2.2.5.3 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των φασματοφωτόμετρων ED-XRF έναντι των WD-XRF

Ένα από τα πλεονεκτήματα των φασματοφωτόμετρων ED-XRF έναντι των WD-XRF είναι το μικρότερο κόστος κατασκευής, καθώς στη διάταξη του ED-XRF δεν ενσωματώνονται ο κρύσταλλος και οι διάφοροι ευθυγραμμιστές φωτός. Εφόσον δεν υπάρχουν τα παραπάνω εξαρτήματα στη διάταξη, μειώνεται η απόσταση ανάμεσα στον ανιχνευτή και το δείγμα αυξάνοντας την ενέργεια που καταφθάνει στον ανιχνευτή έως και 100 φορές. Επομένως, δεν χρειάζεται να υπάρχουν σωλήνες ακτινών X μεγάλης ισχύος και μπορούν να χρησιμοποιηθούν χαμηλής ισχύος πηγές, όπως ραδιενεργά ισότοπα (Fe^{55} , Am^{241} , Cd^{109} , Pb^{210}) τα οποία κοστίζουν λιγότερο

από τις συνήθεις λυχνίες. Επιπλέον πλεονεκτήματα είναι η δυνατότητα ανίχνευσης συγκεντρώσεων σε επίπεδα ppm και η μηδαμινή προετοιμασία του δείγματος.

Ένα από τα μειονεκτήματα των φασματοφωτόμετρων ED-XRF έναντι των WD-XRF είναι η ύπαρξη άνω ορίου στην ποσοτική ανάλυση των στοιχείων, καθώς οι ανιχνευτές που περιλαμβάνονται στο EDX δεν μπορούν να μετρήσουν πάνω από 50 kcps (50000 παλμούς το δευτερόλεπτο). Αυτό αντιμετωπίζεται με τη χρήση ειδικού φίλτρου για κάθε περιοχή του φάσματος που ενδιαφέρει, έτσι ώστε στην συγκεκριμένη περιοχή να ανιχνεύονται με μεγαλύτερη ένταση στοιχεία που υπάρχουν σε μικρές ή και ελάχιστες ποσότητες, όπως τα διάφορα ιχνοστοιχεία. Επίσης, μειονέκτημα αποτελεί η κατά 10 φορές μικρότερη διακριτική ικανότητα σε μήκη κύματος μεγαλύτερα του ενός 1 Å. Ακόμη, μειονεκτήματα αποτελούν η χαμηλότερη ευαισθησία και επαναληψιμότητα των μετρήσεων ιδίως για τα στοιχεία με μικρό ατομικό αριθμό. Αυτό αντιμετωπίζεται με την εφαρμογή υψηλού κενού κατά τη διάρκεια της μέτρησης. [18, 19, 24, 25, 81]

2.3 Φασματοσκοπία Διάχυτης Ανάκλασης με Οπτική Ίνα (Fiber Optics Diffuse Reflectance Spectroscopy, FODRS)

2.3.1 Φυσική των χρωμάτων και Χρωματομετρία

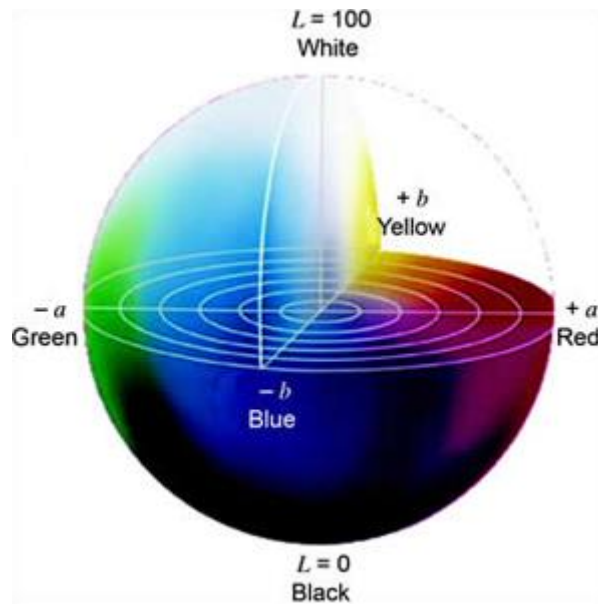
Ο όρος χρώμα αποτελεί ένα φασματικό μέγεθος, το οποίο εκφράζει ουσιαστικά το αποτέλεσμα της εκτροπής που υφίσταται η ορατή ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία (400-700 nm) όταν αλληλεπιδρά με την ύλη. Η σύσταση του υλικού καθορίζει αυτήν την αλληλεπίδραση ανάλογα με τις χημικές ενώσεις που περιέχει. Όταν μία ακτινοβολία προσπίπτει σε ένα υλικό, ένα τμήμα διαπερνάει το υλικό, ένα τμήμα απορροφάται από το υλικό και ένα τμήμα ανακλάται. Το χρώμα που αντιλαμβάνεται ο άνθρωπος είναι η συνισταμένη του τμήματος που διαπερνάει το υλικό και του τμήματος που ανακλάται. Το τμήμα που απορροφάται από ένα υλικό θα μπορούσε να είναι η συνισταμένη του τμήματος που διαπερνά και του τμήματος που ανακλάται από ένα άλλο υλικό και θα αποτελούσε ουσιαστικά ένα άλλο χρώμα. Επομένως, το τμήμα της ακτινοβολίας που απορροφάται με εκείνο που ανακλάται ή διαπερνά το υλικό συνθέτουν ένα ζεύγος συμπληρωματικών χρωμάτων. Στον Πίνακα 2.1 παρατίθενται τα ζεύγη συμπληρωματικών χρωμάτων για τα συνήθη χρώματα.

Περιοχή μήκους κύματος (nm)	Χρώμα	Συμπληρωματικό Χρώμα
400 - 435	Ιώδες	Κίτρινο/Πράσινο
435 - 480	Μπλε	Κίτρινο
480 - 490	Πράσινο/Μπλε	Πορτοκαλί
490 - 500	Μπλε/Πράσινο	Κόκκινο
500 - 560	Πράσινο	Κόκκινο/Ιώδες
560 - 580	Κίτρινο/Πράσινο	Ιώδες
580 - 610	Πορτοκαλί	Πράσινο/Μπλε
610 - 680	Κόκκινο	Μπλε/Πράσινο
680 - 700	Κόκκινο/Ιώδες	Πράσινο

Πίνακας 2.1: Ζεύγη συμπληρωματικών χρωμάτων [2]

Το χρώμα καθορίζεται από τρία χαρακτηριστικά: τη φωτεινότητα (*brightness*), την απόχρωση-χρoιά (*hue*) και τη χρωματική πυκνότητα-κορεσμό (*saturation*). Η φωτεινότητα αποτελεί τη θέση ενός χρώματος στο διάστημα λευκού-μαύρου. Η απόχρωση αναδεικνύει το κύριο μήκος κύματος της ακτινοβολίας που συνιστά ένα χρώμα. Η χρωματική πυκνότητα δείχνει το βαθμό καθαρότητας ενός χρώματος. Τα παραπάνω χαρακτηριστικά μπορούν να αποτελέσουν τρεις συντεταγμένες ενός χρώματος σε διάφορα συστήματα περιγραφής, με την απόχρωση και τη χρωματική πυκνότητα να βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο και τη φωτεινότητα να είναι κάθετο άνυσμα ως προς αυτό.

Η χρωματομετρία αποτελεί την μέθοδο η οποία οπτικοποιεί το αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης του φωτός με μία έγχρωμη επιφάνεια βάσει των τριών βασικών ερεθισμάτων που διεγείρουν τον ανθρώπινο οφθαλμό: το ερυθρό (*red, R*), το πράσινο (*green, G*) και το μπλε (*blue, B*), τα οποία αποτελούν το σύστημα *RGB*. Η CIE το 1931 πρότεινε την μετατροπή του συστήματος *RGB* σε ένα χρωματομετρικό σύστημα *XYZ* αποτελούμενο από φανταστικούς συντελεστές *X, Y, Z* και το 1976 εισήγαγε το σύστημα *CIELAB* ή $L^*a^*b^*$ για την αναπαράσταση των τιμών σε διάγραμμα (Σχήμα 2.5). Το L^* αναπαριστάει τη φωτεινότητα και παίρνει τιμές από 0 (μαύρο) έως 100 (λευκό), το a^* αναπαριστάει τη θέση του χρωματικού ερεθισμού στον άξονα ερυθρού (θετικές τιμές) – πρασίνου (αρνητικές τιμές) και το b^* αναπαριστάει τη θέση στον άξονα κίτρινου (θετικές τιμές) – μπλε (αρνητικές τιμές) (Σχήμα 2.5).



Σχήμα 2.5: Ο χρωματικός χώρος CIELAB ή $L^*a^*b^*$ [82]

Μία ακόμη σημαντική παράμετρος της χρωματομετρίας που χρειάζεται στον υπολογισμό των τιμών X , Y , Z είναι ο συντελεστής φασματικής ανάκλασης $R(\lambda)$. Ο συντελεστής φασματικής ανάκλασης $R(\lambda)$ ενός μήκους κύματος μίας ακτινοβολίας είναι το ποσοστό της ανακλώμενης ακτινοβολίας ως προς την προσπίπτουσα σε μία έγχρωμη επιφάνεια για το συγκεκριμένο μήκος κύματος. Παίρνει τιμές από 0 έως 1 ή από 0% έως 100%. Η τιμή 0 αντιστοιχεί στο μέλαν σώμα, καθώς δεν ανακλάται καμία ακτινοβολία από τις προσπίπτουσες σε αυτό, ενώ η τιμή 1 αντιστοιχεί στην απόλυτη λευκή επιφάνεια, καθώς ανακλώνται όλες οι προσπίπτουσες σε αυτή. Επομένως, ο συντελεστής ανάκλασης $R(\lambda)$ αναδεικνύει ποιο είναι το κυρίαρχο μήκος κύματος της ανακλώμενης ακτινοβολίας από μία έγχρωμη επιφάνεια, δηλαδή την κύρια απόχρωση του χρώματος της επιφάνειας αυτής. [2, 3, 25]

2.3.2 Η πορεία της φωτεινής ακτινοβολίας – Θεωρία των Kubelka & Munk

Όταν μία ακτινοβολία προσπίπτει σε ένα υλικό υφίστανται τα φαινόμενα της ανάκλασης και της απορρόφησης. Τα φαινόμενα αυτά συνδέονται άμεσα με τη φύση του υλικού καθώς και με το φάσμα ανάκλασής του. Λαμβάνοντας υπόψη τα συγκεκριμένα φαινόμενα, η φυσικομαθηματική περιγραφή του τρόπου με τον οποίον λαμβάνεται το φάσμα ανάκλασης ενός υλικού είχε ως συνέπεια τη διατύπωση διαφόρων θεωριών σχετικά με την πορεία της φωτεινής ακτινοβολίας.

Οι πιο σημαντικές θεωρίες που έχουν διατυπωθεί είναι: α) η θεωρία των *δύο διαδρομών*, β) η θεωρία των *τεσσάρων διαδρομών*, γ) η θεωρία των *πολλαπλών διαδρομών* και δ) η θεωρία των *Kubelka & Munk*. Η θεωρία των *τεσσάρων διαδρομών* και των *πολλαπλών διαδρομών* περιέχουν πολύπλοκες μαθηματικές πράξεις. Γι αυτό το λόγο χρησιμοποιείται συνήθως η θεωρία των *Kubelka & Munk*, η οποία συνδυάζει τη θεωρία των *δύο διαδρομών* και την *σωματιδιακή* θεωρία.

Οι *Kubelka & Munk* βασίστηκαν στη θεωρία των *Lambert – Bouguer* για να διατυπώσουν τη δική τους θεωρία σχετικά με την εκτροπή που υφίσταται η φωτεινή ακτινοβολία όταν διέρχεται μέσα από μία στοιβάδα με διαφορετική πυκνότητα. Πρότειναν μαθηματικές σχέσεις που εισήγαγαν καινούριους συντελεστές ώστε να εξηγήσουν με πιο απλό τρόπο την πολλαπλή διάχυση που υφίσταται η φωτεινή ακτινοβολία από μία επιφάνεια αποτελούμενη από χρωστικές.

Σύμφωνα με τη θεωρία τους, η ανακλαστικότητα των χρωστικών συνδέεται με τους συντελεστές ανάκλασης S και απορρόφησης K αυτών. Ο συντελεστής S σχετίζεται με την ανάκλαση της ακτινοβολίας από τη χρωστική και ο συντελεστής απορρόφησης K με την απορρόφηση από αυτήν. Και οι δύο συντελεστές εξαρτώνται από τη φύση της χρωστικής. Οι *Kubelka & Munk* απέδειξαν την εξάρτηση του συντελεστή φασματικής ανάκλασης $R(\lambda)$ με τους συγκεκριμένους συντελεστές σύμφωνα με την παρακάτω σχέση (Εξίσωση 2.5):

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2 \cdot R_{\infty}} \quad (2.5)$$

όπου R_{∞} : ο συντελεστής φασματικής ανάκλασης υλικού απείρου πάχους

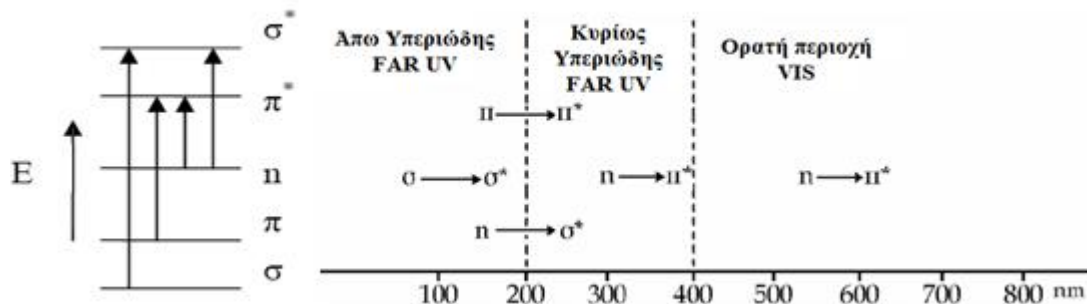
Όταν η χρωματική εντύπωση προέρχεται από την ανάμειξη διαφορετικών χρωστικών, η σχέση παίρνει την παρακάτω μορφή (Εξίσωση 2.6):

$$\frac{K}{S} = \frac{\sum_i C_i K_i}{\sum_i C_i S_i} \quad (2.6)$$

όπου C_i η συγκέντρωση του συστατικού i , S_i ο συντελεστής ανάκλασης του συστατικού i και K_i ο συντελεστής απορρόφησης του συστατικού i [2, 26]

2.3.3 Σχέση μοριακής δομής χρώματος με τα φάσματα διάχυσης ανάκλασης

Όταν ένα μόριο απορροφάει υπεριώδη ή ορατή ακτινοβολία, τα ηλεκτρόνια σθένους του διεγείρονται και μεταπηδούν σε ανώτερες ενεργειακά καταστάσεις από τις θεμελιώδεις. Συγκεκριμένα, τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται σε μοριακά δεσμικά τροχιακά χαμηλής ενέργειας n , σ και π μεταπηδούν σε αντιδεσμικά τροχιακά υψηλότερης ενέργειας σ^* και π^* . Τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται σε δεσμικά μοριακά τροχιακά σ χρειάζονται μεγαλύτερη ενέργεια για να διεγερθούν σε σχέση με τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται σε δεσμικά μοριακά τροχιακά n και π , καθώς βρίσκονται πιο κοντά στον πυρήνα του ατόμου. Τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται στα π τροχιακά χρειάζονται μεγαλύτερη ενέργεια για να διεγερθούν σε σχέση με αυτά που βρίσκονται στα n τροχιακά αλλά όχι πάντα. Τα ποσά ενέργειας που απαιτούνται για αυτές τις διεγέρσεις αντιστοιχούν στην εμφάνιση απορροφήσεων στην περιοχή του υπεριώδους και του ορατού στο ηλεκτρομαγνητικό φάσμα. Οι απορροφήσεις που εμφανίζονται για κάθε είδος μεταπήδησης παρουσιάζονται στην Εικόνα 2.6.



Εικόνα 2.6: Οι ηλεκτρονιακές μεταπηδήσεις και οι απορροφήσεις τους στο ηλεκτρομαγνητικό φάσμα

Οι μεταπηδήσεις που εμφανίζονται στα μόρια μίας ένωσης από την απορρόφηση υπεριώδους ή ορατής ακτινοβολίας παράγουν φασματικές ιδιομορφίες στα φάσματα απορρόφησης ή ανάκλασης, όπως είναι οι ταινίες ή ζώνες απορρόφησης. Η θέση, το εύρος και η ένταση τέτοιων ιδιομορφιών αποτελούν χαρακτηριστικά των διαφόρων ομάδων των ενώσεων.

Τα φάσματα διάχυτης ανάκλασης αξιοποιούνται για τον προσδιορισμό ορυκτών ή χρωστικών των οποίων το χρώμα πολλές φορές συνδέεται με την παρουσία μεταβατικών στοιχείων, όπως ο σίδηρος [Fe] και ο χαλκός [Cu], και συγκεκριμένα με τις διεγέρσεις που υφίστανται τα αδέσμευτα ηλεκτρόνια τους. Σε ένα απομονωμένο άτομο ενός μεταβατικού στοιχείου, τα αδέσμευτα d τροχιακά έχουν την ίδια ενέργεια. Όμως, τα ενεργειακά τους επίπεδα διασπώνται όταν το άτομο βρίσκεται σε ένα κρυσταλλικό επίπεδο. Αυτό έχει ως συνέπεια ηλεκτρόνια χαμηλότερων ενεργειακών σταθμών να μεταπηδούν σε υψηλότερες ενεργειακά στάθμες με την απορρόφηση ενός φωτονίου. Αυτές οι απορροφήσεις παράγουν φασματικές ιδιομορφίες στο φάσμα ανάκλασης.

Ειδικότερα για τις ταινίες απορρόφησης, αυτές μπορούν ακόμη να προκληθούν από την μεταφορά φορτίου. Μεταφορά φορτίου λέγεται η μεταφορά ενός ηλεκτρονίου από έναν ιόν μεταβατικού μετάλλου σε άλλο (ετεροπυρηνική CT) ή ανάμεσα σε ιόντα του ίδιου μετάλλου που έχουν όμως διαφορετικά σθένη (ομοπυρηνική CT) ή μεταξύ μετάλλου-υποκαταστάτη (ligand-to-metal charge CT) λόγω απορρόφησης ενός φωτονίου. Οι συγκεκριμένες ταινίες απορρόφησης εμφανίζονται συνήθως από την υπεριώδη περιοχή του φάσματος έως και τα μικρά μήκη κύματος της ορατής περιοχής και ευθύνονται για το χρώμα που εμφανίζουν τα ορυκτά. [2,19]

2.3.4 Φασματοσκοπία διάχυτης ανάκλασης

Η φασματοσκοπία διάχυτης ανάκλασης είναι φασματοσκοπική μέθοδος που βασίζεται στην ανάκλαση που υφίσταται μία υπεριώδης ή ορατή ακτινοβολία όταν προσπίπτει σε μια επιφάνεια όπου η ανακλώμενη ακτινοβολία ανιχνεύεται στην

περιοχή του υπεριώδους, του ορατού και του εγγύς υπέρυθρου του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Αποτελεί μέθοδο ανάλυσης αδιαφανών στερεών υλικών και παρέχει πληροφορίες σχετικά με την συμμετρία και το σθένος των χημικών ειδών, καθώς και της συγκέντρωσής τους σε μία επιφάνεια.

Η φασματοσκοπία διάχυτης ανάκλασης μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως επιτόπου τεχνική παρέχοντας τη δυνατότητα ποσοτικοποίησης των αποτελεσμάτων. Αρνητικό στοιχείο όμως της τεχνικής αποτελούν οι αλληλοεπικαλύψεις ταινιών απορρόφησης που κάνουν δυσκολότερη την επεξήγηση των αποτελεσμάτων. Για αυτό και συνδυάζεται με άλλες τεχνικές ώστε να προκύψουν όσο πιο δυνατόν σωστά συμπεράσματα.

Η επιφάνεια του προς ανάλυση δείγματος ακτινοβολείται είτε με διάχυτο φως είτε με δέσμη παράλληλων ακτινών υπό συγκεκριμένη γωνία πρόσπτωσης. Στην συνέχεια, καταγράφεται ο λόγος της ακτινοβολίας που ανακλάται με διάχυση από το απείρου πάχους δείγμα προς την αντίστοιχη από ένα δείγμα αναφοράς που δεν απορροφάει καθόλου ακτινοβολία (λευκή επιφάνεια), ως συνάρτηση του μήκους κύματος. Ο λόγος των εντάσεων των δύο ακτινοβολιών αποτελεί ουσιαστικά τον συντελεστή φασματικής ανάκλασης $R(\lambda)$.

Όταν μία ακτινοβολία προσπίπτει σε ένα κονιοποιημένο δείγμα ή δείγμα που βρίσκεται σε μορφή σκόνης δεν υφίσταται μόνο διάχυτη ανάκλαση, αλλά και απορρόφηση, σκέδαση και κατοπτρική ανάκλαση. Η κατοπτρική ανάκλαση είναι δυνατό να ελαχιστοποιηθεί με την εφαρμογή ρυθμίσεων στη γεωμετρία της εκάστοτε διάταξης καθώς και με τη χρήση κατάλληλα κονιοποιημένων δειγμάτων που ελαχιστοποιούν τις ανακλαστικές επιφάνειες. [3, 25]

2.3.5 Φασματοφωτόμετρα ανάκλασης UV-VIS και φασματοφωτόμετρα διάχυτης ανάκλασης

Τα φασματοφωτόμετρα ανάκλασης UV-VIS και τα φασματοφωτόμετρα διάχυτης ανάκλασης είναι όργανα που αξιοποιούνται για τον προσδιορισμό του χρώματος ενός υλικού και αποτελούνται από μία φωτεινή πηγή, έναν ανιχνευτή και άλλα οπτικά στοιχεία.

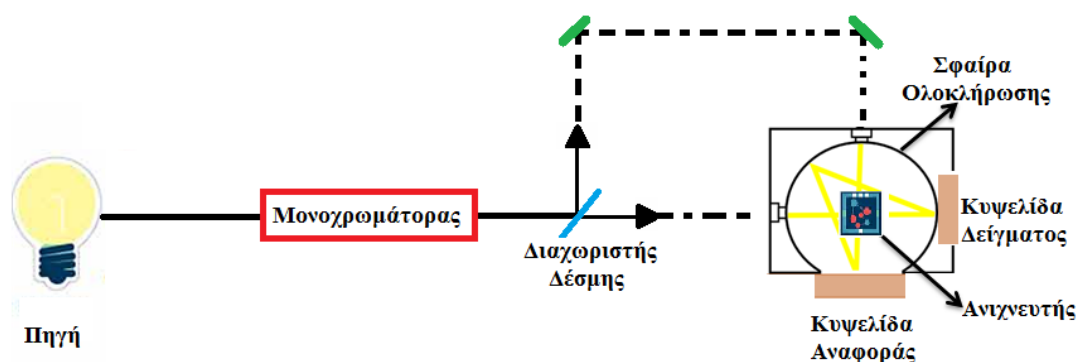
2.3.5.1 Φασματοφωτόμετρα ανάκλασης UV-VIS

Τα φασματοφωτόμετρα ανάκλασης UV-VIS χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της απόχρωσης ενός χρώματος. Αυτό γίνεται με την μέτρηση της ενέργειας κάθε μήκους κύματος της ακτινοβολίας που ανακλάται με διάχυση από μία χρωματισμένη επιφάνεια, όταν σε αυτή προσπίπτει μία δέσμη φωτός από δεδομένη πρότυπη πηγή. Συγκεκριμένα, μετρούν τον συντελεστή φασματικής ανάκλασης $R(\lambda)$ και μετατρέπουν το λαμβανόμενο φάσμα σε χρωματικές συντεταγμένες X , Y , Z . Από

αυτές τις χρωματικές συντεταγμένες είναι δυνατό να υπολογιστούν οι συντεταγμένες σε οποιοδήποτε άλλο χρωματομετρικό σύστημα (όπως το *CIELAB*) μέσω μαθηματικών σχέσεων.

2.3.5.2 Φασματοφωτόμετρα διάχυτης ανάκλασης

Τα φασματοφωτόμετρα διάχυτης ανάκλασης αποτελούνται από τη φωτεινή πηγή, τον μονοχρωμάτορα, το διαχωριστή της φωτεινής δέσμης, τον ανιχνευτή και τη σφαίρα ολοκλήρωσης. Η σφαίρα ολοκλήρωσης είναι ένα εξάρτημα επικαλυμμένο με ανακλαστικά υλικά (υλικά με υψηλή ανακλαστικότητα) ώστε η διάχυτα ανακλώμενη ακτινοβολία από το δείγμα και η αντίστοιχη από την αναφορά να εστιάζονται στο κέντρο της όπου υπάρχει ο ανιχνευτής (Σχήμα 2.7). Με αυτόν τον τρόπο ελαχιστοποιούνται οι εσωτερικές και κατοπτρικές ανακλάσεις που είναι πιθανό να υποστεί η ακτινοβολία. Επομένως, με τη χρήση της σφαίρας ολοκλήρωσης υπάρχει η μέγιστη δυνατή και ισότροπη διάχυση της ανακλώμενης ακτινοβολίας σε όλα τα μήκη κύματος του φάσματος του ορατού φωτός ώστε να είναι δυνατή η καταγραφή της συμπεριφοράς της διάχυτα ανακλώμενης ακτινοβολίας σε όλα τα μήκη κύματός της.



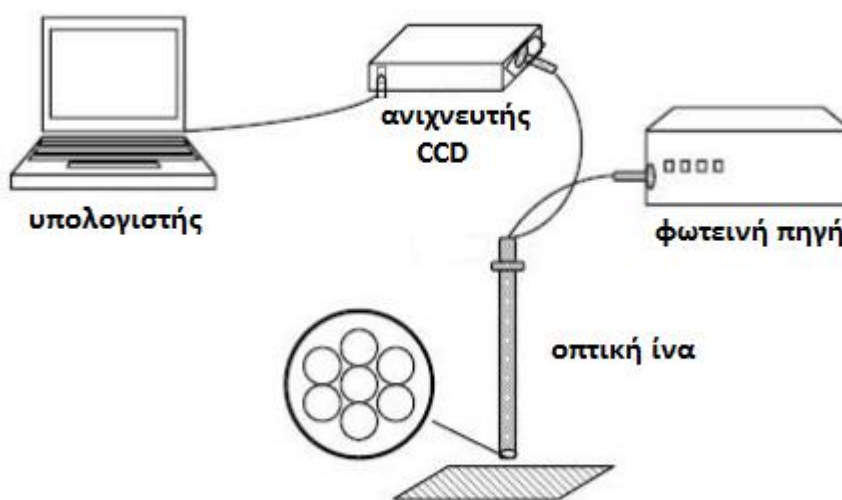
Σχήμα 2.7: Φασματοφωτόμετρο διάχυτης ανάκλασης.

Τα φασμαφωτόμετρα διάχυσης διακρίνονται σε δύο κατηγορίες:

- Στα φασματοφωτόμετρα όπου η φωτεινή δέσμη εισέρχεται στην σφαίρα ολοκλήρωσης από συγκεκριμένο σημείο, ανακλάται από την επιφάνεια του δείγματος, διαχέεται εντός της σφαίρας ολοκλήρωσης και από συγκεκριμένο πάλι σημείο λαμβάνεται τμήμα της διαχεόμενης ακτινοβολίας.
- Στα φασματοφωτόμετρα όπου η φωτεινή δέσμη εισέρχεται στην σφαίρα ολοκλήρωσης από συγκεκριμένο σημείο, διαχέεται από την επιφάνεια της σφαίρας, ένα μέρος της διαχεόμενης ακτινοβολίας ανακλάται από την επιφάνεια του δείγματος και λαμβάνεται από συγκεκριμένο πάλι σημείο της σφαίρας.

2.3.5.3 Φασματοφωτόμετρο διάχυτης ανάκλασης με οπτική ίνα

Ένα από τα πιο γνωστά φασματοφωτόμετρα διάχυτης ανάκλασης είναι αυτό που περιέχει οπτική ίνα. Η φασματοσκοπική μέθοδος που αξιοποιεί ένα τέτοιο φασματοφωτόμετρο ονομάζεται Φασματοσκοπία Ανάκλασης με Οπτική Ίνα (Fiber Optics Diffuse Reflectance Spectroscopy, FODRS). Σε ένα φασματοφωτόμετρο διάχυτης ανάκλασης με οπτική ίνα, η ακτινοβολία που εκπέμπεται από μία φωτεινή πηγή μεταφέρεται και προσπίπτει στο προς εξέταση δείγμα μέσω ενός συστήματος οπτικών ινών που περιβάλλουν μία κεντρική ίνα. Έπειτα, η διάχυτα ανακλώμενη από το δείγμα ακτινοβολία μεταφέρεται μέσω της κεντρικής ίνας σε έναν ανιχνευτή CCD (Charge Coupled Device) ο οποίος, σε συνδυασμό με ένα ειδικό λογισμικό, καταγράφει τα μήκη κύματός της και παράγει το φάσμα διάχυτης ανάκλασης του δείγματος (Σχήμα 2.8).



Σχήμα 2.8: Φασματοφωτόμετρο διάχυτης ανάκλασης με οπτική ίνα [83]

Η Φασματοσκοπία Διάχυτης Ανάκλασης με Οπτική Ίνα είναι μία μέθοδος, η οποία εφαρμόζεται επιτόπου σε ένα δείγμα. Αυτό είναι πολύ σημαντικό καθώς δεν απαιτείται μεταφορά και προετοιμασία του δείγματος, πράγμα δύσκολο όταν πρέπει να εξεταστεί ένα αρχαιολογικό αντικείμενο ή ένα ιστορικό έργο, όπου η δειγματοληψία είναι σχεδόν απαγορευτική. [2, 3, 11, 19, 22]

2.4 Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier με Αποσβένουσα Ολική Ανάκλαση (Attenuated Total Reflectance-Fourier Transform Infrared Spectroscopy, ATR-FT-IR)

2.4.1 Γενικά στοιχεία για την υπέρυθρη ακτινοβολία

Η υπέρυθρη ακτινοβολία αποτελεί το τμήμα του φάσματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που βρίσκεται ανάμεσα στην ορατή περιοχή και στην περιοχή των μικροκυμάτων. Η υπέρυθρη ακτινοβολία ανακαλύφθηκε από τον William Herschel το 1800, καθώς μελετούσε την μεταβολή της ενέργειας στο ορατό φάσμα μετρώντας με ένα θερμόμετρο τη θερμοκρασία κάθε χρώματος. Παρατήρησε ότι η θερμοκρασία αυξανόταν όταν το θερμόμετρο μετακινούνταν από το ιώδες προς το ερυθρό φως. Όταν τοποθέτησε το θερμόμετρο ακριβώς πιο κάτω από το ερυθρό φως παρατήρησε ότι εκείνη η περιοχή είχε μεγαλύτερη θερμοκρασία. Αυτό σήμαινε ότι μετά το ερυθρό φως υπήρχε ακτινοβολία η οποία ήταν αόρατη. Καθώς βρισκόταν μετά από το ερυθρό φως, η ακτινοβολία αυτή ονομάστηκε υπέρυθρη. [20, 28]

Η υπέρυθρη ακτινοβολία χωρίζεται σε τρεις επιμέρους περιοχές:

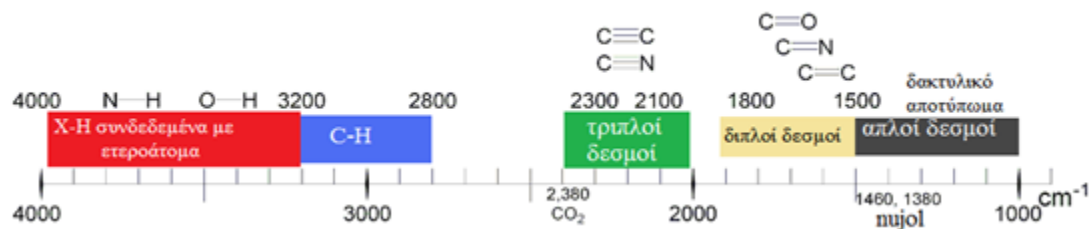
- Το εγγύς υπέρυθρο (NIR) που κυμαίνεται μεταξύ 0,8 μm έως 2,5 μm και αντιστοιχεί στους κυματαριθμούς 14.000-4.000 cm^{-1} .
- Το μέσο υπέρυθρο (MIR) που κυμαίνεται μεταξύ 2,5 μm έως 25 μm και αντιστοιχεί στους κυματαριθμούς 4.000-400 cm^{-1} .
- Το άπω υπέρυθρο (FIR) που κυμαίνεται μεταξύ 25 μm έως 300 μm και αντιστοιχεί στους κυματαριθμούς 400-10 cm^{-1} .

2.4.2 Φασματοσκοπία υπέρυθρης ακτινοβολίας

Όταν ένα μόριο απορροφήσει υπέρυθρη ακτινοβολία τότε αυτό διεγείρεται σε υψηλότερες στάθμες δόνησης ή περιστροφής. Απαραίτητη προϋπόθεση για τη διέγερση είναι το μόριο να εμφανίζει μεταβολή της διπολικής ροπής. Τέτοιες περιπτώσεις μορίων είναι τα μόρια που αποτελούνται από δύο ετεροάτομα (π.χ. το μόριο HCl) ή τα μόρια που αποτελούνται από δεσμούς άνθρακα. Τα διατομικά μόρια που αποτελούνται από το ίδιο άτομο (π.χ. H₂) δεν διεγείρονται με απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας καθώς δεν μεταβάλλεται η διπολική τους ροπή.

Η υπέρυθρη φασματοσκοπία βασίζεται στην απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας συγκεκριμένης συχνότητας από ένα μόριο λόγω δονήσεων και περιστροφών που λαμβάνουν χώρα σε αυτό στην ίδια συχνότητα. Στην υπέρυθρη φασματοσκοπία χρησιμοποιείται η περιοχή με μήκη κύματος από 2 έως 50 μm ή με κυματαριθμούς από 4000 έως 200 cm^{-1} , δηλαδή η μέση υπέρυθρη περιοχή. Στο διάστημα από 4000 έως 1500 cm^{-1} , απορροφούν οι χαρακτηριστικές ομάδες που συναντώνται κυρίως στις οργανικές ενώσεις ενώ στο διάστημα από 1500 έως 200 cm^{-1} απορροφούν διάφοροι απλοί δεσμοί. Το φάσμα απορρόφησης που σχετίζεται με το δεύτερο διάστημα είναι χαρακτηριστικό για κάθε ένωση και αποτελεί το "δακτυλικό αποτύπωμά" της. Οι

περιοχές του φάσματος όπου εμφανίζονται οι απορροφήσεις των χαρακτηριστικών ομάδων παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.9.



Σχήμα 2.9: Οι απορροφήσεις στο φάσμα χαρακτηριστικών ομάδων [20]

Ανιχνεύοντας τους τρόπους δόνησης ή περιστροφής των ατόμων σε ένα μόριο, καθορίζεται ο τρόπος διάταξής τους και η δομή του μορίου. Επομένως, μπορεί να γίνει η διάκριση μεταξύ δύο ενώσεων που έχουν τον ίδιο χημικό τύπο αλλά διαφορετική δομή.

Εκτός όμως από την ποιοτική ανάλυση, με την υπέρυθη φασματοσκοπία είναι δυνατή και η ποσοτική ανάλυση ενός δείγματος, καθώς το ποσό της ενέργειας που απορροφάται είναι ανάλογο της συγκέντρωσης του δείγματος. Η συγκέντρωση του δείγματος προσδιορίζεται συγκρίνοντας το μέγεθος της ταινίας που ενδιαφέρει στο φάσμα με το μέγεθος της αντίστοιχης ταινίας σε φάσμα από δείγμα γνωστής συγκέντρωσης.

Η ποσότητα της ακτινοβολίας που απορροφάται από ένα δείγμα εκφράζεται με τη διαπερατότητα T (*transmission*) η οποία ισούται με το λόγο της έντασης της ακτινοβολίας που εξέρχεται από το δείγμα, I προς τη ένταση της ακτινοβολίας που προσπίπτει σε αυτό, I_0 (Εξίσωση 2.7):

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (2.7)$$

Η παραπάνω σχέση χρησιμοποιείται κυρίως ως επί τοις εκατό διαπερατότητα (% T).

Αντί για τη διαπερατότητα χρησιμοποιείται και ο όρος απορρόφηση ή απορροφητικότητα A (*absorbance*), η οποία ορίζεται ως εξής (Εξίσωση 2.8):

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \log_{10} \frac{1}{T} \quad (2.8)$$

Η απορροφητικότητα χρησιμοποιείται πιο συχνά από τη διαπερατότητα καθώς σύμφωνα με τον νόμο *Lambert-Beer* είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του δείγματος (Εξίσωση 2.9):

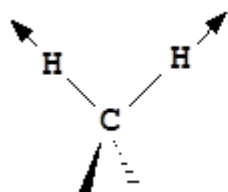
$$A = e \cdot l \cdot c \quad (2.9)$$

όπου: e ο συντελεστής γραμμομοριακής απορροφητικότητας ($M^{-1}cm^{-1}$), l το μήκος της κυψελίδας που περιέχει το δείγμα (cm^{-1}) και c η συγκέντρωση του δείγματος (M). [2, 18, 20, 28, 29]

2.4.3 Δονήσεις πολυατομικών μορίων

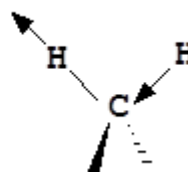
Σε ένα σύστημα δύο ατόμων που είναι συνδεδεμένα σε ένα κοινό τρίτο άτομο, όπως για παράδειγμα το σύστημα δύο ατόμων υδρογόνου που συνδέονται με ένα άτομο άνθρακα, υπάρχουν οι παρακάτω τρόποι δονήσεις: [2, 18-20, 30]

Δονήσεις τάσης (stretching vibrations): τα δύο άτομα πάλλονται με τέτοιο τρόπο ώστε να μεταβάλλεται συνεχώς η απόσταση που έχουν με το κοινό άτομο. Διακρίνονται σε συμμετρικές και αντισυμμετρικές. Συμμετρικές είναι όταν τα δύο άτομα πάλλονται προς την ίδια φορά σε σχέση με το κοινό άτομο ενώ ασύμμετρες όταν πάλλονται προς αντίθετες φορές (Σχήμα 2.10). Οι αντισυμμετρικές έχουν λίγη παραπάνω ενέργεια από τις συμμετρικές. Συμβολίζονται με το γράμμα ν.



$$\nu_s \sim 2854 \text{ cm}^{-1}$$

συμμετρική δόνηση τάσης

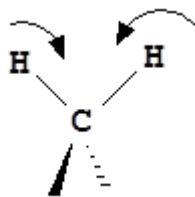


$$\nu_{as} \sim 2925 \text{ cm}^{-1}$$

αντισυμμετρική δόνηση τάσης

Σχήμα 2.10: Δονήσεις τάσης [20]

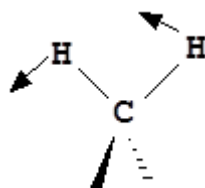
Δονήσεις κάμψης ή ψαλίδισης (bending or scissoring vibrations): τα δύο άτομα πάλλονται με τέτοιο τρόπο ώστε να μεταβάλλεται συνεχώς η γωνία μεταξύ των δύο δεσμών που έχει το καθένα με το κοινό άτομο (Σχήμα 2.11). Συμβολίζονται με το γράμμα δ.



$$\delta \sim 1460 \text{ cm}^{-1}$$

Σχήμα 2.11: Δονήσεις κάμψης ή ψαλίδισης [20]

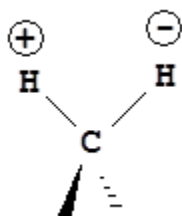
Δονήσεις αιώρησης (rocking vibrations): τα δύο άτομα πάλλονται εντός του επιπέδου που σχηματίζουν με το κοινό άτομο (Σχήμα 2.12). Συμβολίζονται με ρ_r .



$$\rho_r \sim 720 \text{ cm}^{-1}$$

Σχήμα 2.12: Δονήσεις αιώρησης [20]

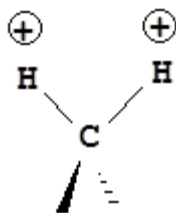
Δονήσεις συστροφής (twisting vibrations): τα δύο άτομα πάλλονται εκτός του επιπέδου που σχηματίζουν με το κοινό άτομο προς αντίθετες φορές (Σχήμα 2.13). Ο συμβολισμός (+) σημαίνει φορά προς τα πάνω ενώ ο συμβολισμός (-) σημαίνει φορά προς τα κάτω. Συμβολίζονται με ρ_t .



$$\rho_t \sim 1300 \text{ cm}^{-1}$$

Σχήμα 2.13: Δονήσεις συστροφής [20]

Δονήσεις σείσης (wagging vibrations): τα δύο άτομα πάλλονται εκτός του επιπέδου που σχηματίζουν με το κοινό άτομο προς την ίδια φορά (Σχήμα 2.14). Συμβολίζονται με ρ_w .



$$\rho_w \sim 1330 \text{ cm}^{-1}$$

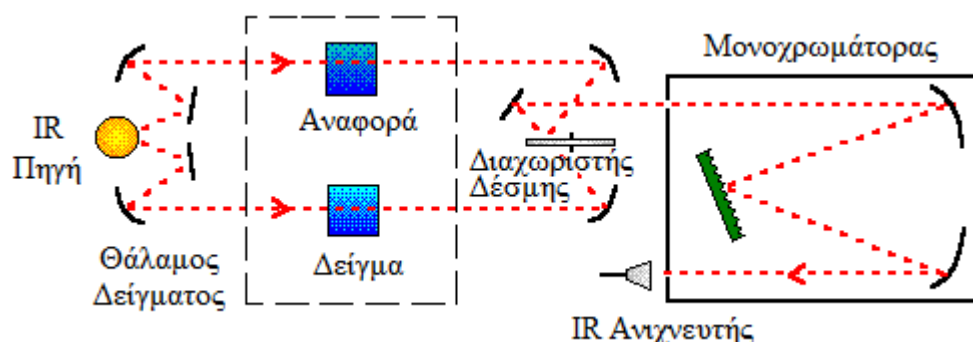
Σχήμα 2.14: Δονήσεις σείσης [20]

2.4.4 Φασματοφωτόμετρα υπέρυθρης ακτινοβολίας

Υπάρχουν δύο μεγάλες κατηγορίες φασματοφωτόμετρων που χρησιμοποιούν την υπέρυθη ακτινοβολία: τα φασματοφωτόμετρα διασποράς (*dispersive spectrophotometers*) και τα φασματοφωτόμετρα με μετασχηματισμό Fourier (*Fourier Transform Infrared, FT-IR*).

2.4.4.1 Φασματοφωτόμετρα υπέρυθρου διασποράς

Σε αυτή την κατηγορία φασματοφωτόμετρων, η ακτινοβολία που παράγεται από την πηγή χωρίζεται σε δύο δέσμες. Η μία περνάει από την κυψελίδα του δείγματος και η άλλη από την κυψελίδα αναφοράς. Μέσω κατόπτρων, οι δύο δέσμες διέρχονται ενωμένες στον μονοχρωμάτορα, ο οποίος αναλύει την ακτινοβολία στα μήκη κύματος από τα οποία αποτελείται. Από την ανάλυση του μονοχρωμάτορα φαίνεται σε ποια μήκη κύματος υπάρχει εξασθένηση της ακτινοβολίας. Αυτό σημαίνει ότι σε εκείνα τα μήκη κύματος απορροφάται ακτινοβολία από συγκεκριμένες ομάδες ατόμων που αποτελούν τα μόρια του δείγματος. Η ενωμένη δέσμη διέρχεται από τον ανιχνευτή. Εάν οι δύο προηγούμενες δέσμες είχαν την ίδια ένταση, ο ανιχνευτής δεν παράγει σήμα. Εάν όμως οι δέσμες είχαν διαφορετική ένταση, ο ανιχνευτής παράγει σήμα. Το σήμα της δέσμης διέρχεται από τον πολλαπλασιαστή για ενίσχυση και καταλήγει στο καταγραφικό όπου η δέσμη καταγράφεται ως κύμα. Η διάταξη ενός φασματοφωτόμετρου υπέρυθρου διασποράς παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.15. [18-20, 29]

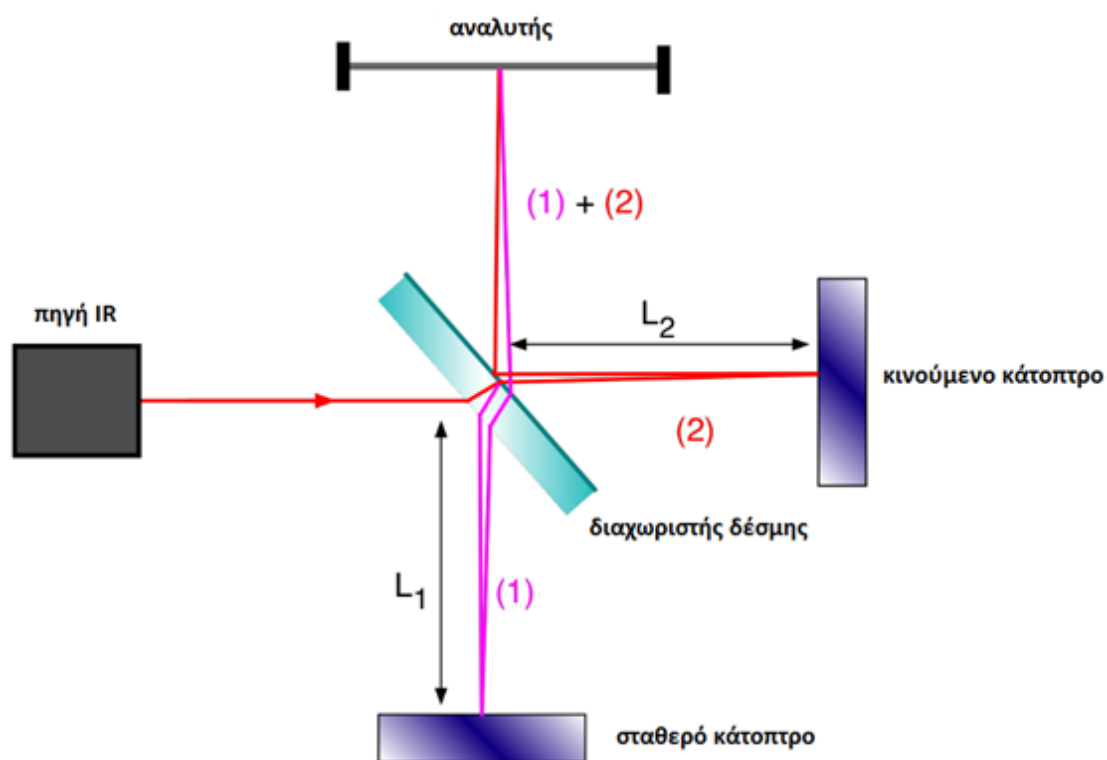


Σχήμα 2.15: Φασματοφωτόμετρου υπέρυθρου διασποράς [84]

2.4.4.2 Φασματοφωτόμετρα FT-IR

Σε αυτά τα φασματοφωτόμετρα, το φάσμα που λαμβάνεται έχει υποστεί ολοκλήρωση Fourier. Η σημαντική διαφορά με το φασματόμετρο διασποράς είναι η προσθήκη του συμβολόμετρου Michelson. Το συμβολόμετρο Michelson επεξεργάζεται ταυτόχρονα ολόκληρο το εύρος του φάσματος υπέρυθρου ενώ τα φασματοφωτόμετρα διασποράς επεξεργάζονται τα φασματικά στοιχεία κατά βήματα.

Η διάταξη του συμβολόμετρου παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.16. Το συμβολόμετρο Michelson αποτελείται από δύο κάτοπτρα κάθετα μεταξύ τους όπου το ένα είναι σταθερό ενώ το άλλο μετακινείται. Ανάμεσά τους υπάρχει ένας διαχωριστής δέσμης 50-50. Η ακτινοβολία της πηγής προσπίπτει στο διαχωριστή δέσμης και χωρίζεται σε δύο δέσμες ίσης έντασης. Η μία δέσμη (1) κατευθύνεται στο σταθερό κάτοπτρο και η άλλη (2) στο κινητό. Οι δύο δέσμες ανακλώνονται στα κάτοπτρα και οι ανακλώμενες δέσμες κατευθύνονται στο διαχωριστή όπου συμβάλλουν. Μετά την συμβολή, η ακτινοβολία περνάει από το δείγμα και καταλήγει στον ανιχνευτή. Το κάτοπτρο κινείται σταδιακά αλλάζοντας κάθε φορά τη διαφορά ανάμεσα στη διαδρομή που εκτελεί η μία δέσμη από τη διαδρομή που εκτελεί η άλλη. Εάν η διαφορά της διαδρομής των δύο δεσμών είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος της ακτινοβολίας, τότε παρατηρείται ενίσχυση της ακτινοβολίας. Αν δεν είναι ακέραιο πολλαπλάσιο, παρατηρείται απόσβεση της ακτινοβολίας. Με αυτόν τον τρόπο, το συμβολόμετρο επεξεργάζεται συγχρόνως πολλά σημεία από το φάσμα της ακτινοβολίας. Όταν συχνότητες της ακτινοβολίας συμπίπτουν με συχνότητες συγκεκριμένων τρόπων δόνησης ή περιστροφής μορίων του δείγματος, τότε απορροφούνται τα αντίστοιχα μήκη κύματος της ακτινοβολίας και εμφανίζονται κορυφές στο φάσμα που λαμβάνεται. [18-20, 29]



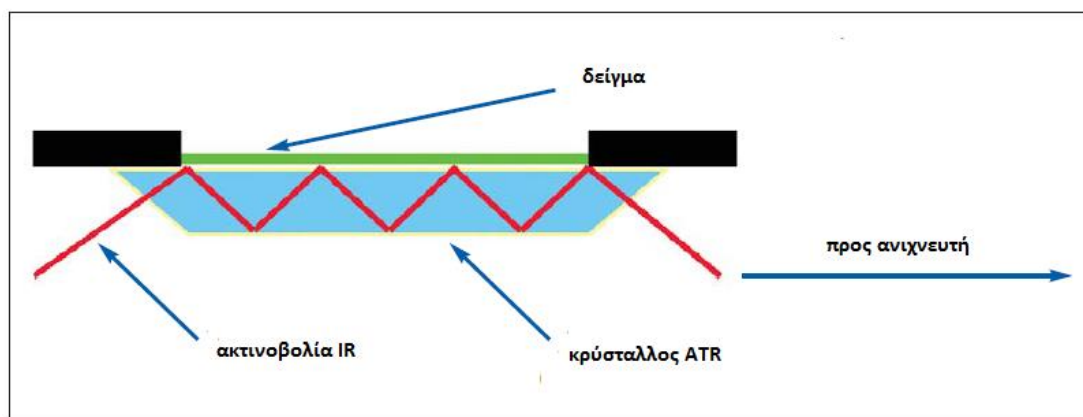
Σχήμα 2.16: Συμβολόμετρο Michelson [85]

Επομένως, τα φασματοφωτόμετρα FT-IR πλεονεκτούν έναντι των φασματοφωτομέτρων διασποράς στα παρακάτω σημεία: [85]

- Ταυτόχρονη εξέταση και επεξεργασία όλου του φάσματος της ακτινοβολίας
- Υψηλότερη διαχωριστική ικανότητα των μηκών κύματος
- Χαμηλότερος θόρυβος

2.4.4.3 Φασματοφωτόμετρο μετασχηματισμού Fourier με αποσβένουσα ολική ανάκλαση (*Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared, ART-FT-IR*).

Ένα από τα φασματοφωτόμετρα που ανήκουν στην κατηγορία των FT-IR, είναι το φασματοφωτόμετρο μετασχηματισμού Fourier με αποσβένουσα ολική ανάκλαση (*Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared, ART-FT-IR*). Στην υπέρυθρη φασματοσκοπία FT-IR, όταν αναλύονται στερεά και υγρά δείγματα υπάρχουν ορισμένα προβλήματα. Η παστίλια που κατασκευάζεται μπορεί να είναι εύθραυστη ή να μην περιέχει το δείγμα με ομογενοποιημένο τρόπο. Ακόμη, μπορεί η παστίλια να είναι ιδιαίτερα υγροσκοπική με συνέπεια η υγρασία που απορροφάει να είναι δυνατόν να δημιουργήσει πρόβλημα στο φάσμα. Τα παραπάνω προβλήματα λύνονται με την τεχνική ART-FT-IR. Κατά την τεχνική αυτή, η υπέρυθρη ακτινοβολία πριν προσπέσει στο δείγμα διαπερνά έναν κρύσταλλο υψηλού δείκτη διάθλασης, που κατασκευάζεται από γερμάνιο ή διαμάντι. Η ακτινοβολία προσπίπτει υπό συγκεκριμένη γωνία, συνήθως 45° , και υπόκειται σε πολλαπλές ολικές ανακλάσεις εντός του κρυστάλλου, διεισδύοντας σε πολύ μικρό βάθος μέσα στο δείγμα, της τάξης του 1 μm . Με αυτόν τον τρόπο, η ακτινοβολία διέρχεται μέσα στο δείγμα χωρίς μεγάλη απώλεια ενέργειας και οι πολλαπλές ολικές ανακλάσεις στις οποίες υπόκεινται αυξάνουν την αναλογία του σήματος προς το θόρυβο, ώστε το σήμα να είναι πιο έντονο σε σχέση με αυτό της FT-IR. Απαραίτητες προϋποθέσεις για να εφαρμοστεί σωστά η τεχνική είναι η καλή επαφή του δείγματος με τον κρύσταλλο. Αυτό εξασφαλίζεται με τη χρήση ειδικού εξοπλισμού που πιέζει το δείγμα πάνω στον κρύσταλλο και με την επιλογή κρυστάλλου που να έχει μεγαλύτερο δείκτη διάθλασης από εκείνο του δείγματος, ώστε να μπορεί η ακτινοβολία να υπόκειται σε πολλαπλές ολικές ανακλάσεις. Το σύστημα των πολλαπλών ολικών ανακλάσεων στον κρύσταλλο του ATR-FT-IR παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.17. [2, 18, 86]



Σχήμα 2.17: Το σύστημα των πολλαπλών ολικών ανακλάσεων στον κρύσταλλο ATR-FT-IR. [86]

Επομένως, η ART-FT-IR σε σχέση με την κλασική FT-IR έχει τα εξής πλεονεκτήματα: [86]

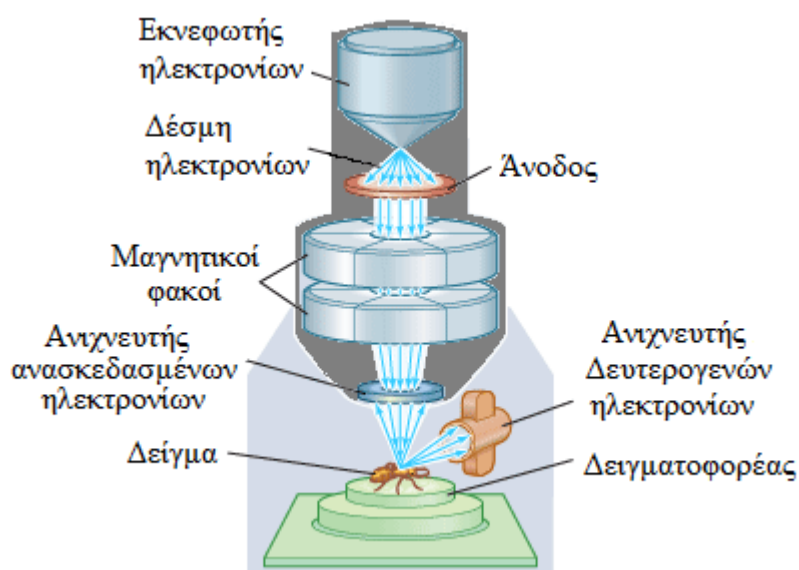
- Το δείγμα μπορεί να είναι σε πολύ μικρή ποσότητα, πλεονέκτημα που είναι ιδιαίτερα σημαντικό στην ανάλυση ιστορικών έργων όπου η εκτεταμένη δειγματοληψία και η επεξεργασία του δείγματος είναι απαγορευτική.
- Δεν χρειάζεται να κατασκευαστεί κάποια παστίλια, με συνέπεια να αποφεύγονται τα προβλήματα που αναφέρθηκαν.
- Η επαναληψιμότητα των μετρήσεων βελτιώνεται χάρη στις πολλαπλές ολικές ανακλάσεις.

2.5 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης με Φασματοφωτόμετρο Ενεργειακής Διασποράς Ακτινών X (Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X-Ray Analysis, SEM-EDX)

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy) συγκαταλέγεται στις πιο ευέλικτες και αξιόπιστες φασματοσκοπικές μεθόδους μελέτης και ανάλυσης της αρχιτεκτονικής της μικροδομής διαφόρων υλικών. Η μέθοδος λειτουργεί στην περιοχή των ακτινών X από τα 0.1 έως τα 25 Å. Το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (Scanning Electron Microscope, SEM) παρέχει εικόνες τρισδιάστατης αναπαράστασης με υψηλό βαθμό διείσδυσης και δυνατότητα μεγέθυνσης της τάξης των 100.000X και διαθέτει ένα ειδικά σχεδιασμένο σύστημα κενού που επιτρέπει την ανάλυση ενός δείγματος σε υψηλό κενό, σε χαμηλό κενό και σε συνθήκες περιβάλλοντος. Το SEM μπορεί να συνδυαστεί με Φασματοφωτόμετρο Ενεργειακής Διασποράς Ακτινών X (Energy Dispersive X-Ray Analysis, EDX) ώστε να παρέχει παράλληλα στοιχειακή και κρυσταλλογραφική ανάλυση της δομής ενός δείγματος. Με αυτόν τον τρόπο έχει την δυνατότητα ποιοτικής και ημιποσοτικής ανάλυση των στοιχείων που υπάρχουν σε ένα δείγμα, ανάλυση δειγμάτων με κατώτερο όριο μεγέθους τα 10 nm και εφόσον ένα δείγμα

είναι κρυσταλλικό, τη δυνατότητα προσδιορισμού του συστήματος κρυστάλλωσής του ακόμη και για δείγματα της τάξης μεγέθους του 1 nm. [2, 31]

Το SEM βασίζεται στις αλληλεπιδράσεις που έχει μία δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας με το προς ανάλυση δείγμα. Η δέσμη ηλεκτρονίων παράγεται από μία πηγή (εκνεφωτής ηλεκτρονίων) και κατευθύνεται προς το δείγμα επιταχυνόμενη από εφαρμογή διαφοράς δυναμικού. Για καλύτερη εστίαση της δέσμης επάνω στο δείγμα, μεσολαβεί ένα σύστημα ισχυρών ηλεκτρομαγνητικών φακών. Όταν η δέσμη προσπέσει στο δείγμα, ορισμένα από τα ηλεκτρόνια (πρωτογενή) διεισδύουν στο άτομο και, λόγω της υψηλής ενέργειας που περιέχουν, απομακρύνουν ηλεκτρόνια των εσωτερικών στοιβάδων. Τα ηλεκτρόνια που απομακρύνονται ονομάζονται δευτερογενή (*secondary*) ηλεκτρόνια. Τη θέση των δευτερογενών ηλεκτρονίων καταλαμβάνουν ηλεκτρόνια από τις εξωτερικές στοιβάδες. Η μετάπτωση που υφίστανται ένα ηλεκτρόνιο που καταλαμβάνει ένα κενό συνοδεύεται από ταυτόχρονη εκπομπή μονοχρωματικής ακτίνας X η οποία έχει ενέργεια ίση με την ενεργειακή διαφορά που έχει το ηλεκτρόνιο μεταξύ της προηγούμενης και της καινούριας του θέσης (Εικόνα 2.4). Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια ανιχνεύονται από τον ανιχνευτή δευτερογενών ηλεκτρονίων που βρίσκεται στο πλάι του δειγματοφορέα και παρέχουν πληροφορίες για την επιφάνεια του δείγματος. Οι ενέργειες των μονοχρωματικών ακτίνων X είναι χαρακτηριστικές για το στοιχείο από όπου εκπέμπονται, επομένως με αυτόν τον τρόπο είναι δυνατή η χημική ταυτοποίηση του δείγματος μέσω του EDX. Όσα από τα πρωτογενή ηλεκτρόνια δεν μπορούν να διεισδύσουν μέσα στο άτομο, σκεδάζονται προς τα πίσω. Αυτά τα ηλεκτρόνια ονομάζονται οπισθοσκεδαζόμενα (*backscattered*) ηλεκτρόνια. Ανιχνεύονται από τον ανιχνευτή οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων που βρίσκεται πάνω από το δειγματοφορέα και παρέχουν πληροφορίες για την μορφολογία ενός δείγματος. Η διάταξη λειτουργίας του SEM παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.17. [2]



Σχήμα 2.17: Η διάταξη λειτουργίας του ESEM [2]

Τα δείγματα που αναλύονται στο SEM δεν χρειάζεται να έχουν μικρό πάχος, καθώς η δέσμη ηλεκτρονίων δεν διαπερνά τα δείγματα. Επίσης, η παραγωγή των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων εξαρτάται από τη γωνία πρόσπτωσης της δέσμης, επομένως υπάρχει η δυνατότητα καλύτερης τρισδιάστατης απεικόνισης σε σχέση με ένα κλασικό μικροσκόπιο. Ακόμη, έχουν καλύτερη διακριτική ικανότητα από τα οπτικά μικροσκόπια, της τάξης μεγέθους των μερικών nm. Ένα από τα βασικότερα πλεονεκτήματα είναι ότι το δείγμα δεν χρειάζεται καθόλου προετοιμασία, παρά μόνο σε ορισμένες περιπτώσεις όπου γίνεται επιχρύσωση για καλύτερη αγωγιμότητά του κατά τη διάρκεια της μέτρησης. Αυτό είναι πολύ σημαντικό για την ανάλυση αρχαιολογικών αντικειμένων και ιστορικών έργων, όπου η δειγματοληψία είναι πολύ περιορισμένη έως και απαγορευτική. [2]

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1 Σκοπός

Αντικείμενο αυτής της διπλωματικής εργασίας αποτελεί ο προσδιορισμός και η ταυτοποίηση των πιγμένων από ένα μακεδονικό ταφικό μνημείο που ανάγεται στην Ελληνιστική περίοδο.

Για το σκοπό αυτό λήφθηκαν και εξετάστηκαν δέκα δείγματα από το ταφικό μνημείο: πέντε δείγματα σε μορφή σκόνης από τοιχογραφίες, τέσσερα δείγματα από ένα επιστόλιο και ένα δείγμα από περισυλλογή θραύσματος μαρμάρου της ανασκαφής. Λόγω της μεγάλης ιστορικής, αρχαιολογικής και πολιτιστικής αξίας του ταφικού μνημείου, τα παραπάνω δείγματα είχαν πάρα πολύ μικρό μέγεθος και η ανάλυσή τους ήταν δυνατή μόνο με τη χρήση μη καταστρεπτικών και φασματοσκοπικών μεθόδων.

Οι μη καταστρεπτικές φασματοσκοπικές μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν και στα δέκα δείγματα ήταν η Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτινών X (X-Ray Fluorescence, XRF) για τον προσδιορισμό των στοιχείων που αποτελούν τις χρωστικές και η Φασματοσκοπία Ανάκλασης με Οπτική Ίνα (Fiber Optics Reflectance Spectroscopy, FODRS) στην ορατή και την εγγύς υπέρυθρη (VIS-Near IR) περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος για την ανάλυση της φασματικής ανάκλασης των πιγμένων. Επιπλέον, τα δείγματα σε μορφή σκόνης και ένα από τα δείγματα του επιστολίου εξετάστηκαν και με τη Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR) για τον χαρακτηρισμό της μοριακής δομής των πιγμένων τους και τον προσδιορισμό της τεχνικής που χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή των τοιχογραφιών. Επίσης, το δείγμα από περισυλλογή θραύσματος μαρμάρου εξετάστηκε και με την Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης σε συνδυασμό με Φασματοφωτόμετρο Ενεργειακής Διασποράς Ακτινών X (Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X-Ray Analysis, SEM-EDX) με στόχο τον προσδιορισμό της μορφολογίας και της στοιχειακής χημικής ανάλυσής του.

Επιπλέον, στο εργαστήριο πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις FODRS σε πρότυπες χρωστικές της εταιρίας KREMER, ώστε να είναι δυνατή η σύγκριση των φασμάτων διάχυτης ανάκλασης αυτών με τα αντίστοιχα φάσματα των υπό εξέταση δειγμάτων προκειμένου να ταυτοποιηθούν οι χρωστικές.

3.2 Μη Καταστρεπτικές Μέθοδοι Ανάλυσης - Μεθοδολογία διεξαγωγής μετρήσεων

3.2.1 Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτινών X (X-Ray Fluorescence, XRF)

Για τον προσδιορισμό των στοιχείων από τα οποία αποτελούνται τα πιγμένα των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε η φορητή συσκευή XRF τύπου Tracer III-V της εταιρίας Bruker-AXS (Εικόνα 3.1). Η συσκευή περιέχει λυχνία ροδίου [Rh] για την παραγωγή πρωτογενών ακτινών X και ανιχνευτή στερεάς κατάστασης πυριτίου τύπου PIN με θερμοηλεκτρικό σύστημα ψύξης τύπου Peltier. Η τάση που εφαρμόζεται είναι 40 kV και τροφοδοτείται από εξωτερική πηγή ρεύματος έντασης 15 μ A. Η λήψη του κάθε φάσματος γινόταν για περίπου 200 s χρησιμοποιώντας κατάλληλο φίλτρο σύνθεσης 1 mil Ti/12 mil Al.

Το συγκεκριμένο σύστημα εκπομπής ακτινών X έχει τη δυνατότητα να περιορίζει τις φασματικές γραμμές του Rh ώστε να είναι δυνατή η ανίχνευση στοιχείων που βρίσκονται σε μικρές ποσότητες, όπως τα ιχνοστοιχεία. Η στοιχειακή ανάλυση των φασμάτων πραγματοποιήθηκε με την ταυτοποίηση των κορυφών του μέσω των λογισμικών SIXRF και ARTAX της Bruker-AXS. Οι κορυφές που αναζητήθηκαν ήταν εκείνες που προέρχονται από τις ακτίνες K_{α} και K_{β} και κάποιες φορές από τις ακτίνες L_{α} και L_{β} . [87]



Εικόνα 3.1: Η φορητή συσκευή XRF τύπου Tracer III-V της εταιρίας Bruker-AXS. [87]

3.2.2 Φασματοσκοπία Διάχυτης Ανάκλασης με Οπτική Ίνα (Fiber Optics Diffuse Reflectance Spectroscopy, FODRS) στην ορατή και την εγγύς (VIS-Near IR) υπέρυθρη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος

Για την ανάλυση της φασματικής ανάκλασης των χρωστικών των δειγμάτων, λήφθηκαν φάσματα διάχυτης ανάκλασης στην ορατή και την εγγύς υπέρυθρη (VIS-Near IR) περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος (400-1000 nm), χρησιμοποιώντας το φορητό φασματοφωτόμετρο USB4000-VIS-NIR με οπτική ίνα της εταιρείας Ocean Optics διακριτικής ικανότητας 1.5 nm. Το συγκεκριμένο φασματοφωτόμετρο είναι ενισχυμένο με το λειτουργικό λογισμικό Spectrasuite Spectroscopy που λειτουργεί στην περιοχή από τα 350 έως τα 1000 nm. Η οπτική ίνα αποτελείται από μία δέσμη επτά οπτικών ινών διαμέτρου 400 μm (QR400-7-VIS/NIR) και τύπου διχάλας. Την πειραματική διάταξη συμπληρώνει μία πηγή λευκού φωτός (λάμπα βολφραμίου-αλογόνου HL-2000-FHSA) και ένας φορητός υπολογιστής που συνδέεται με το φασματοφωτόμετρο μέσω θύρας USB (Εικόνα 3.2). [88]

Η δέσμη των οπτικών ινών αποτελείται από έξι περιφερειακές ίνες που περιβάλλουν μία κεντρική ίνα. Οι έξι περιφερειακές ίνες μεταφέρουν την ακτινοβολία που εκπέμπεται από την πηγή λευκού φωτός και την οδηγούν στο δείγμα. Η ακτινοβολία που προσπίπτει στο δείγμα υφίσταται διάχυτη ανάκλαση. Η διάχυτα ανακλώμενη ακτινοβολία μεταφέρεται μέσω της κεντρικής ίνας στον ανιχνευτή CCD (Toshiba TCD1304AP) που περιέχει το φασματοφωτόμετρο. Ο συγκεκριμένος ανιχνευτής καταγράφει το μήκος κύματος της ακτινοβολίας με χρήση ειδικού λογισμικού και αποτελείται από 3648 φωτοδιόδους που λαμβάνουν τα φωτεινά σήματα σε πραγματικό χρόνο.

Η πειραματική διάταξη περιλαμβάνει ακόμη μία ειδική βάση στήριξης της οπτικής ίνας με σπές υποδοχής στις 45° και τις 90°. Είναι οξειδωμένη με ανοδική επεξεργασία από αλουμίνιο και βοηθάει στην αποφυγή λήψης φάσματος από πιθανή εξωτερική πηγή ακτινοβολίας καθώς και στην επίτευξη σταθερής εστίασης της οπτικής ίνας στα σημεία μέτρησης.

Κατά τη διάρκεια των μετρήσεων και στα δέκα δείγματα, η απόσταση μεταξύ της οπτικής ίνας και του εκάστοτε δείγματος καθώς και η γωνία πρόσπτωσης της ακτινοβολίας διατηρούνταν σταθερές στα 5 mm και τις 45° αντίστοιχα.

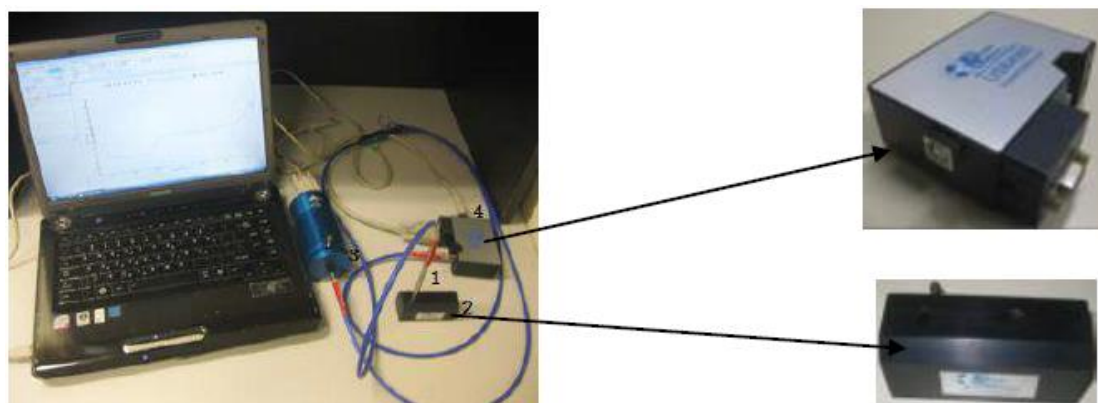
Αρχικά καταγράφηκαν δύο φάσματα αναφοράς ώστε να βαθμονομηθεί το φασματοφωτόμετρο:

Το φάσμα αναφοράς της ακτινοβολίας που αντανάκλα το απόλυτα λευκό χρώμα. Αυτό καταγράφηκε με την πηγή φωτός σε λειτουργία χρησιμοποιώντας το απόλυτο λευκό πρότυπο Spectralon WS-1 της εταιρείας Ocean Optics, το οποίο έχει

ανακλαστικότητα πάνω από 98% στην ορατή και την εγγύς υπέρυθη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος.

Το φάσμα σκοτεινότητας. Αυτό καταγράφηκε με την πηγή φωτός εκτός λειτουργίας και περιέχει την παρασιτική ακτινοβολία (θόρυβος) και το σήμα σκοτεινότητας του ανιχνευτή. Το φάσμα σκοτεινότητας αφαιρείται μετέπειτα από κάθε μέτρηση.

Στην συνέχεια ρυθμιζόταν ο χρόνος ολοκλήρωσης που ήταν της τάξης των 8 με 15 ms. Για κάθε μέτρηση τα δεδομένα που συλλέχθηκαν παρουσίαζαν διαφορετικές τιμές φασματικών εντάσεων, που μετρήθηκαν για 3648 υποδιαιρέσεις της περιοχής του φάσματος από τα 350 έως τα 1000 nm, όσες δηλαδή είναι και οι φωτοδιόδοι του ανιχνευτή. Τα δεδομένα πρώτα επεξεργάστηκαν και μετατράπηκαν σε αρχεία τύπου .txt με το πρόγραμμα Ocean Optics Spectrasuite και έπειτα τα αρχεία .txt επεξεργάστηκαν και μετατράπηκαν σε φασματικά διαγράμματα με το πρόγραμμα Origin. [2]



Εικόνα 3.2: Η πειραματική διάταξη της μεθόδου FODRS: οπτική ίνα QR400-7-VIS/NIR (1), ειδική βάση στήριξης της οπτικής ίνας (2), πηγή λευκού φωτός HL-2000-FHSA (3), φασματοφωτόμετρο USB4000-VIS-NIR (4) [2]

3.2.3 Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR)

Η φασματοσκοπία υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier με αποσβένουσα ολική ανάκλαση εφαρμόστηκε για τον χαρακτηρισμό της μοριακής δομής των πιγμένων αναφοράς. Το φασματοφωτόμετρο ATR FT-IR που χρησιμοποιήθηκε ήταν το Nicolet 6700 thermoscientific του οίκου Thermo Electron Corporation με διακριτική ικανότητα 4cm^{-1} . Το κάθε φάσμα ATR FT-IR προέκυπτε από τον μέσο όρο 120 σαρώσεων. Για την επεξεργασία των φασμάτων χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό OMNIC (Εικόνα 3.3). [2]



Εικόνα 3.3: Φασματοφωτόμετρο υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier, Nicolet 6700 thermoscientific του οίκου Thermo Electron Corporation [2]

Για τον προσδιορισμό της μοριακής δομής των πιγμένων των δειγμάτων σκόνης και ενός δείγματος από το επιστύλιο χρησιμοποιήθηκε το φασματοφωτόμετρο FT-IR Biorad FTS 3000MX Excalibur Series (Εικόνα 3.4) με διακριτική ικανότητα 4 cm^{-1} . Κάθε φάσμα προέκυπτε μετά από τον μετασχηματισμό Fourier 64 φασμάτων (scans). Για τη λήψη των φασμάτων FT-IR χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος παρασκευής διάφανων δισκίων (pellets) με την βοήθεια κατάλληλης πρέσας. Προκειμένου να παρασκευαστούν τα δισκία ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία: αρχικά σε ιγδίο από αχάτη τοποθετήθηκαν ελάχιστες ποσότητες από το προς ανάλυση δείγμα και βρωμιούχο κάλλιο [KBr] σε αναλογία 1:20. Αφού το παραπάνω μίγμα ομογενοποιήθηκε πολύ καλά, τοποθετήθηκε σε κατάλληλο φορέα ο οποίος με την σειρά του εισήλθε στην ειδική θέση της πρέσας, όπου και παρέμεινε τόσο χρόνο ώστε να δημιουργηθεί το επιθυμητό δισκίο. Το δισκίο αυτό με τη σειρά του μεταφέρθηκε σε κατάλληλο υποδοχέα και προσαρμόστηκε στην θέση του φασματοφωτόμετρου έτσι ώστε η εξερχόμενη από την πηγή ακτινοβολία να διέρχεται από το κέντρο του. Το λογισμικό του οργάνου είναι το Biorad Win-IR Pro 3.0, ενώ για την επεξεργασία των φασμάτων χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό OMNIC. Η περιοχή στην οποία ελήφθησαν τα φάσματα ήταν μεταξύ των 4000 και των 400 cm^{-1} . [2]



Εικόνα 3.4: Το φασματοφωτόμετρο FT-IR Biorad FTS 3000MX Excalibur Series της εταιρείας BIO-RAD Laboratories.

3.2.4 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης σε συνδυασμό με Φασματοφωτόμετρο Ενεργειακής Διασποράς Ακτινών X (Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X-Ray Analysis, SEM-EDX)

Για την ανάλυση της μορφολογίας και την στοιχειακή ανάλυση του δείγματος από το θραύσμα μαρμάρου χρησιμοποιήθηκε το SEM Quanta 200 σε συνδυασμό με το φασματοφωτόμετρο EDX της εταιρείας FEI (Εικόνα 3.5).

Στο SEM Quanta 200 δεν απαιτείται η επιχρύσωση των δειγμάτων, πράγμα που ίσχυε και στην περίπτωση του δείγματος. Επιτυγχάνει μεγεθύνσεις μεγαλύτερες των 100.000X και έχει διακριτική ικανότητα 6 nm. Η δέσμη των ηλεκτρονίων παράγεται από νήμα βολφραμίου. Στο θάλαμο του δείγματος μπορούν να υπάρξουν διάφορες συνθήκες πίεσης που ρυθμίζονται ανάλογα με το δείγμα: συνθήκες υψηλού κενού, συνθήκες χαμηλού κενού και συνθήκες περιβάλλοντος.

Το SEM Quanta 200 διαθέτει τα παρακάτω εξαρτήματα:

- Δύο δειγματοφορείς διαμέτρου 2 και 5 cm, η κίνηση των οποίων κατά τις διευθύνσεις x, y, z ελέγχεται ηλεκτρονικά
- Τρεις διαφορετικούς ανιχνευτές των δευτερογενών ηλεκτρονίων, έναν για κάθε είδος συνθηκών κενού: Everhart-Thornley Detector (ETD), Large Field Detector (LFD) και Gaseous Electron Detector (GED)
- Ανιχνευτή των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων Solid State Electron Detector (SSD)
- Το φασματοφωτόμετρο EDX
- Οθόνη τεσσάρων πλαισίων

Στην οθόνη τεσσάρων πλαισίων παρουσιάζονται ξεχωριστά σε κάθε πλαίσιο:

- Η επιφάνεια του δείγματος από τον ανιχνευτή δευτερογενών ηλεκτρονίων
- Η κατανομή των φάσεων από τον ανιχνευτή των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων
- Μία μεικτή εικόνα μορφολογίας και κατανομής φάσεων
- Εικόνα από το θάλαμο του δείγματος μέσω κάμερας

Παράλληλα, υπάρχει δεύτερος υπολογιστής με ξεχωριστή οθόνη στην οποία εμφανίζονται τα φάσματα και τα αποτελέσματα του EDX που έχουν επεξεργαστεί με το λογισμικό EDX Genesis. Υπάρχει η δυνατότητα στοιχειακής χημικής ανάλυσης τόσο σε επίπεδο επιφάνειας όσο και σε συγκεκριμένο σημείο (spot) του δείγματος. [2]



Εικόνα 3.5: Τροφοδοσία δείγματος στο θάλαμο του SEM Quanta 200 [2]

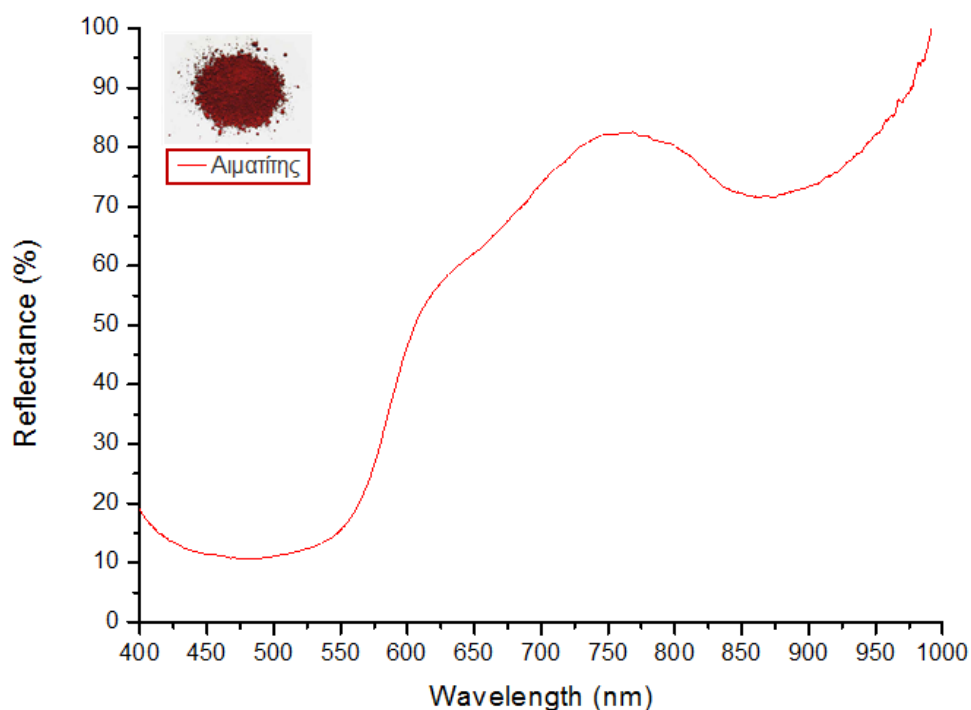
4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

4.1 Αποτελέσματα μετρήσεων FODRS στις χρωστικές αναφορές

Τα φάσματα FODRS των χρωστικών αναφορές που ελήφθησαν στο εργαστήριο παρουσιάζονται στα Σχήματα 4.1-4.6. Οι χρωστικές αναφορές είναι η κόκκινη όχρα με βασικό συστατικό τον αιματίτη, το κιννάβαρι, η κίτρινη όχρα με βασικό συστατικό τον γκαιτίτη ή το λειμωνίτη, το αιγυπτιακό μπλε, ο αζουρίτης και ο μαλαχίτης. Τα συγκεκριμένα φάσματα FODRS θα αποτελέσουν μέτρο σύγκρισης με τα φάσματα FODRS που έχουν ληφθεί από τα δείγματα. [32, 33, 89]

Κόκκινη όχρα με βασικό συστατικό τον αιματίτη

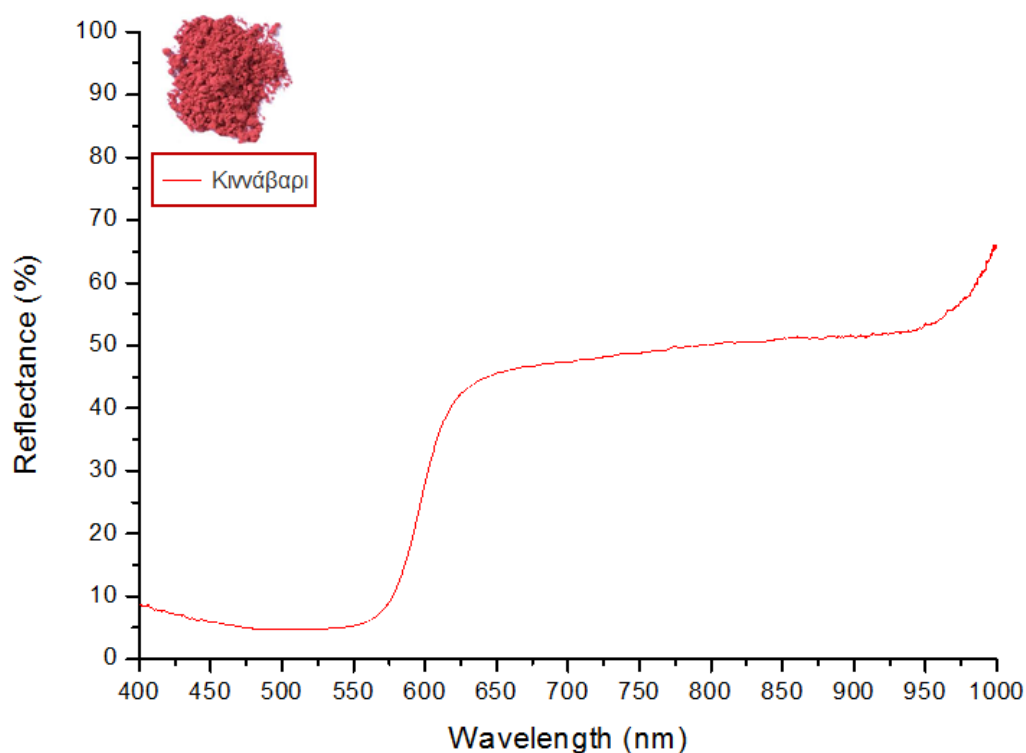
Στο Σχήμα 4.1 παρουσιάζεται το φάσμα FODRS της κόκκινης όχρας με βασικό συστατικό τον αιματίτη. Το φάσμα έχει σιγμοειδή μορφή. Χαρακτηρίζεται από μία οξεία κλίση που ξεκινάει από τα 560 nm και τελειώνει στα 610 nm. Εμφανίζει μέγιστο ανάκλασης στα 760 nm. Επίσης, έχει δύο ζώνες απορρόφησης (ελάχιστα ανάκλασης), μία ισχυρή ζώνη απορρόφησης που εμφανίζεται στα 490 nm και μία ασθενέστερη στα 870 nm.



Σχήμα 4.1: Φάσμα FODRS της κόκκινης όχρας με βασικό συστατικό τον αιματίτη

Κιννάβαρι

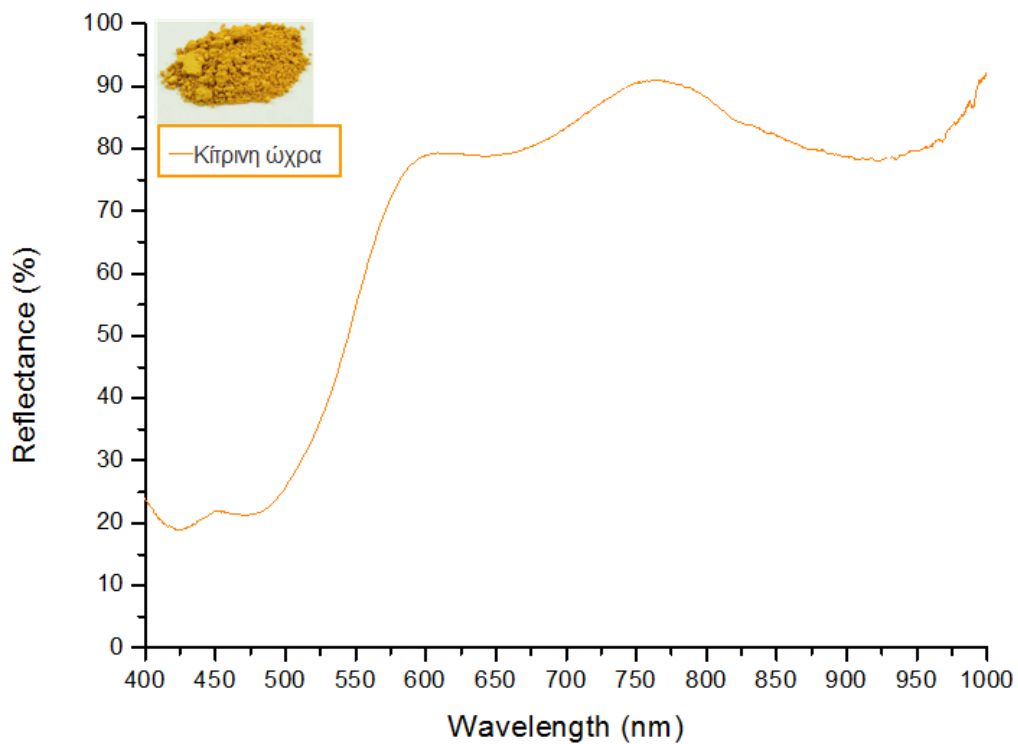
Στο Σχήμα 4.2 παρουσιάζεται το φάσμα FODRS του κιννάβαρι. Το φάσμα χαρακτηρίζεται από μία οξεία κλίση που ξεκινάει από τα 580 nm και τελειώνει στα 620 nm, όπου και αποτελεί μέγιστο απορρόφησης.



Σχήμα 4.2: Φάσμα FODRS του κιννάβαρι

Κίτρινη όχρα με βασικό συστατικό τον γκαιτίτη ή το λειμωνίτη

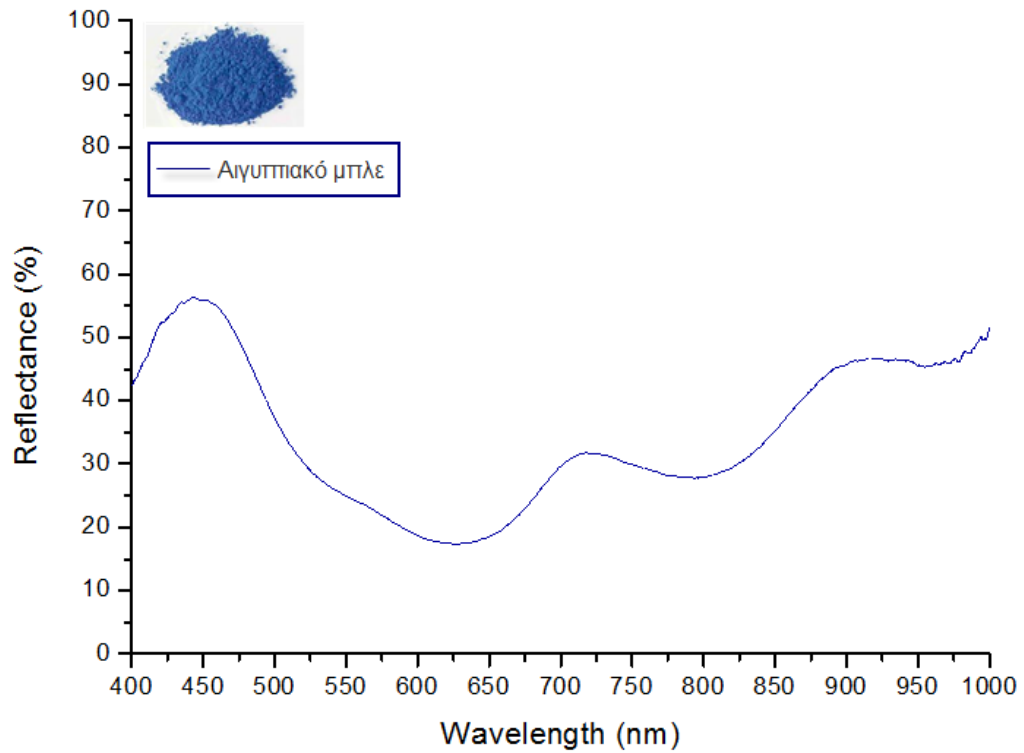
Στο Σχήμα 4.3 παρουσιάζεται το φάσμα FODRS της κίτρινης όχρας με βασικό συστατικό τον γκαιτίτη ή το λειμωνίτη. Το φάσμα έχει σιγμοειδή μορφή. Χαρακτηρίζεται από μία οξεία κλίση που ξεκινάει από τα 500 nm και τελειώνει στα 580 nm. Εμφανίζει σχηματισμό όμου στην περιοχή μεταξύ 450 και 485 nm. Παρουσιάζει μέγιστο ανάκλασης στα 760 nm και μία κορυφή στα 610 nm. Έχει δύο ζώνες απορρόφησης. Μία ευρεία ζώνη απορρόφησης στα 660 nm και μία ευρύτερη στα 925 nm.



Σχήμα 4.3: Φάσμα FODRS της κίτρινης ώχρας με βασικό συστατικό τον γκαιίτη ή το λειμωνίτη

Αιγυπτιακό μπλε

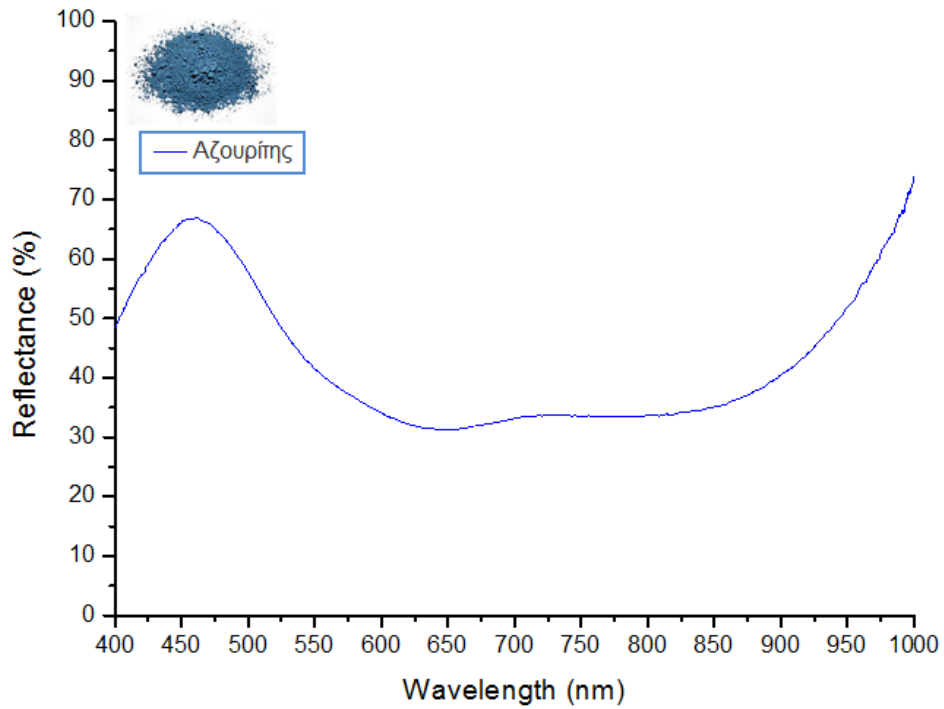
Στο Σχήμα 4.4 παρουσιάζεται το φάσμα FODRS του αιγυπτιακού μπλε. Το φάσμα έχει σιγμοειδή μορφή. Παρουσιάζει μέγιστο ανάκλασης στα 450 nm που είναι χαρακτηριστικό για μία χρωστική μπλε χρώματος. Εμφανίζει διαδοχικά ζώνη απορρόφησης στα 625 nm, κορυφή στα 720 nm, ζώνη απορρόφησης στα 790 nm και κορυφή στα 920 nm.



Σχήμα 4.4: Φάσμα FODRS του αιγυπτιακού μπλε

Αζουρίτης

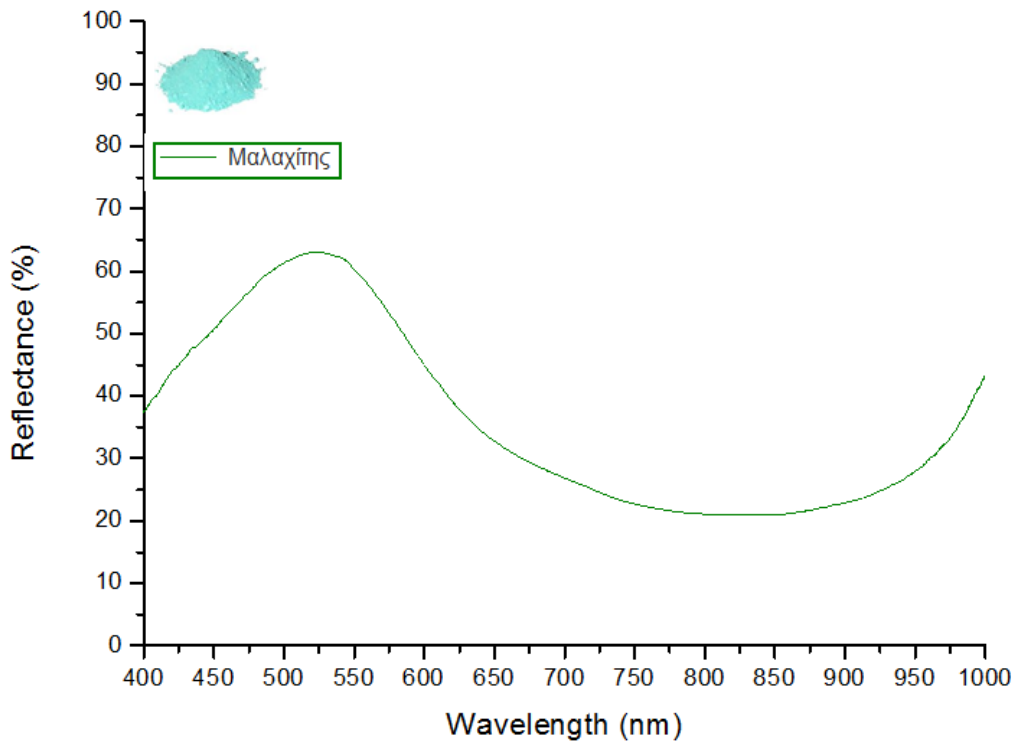
Στο Σχήμα 4.5 παρουσιάζεται το φάσμα FODRS του αζουρίτη. Το φάσμα έχει μέγιστο ανάκλασης στα 460 nm που είναι χαρακτηριστικό για μία χρωστική μπλε χρώματος. Εμφανίζει δύο ευρείες ζώνες απορρόφησης, μία στα 640 nm και μία στα 800 nm.



Σχήμα 4.5: Φάσμα FODRS του αζουρίτη

Μαλαχίτης

Στο Σχήμα 4.6 παρουσιάζεται το φάσμα FODRS του μαλαχίτη. Το φάσμα έχει μέγιστο ανάκλασης στα 525 nm και πολύ ευρεία ζώνη απορρόφησης στα 825 nm.



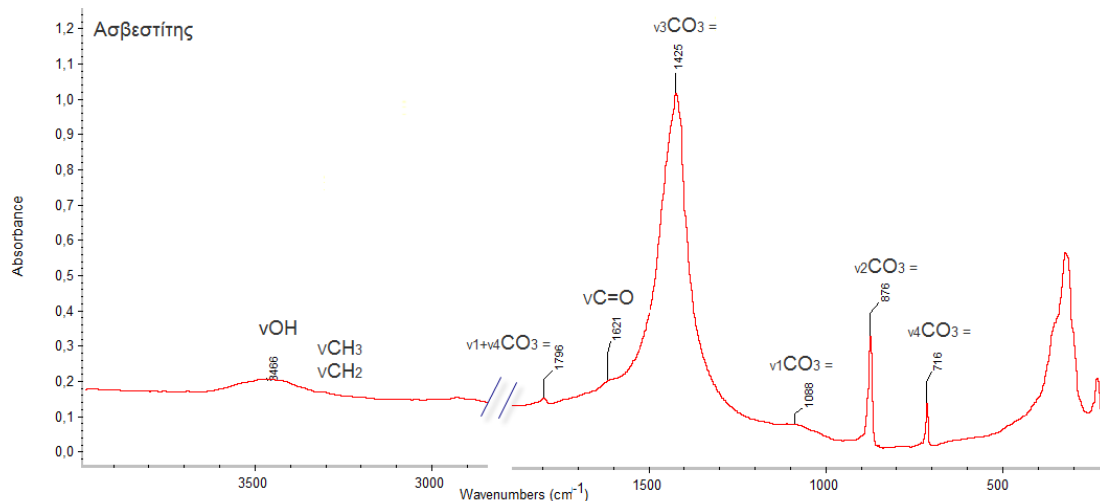
Σχήμα 4.6: Φάσμα FODRS του μαλαχίτη.

4.2 Φάσματα FT-IR χρωστικών αναφοράς και υλικών υποστρώματος

Τα φάσματα ATR-FT-IR της κόκκινης ώχρας με βασικό συστατικό τον αιματίτη, της κίτρινης ώχρας με βασικό συστατικό τον γκαιτίτη ή το λειμωνίτη, του αιγυπτιακού μπλε καθώς και των υλικών υποστρώματος ασβεστίτη και καολινίτη παρουσιάζονται στα Σχήματα 4.7-4.11. Τα συγκεκριμένα φάσματα είτε λήφθηκαν στο εργαστήριο είτε αναζητήθηκαν βιβλιογραφικά. Τα φάσματα αναφοράς θα χρησιμοποιηθούν για τη μελέτη και ανάλυση των φασμάτων που λήφθηκαν από τα δείγματα.

Ασβεστίτης

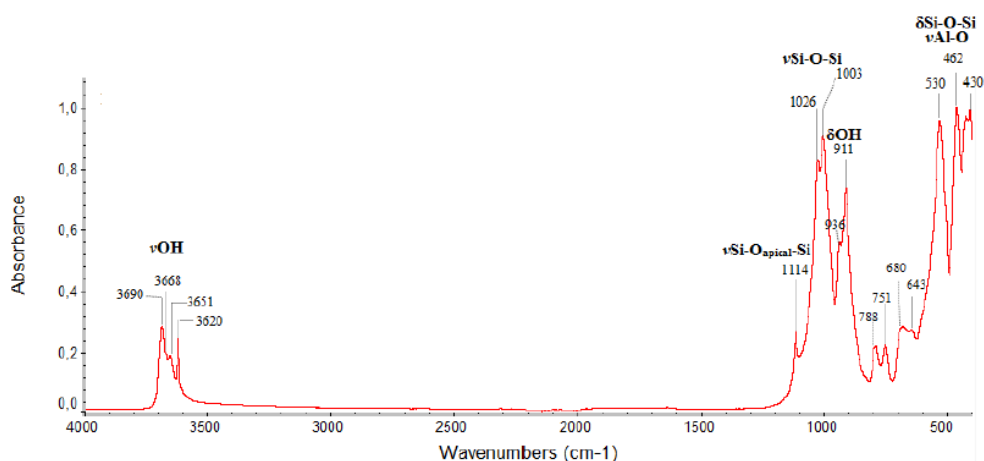
Το φάσμα ATR-FT-IR του ασβεστίτη παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.7. Η απορρόφηση στα 3448 cm^{-1} αποδίδεται στις δονήσεις τάσης των ομάδων υδροξυλίου (νOH). Οι κορυφές στα 2982 , 2928 και 2874 cm^{-1} αντιστοιχούν στις συμμετρικές και αντισυμμετρικές δονήσεις τάσης των μέθυλ (νCH_3) και μεθυλενομάδων (νCH_2), που αποδίδονται στην παρουσία οργανικών ουσιών. Οι δονήσεις $\nu_1\text{CO}_3^{2-}$ και $\nu_4\text{CO}_3^{2-}$ εμφανίζονται στα 1796 cm^{-1} . Η κορυφή στα 1621 αποδίδεται στη δόνηση Αμιδίου I ($\nu\text{C=O}$) των πρωτεϊνών. Οι υπόλοιπες κορυφές σχετίζονται με τα ανθρακικά ιόντα CO_3^{2-} . Η κορυφή στα 1422 cm^{-1} οφείλεται στις μη συμμετρικές δονήσεις τάσης των $\nu_3\text{CO}_3^{2-}$. Η απορρόφηση στα 1084 cm^{-1} αντιστοιχεί στις δονήσεις τάσης των $\nu_1\text{CO}_3^{2-}$. Η κορυφή στα 876 cm^{-1} οφείλεται στις ασύμμετρες εκτός επιπέδου δονήσεις κάμψης $\nu_2\text{CO}_3^{2-}$. Η κορυφή στα 712 cm^{-1} αντιστοιχεί στις συμμετρικές εντός επιπέδου δονήσεις κάμψης $\nu_4\text{CO}_3^{2-}$. Η κορυφή στα 1798 cm^{-1} αποδίδεται στον συνδυασμό των $\nu_1\text{CO}_3^{2-}$ και $\nu_4\text{CO}_3^{2-}$. [2]



Σχήμα 4.7: Φάσμα ATR-FT-IR του ασβεστίτη

Καολινίτης

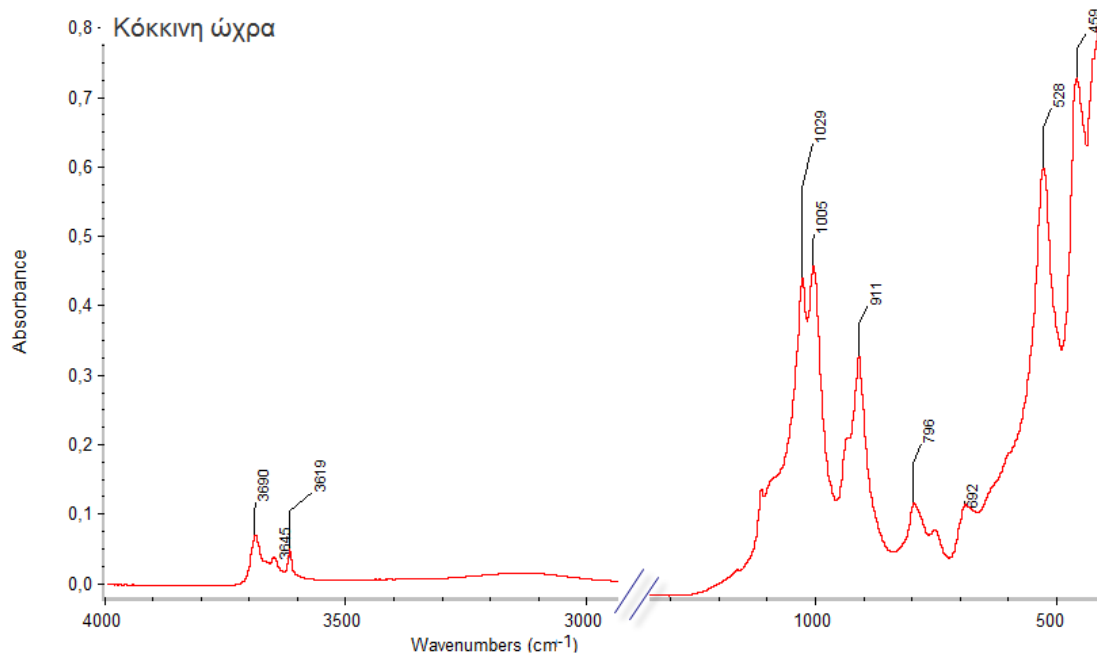
Το φάσμα ATR-FT-IR του καολινίτη παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.8. Οι κορυφές στα 3690, 3668, 3651 και 3620 cm^{-1} αποδίδονται στις δονήσεις τάσης των υδροξυλομάδων νOH , οι οποίες γενικά εμφανίζονται στην περιοχή 3600-3000 cm^{-1} ενός φάσματος ATR-FT-IR. Η απορρόφηση στα 1114 cm^{-1} οφείλεται στις δονήσεις τάσης των δεσμών $\nu\text{Si-O-Si}$. Οι κορυφές στα 1026 και 1003 cm^{-1} αντιστοιχούν στις εντός επιπέδου δονήσεις τάσης των δεσμών $\nu\text{Si-O-Si(Al)}$. Η κορυφή στα 911 με τον ώμο στα 936 cm^{-1} αποδίδεται στις δονήσεις κάμψης των υδροξυλομάδων δOH ή στις δονήσεις κάμψης των δεσμών Al-OH . Οι κορυφές στα 788 και 751 cm^{-1} καθώς και οι απορροφήσεις στα 680 και 643 cm^{-1} οφείλονται στις δονήσεις τάσης των δεσμών $\nu\text{Si-O}$ ή στις δονήσεις παραμόρφωσης των δεσμών Al-OH . Οι κορυφές στα 530 και 462 cm^{-1} αντιστοιχούν στις δονήσεις κάμψης των δεσμών $\delta\text{Si-O-Si}$ ή στις δονήσεις τάσης των δεσμών $\nu\text{Al-O}$. Η απορρόφηση στα 430 cm^{-1} οφείλεται στις δονήσεις κάμψης των δεσμών $\delta\text{O-Si(Al)-O}$. [2]



Σχήμα 4.8: Φάσμα ATR-FT-IR του καολινίτη [2]

Κόκκινη όχρα με βασικό συστατικό τον αιματίτη

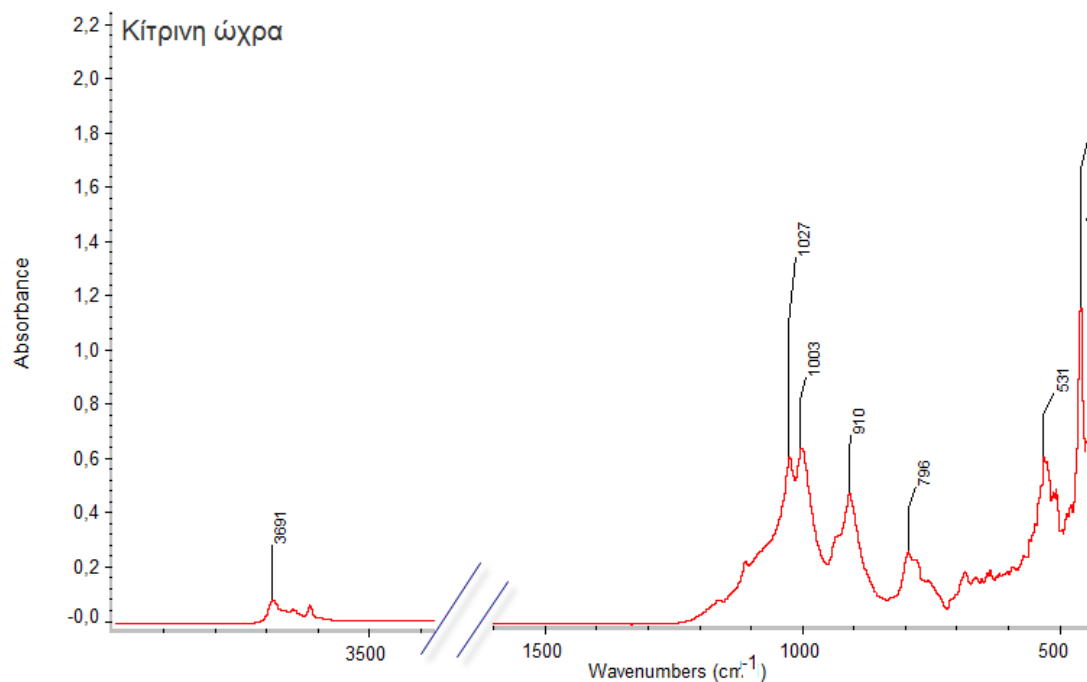
Το φάσμα ATR-FT-IR της κόκκινης όχρας με βασικό συστατικό τον αιματίτη παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.9. Η απορρόφηση στα 1621 cm^{-1} αντιστοιχεί στις δονήσεις τάσης του καρβονυλίου $\nu\text{C=O}$ των ομάδων αμιδίου $-\text{CONH}-$ ή στις εντός επιπέδου δονήσεις κάμψης $\delta\text{C-N}$, (αμίδιο τύπου I) που αποδίδονται στην παρουσία πρωτεϊνών. Η κορυφή στα 1139 cm^{-1} οφείλεται στις δονήσεις τάσης $\nu\text{Si-O-Si}$ που αποδίδεται σε παρουσία καολινίτη. Η κορυφή στα 907 cm^{-1} αντιστοιχεί στις δονήσεις κάμψης των δεσμών Al-OH που αποδίδονται επίσης σε παρουσία καολινίτη. Η κορυφή στα 795 cm^{-1} οφείλεται στις δονήσεις τάσης των δεσμών $\nu\text{Si-O}$ ή στις δονήσεις παραμόρφωσης των δεσμών Al-OH καολινίτη. Η κορυφή στα 697 cm^{-1} αντιστοιχεί στις δονήσεις κάμψης $\delta\text{Si-O-Si}$ που αποδίδεται σε παρουσία χαλαζία. Οι κορυφές στα 628, 516 και 427 cm^{-1} οφείλονται στις δονήσεις πλέγματος του οξειδίου του σιδήρου. [2, 34-39]



Σχήμα 4.9: Φάσμα ATR-FT-IR της κόκκινης ώχρας με βασικό συστατικό τον αιματίτη

Κίτρινη ώχρα με βασικό συστατικό τον γκαιτίτη ή το λειμωνίτη

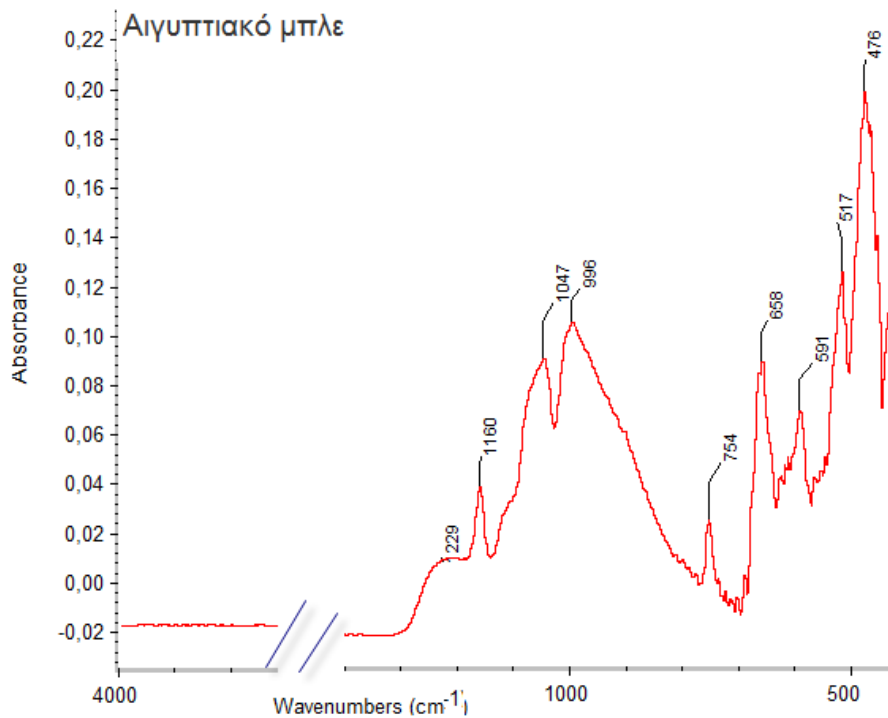
Το φάσμα ATR-FT-IR της κίτρινης ώχρας με βασικό συστατικό τον γκαιτίτη ή το λειμωνίτη παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.10. Οι απορροφήσεις στα 3690 και 3619 cm^{-1} αποδίδονται στις υδροξυλομάδες. Οι κορυφές στα 1026 και 1001 cm^{-1} αντιστοιχούν στις εντός επιπέδου δονήσεις τάσης $\nu\text{Si-O-Si(Al)}$ και αποδίδονται σε καολινίτη. Η κορυφή στα 907 cm^{-1} αποδίδεται στον γκαιτίτη ή στις δονήσεις κάμψης των δεσμών Al-OH καολινίτη. Η κορυφή στα 788 cm^{-1} με τον ώμο στα 783 cm^{-1} και οι απορροφήσεις στα 751 και 687 cm^{-1} αντιστοιχούν στις δονήσεις τάσης των δεσμών $\nu\text{Si-O}$ ή στις δονήσεις παραμόρφωσης των δεσμών Al-OH καολινίτη. Η κορυφή στα 788 cm^{-1} μπορεί ακόμη να αποδοθεί στον γκαιτίτη ή στο λειμωνίτη. Η κορυφή στα 529 cm^{-1} αποδίδεται στον αιματίτη ή στον γκαιτίτη και η κορυφή στα 458 cm^{-1} αποδίδεται στον αιματίτη ή στο λειμωνίτη ή στις δονήσεις των δεσμών Fe-O του γκαιτίτη. Οι κορυφές στα 529 και 458 cm^{-1} μπορεί ακόμη να αποδοθούν στις δονήσεις κάμψης των δεσμών $\delta\text{Si-O-Si}$ ή στις δονήσεις τάσης των δεσμών $\nu\text{Al-O}$ καολινίτη. Η κορυφή στα 431 cm^{-1} αντιστοιχεί στις δονήσεις κάμψης των δεσμών $\delta\text{O-Si(Al)-O}$ καολινίτη ή στον γκαιτίτη. Η κορυφή στα 415 cm^{-1} οφείλεται στις δονήσεις των δεσμών Fe-O του γκαιτίτη. [2, 35, 36, 38, 40-42]



Σχήμα 4.10: Φάσμα ATR-FT-IR της κίτρινης ώχρας με βασικό συστατικό τον γκαϊτίτη ή το λειμωνίτη

Αιγυπτιακό μπλε

Το φάσμα ATR-FT-IR του αιγυπτιακού μπλε παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.11. Οι κορυφές στα 1242, 1160, 1117, 1060 και 992 με τον ώμο στα 898 cm^{-1} οφείλονται στις ασύμμετρες δονήσεις τάσης των δεσμών $\nu\text{Si-O-Si}$ που αποδίδονται στο χαλαζία που περιέχει το αιγυπτιακό μπλε. Η κορυφή στα 752 cm^{-1} αντιστοιχεί στις συμμετρικές δονήσεις τάσεις $\nu\text{Si-O}$ που αποδίδεται στον καολινίτη ή στο χαλαζία που περιέχει η χρωστική. Η κορυφή στα 661 cm^{-1} οφείλεται στις συμμετρικές δονήσεις κάμψης $\delta\text{Si-O}$ που αποδίδονται επίσης στο χαλαζία της χρωστικής. Οι κορυφές στα 592 με τον ώμο στα 617, στα 520 και στα 473 cm^{-1} οφείλονται στις δονήσεις τάσης $\nu\text{Cu-O}$. Η κορυφή στα 419 cm^{-1} οφείλεται σε δονήσεις τάσης δεσμών του χαλκού $\nu\text{Cu-X}$. [2, 34, 35, 43-48]



Σχήμα 4.11: Φάσμα ATR-FT-IR του αιγυπτιακού μπλε

4.3 Γενικές παρατηρήσεις από τα αποτελέσματα μετρήσεων XRF στα δείγματα

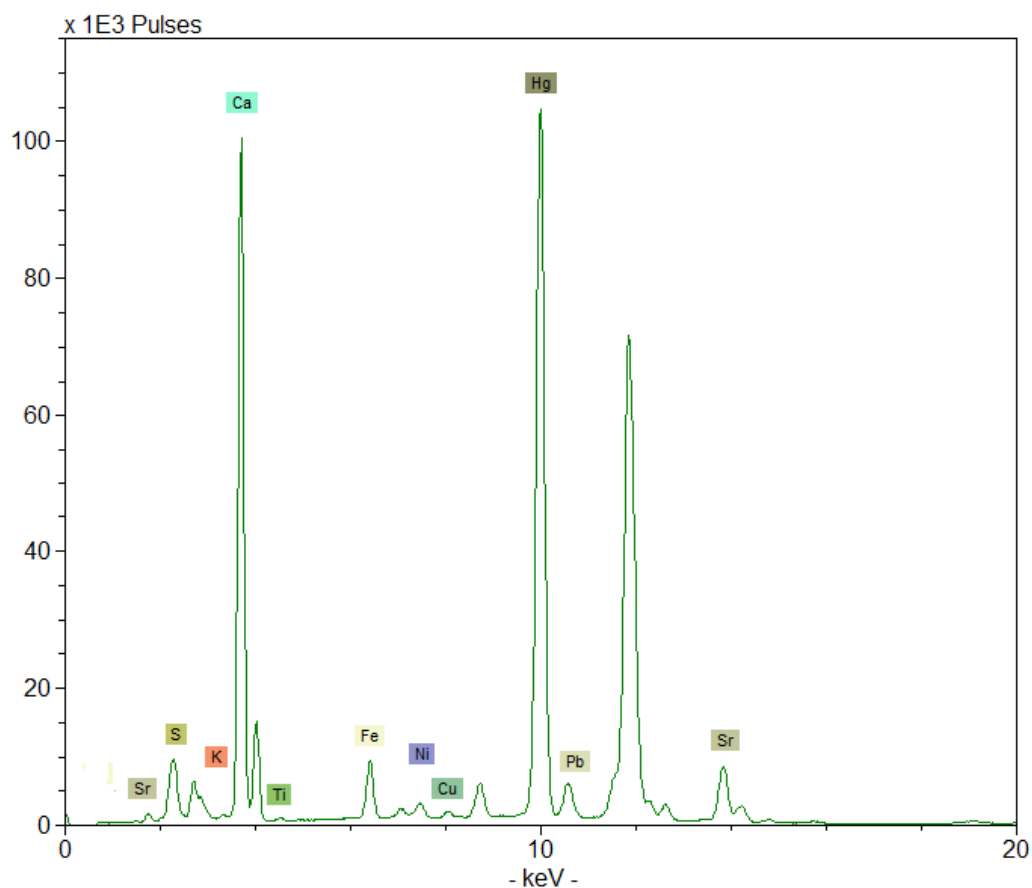
Σε όλα τα φάσματα XRF που λήφθηκαν από τα δείγματα, εμφανίζονται έντονες οι κορυφές K_{α} και K_{β} του ασβεστίου [Ca]. Για τις σκόνες αυτό σημαίνει ότι υπάρχει σοβαρή πιθανότητα παρουσίας ασβεστίτη [CaCO_3], γεγονός που υποδηλώνει ότι για την κατασκευή της τοιχογραφίας από όπου λήφθηκαν οι σκόνες χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της νωπογραφίας ή τεχνική *fresco*. Για τα δείγματα από το επιστύλιο και το δείγμα από το θραύσμα υποδηλώνει το υλικό κατασκευής, που είναι το μάρμαρο. Σε όλα τα φάσματα εμφανίζονται και άλλες κοινές κορυφές με λιγότερη όμως ένταση. Η κορυφή του μολύβδου [Pb] και του ψευδαργύρου [Zn] αποδίδονται ως προσμίξεις στα ορυκτά από όπου λήφθηκαν οι χρωστικές. Οι κορυφές του καλίου [K], του θείου [S] και του στροντίου [Sr] αποδίδονται στην παρουσία τους στο χρώμα. Το ίδιο ισχύει και για τις κορυφές του φωσφόρου [P] και του πυριτίου [Si]. Οι κορυφές του σιδήρου [Fe], του νικελίου [Ni] και του τιτανίου [Ti] αποδίδονται είτε στην παρουσία τους στο χρώμα είτε στην παρουσία τους στα ορυκτά από όπου λήφθηκαν οι χρωστικές. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι ο ιλμενίτης [FeTiO_3], ο οποίος λόγω της προέλευσης σχηματισμού του συνδέεται με τον αιματίτη [Fe_2O_3]. [13]

4.4 Αποτελέσματα μετρήσεων στα δείγματα με μορφή σκόνης

4.4.1 Δείγμα df1

4.4.1.1 Μέτρηση XRF

Η σκόνη από το δείγμα df1 έχει σκούρο βαθύ κόκκινο χρώμα. Το φάσμα που προέκυψε από την ανάλυση XRF παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.12. Παρατηρούνται έντονες οι κορυφές K_{α} και K_{β} του υδραργύρου [Hg]. Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το δείγμα αποτελείται από το κιννάβαρι [HgS]. Δεν υπάρχει πιθανότητα να μην αποτελείται από την συγκεκριμένη χρωστική καθώς το κιννάβαρι είναι η μόνη χρωστική της αρχαιότητας που περιέχει υδράργυρο.

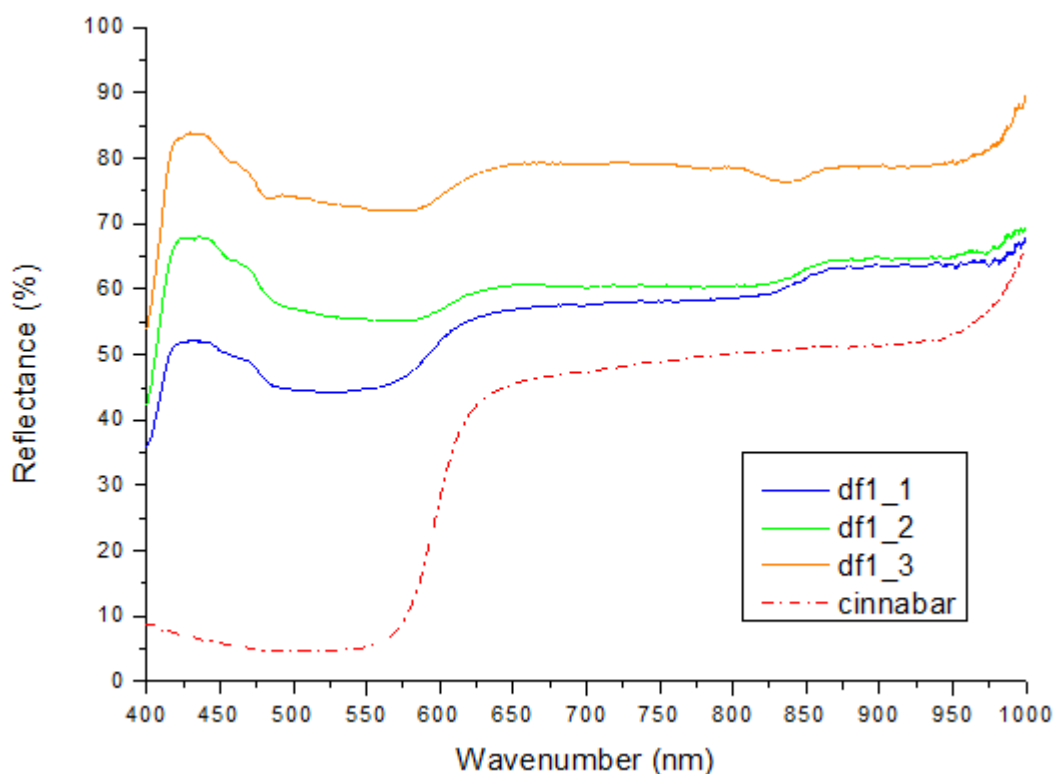


Σχήμα 4.12: Φάσμα XRF του δείγματος df1

4.4.1.2 Μέτρηση FODRS

Το φάσματα που λήφθηκαν από τις μετρήσεις FODRS στο δείγμα df1 παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.13. Έχει προστεθεί το φάσμα αναφοράς του κιννάβαρι για να γίνει σύγκριση με τις υπόλοιπες καμπύλες.

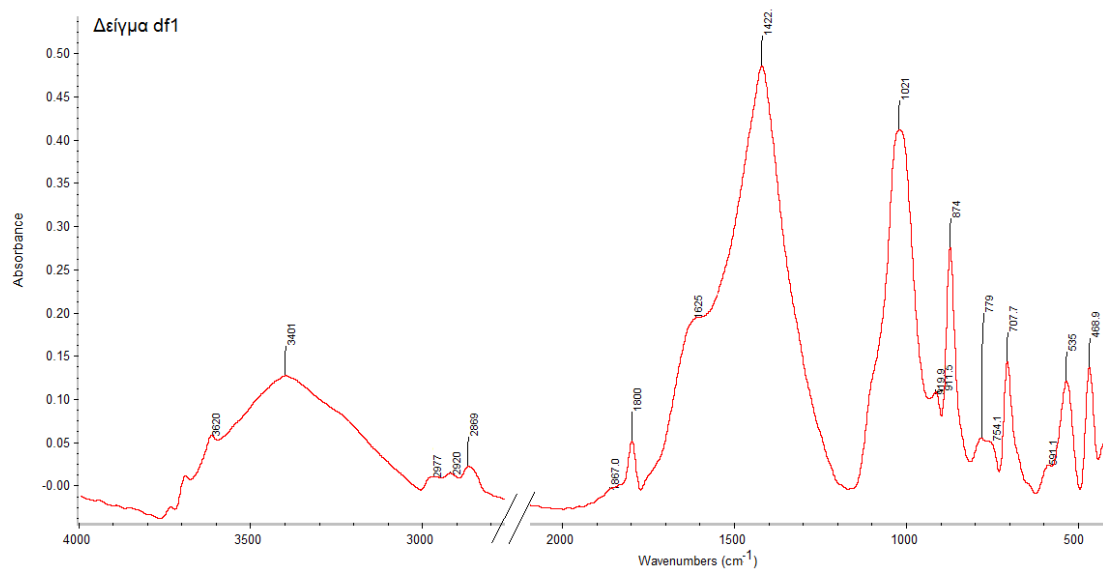
Παρατηρείται ότι οι καμπύλες εμφανίζουν οξεία κλίση στην περιοχή μεταξύ των 580 και 620 nm. Η εμφάνιση του συγκεκριμένου χαρακτηριστικού στην παραπάνω περιοχή συμπίπτει με την εμφάνιση οξείας κλίσης στην ίδια περιοχή στο φάσμα αναφοράς του κιννάβαρι. Η παραπάνω παρατήρηση ενισχύει το συμπέρασμα ότι το δείγμα αποτελείται από κιννάβαρι.



Σχήμα 4.13: Φάσματα FODRS του δείγματος df1.

4.4.1.3 Μέτρηση FT-IR

Το φάσμα FT-IR του δείγματος df1 παρατίθεται στο Σχήμα 4.13. Το δείγμα έχει διαπιστωθεί ότι αποτελείται από κιννάβαρι. Όμως, το κιννάβαρι παρουσιάζει απορροφήσεις στην περιοχή μεταξύ $400-200\text{ cm}^{-1}$ [2], περιοχή που δεν ανιχνεύει το υπέρυθρο φασματοφωτόμετρο FT-IR που χρησιμοποιήθηκε. Παρά όλα αυτά, το φάσμα που λήφθηκε είναι χρήσιμο διότι παρέχει πληροφορίες για το υπόστρωμα και το περιβάλλον των δειγμάτων από τις σκόνες.



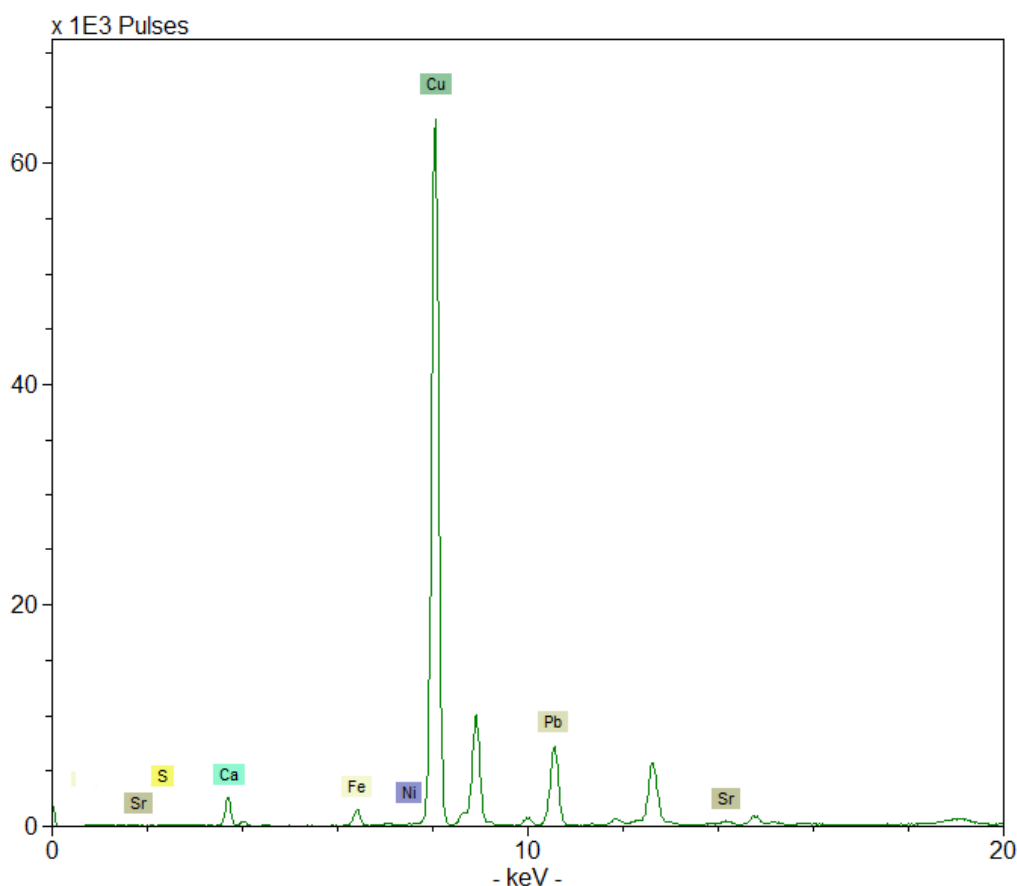
Σχήμα 4.13: Φάσμα FT-IR του δείγματος df1

Οι κορυφές στα 3621 και 3401 cm^{-1} αποδίδονται στις υδροξυλομάδες. Οι κορυφές στα 2977 , 2921 και 2869 cm^{-1} αντιστοιχούν στις συμμετρικές δονήσεις τάσης των συμμετρικών και αντισυμμετρικών μέθυλο και μεθυλενομάδων νCH_3 και νCH_2 και αποδίδονται στην παρουσία πρωτεϊνών. Η κορυφή στα 1867 cm^{-1} αντιστοιχεί στις δονήσεις τάσης του καρβονυλίου $\nu\text{C}=\text{O}$ και μπορεί να αποδοθεί και αυτή σε παρουσία πρωτεϊνών. Ο ώμος στα 1625 cm^{-1} οφείλεται στις δονήσεις τάσης του καρβονυλίου $\nu\text{C}=\text{O}$ των ομάδων αμιδίου I -CONH- ή στις εντός επιπέδου δονήσεις κάμψης $\delta\text{C}-\text{N}$ (αμίδιο τύπου I) και αποδίδεται επίσης στην παρουσία πρωτεϊνών. Οι κορυφές στα 1800 , 1422 , 874 και 708 cm^{-1} αποδίδονται σε παρουσία ασβεστίτη. Ο ώμος στα 1100 και οι κορυφές στα 1021 , 779 , 754 , 536 , 469 και 434 cm^{-1} αποδίδονται σε παρουσία καολινίτη. Η κορυφή στα 912 cm^{-1} αντιστοιχεί στις δονήσεις κάμψης των υδροξυλομάδων δOH ή στις δονήσεις κάμψης των δεσμών $\delta\text{Al}-\text{OH}$ του καολινίτη. Η κορυφή στα 591 cm^{-1} οφείλεται στις δονήσεις κάμψης των δεσμών $\delta\text{Si}-\text{O}$ και αποδίδεται σε παρουσία χαλαζία. [2, 90]. Συνεπώς, από το φάσμα FT-IR του δείγματος df1 επιβεβαιώνεται η παρουσία ασβεστίτη, που σημαίνει ότι για την κατασκευή της τοιχογραφίας από όπου ελήφθησαν οι σκόνες, χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της νωπογραφίας ή τεχνική fresco. Επίσης, από το φάσμα ανιχνεύεται η παρουσία του καολινίτη και του χαλαζία στο συγκεκριμένο δείγμα.

4.4.2 Δείγμα df2

4.4.2.1 Μέτρηση XRF

Η σκόνη από το δείγμα df2 έχει σκούρο βαθύ μπλε χρώμα. Το φάσμα XRF που λήφθηκε από το δείγμα παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.15. Παρατηρείται υψηλή περιεκτικότητα σε χαλκό [Cu]. Με βάση αυτήν την ένδειξη και λόγω του μπλε χρώματος η χρωστική πιθανώς να είναι είτε ο αζουρίτης [$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$] είτε το αιγυπτιακό μπλε [$\text{CaO} \cdot \text{CuO} \cdot 4\text{SiO}_2$].



Σχήμα 4.15: Φάσμα XRF του δείγματος df2

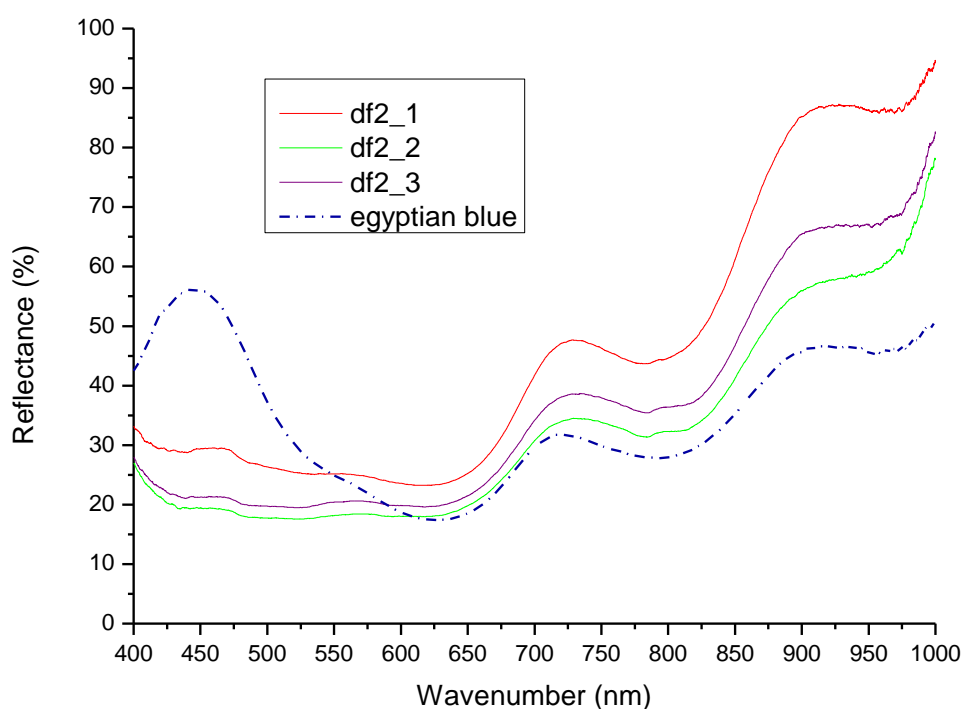
4.4.2.2 Μέτρηση FODRS

Τα φάσματα που προέκυψαν από την ανάλυση FODRS στο δείγμα df2 παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.16. Έχει προστεθεί το φάσμα αναφοράς του αιγυπτιακού μπλε για να γίνει σύγκριση με τις υπόλοιπες καμπύλες.

Οι καμπύλες έχουν σιγμοειδή μορφή. Εμφανίζουν διαδοχικά ζώνη απορρόφησης (ελάχιστο ανάκλασης) στα 625 nm, κορυφή στα 730 nm, ζώνη απορρόφησης στα 800 nm και κορυφή στα 925 nm. Η παρατήρηση των συγκεκριμένων χαρακτηριστικών στις παραπάνω περιοχές συμπίπτει με αντίστοιχη παρατήρηση στο

φάσμα αναφοράς του αιγυπτιακού μπλε. Όμως, το αιγυπτιακό μπλε έχει ακόμη μέγιστο ανάκλασης στα 450 nm (χαρακτηριστική κορυφή στις χρωστικές μπλε χρώματος). Αυτή η κορυφή δεν εμφανίζεται σχεδόν καθόλου στις υπόλοιπες καμπύλες προφανώς λόγω αλλοίωσης του χρώματος από διάφορους παράγοντες φθοράς.

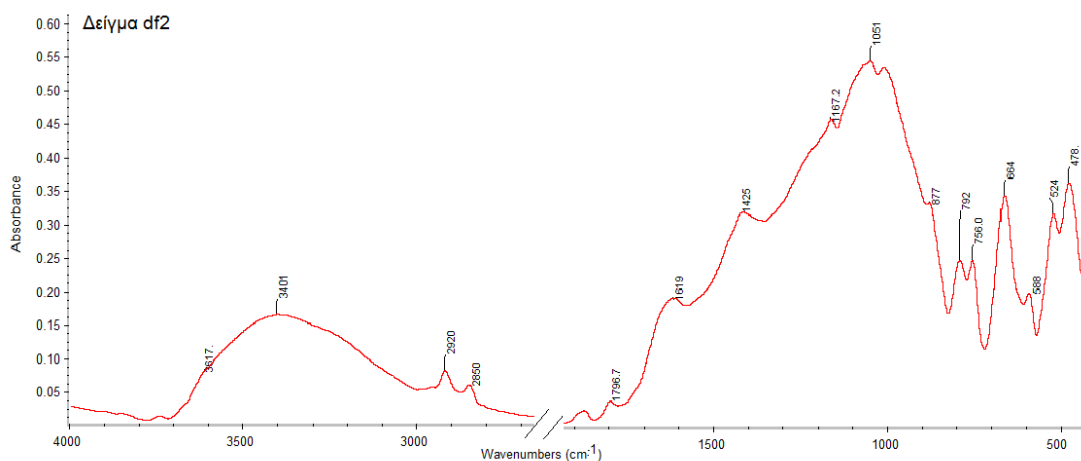
Συνεπώς, το δείγμα df2 αποτελείται από το αιγυπτιακό μπλε. Είναι βέβαιο ότι αποτελείται από την συγκεκριμένη χρωστική, καθώς τα φάσματα ταιριάζουν σε μεγάλο βαθμό με το φάσμα αναφοράς του αιγυπτιακού μπλε.



Σχήμα 4.16: Φάσματα FODRS του δείγματος df2

4.4.2.3 Μέτρηση FT-IR

Το φάσμα FT-IR του δείγματος df2 παρατίθεται στο Σχήμα 4.17. Το δείγμα ήδη έχει διαπιστωθεί ότι αποτελείται από αιγυπτιακό μπλε.



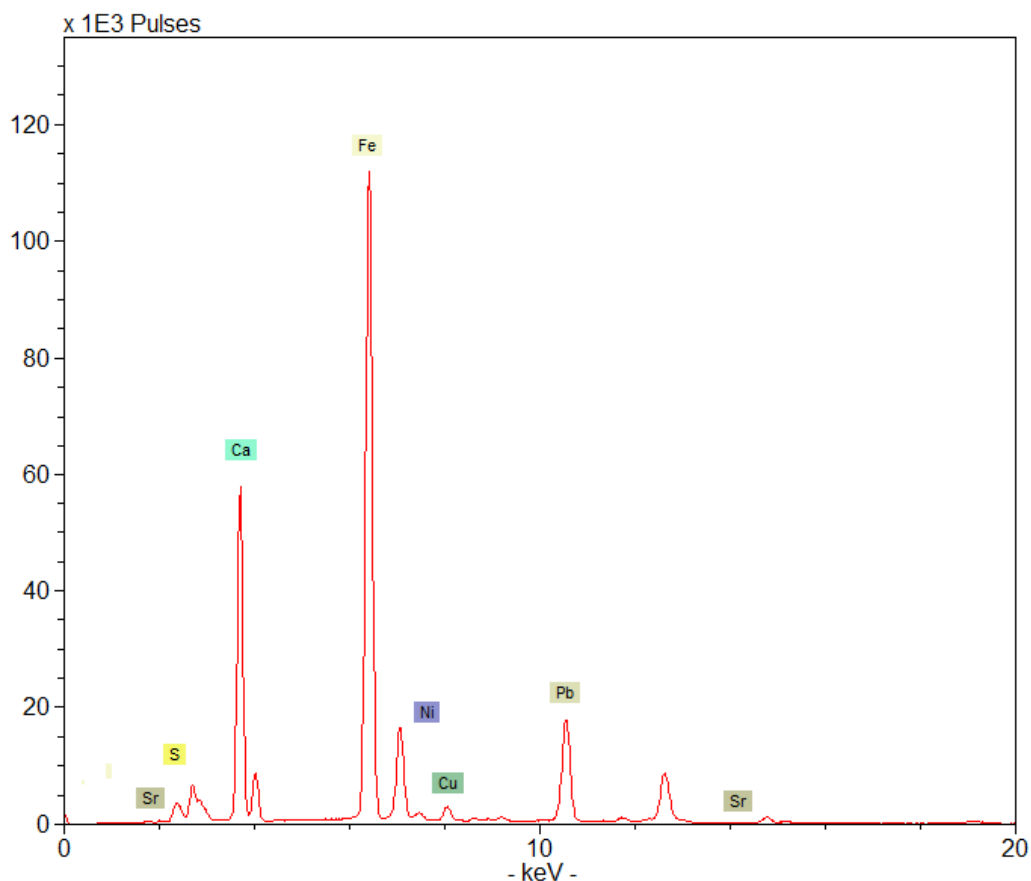
Σχήμα 4.17: Φάσμα FT-IR του δείγματος df2.

Οι κορυφές στα 3618 και 3402 cm^{-1} αντιστοιχούν στις δονήσεις τάσης των υδροξυλομάδων (νOH). Οι κορυφές στα 2921, 2851, 1875 και 1620 cm^{-1} αποδίδονται στην παρουσία πρωτεϊνών, όπως εξηγήθηκε στο φάσμα FT-IR του δείγματος df1. Οι απορροφήσεις στα 1797, 1426 και 878 cm^{-1} αποδίδονται σε παρουσία ασβεστίτη. Η κορυφή στα 792 cm^{-1} οφείλεται στις δονήσεις τάσης των δεσμών νSi-O-Si και αποδίδεται σε παρουσία χαλαζία ή καολινίτη. Οι απορροφήσεις στα 1167, 1052 και 1000 cm^{-1} και οι κορυφές στα 756, 665, 588, 524, 479 και 420 cm^{-1} αποδίδονται στο αιγυπτιακό μπλε. Επιπρόσθετα, η μορφή του φάσματος στις συγκεκριμένες περιοχές ταιριάζει σε μεγάλο βαθμό με την μορφή που έχει σε αντίστοιχες περιοχές το φάσμα αναφοράς. Οι παραπάνω παρατηρήσεις ενισχύουν το συμπέρασμα ότι το δείγμα df2 αποτελείται από αιγυπτιακό μπλε. [2, 90]

4.4.3 Δείγμα df3

4.4.3.1 Μέτρηση XRF

Η σκόνη από το δείγμα df3 έχει κίτρινο χρώμα, Το φάσμα από την ανάλυση XRF παρουσιάζεται στο Σχήμα 18. Είναι εμφανής η υψηλή περιεκτικότητα σε σίδηρο [Fe]. Με βάση αυτήν την ένδειξη και λόγω του παρατηρούμενου κίτρινου χρώματος υπάρχει μεγάλη πιθανότητα η χρωστική να αποτελείται από την κίτρινη ώχρα με βασικό συστατικό τον γκαϊτίτη [FeO(OH)] ή τον λειμωνίτη [FeO(OH)·nH₂O].



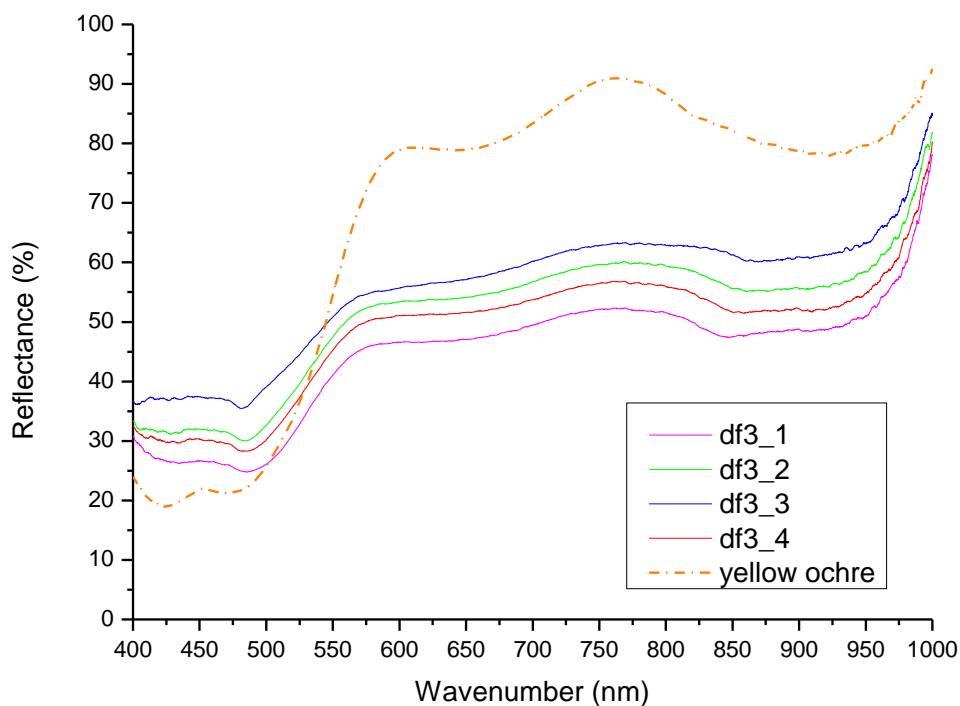
Σχήμα 4.18: Φάσμα XRF του δείγματος df3

4.4.3.2 Μέτρηση FODRS

Τα φάσματα από την ανάλυση FODRS στο δείγμα df3 παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.19. Έχει προστεθεί το φάσμα αναφοράς της κίτρινης ώχρας για να γίνει η σύγκριση με τις υπόλοιπες καμπύλες.

Οι καμπύλες παρουσιάζουν μία οξεία κλίση που ξεκινάει από τα 490 nm και τελειώνει στα 565 nm. Στην περιοχή μεταξύ 450 και 490 nm παρατηρείται ο σχηματισμός ώμου. Εμφανίζουν μέγιστο απορρόφησης κοντά στα 900 nm. Από τα 575 έως τα 825 nm τείνουν να εμφανίσουν σιγμοειδή χαρακτήρα αντίστοιχο με αυτό της φασματικής γραμμής αναφοράς της κίτρινης ώχρας.

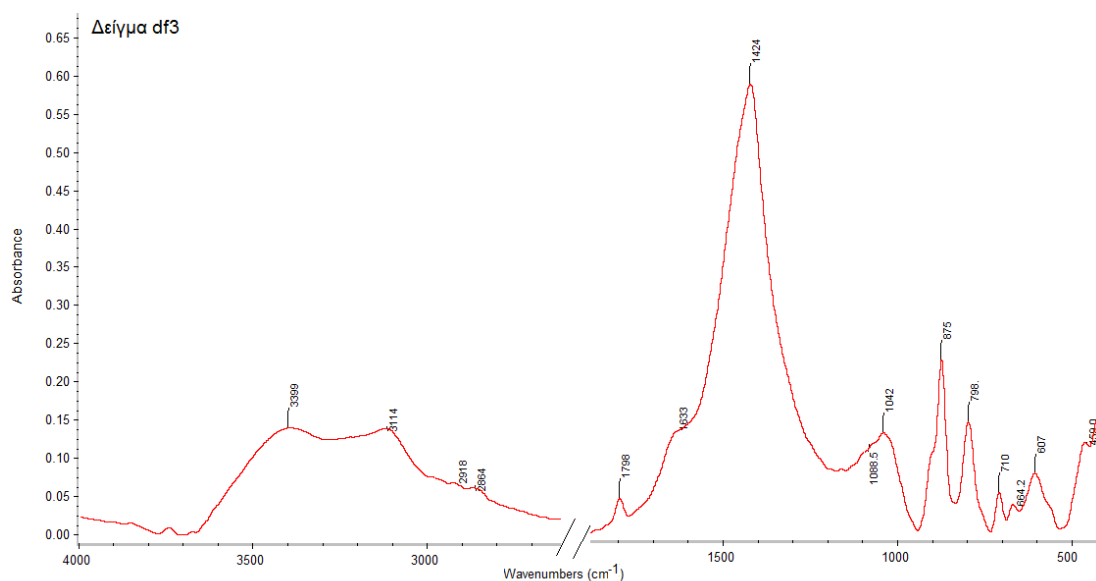
Η εμφάνιση των παραπάνω χαρακτηριστικών στις συγκεκριμένες περιοχές συμπίπτει με αντίστοιχη εμφάνιση στο φάσμα αναφοράς της κίτρινης ώχρας σε περίπου ίδιες περιοχές. Συνεπώς, το δείγμα df3 προέρχεται από την κίτρινη ώχρα με βασικό συστατικό τον γκαιτίτη ή το λειμωνίτη.



Σχήμα 4.19: Φάσματα FODRS του δείγματος df3

4.4.3.3 Μέτρηση FT-IR

Το φάσμα FT-IR του δείγματος df3 παρατίθεται στο Σχήμα 4.20. Το δείγμα ήδη έχει διαπιστωθεί ότι αποτελείται από κίτρινη ώχρα με βασικό συστατικό τον γκαϊσίτη ή το λειμωνίτη.



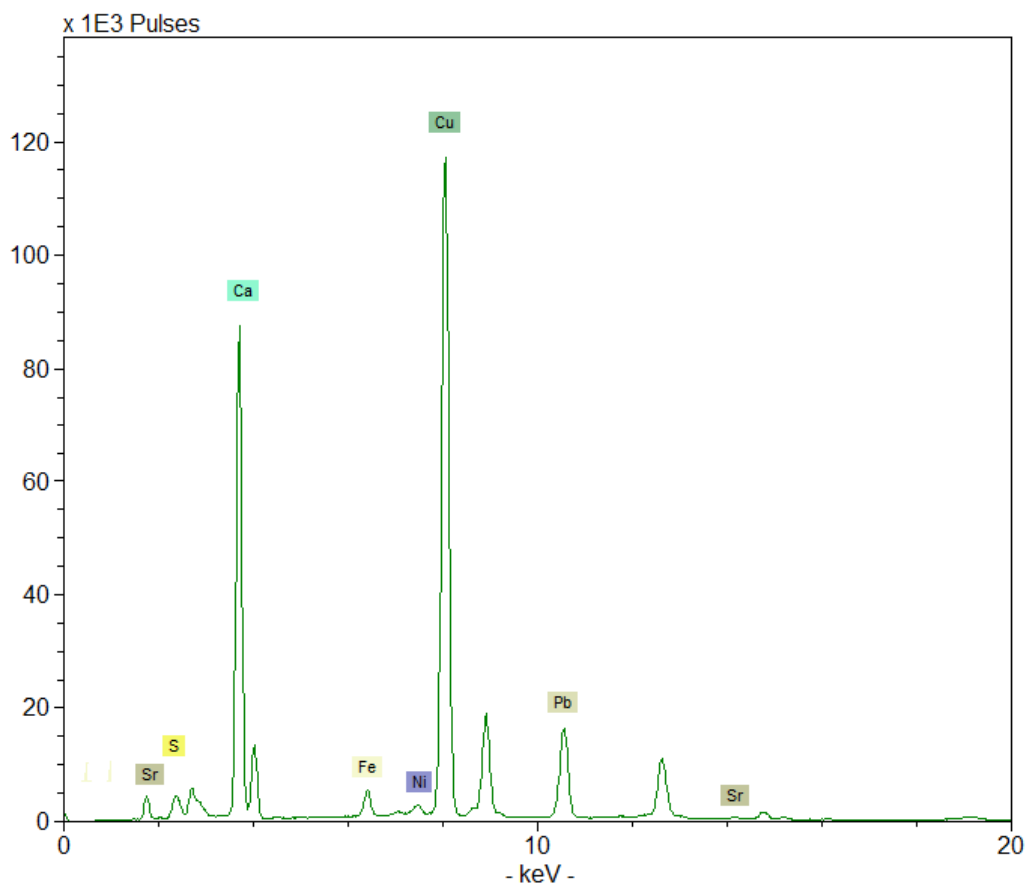
Σχήμα 4.20: Φάσμα FT-IR του δείγματος df3.

Οι κορυφές στα 3399 και 3115 cm^{-1} αποδίδονται στις υδροξυλομάδες. Οι απορροφήσεις στα 2918, 2865 και 1620 cm^{-1} οφείλονται στην παρουσία πρωτεϊνών όπως έχει ήδη αναφερθεί και στα προηγούμενα φάσματα. Οι κορυφές στα 1799, 1424, 876 και 710 cm^{-1} αποδίδονται σε παρουσία ασβεστίτη. Οι κορυφές στα 1043 και 799 cm^{-1} αντιστοιχούν στις δονήσεις τάσης των δεσμών $\nu\text{Si-O-Si}$ και αποδίδονται σε παρουσία χαλαζία. Η κορυφή στα 910 cm^{-1} αποδίδεται στον γκαιτίτη ή στις δονήσεις κάμψης των δεσμών Al-OH καολινίτη. Οι απορροφήσεις στα 664 και 608 cm^{-1} αντιστοιχούν στις δονήσεις τάσης των δεσμών $\delta\text{Si-O}$ και αποδίδονται επίσης σε παρουσία χαλαζία. Η κορυφή στα 459 cm^{-1} αποδίδεται στον αιματίτη ή στο λειμωνίτη ή στις δονήσεις των δεσμών Fe-O του γκαιτίτη ή ακόμη υπάρχει πιθανότητα να αντιστοιχεί στις δονήσεις κάμψης των δεσμών $\delta\text{Si-O-Si}$ ή στις δονήσεις τάσης των δεσμών $\nu\text{Al-O}$ καολινίτη. Οι παραπάνω παρατηρήσεις ενισχύουν το συμπέρασμα ότι η χρωστική του δείγματος df3 είναι η κίτρινη όχρα με βασικό συστατικό τον γκαιτίτη ή το λειμωνίτη. [2, 90]

4.4.4 Δείγμα df4

4.4.4.1 Μέτρηση XRF

Η σκόνη από το δείγμα df4 έχει σκούρο χρώμα. Το φάσμα XRF που λήφθηκε από το δείγμα παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.21. Παρατηρούνται έντονες οι κορυφές K_{α} και K_{β} του χαλκού [Cu]. Λόγω του ότι οπτικά δεν παρατηρείται κάποιο ξεκάθαρο χρώμα δεν μπορεί να εκτιμηθεί ακόμη ποια χρωστική είναι. Με βάση την εμφανή περιεκτικότητα σε χαλκό υπάρχει η πιθανότητα να περιέχει κάποια από τις μπλε χρωστικές που έχουν ήδη αναφερθεί.



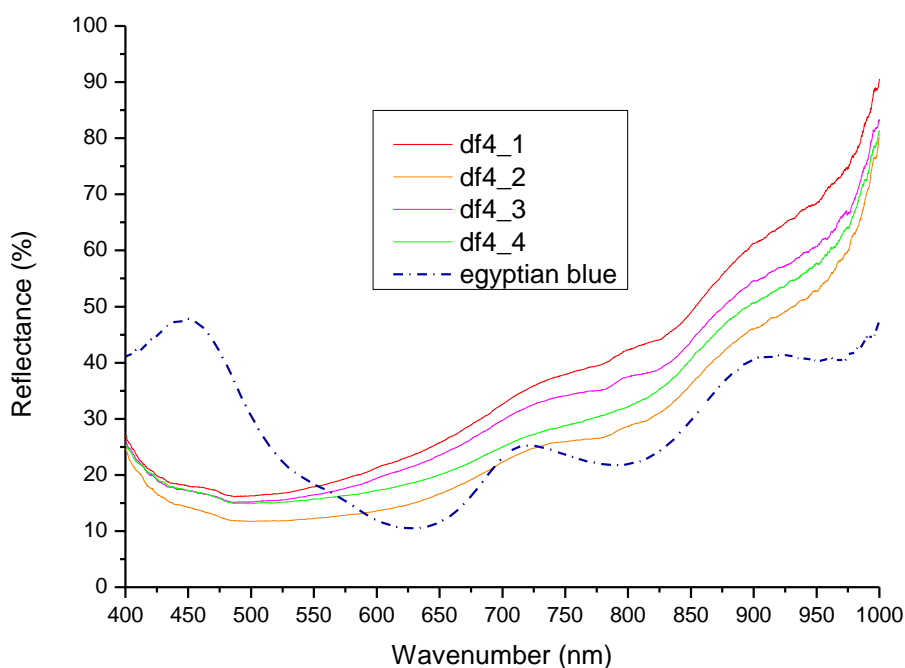
Σχήμα 4.21: Φάσμα XRF του δείγματος df_4

4.4.4.2 Μέτρηση FODRS

Τα φάσματα που προέκυψαν από τις μετρήσεις FODRS στο δείγμα df4 παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.22. Έχει προστεθεί το φάσμα αναφοράς του αιγυπτιακού μπλε για να γίνει σύγκριση με τις υπόλοιπες καμπύλες.

Οι καμπύλες δεν ομοιάζουν με κάποιο από τα φάσματα αναφοράς κάποιας γνωστής χρωστικής. Βέβαια, από τα 700 nm και μετά τείνουν να σχηματίσουν σιγμοειδή χαρακτήρα αντίστοιχο με αυτόν που έχει το φάσμα αναφοράς του αιγυπτιακού μπλε στην ίδια περιοχή.

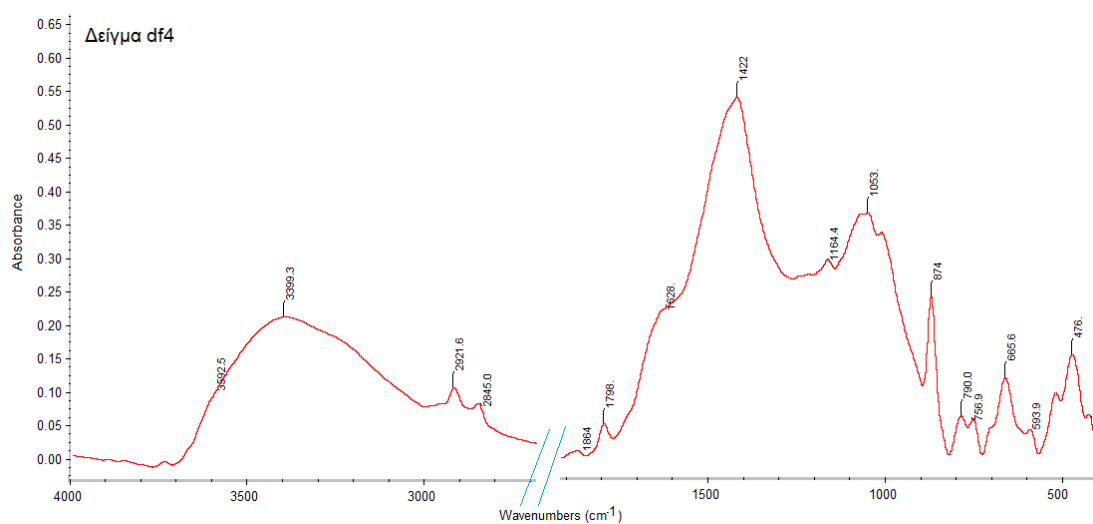
Επομένως, λόγω και της παρουσίας χαλκού υπάρχει η πιθανότητα το δείγμα να περιέχει αιγυπτιακό μπλε αλλά ακόμη δεν είναι δυνατό να εξακριβωθεί από ποια χρωστική ή χρωστικές αυτό αποτελείται.



Σχήμα 4.22: Φάσματα FODRS του δείγματος df4.

4.4.4.3 Μέτρηση FT-IR

Το φάσμα FT-IR του δείγματος df4 παρατίθεται στο Σχήμα 4.23.



Σχήμα 4.23: Φάσμα FT-IR του δείγματος df4.

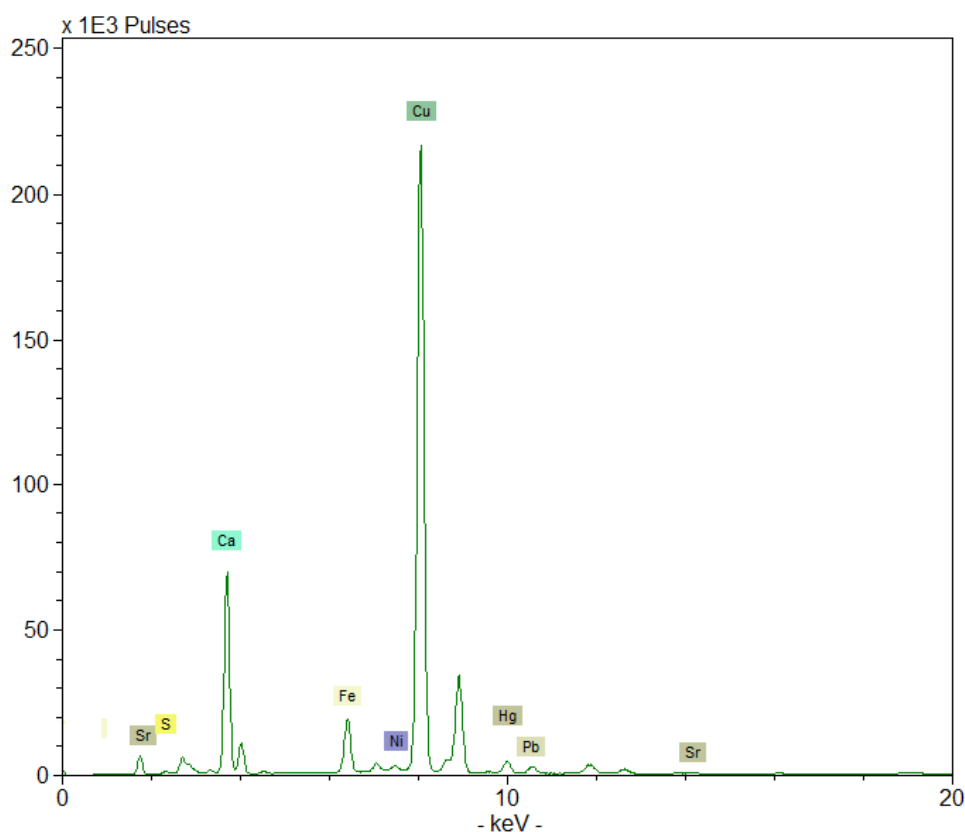
Το φάσμα FT-IR του δείγματος παρουσιάζει τις ίδιες κορυφές και απορροφήσεις με το φάσμα του δείγματος df2 με διαφορά της τάξης των $5-10 \text{ cm}^{-1}$. Σε συνδυασμό με τις παρατηρήσεις από την ανάλυση XRF και την ανάλυση FODRS συμπεραίνεται ότι

το δείγμα περιέχει αιγυπτιακό μπλε. Η μοναδική διαφορά του φάσματος του δείγματος df4 από αυτό του δείγματος df2 είναι ότι ο ασβεστίτης βρίσκεται σε μεγαλύτερη αναλογία ως προς το αιγυπτιακό μπλε. Αυτό σημαίνει ότι έχει χρησιμοποιηθεί λιγότερη ποσότητα αιγυπτιακού μπλε και έχει προστεθεί ακόμα μία χρωστική που δεν μπορεί να ανιχνευτεί με το φασματοφωτόμετρο που χρησιμοποιήθηκε. Λόγω και του παρατηρούμενου σκούρου χρώματος, αυτή η χρωστική είναι ο άμορφος άνθρακας. Συνεπώς, για τη χρωστική του δείγματος df4 έχει χρησιμοποιηθεί συνδυασμός χρωστικών: αιγυπτιακό μπλε και άμορφος άνθρακας.

4.4.5 Δείγμα df5

4.4.5.1 Μέτρηση XRF

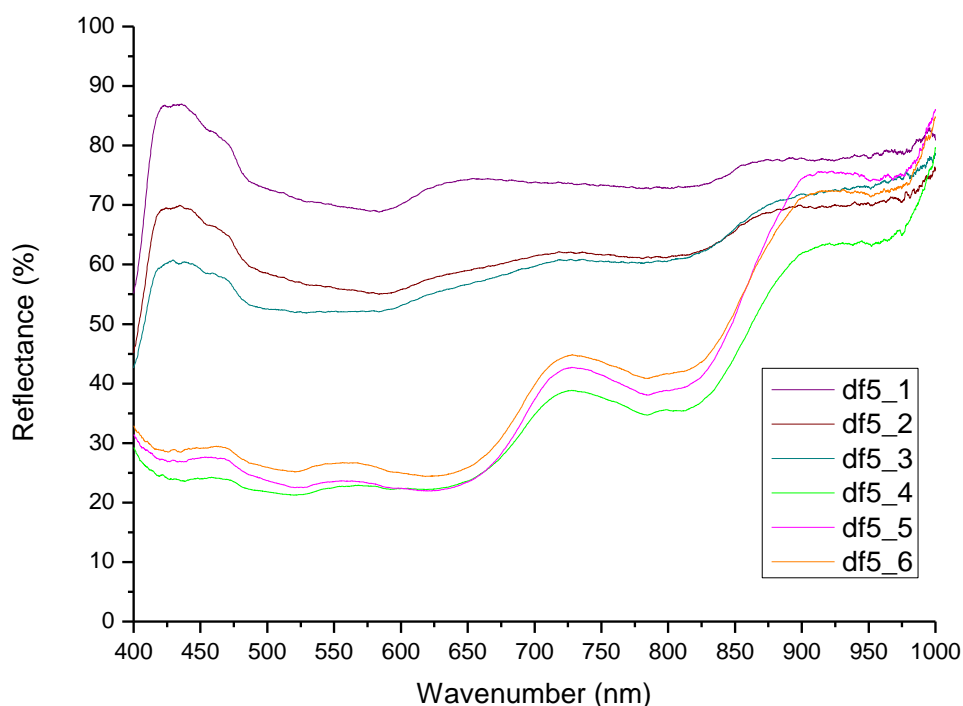
Η σκόνη από το δείγμα df5 έχει σκούρο βαθύ μπλε χρώμα. Το φάσμα που προέκυψε από την ανάλυση XRF παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.24. Είναι εμφανής η υψηλή περιεκτικότητα σε χαλκό [Cu]. Παρατηρείται όμως ακόμη και η κορυφή K_{α} του υδραργύρου [Hg]. Λόγω του μπλε χρώματος η χρωστική πιθανώς να είναι είτε ο αζουρίτης [$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$] είτε το αιγυπτιακό μπλε [$\text{CaO} \cdot \text{CuO} \cdot 4\text{SiO}_2$], έχοντας όμως και κάποια ποσότητα κιννάβαρι [HgS] καθώς η ένδειξη υδραργύρου οδηγεί με βεβαιότητα σε αυτό.



Σχήμα 4.24: Φάσμα XRF του δείγματος df5

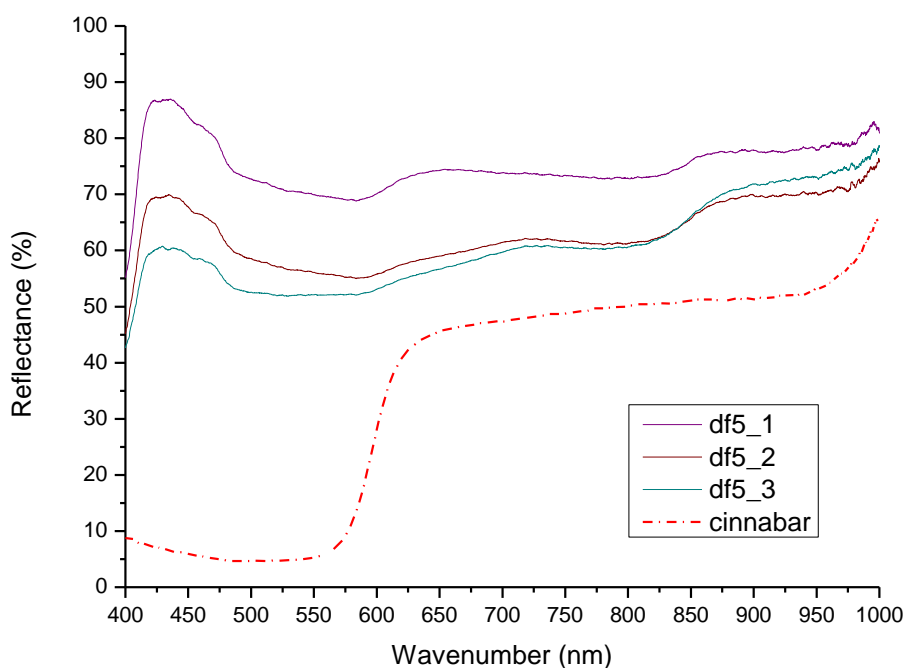
4.4.5.2 Μέτρηση FODRS

Τα φάσματα που λήφθηκαν από την ανάλυση FODRS στο δείγμα df5 παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.25. Παρατηρείται ότι οι φασματικές γραμμές μπορούν να χωριστούν σε δύο κατηγορίες: στην μία κατηγορία ανήκουν οι φασματικές γραμμές df5_1, df5_2, df5_3 και στην άλλη οι df5_4, df5_5, df5_6.



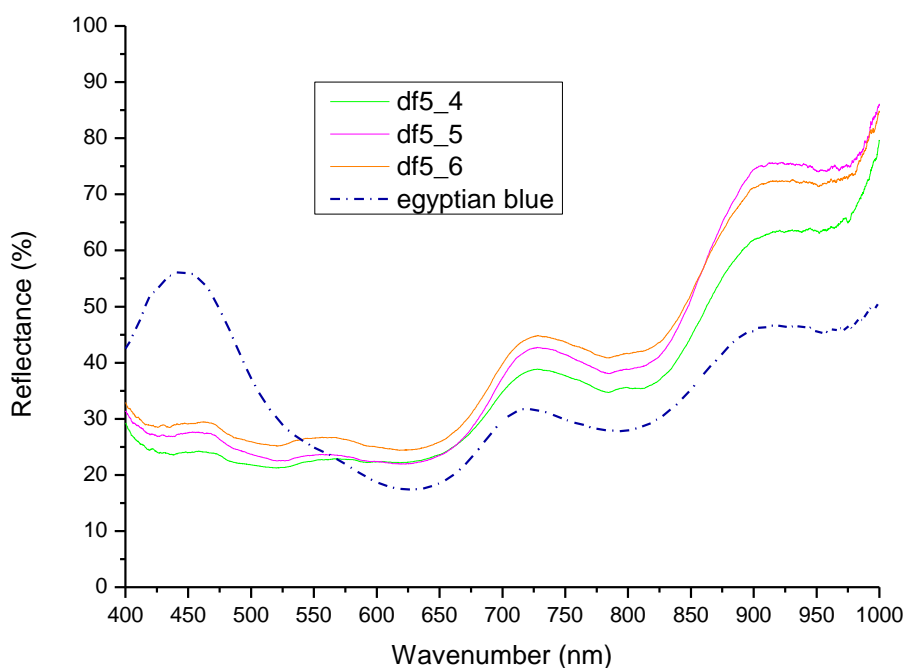
Σχήμα 4.25: Φάσματα FODRS του δείγματος df5

Οι φασματικές γραμμές df5_1, df5_2, df5_3 παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.26. Έχει προστεθεί το φάσμα αναφοράς του κιννάβαρι για να γίνει σύγκριση με αυτές. Οι καμπύλες είναι παρόμοιες με τις καμπύλες του δείγματος df1. Ειδικότερα, η df5_1 παρουσιάζει οξεία κλίση που αρχίζει στα 580 nm και τελειώνει στα 620 nm. Η εμφάνιση αυτής της κλίσης στην παραπάνω περιοχή συμπίπτει με την εμφάνιση οξείας κλίσης στην ίδια περιοχή στο φάσμα αναφοράς του κιννάβαρι. Η παραπάνω παρατήρηση ενισχύει το συμπέρασμα ότι το δείγμα df5 περιέχει κιννάβαρι.



Σχήμα 4.26: Φασματικές γραμμές df5_1, df5_2, df5_3

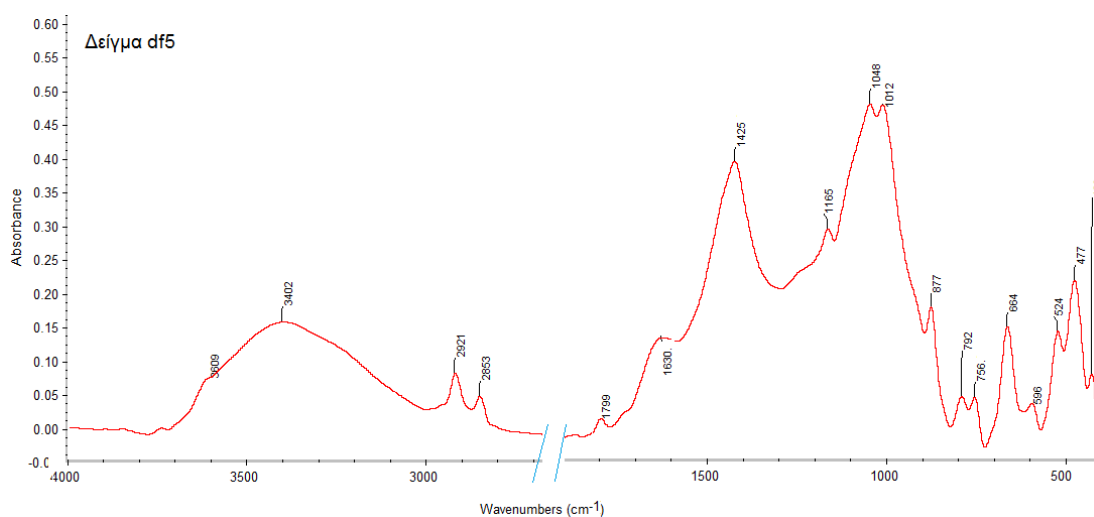
Οι φασματικές γραμμές df5_4, df5_5, df5_6 παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.27. Έχει προστεθεί το φάσμα αναφοράς του αιγυπτιακού μπλε για να γίνει σύγκριση με αυτές. Οι καμπύλες έχουν σιγμοειδή μορφή. Εμφανίζουν διαδοχικά ζώνη απορρόφησης στα 630 nm, κορυφή στα 725 nm, ζώνη απορρόφησης στα 800 nm και κορυφή στα 925 nm. Η παρατήρηση των συγκεκριμένων χαρακτηριστικών στις παραπάνω περιοχές συμπίπτει με αντίστοιχη παρατήρηση στις ίδιες περιοχές στο φάσμα αναφοράς του αιγυπτιακού μπλε. Δεν παρατηρείται το μέγιστο ανάκλασης στα 450 nm λόγω αλλοίωσης του χρώματος από διάφορες αιτίες φθοράς. Συνεπώς, το δείγμα df5 αποτελείται από κιννάβαρι και αιγυπτιακό μπλε.



Σχήμα 4.27: Φασματικές γραμμές df5_4, df5_5, df5_6

4.4.5.3 Μέτρηση FT-IR

Το φάσμα FT-IR του δείγματος df5 παρατίθεται στο Σχήμα 4.28. Το δείγμα ήδη έχει διαπιστωθεί ότι αποτελείται από κιννάβαρι και αιγυπτιακό μπλε.



Σχήμα 4.28: Φάσμα FT-IR του δείγματος df5

Το φάσμα FT-IR του δείγματος έχει τις ίδιες κορυφές και απορροφήσεις με το φάσμα του δείγματος df2 με διαφορά της τάξης των $5-10 \text{ cm}^{-1}$. Η μοναδική διαφορά του φάσματος του δείγματος df5 από αυτό του δείγματος df2, είναι ότι το αιγυπτιακό

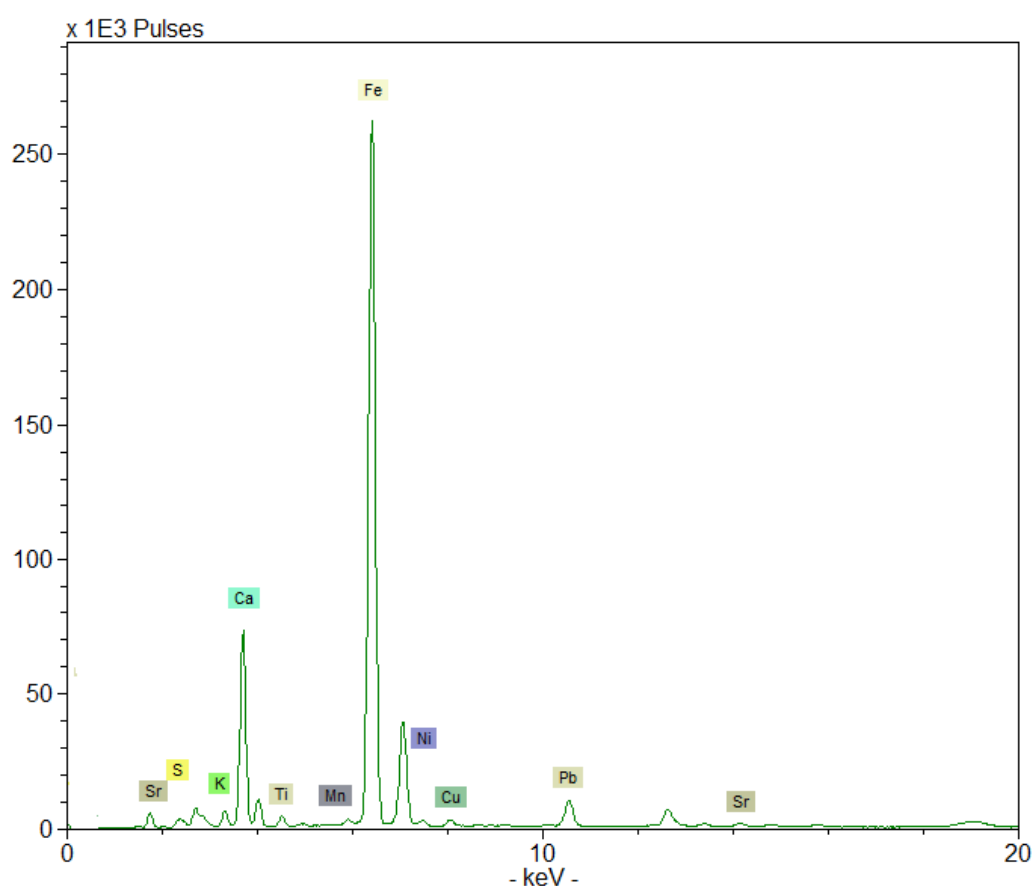
μπλε δε βρίσκεται σε τόσο μεγάλη αναλογία ως προς τον ασβεστίτη όσο βρίσκεται στο φάσμα του δείγματος df2. Αυτό σημαίνει ότι έχει προστεθεί μία επιπλέον χρωστική η οποία δεν μπορεί να ανιχνευτεί με το φασματοφωτόμετρο που χρησιμοποιήθηκε. Αυτή η χρωστική όπως έχει διαπιστωθεί είναι το κιννάβαρι που φαίνεται να βρίσκεται σε πολύ μικρή αναλογία ως προς το αιγυπτιακό μπλε. Επομένως, οι παραπάνω παρατηρήσεις ενισχύουν το συμπέρασμα ότι το δείγμα αποτελείται από αιγυπτιακό μπλε και κιννάβαρι.

4.5 Αποτελέσματα μετρήσεων στα δείγματα από το επιστύλιο

4.5.1 Δείγμα επιστύλιο (1)

4.5.1.1 Μέτρηση XRF

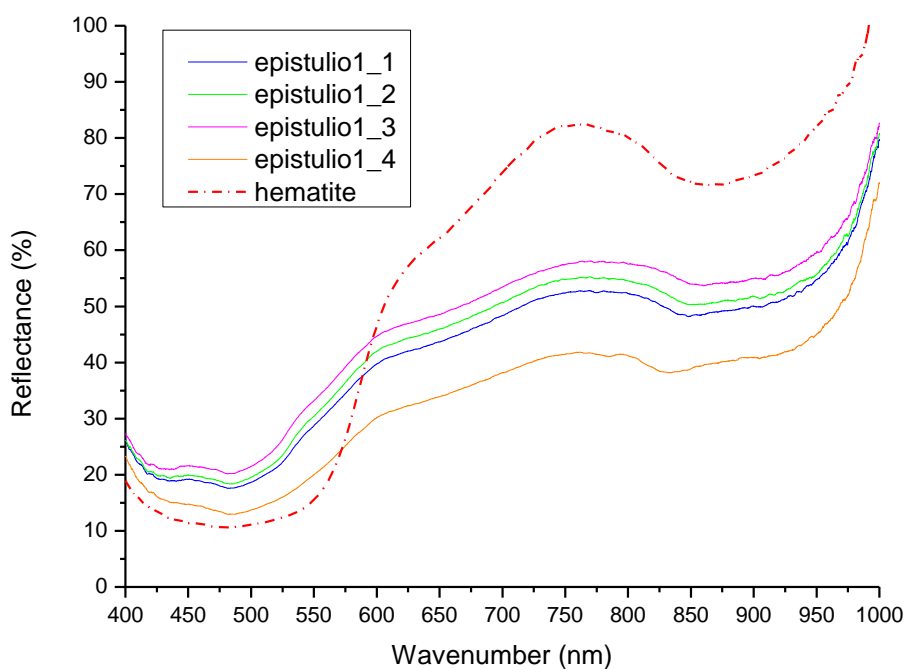
Το δείγμα από το επιστύλιο (1) έχει κόκκινο χρώμα. Το φάσμα από την ανάλυση XRF παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.29. Παρατηρείται υψηλή περιεκτικότητα σε σίδηρο [Fe]. Με βάση το παρατηρούμενο κόκκινο χρώμα υπάρχει μεγάλη πιθανότητα το δείγμα να αποτελείται από κόκκινη ώχρα με βασικό συστατικό τον αιματίτη [Fe_2O_3].



Σχήμα 4.29: Φάσμα XRF του δείγματος από το επιστύλιο (1).

4.5.1.2 Μέτρηση FODRS

Τα φάσματα που προέκυψαν από την ανάλυση FODRS στο δείγμα από το επιστύλιο (1) παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.30. Έχει προστεθεί το φάσμα αναφοράς της κόκκινης ώχρας με βασικό συστατικό τον αιματίτη για να γίνει η σύγκριση με τις υπόλοιπες καμπύλες. Οι καμπύλες έχουν σιγμοειδή μορφή και παρουσιάζουν μία οξεία κλίση που ξεκινάει από τα 525 nm και τελειώνει στα 600 nm. Εμφανίζουν μέγιστο ανάκλασης στα 760 nm. Επίσης, παρουσιάζουν ζώνες απορρόφησης στα 485 nm και στην περιοχή μεταξύ των 835 και 865 nm. Η εμφάνιση των συγκεκριμένων χαρακτηριστικών στις παραπάνω περιοχές συμπίπτει με την εμφάνιση των ίδιων χαρακτηριστικών στις ίδιες σχεδόν περιοχές στο φάσμα αναφοράς της κόκκινης ώχρας. Συνεπώς, εφόσον τα φάσματα ταιριάζουν σε μεγάλο βαθμό με το συγκεκριμένο φάσμα, το δείγμα από το επιστύλιο (1) προέρχεται από την κόκκινη ώχρα με βασικό συστατικό τον αιματίτη.

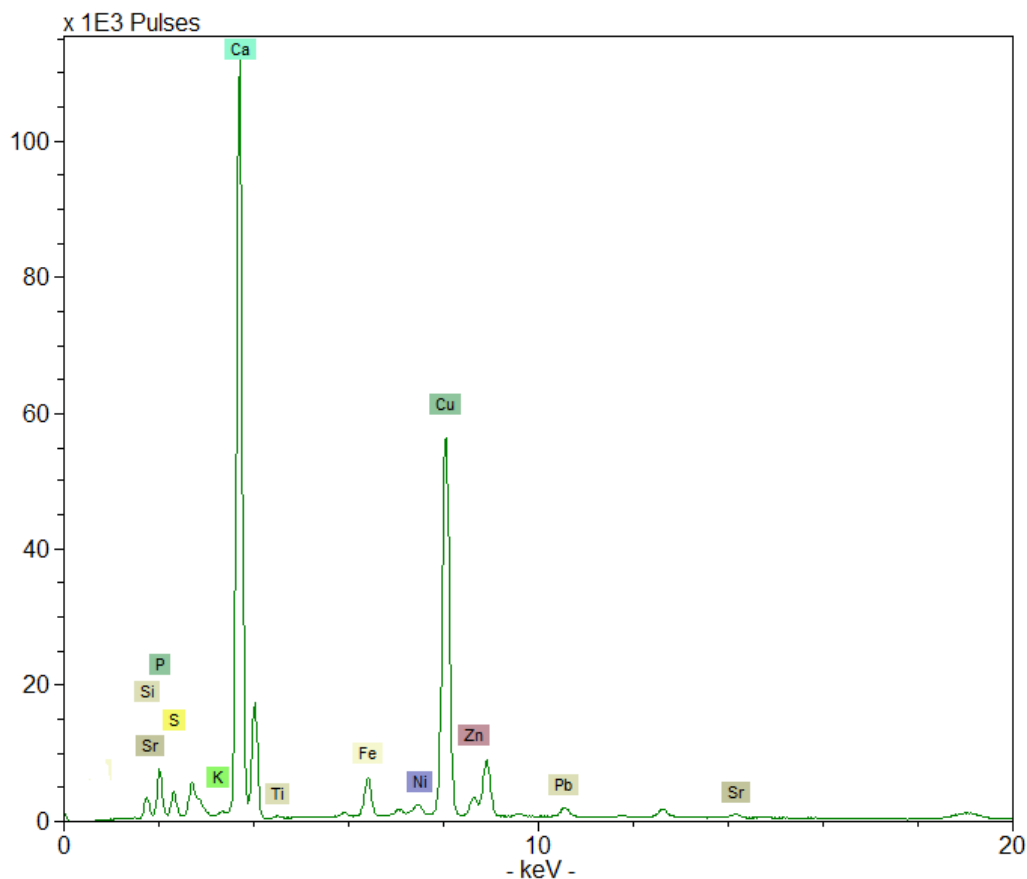


Σχήμα 4.30: Φάσματα FODRS του δείγματος από το επιστύλιο (1).

4.5.2 Δείγμα επιστύλιο (2)

4.5.2.1 Μέτρηση XRF

Το δείγμα από το επιστύλιο (2) έχει μπλε χρώμα. Το φάσμα XRF που λήφθηκε από το δείγμα παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.31. Είναι εμφανής η υψηλή περιεκτικότητα σε χαλκό [Cu]. Λόγω και του οπτικά παρατηρούμενου μπλε χρώματος υπάρχει μεγάλη πιθανότητα το δείγμα αποτελείται από τη χρωστική είτε του αζουρίτη [$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$] είτε του αιγυπτιακού μπλε [$\text{CaO} \cdot \text{CuO} \cdot 4\text{SiO}_2$].

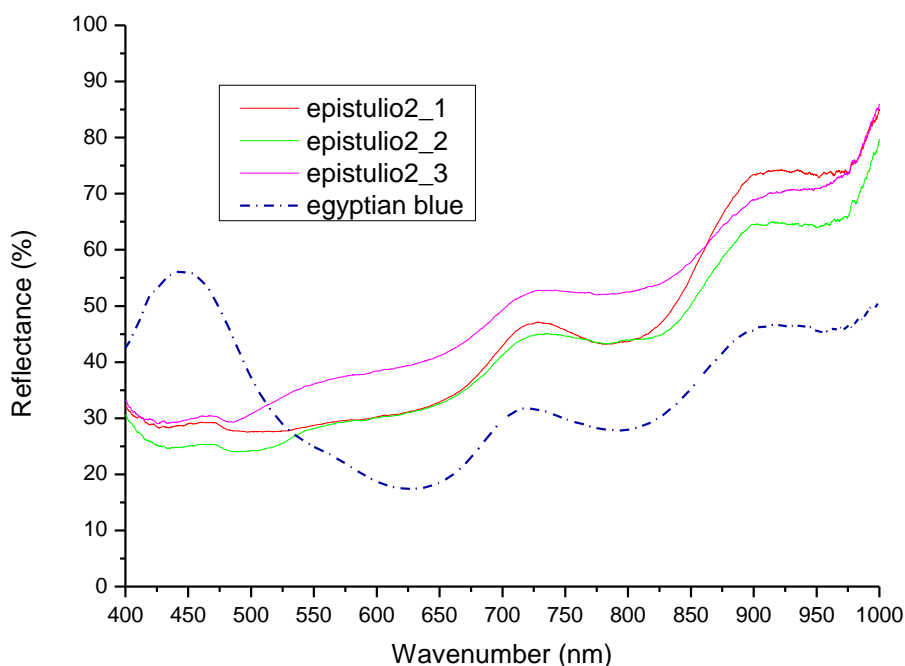


Σχήμα 4.31: Φάσμα XRF του δείγματος επιστύλιο (2)

4.5.2.2 Μέτρηση FODRS

Τα φάσματα που λήφθηκαν από τις μετρήσεις FODRS στο δείγμα από το επιστύλιο (2) παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.32. Έχει προστεθεί το φάσμα αναφοράς του αιγυπτιακού μπλε για να γίνει η σύγκριση με τις υπόλοιπες καμπύλες. Οι καμπύλες έχουν σιγμοειδή μορφή. Παρουσιάζουν διαδοχικά ζώνη απορρόφησης στα 625 nm, κορυφή στα 725 nm, ζώνη απορρόφησης στα 800 nm και κορυφή στα 920 nm. Τα παραπάνω χαρακτηριστικά εμφανίζονται στο φάσμα αναφοράς του αιγυπτιακού μπλε στις ίδιες περιοχές. Δεν εμφανίζεται το μέγιστο ανάκλασης στα 450 nm πιθανώς λόγω αλλοίωσης του μπλε χρώματος από διάφορους παράγοντες φθοράς. Από τις

παραπάνω παρατηρήσεις συνεπάγεται ότι η χρωστική του δείγματος από το επιστύλιο (2) είναι το αιγυπτιακό μπλε.

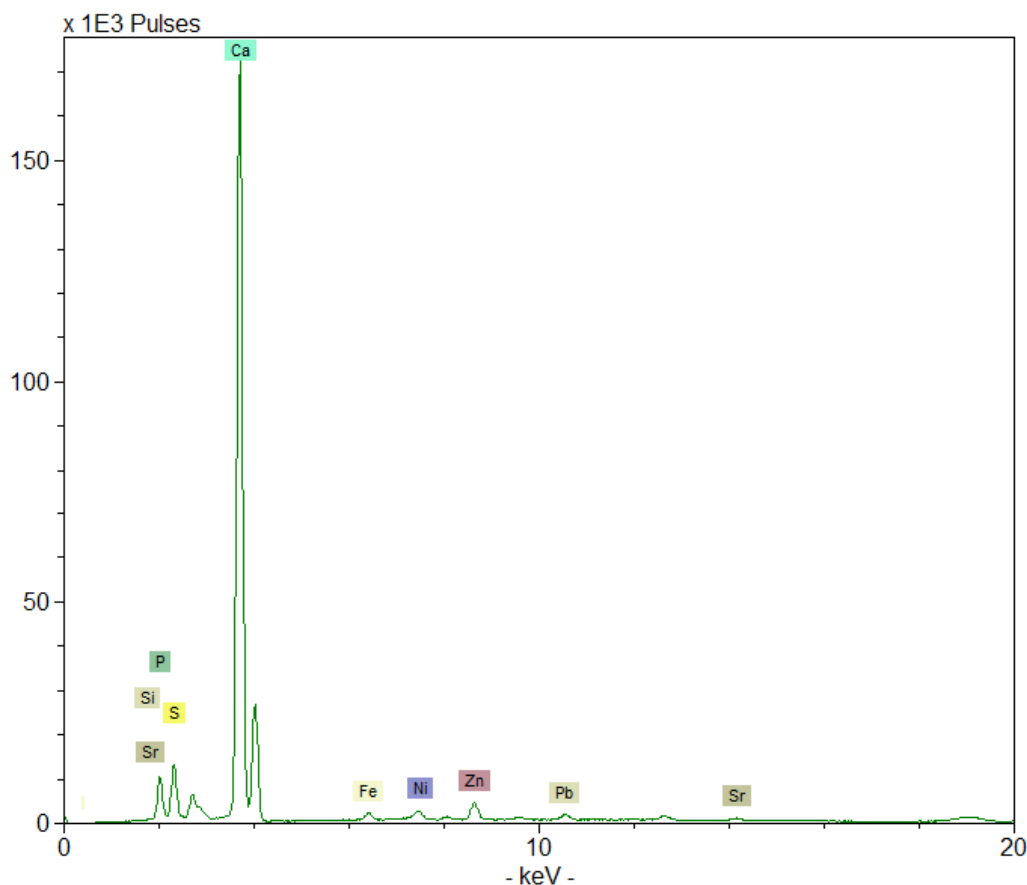


Σχήμα 4.32: Φάσματα FODRS του δείγματος από το επιστύλιο (2).

4.5.3 Δείγμα από το επιστύλιο (3)

4.5.3.1 Μέτρηση XRF

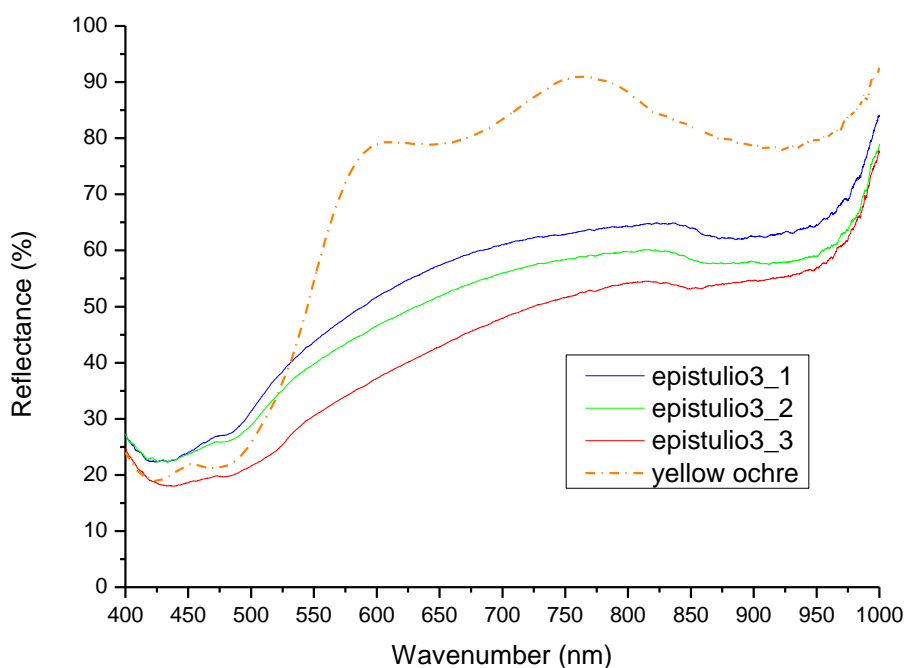
Το δείγμα από το επιστύλιο (3) έχει ανοιχτόχρωμο μεζ χρώμα. Το φάσμα που προέκυψε από την ανάλυση XRF παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.33. Παρατηρούνται έντονες μόνο η κορυφές K_{α} και K_{β} του ασβεστίου [Ca] και K_{α} του ψευδαργύρου [Zn] που εμφανίζονται σε όλα τα δείγματα από το επιστύλιο. Με βάση τα παραπάνω δεν μπορεί να εξακριβωθεί εάν υπάρχει κάποια χρωστική, εκτός εάν πρόκειται για τη χρήση του ανθρακικού ασβεστίου [CaCO_3] υπό την μορφή του ασβεστίτη ως χρωστική ή συνδυασμός της με κάποια χρωστική κίτρινου χρώματος, πιθανώς της κίτρινης ώχρας με βασικό συστατικό τον γκαιτίτη [$\text{FeO}(\text{OH})$] ή τον λειμωνίτη [$\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$].



Σχήμα 4.33: Φάσμα XRF του δείγματος από το επιστύλιο (3)

4.5.3.2 Μέτρηση FODRS

Τα φάσματα από την ανάλυση FODRS στο δείγμα επιστύλιο (3) παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.34. Έχει προστεθεί το φάσμα αναφοράς της κίτρινης ώχρας για να γίνει η σύγκριση με τις υπόλοιπες καμπύλες. Οι καμπύλες εμφανίζουν πολύ ευρεία ζώνη απορρόφησης στα 910 nm. Επίσης, φαίνεται σαν να τείνουν να εμφανίσουν ώμο από τα 450 έως τα 485 nm. Η εμφάνιση των συγκεκριμένων χαρακτηριστικών στις παραπάνω περιοχές συμπίπτει με αντίστοιχη εμφάνιση στο φάσμα αναφοράς της κίτρινης ώχρας. Όμως, από τα 500 έως τα 850 nm οι καμπύλες δεν παρουσιάζουν την σιμοειδή μορφή του συγκεκριμένου φάσματος αναφοράς. Αντίθετα, παρουσιάζουν μία πολύ υψηλή ανάκλαση που συνηθίζεται σε χρωστικές που έχουν λευκό χρώμα [49]. Με βάση και την έντονη παρουσία ασβεστίου, η ανάκλαση οφείλεται στη χρήση του ασβεστίτη ως χρωστική. Συνεπώς, λόγω και της οπτικής παρατήρησης του μεζ χρώματος, για το δείγμα από το επιστύλιο (3) έχει χρησιμοποιηθεί συνδυασμός χρωστικών: ασβεστίτης και κίτρινη ώχρα με βασικό συστατικό τον γκαϊτίτη ή το λειμωνίτη.

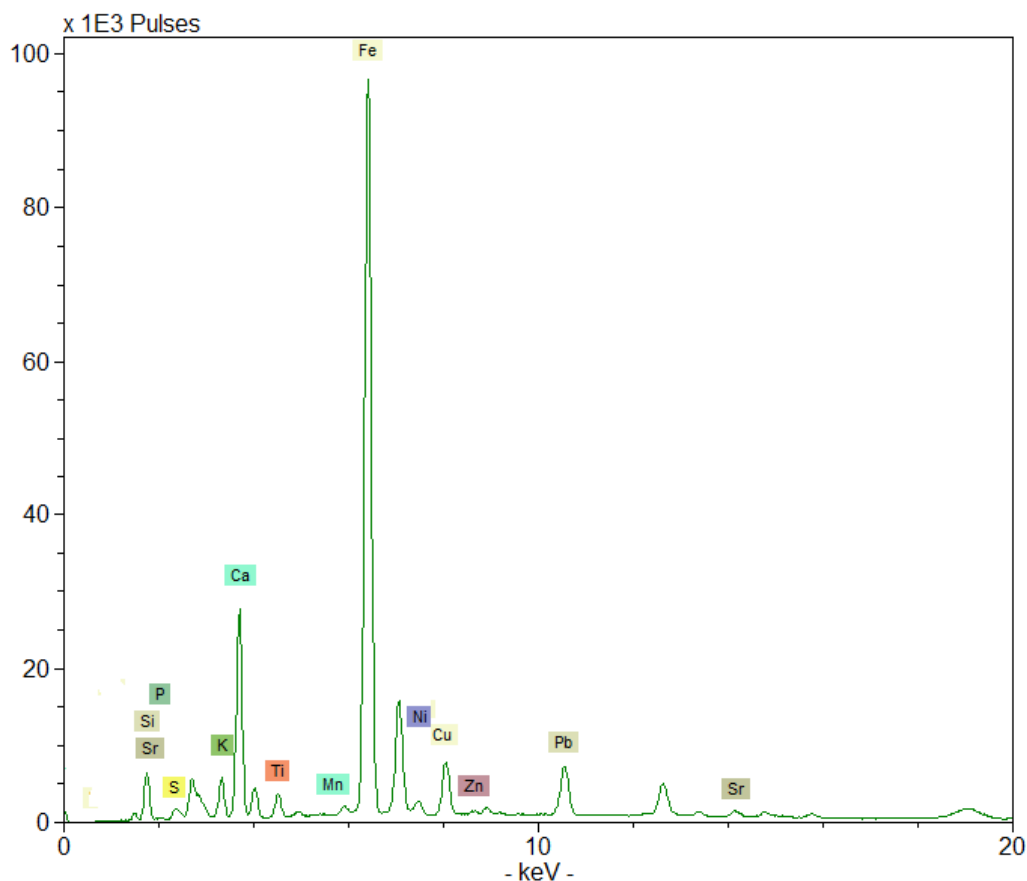


Σχήμα 4.34: Φάσματα FODRS του δείγματος από το επιστύλιο (3).

4.5.4 Δείγμα από το επιστύλιο (4)

4.5.4.1 Μέτρηση XRF

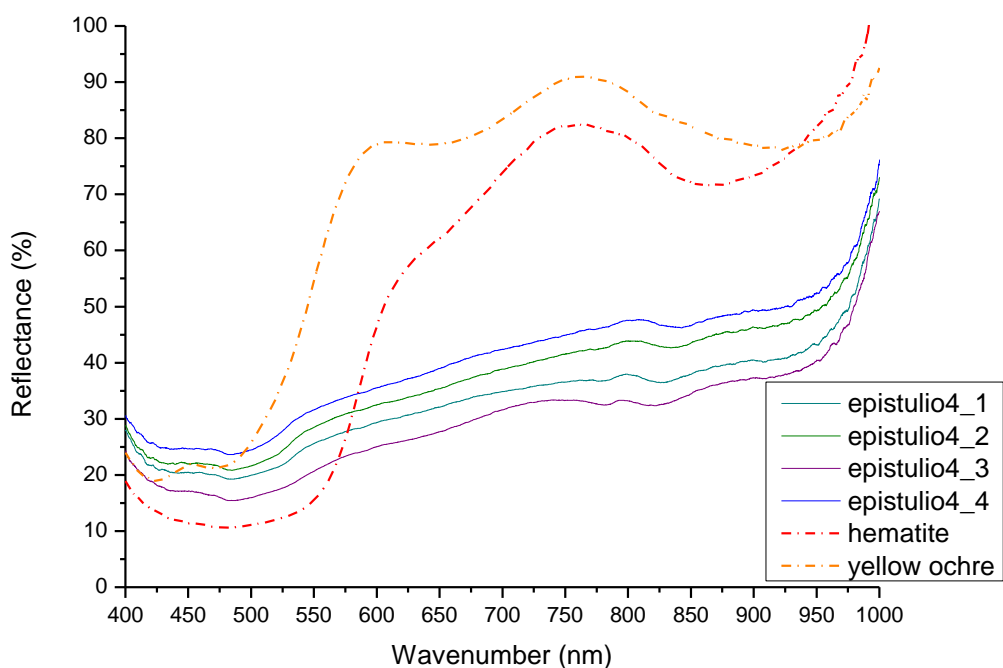
Το δείγμα από το επιστύλιο (4) έχει καφέ χρώμα με μπλε κουκίδες. Το φάσμα XRF που λήφθηκε από το δείγμα παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.35. Παρατηρούνται έντονες οι κορυφές K_{α} και K_{β} του σιδήρου [Fe] και η κορυφή K_{α} του χαλκού [Cu] είναι πιο έντονη από ότι συνήθως. Με βάση αυτές τις παρατηρήσεις, η χρωστική την οποία έχει το δείγμα πιθανώς να αποτελείται από την κόκκινη ώχρα με βασικό συστατικό τον αιματίτη [Fe_2O_3] ή την κίτρινη ώχρα με βασικό συστατικό τον γκαιτίτη [$FeO(OH)$] ή τον λειμωνίτη [$FeO(OH) \cdot nH_2O$]. Οι μπλε κουκίδες πιθανώς να αποτελούνται από τις χρωστικές μπλε χρώματος που έχουν ήδη αναφερθεί. Δεν είναι όμως ακόμη δυνατόν να εξακριβωθεί η χρωστική.



Σχήμα 4.35: Φάσμα XRF του δείγματος από το επιστόλιο (4).

4.5.4.2 Μέτρηση FODRS

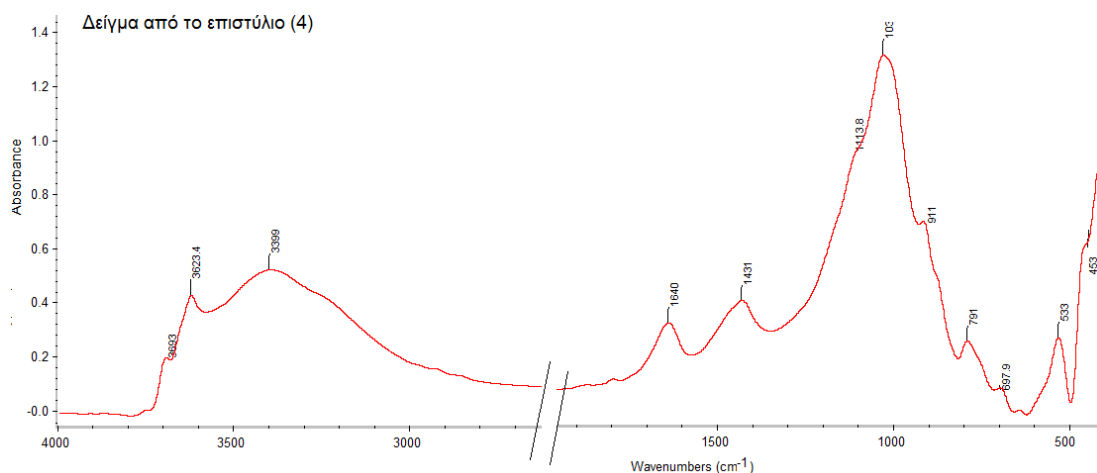
Τα φάσματα που λήφθηκαν από την ανάλυση FODRS στο δείγμα από το επιστόλιο (4) παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.36. Έχουν προστεθεί τα φάσματα αναφοράς της κίτρινης ώχρας με βασικό συστατικό τον γκαϊτίτη ή το λειμωνίτη και της κόκκινης ώχρας με βασικό συστατικό τον αιματίτη για να γίνει η σύγκριση με τις υπόλοιπες καμπύλες. Οι καμπύλες τείνουν να παρουσιάσουν ώμο στην περιοχή μεταξύ των 450 και 485 nm. Αυτό είναι ένα κοινό στοιχείο με το φάσμα αναφοράς της κίτρινης ώχρας. Ακόμη, παρουσιάζουν μία ασθενή ζώνη απορρόφησης στα 825 με 850 nm. Αυτό το χαρακτηριστικό υπάρχει αντίστοιχα στο φάσμα αναφοράς της κόκκινης ώχρας στα 870 nm. Όμως, δεν υπάρχουν άλλα κοινά χαρακτηριστικά με τα παραπάνω φάσματα αναφοράς.



Σχήμα 4.36: Φάσματα FODRS του δείγματος από το επιστύλιο (4).

4.5.4.3 Μέτρηση FT-IR

Το φάσμα FT-IR του δείγματος από το επιστύλιο (4) παρατίθεται στο Σχήμα 4.37.



Σχήμα 4.37: Φάσμα FT-IR του δείγματος από το επιστύλιο (4).

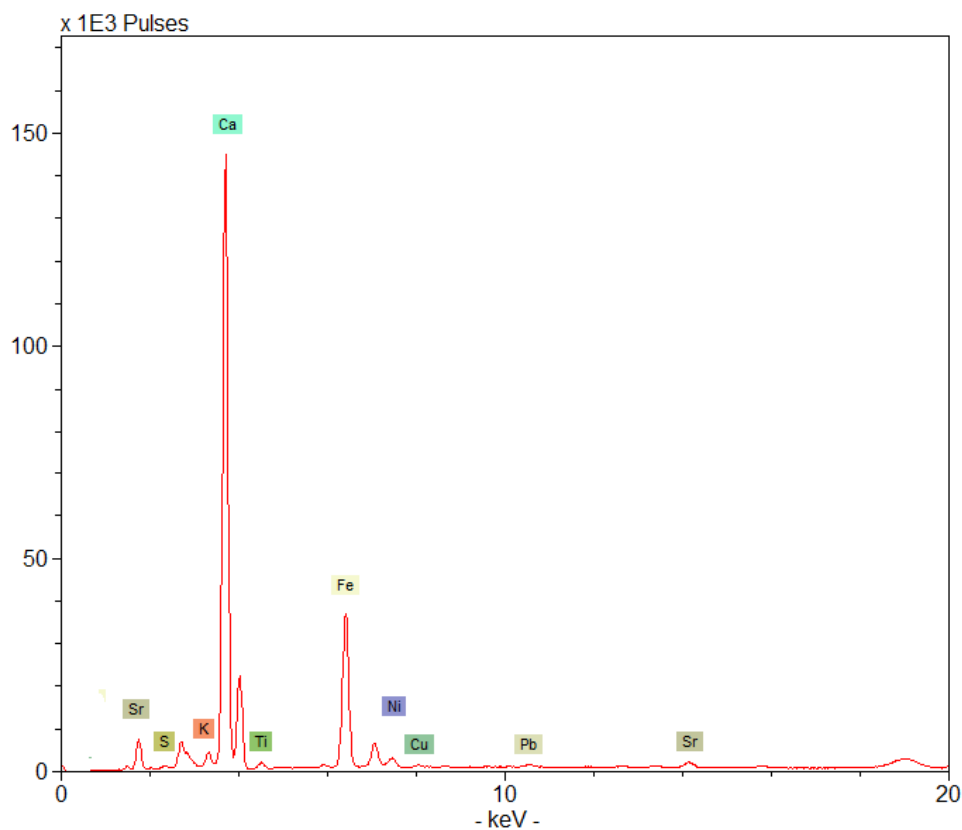
Οι κορυφές στα 3694, 3623 και 3399 cm^{-1} οφείλονται στις υδροξυλομάδες. Η κορυφή στα 1641 cm^{-1} αντιστοιχεί στις δονήσεις τάσης του καρβονυλίου $\nu\text{C}=\text{O}$ των ομάδων αμιδίου $-\text{CONH}-$ και στις εντός επιπέδου δονήσεις κάμψης $\delta\text{C}-\text{N}$, (αμίδιο τύπου I) και αποδίδονται στην παρουσία πρωτεϊνών. Η κορυφή στα 1432 cm^{-1} αποδίδεται σε παρουσία ασβεστίτη. Η απορρόφηση στα 1114 και η κορυφή στα 1030 cm^{-1}

αποδίδονται σε παρουσία καολινίτη. Η απορρόφηση στα 912 cm^{-1} αποδίδεται στον καολινίτη ή στον γκαιίτη και η κορυφή στα 792 cm^{-1} αποδίδεται ή στον καολινίτη ή στον γκαιίτη ή στο λειμωνίτη. Η κορυφή στα 698 cm^{-1} αποδίδεται στις δονήσεις κάμψης των δεσμών $\delta\text{Si-O-Si}$ και αποδίδεται σε παρουσία χαλαζία. Η κορυφή στα 630 cm^{-1} οφείλεται στις δονήσεις πλέγματος του οξειδίου του σιδήρου και είναι χαρακτηριστική κορυφή του αιματίτη. Οι κορυφές στα 533 και 453 cm^{-1} αποδίδονται ή στον καολινίτη ή στον γκαιίτη ή στον λειμωνίτη ή στον αιματίτη. Με βάση τις παραπάνω παρατηρήσεις και τα συμπεράσματα από τις αναλύσεις XRF και FODRS το δείγμα αποτελείται ή από την κόκκινη ώχρα ή από την κίτρινη ώχρα ή από τον συνδυασμός τους. Όμως, η ακριβής σύσταση της χρωστικής του παραμένει άγνωστη.

4.6 Αποτελέσματα μετρήσεων στο δείγμα από περισυλλογή θραύσματος μαρμάρου της ανασκαφής

4.6.1 Μέτρηση XRF

Το δείγμα από περισυλλογή θραύσματος μαρμάρου της ανασκαφής είναι ανοιχτόχρωμο. Το φάσμα από την ανάλυση XRF παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.38. Παρατηρείται έντονη η κορυφή K_{α} του σιδήρου (Fe). Με βάση τα παραπάνω δείγμα πιθανώς να έχει κίτρινη ώχρα με βασικό συστατικό τον γκαιίτη $[\text{FeO}(\text{OH})]$ ή τον λειμωνίτη $[\text{FeO}(\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}]$.



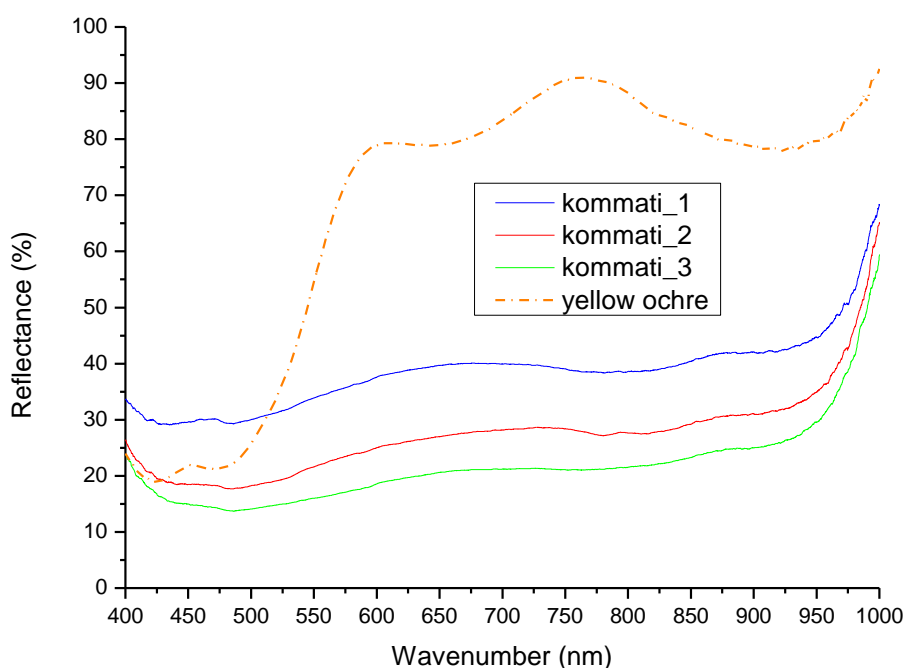
Σχήμα 4.38: Φάσμα XRF του δείγματος από το θραύσμα μαρμάρου της ανασκαφής

4.6.2 Μέτρηση FODRS

Τα φάσματα που προέκυψαν από τις μετρήσεις FODRS στο δείγμα από περισυλλογή θραύσματος μαρμάρου της ανασκαφής παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.39. Έχει προστεθεί το φάσμα αναφοράς της κίτρινης ώχρας για γίνει η σύγκριση με τις υπόλοιπες καμπύλες.

Οι καμπύλες τείνουν να εμφανίσουν ώμο στην περιοχή μεταξύ των 450 και 485 nm και ζώνη απορρόφησης στα 920 nm. Εκτός όμως από αυτά τα χαρακτηριστικά δεν έχουν άλλα κοινά στοιχεία με το φάσμα αναφοράς της κίτρινης ώχρας. Αυτό πιθανώς να οφείλεται στην παρουσία του χρώματος που υπήρχε στο δείγμα και δεν επιτρέπει την κανονική καταγραφή των φασμάτων.

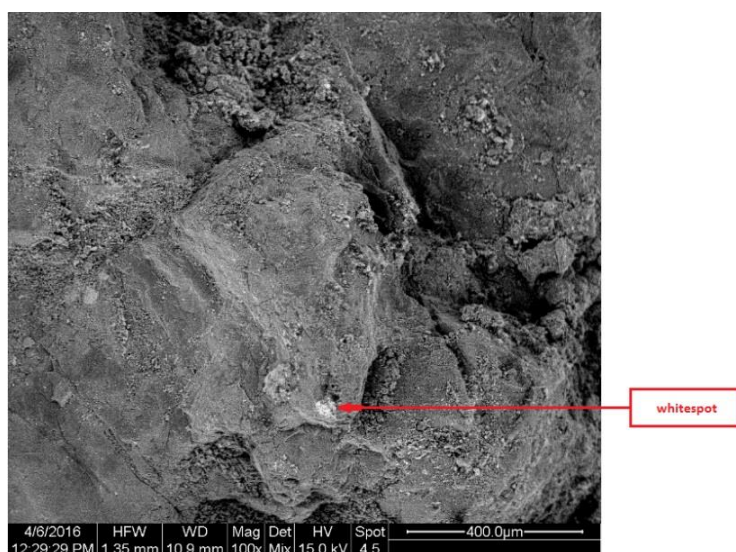
Συνεπώς, με βάση και τις παραπάνω παρατηρήσεις, στο δείγμα υπάρχει κίτρινη ώχρα με βασικό συστατικό τον γκαιτίτη ή το λειμωνίτη, είτε σε πολύ μικρή ποσότητα είτε ανακατεμένη με χρώμα.



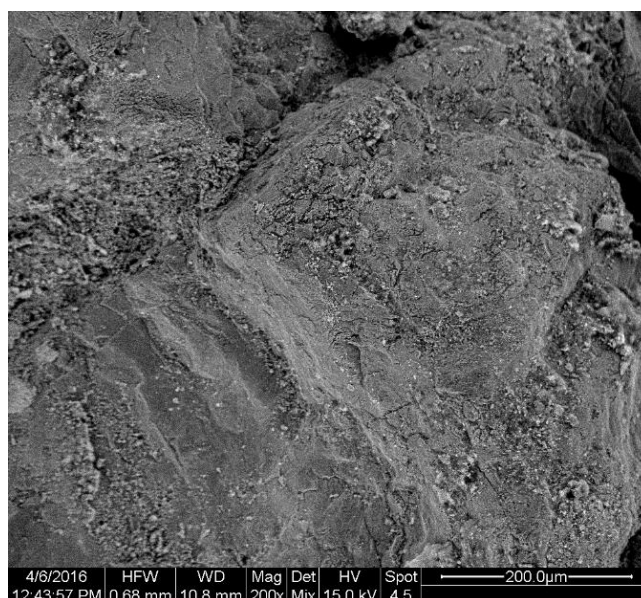
Σχήμα 4.39: Φάσματα FODRS από το δείγμα του θραύσματος μαρμάρου της ανασκαφής

4.6.3 Μέτρηση SEM

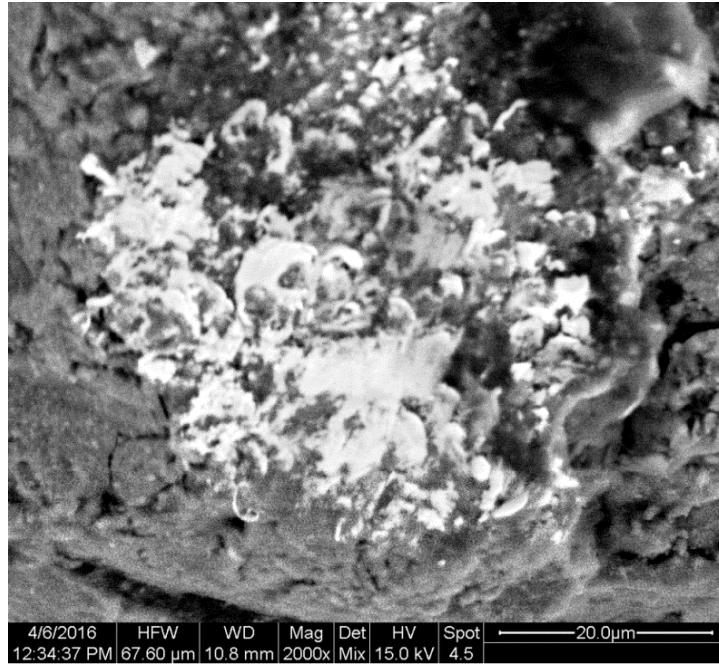
Οι εικόνες που λήφθηκαν από την ανάλυση SEM του δείγματος παρουσιάζονται στις Εικόνες 4.1-4.3. Η Εικόνα 4.1 είναι σε μεγέθυνση 100X. Από την συγκεκριμένη εικόνα παρατηρείται ότι στην επιφάνεια του δείγματος, υπάρχουν μικρές περιοχές-σημεία που είναι πιο ανοιχτόχρωμες σε σχέση με την υπόλοιπη επιφάνεια. Σε ένα λευκό σημείο (whitespot) έγινε μεγέθυνση 2000X (Εικόνα 4.3) ώστε να φανεί η διαφορά που υπάρχει και να γίνει ανάλυση EDAX. Μεγέθυνση 200X (Εικόνα 4.2) έγινε σε μία περιοχή που δεν παρουσίαζε κάποια συγκεκριμένη αλλαγή και έγινε η ανάλυση EDX που αντιστοιχεί στην περιοχή της επιφάνειας του δείγματος.



Εικόνα 4.1: Εικόνα SEM του δείγματος σε μεγέθυνση 100X.



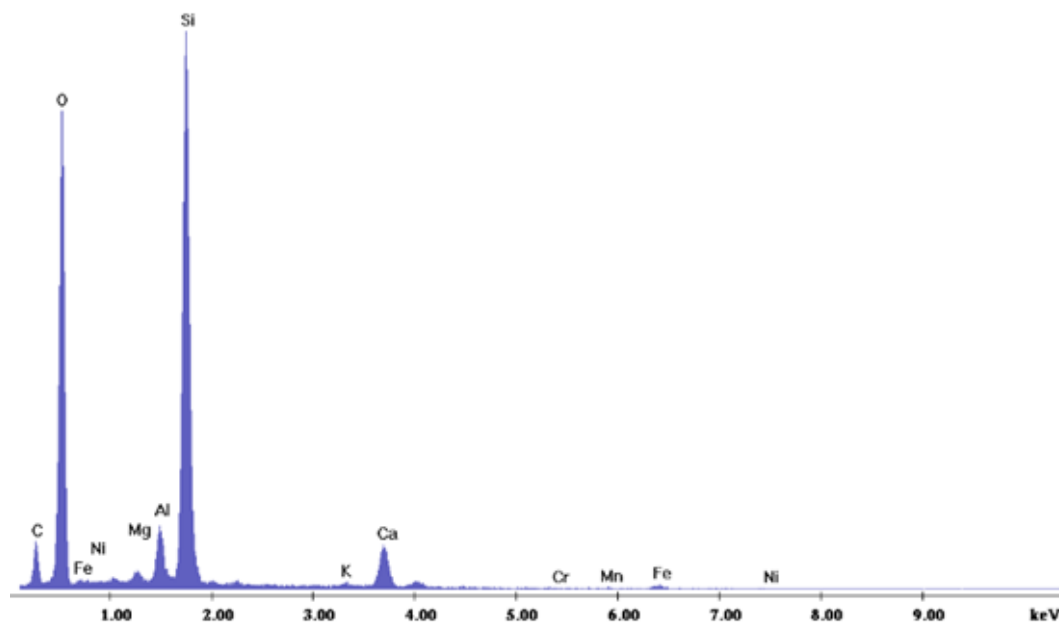
Εικόνα 4.2: Εικόνα SEM του δείγματος σε μεγέθυνση 200X.



Εικόνα 4.3: Εικόνα SEM του δείγματος σε μεγέθυνση 2000X από το whitespot της εικόνας σε μεγέθυνση 100X.

Το φάσμα EDX που λήφθηκε από την εικόνα σε μεγέθυνση 200X παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.40. Παρατηρείται ότι υπάρχει ισχυρή παρουσία πυριτίου [Si] και οξυγόνου [O], καθώς και παρουσία αργιλίου [Al], ασβεστίου [Ca] και άνθρακα [C]. Παρατηρούνται ακόμη, με πολύ μικρή ένταση κορυφών, σίδηρος [Fe], νικέλιο [Ni], μαγνήσιο [Mg], κάλιο [K], μαγγάνιο [Mn] και χρώμιο [Cr]. Η αναλογία κατά βάρος των παραπάνω στοιχείων που υπολογίστηκε από την EDX παρουσιάζεται στον Πίνακα 4.1.

Η ισχυρή ένταση που έχουν στο φάσμα EDX οι κορυφές του πυριτίου, του οξυγόνου, του αργιλίου, του ασβεστίου και του άνθρακα καθώς και τα μεγάλα ποσοστά των παραπάνω στοιχείων στην κατά βάρος αναλογία, οδηγούν στο συμπέρασμα ότι στο δείγμα υπάρχει παρουσία αργιλοπυριτικών ενώσεων με κύρια τον καολινίτη λόγω του χρώματος και παρουσία ασβεστίτη λόγω του μαρμάρου.



Σχήμα 4.40: Φάσμα EDX της εικόνας σε μεγέθυνση 200X

Στοιχείο	Αναλογία % w/w
O	50.04
Si	29.71
C	10.02
Ca	5.11
Al	2.52
Fe	1.29
Mg	0.54
K	0.37
Ni	0.19
Mn	0.16
Cr	0.07
Σύνολο	100

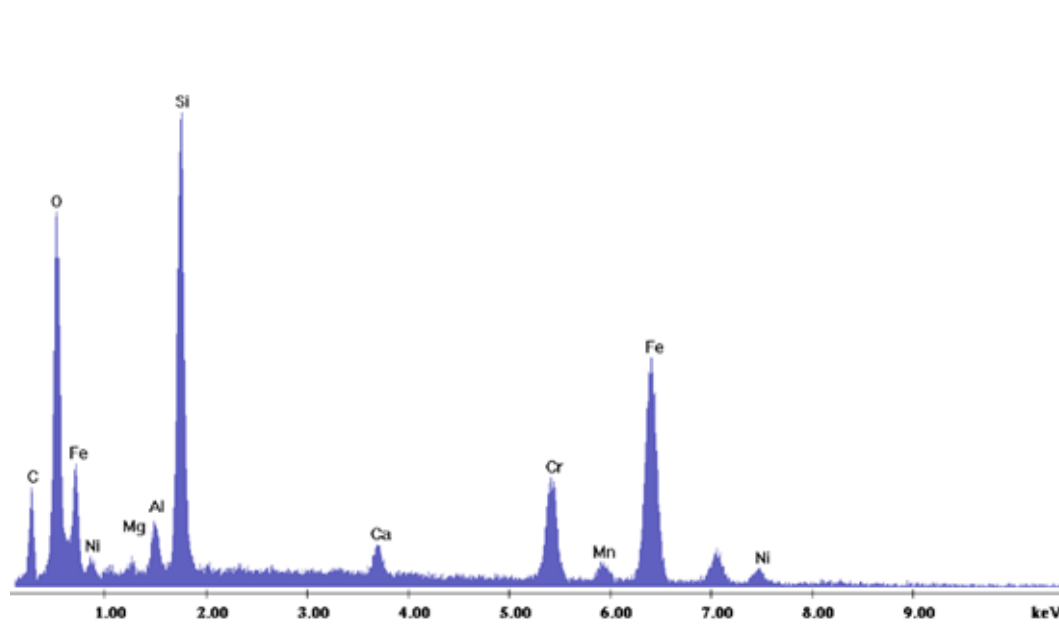
Πίνακας 4.1: Αναλογία % w/w των στοιχείων του φάσματος EDX της εικόνας σε μεγέθυνση 200X.

Το φάσμα EDX που λήφθηκε από την εικόνα σε μεγέθυνση 2000X παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.41. Παρατηρείται ότι υπάρχει ισχυρή παρουσία πυριτίου [Si], οξυγόνου [O] και σιδήρου [Fe] καθώς και παρουσία χρωμίου [Cr], αργιλίου [Al] και άνθρακα [C]. Παρατηρούνται ακόμη ασβέστιο [Ca], νικέλιο [Ni], μαγγάνιο [Mn] και μαγνήσιο [Mg]. Η αναλογία κατά βάρος των παραπάνω στοιχείων που υπολογίστηκε από την EDX παρουσιάζεται στον Πίνακα 4.1.

Η ισχυρή ένταση που έχουν στο φάσμα EDX οι κορυφές του πυριτίου, του οξυγόνου, του σιδήρου και του χρωμίου καθώς και τα μεγάλα ποσοστά των παραπάνω

στοιχείων στην κατά βάρος αναλογία, ιδίως του σιδήρου με ποσοστό 42.53%, οδηγούν στο συμπέρασμα ότι στην συγκεκριμένη περιοχή-σημείο του δείγματος εκτός από αργιλοπυριτικές ενώσεις και ασβεστίτη υπάρχει παρουσία οξειδίου του σιδήρου. Η παρουσία του χρωμίου οφείλεται πιθανότητα στο γεγονός να αποτελεί πρόσμιξη του ορυκτού από όπου προήλθε το οξείδιο του σιδήρου.

Με βάση τις συγκεκριμένες παρατηρήσεις, τις παρατηρήσεις από τις αναλύσεις XRF και FODRS και λόγω του ανοιχτού χρώματος εξάγεται το συμπέρασμα ότι το δείγμα περιέχει σε μικρή ποσότητα κίτρινη όχρα με βασικό συστατικό τον γκαιτίτη ή το λειμωνίτη, ανακατεμένη με χώμα.



Σχήμα 4.41: Φάσμα EDX της εικόνας σε μεγέθυνση 2000X

Στοιχείο	Αναλογία % w/w
Fe	42.53
O	14.89
Si	13.32
Cr	11.80
C	8.47
Ni	4.78
Ca	1.60
Al	1.19
Mn	1.07
Mg	0.34
Σύνολο	100

Πίνακας 4.2: Αναλογία % w/w των στοιχείων του φάσματος EDX της εικόνας σε μεγέθυνση 2000X

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τα φάσματα XRF, FORDS, ATR-FT-IR, FT-IR και EDX, οδήγησαν στην ταυτοποίηση των πιγμένων και στον προσδιορισμό της τεχνικής κατασκευής των τοιχογραφιών του μακεδονικού ταφικού μνημείου, καθώς και του υλικού κατασκευής του επιστυλίου και του δείγματος από περισυλλογή θραύσματος μαρμάρου της ανασκαφής.

- Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τα φάσματα XRF των δειγμάτων σε μορφή σκόνης (δείγματα df1-df5) έδειξαν ισχυρή παρουσία ασβεστίου [Ca]. Το φάσμα FT-IR του δείγματος df1 περιείχε τις χαρακτηριστικές κορυφές του ασβεστίτη [CaCO₃]. Η παρουσία του ασβεστίτη οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η τεχνική της νωπογραφίας ή τεχνική fresco χρησιμοποιήθηκε στην κατασκευή των τοιχογραφιών. Το φάσμα FT-IR του δείγματος df1 περιείχε ακόμη τις χαρακτηριστικές κορυφές του καολινίτη [Al₂Si₂O₅(OH)₄]. Η παρουσία του καολινίτη αποδίδεται είτε στο χρώμα που υπάρχει στο δείγμα είτε στο ασβεστοκονίαμα που χρησιμοποιήθηκε.
- Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τα φάσματα XRF των δειγμάτων από το επιστύλιο (δείγματα 1-4) και στο δείγμα από περισυλλογή θραύσματος μαρμάρου της ανασκαφής έδειξαν επίσης ισχυρή παρουσία ασβεστίτη. Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα πως το υλικό κατασκευής του επιστυλίου και του θραύσματος είναι το μάρμαρο, καθώς ο ασβεστίτης μαζί με το δολομίτη είναι τα ορυκτά που το αποτελούν.
- Το φάσμα XRF του δείγματος σκόνης df1 (σκούρου κόκκινου χρώματος) διαπιστώθηκε ότι αποτελείται από κιννάβαρι [HgS], λόγω της ισχυρής παρουσίας υδραργύρου [Hg]. Το κιννάβαρι είναι η μόνη χρωστική της αρχαιότητας που περιέχει υδράργυρο.
- Το δείγμα σκόνης df2 (σκούρου μπλε χρώματος) περιέχει αιγυπτιακό μπλε [CaO·CuO·4SiO₂]. Η ταυτοποίηση προέκυψε από την ανίχνευση του χαλκού [Cu] στο φάσμα XRF και από τη σύγκριση των φασμάτων FODRS του δείγματος με το αντίστοιχο του αιγυπτιακού μπλε αναφοράς.
- Το φάσμα XRF του δείγματος σκόνης df3 (κίτρινου χρώματος) έδειξε ισχυρή παρουσία σιδήρου [Fe]. Η συγκεκριμένη μέτρηση οδηγεί στην παρουσία κίτρινης ώχρας με βασικό συστατικό τον γκαιτίτη [FeO(OH)] ή τον λειμωνίτη [FeO(OH)·H₂O]. Τα φάσματα FODRS και FT-IR επιβεβαίωσαν την παρουσία της συγκεκριμένης χρωστικής.
- Το δείγμα σκόνης df4 (απροσδιορίστου σκούρου χρώματος) αποτελείται από συνδυασμό χρωστικών: αιγυπτιακό μπλε [CaO·CuO·4SiO₂] και άμορφος άνθρακας [C], όπως προέκυψε από το φάσμα FT-IR του δείγματος. Το φάσμα XRF έδειξε ισχυρή παρουσία χαλκού [Cu] και τα φάσματα FODRS ακολουθούσαν το σιγμοειδή χαρακτήρα του αντίστοιχου φάσματος αναφοράς του αιγυπτιακού μπλε.

- Το φάσμα XRF του δείγματος σκόνης df5 (σκούρου μπλε χρώματος) εμφάνισε έντονη κορυφή χαλκού [Cu] και υδραργύρου [Hg]. Αυτό υποδεικνύει την παρουσία συνδυασμού χρωστικών: αιγυπτιακό μπλε [CaO·CuO·4SiO₂] και κιννάβαρι [HgS] αντίστοιχα.
- Το δείγμα (1) από το επιστύλιο (κόκκινου χρώματος) περιέχει κόκκινη ώχρα με βασικό συστατικό τον αιματίτη [Fe₂O₃]. Αυτό διαπιστώθηκε από την ισχυρή κορυφή σιδήρου στο φάσμα XRF και από τη σύγκριση των φασμάτων FODRS του δείγματος και του αντίστοιχου φάσματος της κόκκινης ώχρας αναφοράς.
- Το δείγμα (2) από το επιστύλιο (μπλε χρώματος) αποτελείται από το αιγυπτιακό μπλε [CaO·CuO·4SiO₂], λόγω της ισχυρής παρουσίας χαλκού [Cu] στο φάσμα XRF και από τη σύγκριση των φασμάτων FODRS του δείγματος με το αντίστοιχο του αιγυπτιακού μπλε αναφοράς.
- Το δείγμα (3) από το επιστύλιο (μπεζ χρώματος) αποτελείται από συνδυασμό χρωστικών: ασβεστίτης και κίτρινη ώχρα με βασικό συστατικό τον γκαιτίτη [FeO(OH)] ή το λειμωνίτη [FeO(OH)·H₂O]. Αυτό προέκυψε από την παρουσία του ασβεστίου [Ca] στο φάσμα XRF και από τα κοινά χαρακτηριστικά που παρουσιάζουν τα φάσματα FODRS με το αντίστοιχο φάσμα της κίτρινης ώχρας αναφοράς.
- Το δείγμα (4) από το επιστύλιο (καφέ χρώματος), περιείχε κόκκινη ώχρα ή κίτρινη ώχρα ή συνδυασμό τους. Το φάσμα XRF εμφάνισε έντονη κορυφή σιδήρου [Fe]. Τα φάσματα FODRS και FT-IR είχαν κοινά στοιχεία με τα αντίστοιχα φάσματα αναφοράς της κόκκινης ώχρας με βασικό συστατικό τον αιματίτη [Fe₂O₃] και της κίτρινης ώχρας με βασικό συστατικό τον γκαιτίτη [FeO(OH)] ή το λειμωνίτη [FeO(OH)·H₂O].
- Το δείγμα από την περισυλλογή θραύσματος μαρμάρου της ανασκαφής (ανοιχτού χρώματος) περιέχει κίτρινη ώχρα με βασικό συστατικό τον γκαιτίτη [FeO(OH)] ή το λειμωνίτη [FeO(OH)·H₂O]. Αυτό διαπιστώθηκε από την ισχυρή παρουσία σιδήρου [Fe] στο φάσμα XRF. Επίσης, από τα φάσματα EDX επιβεβαιώθηκε η παρουσία της συγκεκριμένης χρωστικής σε ορισμένες περιοχές της επιφάνειας του δείγματος.

Τα αποτελέσματα αυτής της ερευνητικής εργασίας επιβεβαίωσαν ότι η συνδυαστική εφαρμογή των φασματοσκοπικών και μη καταστρεπτικών τεχνικών ανάλυσης XRF, VIS-Near IR FODRS, FT-IR και SEM-EDX είναι η πλέον κατάλληλη για τον προσδιορισμό των πιγμένων και τον χαρακτηρισμό των υλικών πολιτισμικών αντικειμένων μεγάλης ιστορικής αξίας.

6. ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΣΥΝΕΧΙΣΗ ΤΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ

Η συνδυαστική μελέτη των φασματοσκοπικών και μη καταστρεπτικών μεθόδων XRF, FORDS, FT-IR και SEM-EDX είναι κατάλληλη για την ταυτοποίηση των πιγμένων και τον χαρακτηρισμό των υλικών πολιτισμικών αντικειμένων μεγάλης ιστορικής αξίας. Για την συνέχιση της έρευνας προτείνονται οι παρακάτω ενέργειες:

- Η διεξαγωγή *επιτόπου* μετρήσεων με τη χρήση των φορητών οργάνων XRF, FORDS, FT-IR είναι απαραίτητη. Αυτό είναι πολύ σημαντικό, ειδικά σε αντικείμενα πολιτιστικής κληρονομιάς όπου η δειγματοληψία δεν επιτρέπεται.
- Η ολοκλήρωση των αναλύσεων των δειγμάτων με την μέθοδο της SEM-EDX ώστε να διερευνηθεί η μορφολογία τους και να προσδιοριστεί η χημική τους σύσταση. Αυτό κυρίως αφορά τα δείγματα που περιέχουν συνδυασμό χρωστικών, καθώς με την μέθοδο SEM-EDX μπορεί να προσδιοριστεί περισσότερο ο τρόπος συνδυασμού τους.
- Εφόσον επιτραπεί και άλλη δειγματοληψία από τα ίδια ή και άλλα σημεία του ταφικού μνημείου, προτείνονται να διεξαχθούν και άλλες φασματοσκοπικές μέθοδοι:
 - Περιθλασιμετρία ακτίνων X (X-ray Diffraction, XRD) για τον προσδιορισμό των κρυστάλλων των ορυκτών που αποτελούν τα πιγμένα.
 - Φασματοσκοπία Raman για την περαιτέρω ανάλυση της μοριακής δομής των πιγμένων, ως συμπλήρωμα της FT-IR.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ελληνική και ξενόγλωσση βιβλιογραφία

1. Αλεξοπούλου-Αγορανού Αθηνά. (1993) Θετικές επιστήμες και έργα τέχνης. Εκδ. Γκόνης, Αθήνα.
2. Χειλάκου Ελένη. (2011) Η εφαρμογή των Φασματοσκοπικών και Μη Καταστρεπτικών Μεθόδων στον χαρακτηρισμό, τον έλεγχο της φθοράς και τη συντήρηση-αποκατάσταση ιστορικών έργων. Διδακτορική Διατριβή στον Τομέα Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών της Σχολής Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, Αθήνα. Επιβλέπουσα: Μ. Κουή
3. Cheilakou, E., Kartsonaki, M., Kouï, M., Callet, P. (2009) A Non Destructive study of the identification of pigments on monuments by colorimetry. *Int. J. Microstructure and Materials Properties* 4 (1), pp. 112-127.
4. Kouï, M., Kartsonaki, M., Callet P., Cheilakou, E. (2007) Non destructive identification of the colouring substances on the monuments studied by colorimetry. In *Proc. the 4th International Conference on Non - Destructive Testing (ICNDT) of Hellenic Society, Crete, Greece*
5. Χειλάκου, Ε., Κουή, Μ. (2008) Εφαρμογή της Φασματοσκοπίας Ορατού για το μη καταστρεπτικό προσδιορισμό της χημικής σύστασης πιγμέντων και προϊόντων επιφανειακής διάβρωσης μεταλλικών αντικειμένων. Πρακτικά 6ο Εθνικό Συνέδριο Μη Καταστροφικών Ελέγχων, Αθήνα, CD ROM.
6. Χρυσάνθου Αντρέας. (2010) Εφαρμογή των τεχνικών της Φασματοσκοπίας Περίθλασης Ακτινών-Χ (XRD) και του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) στη μελέτη τοιχογραφιών της Ύστερο- Ρωμαϊκής περιόδου από το Κούριο-Κύπρος. Διπλωματική Εργασία στο πλαίσιο του ΔΠΜΣ «Προστασία, Συντήρηση και Αποκατάσταση Έργων Τέχνης και Μηχανισμών», ΑΠΘ, Θεσσαλονίκη.
7. Στεφανάκη Ελένη-Χρυσάνθη. (2010) Διερεύνηση των χρωστικών των τοιχογραφιών του Ναού της Μονής Αβέλ (Βησσάνη, Ηλείου). Μεταπτυχιακή εργασία στο πλαίσιο του Δ.Π.Μ.Σ «Φυσική και Τεχνολογία Υλικών», ΑΠΘ, Θεσσαλονίκη.
8. Sister Danilia, Tsakalof, A., Bairachtari, K., Chryssoulakis, Y. (2007) The Byzantine wall paintings from the Protaton Church on Mount Athos, Greece: tradition and science. *Journal of Archaeological Science* 34, pp. 1971-1984.
9. Λαμπρόπουλος Ν. Βασίλειος. (2003) Περιβάλλον Μνημείων, Μουσείων και Αρχαιολογικών Χώρων. Αθήνα
10. Stuart Barbara. (2007) *Analytical Techniques in Materials Conservation*. John Wiley & Sons, Ltd. West Sussex, England.
11. Ορφανάκος, Β. (2004) Χρωματομετρία, Βασικές Αρχές. Εκδ. Αθ. Σταμούλης, Αθήνα.

12. Μαρκόπουλος Α. Χρήστος. (2011) Μη καταστρεπτικός προσδιορισμός και ταυτοποίηση των πιγμέντων σε ιστορικές τοιχογραφίες με τη χρήση φασματοσκοπικών μεθόδων. Μεταπτυχιακή Εργασία στο πλαίσιο του Δ.Π.Μ.Σ «Προστασία Μνημείων. Β' Κατεύθυνση: Υλικά και Επεμβάσεις Συντήρησης», ΕΜΠ, Αθήνα. Επιβλέπουσα: Μ. Κουή
13. Nicholas Eastaugh, Valentine Walsh, Tracey Chaplin and Ruth Siddall. *Pigment Compendium - A Dictionary and Optical Microscopy of Historic Pigments (Colors Paint Art)*, Published by Elsevier, 2008
14. Pliny the Elder, *The Natural History* (eds. John Bostock, M.D., F.R.S., H.T. Riley, Esq., B.A.)
15. Brecoulaki, H.; Perdikatsis, V. 'Ancient painting on Macedonian funerary monuments, IV–III centuries BC: A comparative study of the use of colour' *Proceedings of the conference Colour in Ancient, Greece: The role of colour in ancient Greek art and architecture, 700–31 BC*. Thessaloniki, Greece (2002) 147–154
16. Ντούμας Χρήστος, Ζαφειροπούλου Ντιάνα. (1992) *Οι τοιχογραφίες της Θήρας*. Ίδρυμα Θήρας, Αθήνα.
17. Περδικάτσης Β. (1993) *Ανάλυση Χρωστικών Ουσιών Αρχαίων Ελληνικών Μνημείων Τέχνης*. Τέχνη και Τεχνολογία: Πρακτικά Επιστημονικού Συμποσίου: Αθήνα 13 & 14 Νοεμβρίου 1993. Αθήνα: Δ/ση Καλλιτεχνικής Συντήρησης και Αποκατάστασης Έργων Τέχνης, σελ. 50- 59.
18. Μ. Όξενκιουν- Πετροπούλου, *Φασματομετρικές Μέθοδοι*, Γ' Έκδοση, Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα 2012
19. Μ. Κουή, *Μέθοδοι και Τεχνικές Ανάλυσης και Χαρακτηρισμού των Υλικών*, Ε.Μ.Π. Αθήνα 2005
20. *Εργαστηριακός οδηγός του μαθήματος Επιστήμη & Τεχνική Υλικών του Τομέα Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ*, Αθήνα 2014
21. *Solid-State Chem_ch3 Crystallography and Diffraction*
22. Μ. Κουή, Ε. Χειλάκου, Π. Θεοδορακέας, Β. Δρίτσα, Ν. Αβδελίδης, *Μη Καταστρεπτικές και Φασματοσκοπικές Μέθοδοι Εξέτασης των Υλικών Θεωρία, Τεχνικές και Εφαρμογές*, Ελληνικά Ακαδημαϊκά Ηλεκτρονικά, Συγγράμματα και Βοηθήματα, Αθήνα 2015
23. Aaron N. Shugar, Jennifer L. Mass, *Studies In Archaeological Sciences, Handheld XRF for Art and Archaeology*, Leuven University Press, Leuven, 2012, pp 31-34
24. Skoog D.A., Holler F.J., Nieman T.A. (2005) *Αρχές Ενόργανης Ανάλυσης*. Μετάφραση Καραγιάννης Μ., Ευσταθίου Κ., Χανιωτάκης Ν. Εκδόσεις Κωσταράκης, Αθήνα.
25. Roberto Cesareo, Giovanni E. Gigante, Alfredo Castellano, Stefano Ridolfi. (2009) *Portable and Handheld Systems for Energy-dispersive X-ray Fluorescence Analysis*. *Encyclopedia of Analytical Chemistry* R.A. Meyers, John Wiley & Sons Ltd.

26. Κουή Μαρία. (2007) Σημειώσεις για το μάθημα επιλογής «Ειδικές τεχνολογίες συντήρησης και προστασίας» του ΔΠΜΣ “Προστασία Μνημείων” της Β’ Κατεύθυνσης “Υλικά και επεμβάσεις συντήρησης”. Τομέας Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών της Σχολής Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, Αθήνα.
27. Νταραράς Ευάγγελος. (2008) Φωτοκαταλυτική Συμπεριφορά των Στηριζόμενων σε Οξειδικούς Φορείς Φουλερενίων. Διδακτορική Διατριβή, ΔΠΜΣ στις Περιβαλλοντικές Επιστήμες, Πανεπιστήμιο Πατρών.
28. Θ. Θεοφανίδης, Ι. Αναστασοπούλου, Φασματοσκοπία Δονήσεων. Συμμετρία. Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα, 1997
29. Μ. Ώξενκιουν- Πετροπούλου, Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης, Εργαστηριακές Ασκήσεις, Α. Παππά, 3η Έκδοση Ε.Μ.Π., Αθήνα 2009
30. Ι. Αναστασοπούλου, Θ. Θεοφανίδης, Βιοϋλικά, Χημικός δεσμός δότη- δέκτη , Μακρομόρια - Υπερμόρια, ΕΜΠ, Αθήνα, 2010
31. An Introduction to Electron Microscopy, booklet from FEI
32. Antonino Cosentino, FODRS Spectral Database of Historical Pigments in Different Binders, Article in E-conservation Journal, September 2014
33. M. Aceto, A. Agostino, G. Fenoglio, A. Idone, M. Gulmini, M. Picollo, P. Ricciardi, J. K. Delaney, Characterisation of colourants on illuminated manuscripts by portable fibre optic UV-visible-NIR reflectance spectrophotometry, Royal Society of Chemistry, 2014
34. E. L. Kendix, Transmission and Reflection (ATR) Far- Infrared Spectroscopy Applied in the Analysis of Cultural Heritage Materials, Dottorato di Ricerca, Science For Conservation, Alma Mater Studiorum- Universita di Bologna, 2009
35. C. Genestar, C. Pons, Earth pigments in painting: characterisation and differentiation by means of FT-IR spectroscopy and SEM- EDS microanalysis, Anal Bioanal Chem 382, pp 269- 274, 2005
36. J. L. Mortimore, L. R. Marshall, M. J. Almond, P. Hollins, W. Matthews, Analysis of red and yellow ochre samples from Clearwell Caves and Çatalhöyük by vibrational spectroscopy and other techniques, Spectrochimica Acta Part A 60, pp 1179- 1188, 2004
37. R. Newman, Some applications of infrared spectroscopy in the examination of painting materials, Journal of the American Institute for Conservation 19, 1980, pp 42-62
38. D. Bikiaris, Sister Daniila, S. Sotiropoulou, O. Katsimbiri, E. Pavlidou, A.P. Moutsatsou, Y. Chryssoulakis, Ochre- differentiation through micro- Raman and micro- FT-IR spectroscopies: application on wall paintings at Meteora and Mount Athos, Greece, Spectrochimica Acta Part A 56, pp 3-18, 1999
39. J. L. Rendon, C. J. Serna, IR Spectra of Powder Hematite: Effects of particle size and shape, Clay Minerals 16, 1981, pp 375- 381
40. C. E. Silva, L. P. Silva, H. G. M. Edwards, L. F. C. de Oliveira, Diffuse reflection FT-IR spectral database of dyes and pigments, Anal Bioanal Chem 386, pp 2183- 2191, 2006

41. C. Montagner, D. Sanches, J. Pedroso, M. J. Melo, M. Vilarigues, Ochres and earths: Matrix and chromophores characterization of 19th and 20th century artist materials, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 103, pp 409- 416, 2013
42. S. Vahur, A. Teearu, I. Leito, ATR- FT- IR spectroscopy in the region of 550-230cm⁻¹ for identification of inorganic pigments, *Spectrochimica Acta Part A* 75 (2010): *Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, pp 1061- 1072
43. M.L. Franquelo, A. Duran, L.K. Herrera, M.C. Jimenez de Haro, J.L. Perez-Rodriguez, Comparison between micro- Raman and micro- FT-IR spectroscopy techniques for the characterization of pigments from Southern Spain Cultural Heritage, *Journal of Molecular Structure* 924- 926 (2009), p: 404- 412
44. J. A. Goldsmith, S. D. Ross, The infrared spectra of azurite and malachite, *Spectrochimica Acta*, Vol. 24A, pp. 2131-2137, 1968
45. A. Roy, *Artists' Pigments, A Handbook of their History and Characteristics*, Volume 2, National Gallery of Art, Washington, distributed by Oxford University Press, New York, 1993
46. S. Bruni, F. Cariati, F. Casadio, L. Toniolo, Spectrochemical characterization by micro- FT-IR spectroscopy of blue pigments in different polychrome works of art, *Vibrational Spectroscopy* 20 (1991) pp 15-25
47. S. Richter, A. Schwedt, EMC 2008, 14th European Microscopy Congress, 1-5 September 2008, Aachen, Germany, Volume 2, Materials Science, Springer 2008
48. G.A. Mazzocchin, F. Agnoli, M. Salvadori, Analysis of Roman age wall paintings found in Pordenone, Trieste and Montegrotto, *Talanta* 64 (2004) pp 732- 741
49. T. Cavaleri, A. Giovagnoli, M. Nervo, Pigments and mixtures identification by Visible Reflectance Spectroscopy, *Procedia Chemistry* 8, 2013, pp 45- 54

Διαδικτυακές πηγές

50. www.cdspredictable.wordpress.com
51. www.geology.com
52. www.minerals.net
53. www.geo.auth.gr
54. www.kaufmann-mercantile.com
55. www.oliviart-gr.blogspot.gr
56. www.manoharinternational.com
57. www.naturalpigments.com
58. www.cinnabarstone.wordpress.com
59. www.sinopia.com
60. www.essentialvermeer.com
61. www.britannica.com

62. www.dakotamatrix.com
63. www.mineral.esci.umn.edu
64. www.img.irocks.com
65. www.midgagmsorg.ipage.com
66. www.ancient-origins.net
67. www.chemistryworld.com
68. www.jcsparks.com
69. www.indigodye.org
70. www.webexhibits.org
71. www.healingcrystals.com
72. www.mindat.org
73. www.webmineral.com
74. www.minerals-of-the-world.weebly.com
75. www.gemstonesadvisor.com
76. www.physicsgg.me
77. www.omega.physics.uoi.gr
78. www.alloytester.com
79. www.horiba.com
80. www.panalytical.com
81. www.learnxrf.com
82. www.colorcodehex.com
83. www.osapublishing.org
84. www.chemicool.com
85. www.wanda.fiu.edu
86. www.perkinelmer.com
87. www.bruker.com
88. www.oceanoptics.com
89. www.fors.ifac.cnr.it
90. www.slooporganicchemistry.com