



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

## **ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**



**«ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΒΑΣΗΣ ΦΑΣΜΑΤΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ESEM-EDX,  
ATR-FTIR, XRF, FODRS ΠΙΓΜΕΝΤΩΝ ΑΝΑΦΟΡΑΣ ΠΟΥ ΤΑΥΤΟΠΟΙΟΥΝΤΑΙ  
ΣΕ ΕΡΓΑ ΤΕΧΝΗΣ ΔΙΑΦΟΡΩΝ ΙΣΤΟΡΙΚΩΝ ΠΕΡΙΟΔΩΝ»**

**ΚΑΛΟΓΙΑΝΝΑΚΗ ΝΑΥΣΙΚΑ ΜΑΡΙΑ**

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

**ΑΘΗΝΑ 2018**

### **Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή**

- Κουή Μαρία, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π. (Επιβλέπουσα)
- Καραγιάννη Χάιδω-Στεφανία, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.
- Χαραλάμπους Αικατερίνη, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<b>ΠΡΟΛΟΓΟΣ</b> .....	<b>5</b>
<b>ΠΕΡΙΛΗΨΗ</b> .....	<b>6</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>8</b>
<b>1. ΓΕΝΙΚΟ ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</b> .....	<b>9</b>
<b>1.1 Δομικά στοιχεία ζωγραφικών έργων τέχνης</b> .....	<b>9</b>
1.1.1 Υπόστρωμα-Προετοιμασία .....	9
1.1.2 Οργανικά μέσα - Φορείς .....	10
1.1.3 Διαλυτικά μέσα .....	11
1.1.4 Χρωματικό στρώμα .....	12
<b>1.2 Τα πιγμέντα</b> .....	<b>13</b>
<b>1.3 Ιδιότητες των πιγμέντων</b> .....	<b>13</b>
<b>1.4 Οι κυριότερες χρωστικές στην αρχαιότητα</b> .....	<b>16</b>
1.4.1 Λευκά χρώματα .....	16
1.4.2 Μαύρα χρώματα .....	19
1.4.3 Κόκκινα χρώματα .....	20
1.4.4 Κίτρινα χρώματα .....	24
1.4.5 Μπλε χρώματα .....	27
1.4.6 Πράσινα χρώματα .....	31
<b>1.5 Τεχνικές κατασκευής τοιχογραφίας κατά την αρχαιότητα</b> .....	<b>32</b>
1.5.1 Νωπογραφία ή fresco .....	33
1.5.2 Ξηρογραφία ή secco.....	34
<b>1.6 Βασικοί παράγοντες φθοράς των τοιχογραφιών</b> .....	<b>35</b>
<b>2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ</b> .....	<b>39</b>
<b>2.1 Γενικά στοιχεία</b> .....	<b>39</b>
<b>2.2 Φασματοσκοπία Διάχυτης Ανάκλασης (UV- VIS- Near IR) με Οπτική ίνα (Fiber Optics Diffuse Reflectance Spectroscopy, FODRS)</b> .....	<b>40</b>
2.2.1 Φυσική των χρωμάτων και Χρωματομετρία.....	41
2.2.2 Θεωρία των Kubelka –Munk .....	43
2.2.3 Μοριακή δομή και φάσματα διάχυτης ανάκλασης.....	44
2.2.4 Φασματοφωτόμετρο ανάκλασης και διάχυτης ανάκλασης με οπτική ίνα (FODRS).....	47
<b>2.3 Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων Χ (XRF)</b> .....	<b>48</b>

2.4	<b>Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier με Αποσβένουσα Ολική Ανάκλαση (Attenuated Total Reflectance-Fourier Transform Infrared Spectroscopy, ATR-FTIR) .....</b>	<b>54</b>
2.4.1	Γενικά στοιχεία για την υπέρυθρη ακτινοβολία .....	54
2.4.2	Φασματοσκοπία υπέρυθρης ακτινοβολίας .....	55
2.4.3	Δόνηση πολυατομικών μορίων.....	57
2.5	<b>Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης με Φασματοφωτόμετρο Ενεργειακής Διασποράς Ακτινών Χ (Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X-Ray Analysis, ESEM-EDX) .....</b>	<b>61</b>
3.	<b>ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....</b>	<b>64</b>
3.1	<b>ΣΚΟΠΟΣ .....</b>	<b>64</b>
3.2	<b>Μη Καταστρεπτικές Μέθοδοι Ανάλυσης - Μεθοδολογία διεξαγωγής μετρήσεων .....</b>	<b>68</b>
3.2.1	Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτινών Χ (X-Ray Fluorescence, XRF) .....	68
3.2.2	Φασματοσκοπία Διάχυτης Ανάκλασης με Οπτική Ίνα (Fiber Optics Diffuse Reflectance Spectroscopy, FODRS) στην ορατή και την εγγύς (VIS-NearIR) υπέρυθρη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος .....	69
3.2.3	Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier με Αποσβένουσα Ολική Ανάκλαση (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR) .....	71
3.2.4	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης σε συνδυασμό με Φασματοφωτόμετρο Ενεργειακής Διασποράς Ακτινών Χ (Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X-Ray Analysis, ESEM-EDX) .	73
4.	<b>ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ .....</b>	<b>75</b>
4.1	<b>Αποτελέσματα των <i>in situ</i> μετρήσεων FODRS των χρωματικών εντυπώσεων. .</b>	<b>75</b>
4.1.1	Ανάλυση και αναγνώριση των κόκκινων χρωματικών εντυπώσεων.....	75
4.1.2	Ανάλυση και αναγνώριση των κίτρινων χρωματικών εντυπώσεων.....	76
4.1.3	Ανάλυση και αναγνώριση των κεραμιδί-πορτοκαλί χρωματικών εντυπώσεων .....	77
4.1.4	Ανάλυση και αναγνώριση των πράσινων χρωματικών εντυπώσεων.....	78
4.1.5	Ανάλυση και αναγνώριση των μπλε χρωματικών εντυπώσεων.....	79
4.2	<b>Αποτελέσματα <i>in situ</i> μετρήσεων XRF στις πράσινες και μπλε χρωματικές εντυπώσεις .....</b>	<b>80</b>
4.2.1	Πράσινες χρωστικές .....	80

4.2.2	Μπλε χρωστικές .....	81
<b>4.3</b>	<b>Ανάλυση με εργαστηριακές μεθόδους.....</b>	<b>82</b>
4.3.1	Αποτελέσματα μετρήσεων ESEM-EDX στις μπλε χρωστικές .....	82
4.3.2	Αποτελέσματα μετρήσεων ATR-FTIR στις μπλε και πράσινες χρωστικές..	83
<b>5.</b>	<b>ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....</b>	<b>87</b>
<b>6.</b>	<b>ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΣΥΝΕΧΙΣΗ ΤΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ .....</b>	<b>88</b>
	<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....</b>	<b>87</b>

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στην Εργαστηριακή Μονάδα μη Καταστρεπτικών Ελέγχων του Τομέα ΙΙΙ «Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών» της Σχολής Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, με σκοπό την επί τόπου και ταυτόχρονα μη καταστρεπτική ταυτοποίηση των χρωστικών ουσιών σε τοιχογραφίες που διακοσμούν την Εκκλησία «Della SS Annunziata» που βρίσκεται στην L 'Aquila της Ιταλίας, με τη χρήση φασματοσκοπικών μη καταστρεπτικών μεθόδων.

Πραγματοποιήθηκε με τη συμβολή επιστημονικών συνεργατών τους οποίους θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά.

Με την ολοκλήρωση της Διπλωματικής εργασίας επιθυμώ να εκφράσω πρώτα από όλα τις ευχαριστίες μου στην Επιβλέπουσα Καθηγήτρια ΕΜΠ Κουή Μαρία, για την ανάθεση της εργασίας καθώς και για την καθοδήγηση και τις πολύτιμες επιστημονικές συμβουλές της κατά τη διάρκεια της παρούσας εργασίας.

Επίσης, ευχαριστώ τα μέλη Δ.Ε.Π. της Τριμελούς μου Επιτροπής, κ. Καραγιάννη Χάιδω-Στεφανία και κ. Χαραλάμπους Αικατερίνη για τις εύστοχες παρατηρήσεις τους.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω επίσης την Δρ. Ελένη Χειλάκου, χημικό μηχανικό καθώς και την Δρ. Βασιλική Δρίτσα, χημικό, μέλος ΕΔΙΠ ΕΜΠ, για τη συμβολή τους και τις επιστημονικές γνώσεις που μου παρείχαν κατά το διάστημα εκπόνησης και ολοκλήρωσης της εργασίας.

Θα ήθελα επίσης να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στην οικογένειά μου για την υποστήριξή τους και την υπομονή τους στο πρόσωπό μου.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες σε όλους μου τους φίλους/ες.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την αδερφή μου Δήμητρα Καλογιαννάκη που βρίσκεται δίπλα μου και με στηρίζει στις καλές και στις δύσκολες στιγμές.

Αθήνα, Ιούνιος 2018

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Αντικείμενο της διπλωματικής αυτής εργασίας αποτελεί η επί τόπου και ταυτόχρονα μη καταστρεπτική ταυτοποίηση των χρωστικών ουσιών σε τοιχογραφίες, που διακοσμούν την Εκκλησία «Della SS Annunziata» που βρίσκεται στην πόλη L'Aquila της Ιταλίας, σε συνδυασμό με αναλυτικές εργαστηριακές μεθόδους.

Για τη μελέτη αυτή εφαρμόστηκαν η φορητή μη καταστρεπτική μέθοδος της Φασματοσκοπίας Διάχυτης Ανάκλασης με οπτική ίνα (Fiber Optics Diffuse Reflectance Spectroscopy, FODRS) στην ορατή και κοντινή υπέρυθρη περιοχή (VIS-NearIR) του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος και η φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων X (XRF). Αυτές οι μέθοδοι εφαρμόστηκαν για τη διεξαγωγή *in-situ* μετρήσεων στις χρωματικές εντυπώσεις των τοιχογραφιών, με στόχο τον χαρακτηρισμό της στοιχειακής χημικής σύστασης των πιγμέντων τους.

Επιπλέον, ελήφθησαν μικρές ποσότητες δειγμάτων των χρωματικών επιστρώσεων από μερικές χρωματικές εντυπώσεις των τοιχογραφιών, με σκοπό την πραγματοποίηση μετρήσεων στο εργαστήριο, με χρήση της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης με Φασματοφωτόμετρο Ενεργειακής Διασποράς Ακτίνων X (Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X-Ray Analysis, ESEM-EDX) και της Φασματοσκοπίας Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier με Αποσβένουσα Ολική Ανάκλαση (Attenuated Total Reflectance-Fourier Transform Infrared Spectroscopy, ATR-FTIR)

Οι χρωστικές που ανιχνεύθηκαν στις τοιχογραφίες είναι το κόκκινο και το κίτρινο της ώχρας, με τη μορφή αιματίτη και γκαιτίτη αντίστοιχα, η ανάμιξη κόκκινου και κίτρινου της ώχρας για την παραγωγή των κεραμικών-πορτοκαλί χρωματισμών, η πράσινη γη πιθανότατα με τη μορφή γλαυκονίτη και το ανοιχτό μπλέ χρώμα καθώς και το γαλάζιο με γκρι απόχρωση, θα μπορούσε να αποδοθεί στην παρουσία του σμάλτου. Η παρουσία του ασβεστίτη σε συνδυασμό με το συνδετικό μέσο, την πρωτεΐνη, προσδιορίζεται σε όλα τα δείγματα, αποδεικνύοντας την εφαρμογή μιας μικτής τεχνικής τοιχογραφίας που περιλάμβανε την νωπογραφία και τη ξηρογραφία.

Τα αποτελέσματα της παρούσας διπλωματικής εργασίας επιβεβαίωσαν ότι η συνδυαστική εφαρμογή των μη καταστρεπτικών τεχνικών ανάλυσης ESEM-EDX, ATR-FTIR, XRF, και FODRS είναι αξιόπιστη και κατάλληλη για τον προσδιορισμό των πιγμένων και τον χαρακτηρισμό των υλικών πολιτισμικών αντικειμένων.



## **ABSTRACT**

The subject of this diplomatic work is the on-site and at the same time non-destructive identification of dyestuffs in frescoes decorating the Della SS Annunziata Church in L 'Aquila, Italy, in conjunction with analytical laboratory methods.

For this study, the portable Non-Destructive Method of Fiber Optic Diffuse Reflectance Spectroscopy (FODRS) was applied to the visible and near infrared (VIS-NearIR) range of the electromagnetic spectrum and XRF fluorescence spectroscopy. These methods were used to perform in-situ measurements on the color impressions of frescoes in order to characterize the elemental chemical composition of their pigments.

In addition, small amounts of samples of color coatings were obtained from some color impressions of frescoes in order to perform measurements in the laboratory using Scanning Electron Microscopy Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X-Ray Analysis, ESEM- EDX) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy with Attenuated Total Reflectance (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, ATR-FTIR).

The pigments detected in the frescoes are the ocher red and yellow, in the form of hematite and goethite, respectively, the mixture of red and yellow ocher for the production of ceramic-orange colors, the green earth probably in the form of glauconite and the open blue color as well as blue in gray, could be attributed to the presence of enamel. The presence of calcite in combination with the binding agent, the protein, is determined in all samples, demonstrating the application of a mixed fresco technique that included fresco and xerography.

The results of this diploma thesis confirmed that the combined application of non-destructive analysis techniques ESEM-EDX, ATR-FTIR, XRF, and FODRS is reliable and suitable for the determination of pigments and the characterization of cultural objects.

# 1. ΓΕΝΙΚΟ ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

## 1.1 Δομικά στοιχεία ζωγραφικών έργων τέχνης

### 1.1.1 Υπόστρωμα-Προετοιμασία

Υπόστρωμα ή κονίαμα ή επίχρισμα ονομάζεται μία κατάλληλα προετοιμασμένη επιφάνεια πάνω στην οποία τοποθετούνται τα χρωματικά στρώματα που αποτελούν μία τοιχογραφία.

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. 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  $[\text{ZnO}]$ . Ενώ 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 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 οξειδίο του ασβεστίου [CaO]. Έπειτα το οξειδίο του ασβεστίου με προσθήκη νερού σχηματίζεται σε υδροξειδίο του ασβεστίου [Ca(OH)<sub>2</sub>], 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.

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 στις χρωστικές. Για τον ίδιο λόγο οι μικρές ποσότητες άμμου που χρησιμοποιούνται πρέπει να προέρχονται από ποταμίσις άμμο ώστε να μην περιέχουν άλατα, τα οποία έχουν παρόμοιες επιδράσεις με την υγρασία. [1-8]

### *1.1.2 Οργανικά μέσα - Φορείς*

Οι ουσίες που χρησιμοποιούνται ως μέσα στα ζωγραφικά έργα έχουν την ιδιότητα να στερεοποιούνται με την πάροδο του χρόνου ενώ ταυτόχρονα παρουσιάζουν διπλή λειτουργία. Όταν βρίσκονται σε υγρή φάση, λειτουργούν ως μέσα διασποράς των χρωστικών για τη δημιουργία μιας ομογενούς και πολτώδους μάζας και ονομάζονται φορείς (vehicle, charge). Έπειτα όμως από τη φυσική ή χημική διαδικασία στερεοποίησης τους, συγκρατούν τα διεσπαρμένα σωματίδια σταθερά στις θέσεις τους επιτυγχάνοντας τη συνοχή των υλικών και συγχρόνως την πρόσφυση του χρωματικού στρώματος στο υπόστρωμα, όπου σε αυτή την περίπτωση ονομάζονται συνδετικά μέσα (binder, liant). Παράλληλα, καθιστούν την πορώδη επιφάνεια του υποστρώματος συμπαγή διευκολύνοντας έτσι την απόθεση του χρωματικού στρώματος. Ο φορέας είναι συνήθως οργανικό υλικό, φυσικό ή τεχνητό, και στερεοποιείται είτε μέσω μιας διαδικασίας πολυμερισμού ή οξειδωσης (λάδι, κίτρινο του αυγού, κόμμι, ακρυλικά ή βινυλικά πολυμερή), είτε με απλή ψύξη (κερί) ή εξάτμιση του διαλύτη (κόλλες, λευκό του αυγού, φυσικές ρητίνες).

Από τις πρώτες ουσίες, που χρησιμοποιήθηκαν στη ζωγραφική ως μέσα ήταν το κερί, όπου λόγω της φυσικής διαθεσιμότητας του, έκανε την εμφάνιση του ήδη από τους Αιγυπτιακούς χρόνους και διαδόθηκε ευρέως στη ζωγραφική εικόνων στους πρώτους μεταχριστιανικούς αιώνες. Το αυγό, λόγω ευκολίας στη χρήση του, χρησιμοποιήθηκε κι αυτό αρκετά στις τοιχογραφίες, στη βυζαντινή και τη μεταβυζαντινή αγιογραφία και στις διακοσμήσεις χειρογράφων (τεχνική της αυγοτέμπερας), ενώ τα ελαιώδη οργανικά μέσα, αποτέλεσαν επανάσταση στη ζωγραφική με την εμφάνιση τους τον 15ο αι. Εν αντιθέσει με τις χρωστικές, η χημική σύνθεση των μέσων μεταβάλλεται στο χρόνο. Υπό την επίδραση του οξυγόνου της ατμόσφαιρας και του φωτός, οξειδώνονται και στη συνέχεια διασπώνται προς άλλες χημικές ουσίες έχοντας ως αποτέλεσμα τη μείωση της συνοχής του χρωματικού στρώματος, δημιουργώντας έτσι ρηγματώσεις. Η αλλαγή της χημικής σύστασης επηρεάζει την τιμή του δείκτη διάθλασης και εν συνεχεία την καλυπτική ικανότητα του χρωματικού στρώματος. Έχει παρατηρηθεί ότι η τιμή του δείκτη διάθλασης του οργανικού μέσου αυξάνεται με το πέρασμα του χρόνου και πλησιάζει εκείνη της χρωστικής, γεγονός που επιτρέπει την ανίχνευση των πρώτων σταδίων ενός ζωγραφικού έργου λόγω μείωσης της καλυπτικής ικανότητας των παλαιότερων χρωματικών στρωμάτων. [1]

### *1.1.3 Διαλυτικά μέσα*

Τα διαλυτικά μέσα είναι οργανικές ή ανόργανες ουσίες οι οποίες εξατμίζονται κατά την ξήρανση και αξιοποιούνται ώστε να διευκολύνουν τη χρήση των υλικών αλλάζοντας τις ρεολογικές τους ιδιότητες, ελέγχουν το πάχος του χρωματικού στρώματος που αποτίθεται στο υπόστρωμα και ρυθμίζουν τη συγκέντρωση των χρωστικών στο λεπτό στρώμα τη στιγμή της απόθεσης, επηρεάζοντας έτσι την ικανότητα επικάλυψης. Μια πτητική ουσία, ανάλογα με τη φυσικοχημική συμπεριφορά που παρουσιάζει σε σχέση με τα υπόλοιπα χαρακτηριστικά του μίγματος, χαρακτηρίζεται ως διαλύτης ή αραιωτικό μέσο. Ένα υγρό, χαρακτηρίζεται ως διαλύτης (solvent), όταν έχει την ιδιότητα να μετατρέπει μια στερεή ή ημιστερεή οργανική ουσία (κερί, ρητίνες, κόλλες, λάδι κλπ.), σε ένα ευκίνητο υγρό, που μπορεί να αποθεθεί σε λεπτά στρώματα, ενώ αν δεν παρουσιάζει αυτή την ιδιότητα, αλλά μπορεί να αναμιχθεί κάτω από συγκεκριμένες αναλογίες με το διάλυμα ενός άλλου

διαλύτη, τότε χαρακτηρίζεται ως αραιωτικό (diluent). Για παράδειγμα, η τερεβινθίνη δρα ως διαλύτης στην περίπτωση της ρητίνης από μαστίχα, ενώ σε διαλύματα ορισμένων συνθετικών ρητινών αποτελεί μέσο αραιώσης. Άλλα διαλυτικά μέσα είναι οι αλκοόλες (οινόπνευμα), οι αιθέρες, ο τετραχλωράνθρακας, η βενζίνη κ.α. [1]

#### *1.1.4 Χρωματικό στρώμα*

Το χρωματικό στρώμα αποτελεί ένα έγχρωμο υλικό, το οποίο εφαρμόζεται επάνω στο υπόστρωμα με τη μορφή λεπτής στρώσης. Το πάχος του ποικίλει από 1 μm έως 200μm περίπου και εξαρτάται από την τεχνική απόθεσής του στο υπόστρωμα καθώς και από το αισθητικό αποτέλεσμα που επιδιώκει ο καλλιτέχνης. Ως χρωματικό μίγμα, αποτελείται από μία ή περισσότερες στερεές έγχρωμες ουσίες σε μορφή μικρών κόκκων, που διασπείρονται μέσα σε ένα οργανικό μέσο. Το οργανικό μέσο επιλέγεται κατάλληλα ώστε να στερεοποιείται με την πάροδο του χρόνου. Στη ζωγραφική, τα βασικά συστατικά ενός χρωματικού στρώματος είναι τρία: οι έγχρωμες ουσίες που παρέχουν το χρώμα, το οργανικό μέσο το οποίο λειτουργεί αρχικά σαν φορέας και έπειτα από τον φυσικοχημικό μετασχηματισμό που υφίσταται, σαν συνδετικό υλικό και τέλος, ο διαλύτης που διευκολύνει την απόθεση της λεπτής στρώσης στο υπόστρωμα, μεταβάλλοντας τις ρεολογικές ιδιότητες του μίγματος. Στη ζωγραφική, η χρωμοφόρος ουσία που θα χρησιμοποιηθεί, θα πρέπει να βρίσκεται υπό στερεή μορφή στις δεδομένες συνθήκες και να είναι χημικά σταθερή και αδρανής προς τα υπόλοιπα συστατικά του χρωματικού στρώματος και του αέρα. Η χημική αδράνεια της ουσίας, κάποιες φορές, απαιτείται κι ως προς τα ισχυρά οξέα ή τις βάσεις. Επιπλέον, απαιτείται η σταθερότητά της σε υψηλές θερμοκρασίες. Οι παραπάνω προϋποθέσεις αποτελούσαν περιοριστικό παράγοντα για τη χρωματική παλέτα του καλλιτέχνη, μέχρι τον 19ο αιώνα όπου παρασκευάστηκαν οι πρώτες τεχνητές οργανικές χρωστικές. Οι χρωμοφόρες ουσίες που χρησιμοποιούνται στη ζωγραφική, διακρίνονται στην κατηγορία των χρωστικών και σε εκείνη των βαφών. [1]

## 1.2 Τα πιγμέντα

Όπως αναφέρθηκε, τα πιγμέντα είναι στερεές, λεπτόκοκκες χρωμοφόρες ουσίες που διασπείρονται στο οργανικό μέσο σχηματίζοντας αιωρήματα με αυτό, χωρίς να διαλύονται. Για αυτό και η χρήση τους απαιτεί και την χρήση συνδετικού υλικού. Η κατάταξή τους μπορεί να γίνει με βάση διάφορα κριτήρια. Ανάλογα με την προέλευση τους ταξινομούνται σε δύο μεγάλες κατηγορίες, τις φυσικές και τις τεχνητές χρωστικές ουσίες. Ανάλογα με την φύση τους μπορούν να διακριθούν σε οργανικές και ανόργανες. Ανάμεσα στα ανόργανα πιγμέντα περιλαμβάνονται τα οξειδία και τα θειούχα, ανθρακικά, θειικά, χρωμικά και πυριτικά άλατα ορισμένων μετάλλων.

Οι έγχρωμες γαίες και οι ώχρες παραλαμβάνονται σε αρκετά καθαρή κατάσταση και μπορούν να χρησιμοποιηθούν χωρίς ιδιαίτερη επεξεργασία καθώς βρίσκονται σε μορφή σκόνης. Παρόλα αυτά, μερικά ορυκτά είναι σε μορφή λίθων και πρέπει να υποστούν επεξεργασία προκειμένου να χρησιμοποιηθούν ως χρωστικές, καθώς επίσης και να απομακρυνθούν οι ανεπιθύμητες προσμίξεις με τη διαδικασία της λειοτρίβησης. Πολύ λίγες χρωστικές, όπως το μπλέ της Πρωσίας ( $\text{Fe}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)_3$ ) και το πράσινο του σμαραγδιού (emerald green,  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$ ) είναι σύμπλοκα άλατα, ενώ ο άνθρακας σε μορφή φυτικού ή ζωικού κάρβουνου, ο χρυσός και ο άργυρος είναι τα μόνα στοιχεία που χρησιμοποιούνται σε καθαρή μορφή. [1,2,10]

## 1.3 Ιδιότητες των πιγμένων

Η χρωματική εντύπωση των ανόργανων χρωστικών οφείλεται, αφενός στην ενεργειακή κατάσταση των ατομικών τροχιακών των ατόμων από τα οποία αποτελείται και αφετέρου στα μοριακά τροχιακά, που προκύπτουν από την υπερκάλυψη των ατομικών τροχιακών του μεταλλικού ιόντος και του υποκαταστάτη που επηρεάζουν την εκπεμπόμενη ορατή ακτινοβολία. Η ικανότητα χρωματισμού είναι η ικανότητα της χρωμοφόρας ουσίας να μεταδίδει το χρώμα της σε άλλα υλικά, ενώ η ικανότητα επικάλυψης αφορά στο ελάχιστο πάχος του χρωματικού στρώματος το οποίο είναι απαραίτητο για την πλήρη επικάλυψη όλων των στοιχείων του υποκείμενου στρώματος.

Η **χημική σταθερότητα** και η αδράνεια ως προς τις άλλες χημικές ουσίες είναι οι δύο βασικές ιδιότητες που πρέπει να έχει μία χρωστική. Στην πραγματικότητα, όμως, είναι πολύ λίγες εκείνες που τις κατέχουν, όπως το μπλε του κοβαλτίου, το οξειδίο του χρωμίου και το κάρβουνο. Για να αποφευχθεί η όποια ενδεχόμενη χημική αντίδραση σε μίγματα χρωστικών χρησιμοποιούνται οργανικοί φορείς, που δημιουργούν γύρω από κάθε κόκκο της χρωστικής ένα προστατευτικό περίβλημα που περιορίζει την επαφή της με άλλες χρωστικές. Στην πράξη, μόνο υπό συγκεκριμένες συνθήκες είναι πιθανό να συμβεί χημική αντίδραση μεταξύ χρωστικών που περιέχουν θείο και χαλκό ή μόλυβδο. Κάτι τέτοιο όμως, θα προκαλούσε τον αποχρωματισμό του μίγματος.

Οι χρωστικές πρέπει να μην είναι ιδιαίτερα ευπαθείς στην επίδραση του φωτός, της θερμοκρασίας και του οξυγόνου της ατμόσφαιρας, αλλά και της υγρασίας (ειδικά για τοιχογραφίες σε λουτρά). Τα απλά οξείδια των μετάλλων, καθώς επίσης τα θειικά, φωσφορικά και ανθρακικά άλατα τους είναι από τις περισσότερο σταθερές ανόργανες χρωστικές. Ωστόσο, συνηθισμένο παράδειγμα χημικής αλλοίωσης αποτελεί το λευκό του μολύβδου το οποίο με την επίδραση του φωτός και της θερμοκρασίας αποκτά καφέ-κίτρινη χροιά. Και σε αυτή την περίπτωση απαιτείται η χρήση συνδετικού μέσου, χάρη στις προστατευτικές του ιδιότητες.

Το μέγεθος και το σχήμα των κόκκων μιας χρωστικής αποτελούν έναν ακόμα σημαντικό παράγοντα επιλογής του κατάλληλου πιγμέντου. Τα δύο αυτά χαρακτηριστικά καθορίζουν την ομοιομορφία και την ευκολία επίστρωσης του χρωματικού στρώματος πάνω στο υπόστρωμα, αλλά και την απόδοση της επιθυμητής χροιάς και το βαθμό της επιθυμητής επικάλυψης.

Το μέγεθος των σωματιδίων ενός πιγμέντου καθορίζει και το μέγεθος της ανάκλασης του προσπίπτοντος φωτός. Το ιδανικό μέγεθος σωματιδίων θα πρέπει να είναι τέτοιο ώστε η διάμετρός τους να είναι το μισό περίπου των μηκών κύματος της ορατής ακτινοβολίας, δηλ. 0,2 - 0,4 μm, ώστε να μην γίνεται το επίστρωμα διαφανές όταν τα σωματίδια είναι πολύ μικρά, αλλά και ούτε να δημιουργεί προβλήματα στην ομαλότητα της επιφάνειας όταν τα σωματίδια είναι πολύ μεγάλα. Το μέγεθος των σωματιδίων του πιγμέντου έχει επίδραση σε μια ή και περισσότερες ιδιότητες του τελικού προϊόντος, όπως στη στιλπνότητα, καλυπτική ικανότητα, σταθερότητα κ.α.

Επηρεάζει ακόμα την ικανότητα ρευστότητας του τελικού προϊόντος και καθορίζει την έκταση της επιφάνειας του πιγμέντου. Το σχήμα των σωματιδίων δύναται να είναι σφαιρικό, κυβικό, με στρογγυλεμένες γωνίες, ακανόνιστο σε ράβδους ή σε λάμες και επηρεάζει την καλυπτική ικανότητα, καθώς και άλλες ιδιότητες του τελικού προϊόντος, π.χ. ροή, καθίζηση, επίπλευση κλπ. Συνήθως ακολουθεί τη μορφή των κρυστάλλων του υλικού. Η κρυσταλλική μορφή των πιγμένων επηρεάζει την απόχρωση και την χρωστική δύναμη των τελικών προϊόντων. Παρουσιάζουν μεγαλύτερη χρωστική ικανότητα εάν βρίσκονται σε μορφή μικροκρυστάλλων παρά σε μεγαλύτερους. Τα περισσότερα πιγμένα βρίσκονται σε κρυσταλλική ή λεπτοκρυσταλλική κατάσταση και έχουν συγκεκριμένη σύνταξη και χαρακτηριστικό σχήμα που το διατηρούν έστω και αν λειοτριβηθούν σε πολύ μικρά σωματίδια.

Οι χρωστικές που προέρχονται από την κατάτμηση των ορυκτών, όπως ο αζουρίτης, ο μαλαχίτης ή το κιννάβαρι παρουσιάζουν πολυγωνικούς κόκκους, ακαθόριστου μεγέθους, ανάλογα με το βαθμό λειοτρίβησης τους. Άλλες πάλι γεώδεις χρωστικές, που προέρχονται από ιζηματογενή εδάφη, αποτελούνται από μικρούς κόκκους διαφορετικών αποχρώσεων με λιγότερο ή περισσότερο στρογγυλεμένα άκρα, ανάλογα με τη διαδικασία προετοιμασίας τους. Τέτοιες χρωστικές είναι η πράσινη γη και η ωμή σιέννα. Χρωστικές που προέρχονται από μέταλλα που έχουν διαβρωθεί από άλλες χημικές ουσίες, όπως το λευκό του μολύβδου και το κιννάβαρι, έχουν συνήθως κρυσταλλικούς κόκκους. Τέλος, μεγάλη ομοιομορφία και μικρό μέγεθος κόκκων παρουσιάζουν χρωστικές που προέρχονται από καύσεις, όπως ο ζωικός άνθρακας και το λευκό του ψευδαργύρου.

**Το ειδικό βάρος** της χρωστικής αποτελεί ακόμα έναν παράγοντα που πρέπει να λαμβάνεται υπόψη κατά τη δημιουργία του χρωματικού στρώματος, ώστε να επιτευχθεί χρωματική ομοιομορφία. Εκφράζεται με το λόγο του βάρους του πιγμέντου σε gr προς τον καθαρό όγκο των σωματιδίων του πιγμέντου σε  $\text{cm}^3$ . Σε μίγμα ελαφρών και βαρέων μετάλλων παρατηρείται ελαφρύς διαχωρισμός των συστατικών, όταν το χρωματικό στρώμα είναι μεγάλου πάχους και απλώνεται σε οριζόντια επιφάνεια.



**Η ικανότητα της χρωστικής να προσροφά το οργανικό μέσο**, ειδικά αν αυτό είναι το λάδι. Η ικανότητα αυτή εκφράζεται ως το ποσό του οργανικού μέσου, που απαιτείται ανά 100 gr χρωστικής, ώστε να μετατραπεί η ποσότητα αυτή σε μια πολτώδη και εύπλαστη μάζα.

**Ο δείκτης διάθλασης της χρωστικής** αποτελεί το μέτρο διαπερατότητας του φωτός και είναι άμεσα συνδεδεμένος με την αδιαφάνεια του χρωματικού στρώματος, την ικανότητα χρωματισμού, αλλά και με την χρωματική αντίληψη του υλικού. Επιπλέον, μεγάλη τιμή του δείκτη διάθλασης εξασφαλίζει υψηλό βαθμό καλυπτικής ικανότητας. Οι χρωστικές πρέπει να έχουν αρκετά μεγαλύτερο δείκτη διάθλασης από το διαλυτικό μέσο. Κάθε καθαρή χημική ουσία έχει τον δικό της δείκτη διάθλασης, ο οποίος επηρεάζεται από τυχόν προσμίξεις. Άρα ο δείκτης διάθλασης αποτελεί και έμμεσο τρόπο εκτίμησης της καθαρότητας και σύστασης ενός μίγματος.

Ο δείκτης διάθλασης των πιγμένων δεν είναι ποτέ μικρότερος από εκείνον του συνδετικού μέσου. Όσο μεγαλύτερη διαφορά υπάρχει μεταξύ δείκτη διάθλασης πιγμένου και φορέα, τόσο ο βαθμός διάχυσης του προσπίπτοντος φωτός θα είναι μεγαλύτερος και άρα η καλυπτική ικανότητα καλύτερη. Όταν ο δείκτης διάθλασης είναι ίδιος, τότε δεν γίνεται ανάκλαση του φωτός στην οριακή επιφάνεια πιγμένου - συνδετικού μέσου και το υπόστρωμα διακρίνεται, έστω και αν το πιγμένο είναι έγχρωμο. [1,2]

## **1.4 Οι κυριότερες χρωστικές στην αρχαιότητα**

### *1.4.1 Λευκά χρώματα*

#### Λευκό του μολύβδου ή Ψιμόθιον [ $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ ]

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 υδροκερουσίτης, 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.[68]

Το λευκό του μολύβδου στην αρχαιότητα ονομαζόταν και *ψιμύθιον*, μια λευκή κρέμα καλλωπισμού που χρησιμοποιούσαν στην Αρχαία Ελλάδα οι γυναίκες, την οποία εφαρμόζαν 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 [17]

### Ασβεστίτης [CaCO<sub>3</sub>]

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), απαλότητας και 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). [2,13,14,15]

Όπως αναφέρθηκε, ο ασβεστίτης είναι το κύριο συστατικό του ασβεστόλιθου και του μαρμάρου. Ο ασβεστόλιθος είναι ιζηματογενές 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. [14,15]



**Εικόνα 1.2: Κρύσταλλος ασβεστίτη [16]**

#### *Καολινίτης [Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>]*

Ο καολινίτης είναι το πιο γνωστό από τα αργιλοπηριτικά 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 επί τόπου 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°C μετατρέπεται σε μετακαολινίτη λόγω της απομάκρυνσης του νερού. Ο μετακαολινίτης έχει βρεθεί σε χρωστικές στην μινωική αγγειοπλαστική. [2,15,18]



**Εικόνα 1.3: Καολινίτης [19]**

#### *1.4.2 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. [2,11]



Εικόνα 1.4: Άμορφος άνθρακας [20]

### 1.4.3 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 *επί τόπου* 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 ενώ έχει υποστεί ξήρανση. Για να χρησιμοποιηθεί ως χρωστική υφίσταται έκπλυση, άλεση και λειοτρίβηση [2,18].

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 18ης Δυναστείας (Περίοδος Αμάρνα), που 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. Σύμφωνα με το Θεόφραστο, πήρε το όνομά της από το λιμάνι της Σινώπης, στη Νότια Ακτή της Μαύρης Θάλασσας, τόπος παραγωγής υψηλότερης ποιότητας κόκκινης γης αλλά παράγονταν και 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 Σινωπία για να αναδειχθεί το πόσο καλή ήταν εκείνη την εποχή. [2,18].

Το κύριο συστατικό της κόκκινης ώχρας είναι ο αιματίτης  $[\text{Fe}_2\text{O}_3]$ . Ο αιματίτης είναι το άνυδρο οξείδιο του τρισθενούς σιδήρου. 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  $[\text{Fe}_3\text{O}_4]$ . 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 [2,14,18]

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. [14]



Εικόνα 1.5: Σκόνη αιματίτη [21]

### *Κιννάβαρι [HgS]*

Η κιννάβαρι είναι μέταλλευμα του θειούχου υδραργύρου με την τριγωνική μορφή α-HgS. Το όνομά της σημαίνει το αίμα του δράκου. Το χρώμα της είναι από καστανωπό έως λαμπερό βαθύ κόκκινο. Λόγω της παρουσίας του υδραργύρου στο χημικό της τύπο, η κιννάβαρι είναι τοξική. Συναντάται είτε σε συμπαγή μορφή είτε σε κοκκώδεις κρούστες. Σπάνια συναντάται και σε καλοσχηματισμένους κρυστάλλους.

Η κιννάβαρι σχηματίζεται σε πετρώματα που βρίσκονται σε μικρά βάθη μέσα στο έδαφος, όπου η θερμοκρασία είναι μικρότερη των 200°C και 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 ασβεσίτη, δολομίτη, βαρίτη και χαλαζία. [2,14,18].

Στην αρχαιότητα, σύμφωνα με το Θεόφραστο, η κύρια πηγή φυσικής κινναβάρως ήταν η Ισπανία (*Ιβυρίαν κιννάβαρις*) και Κολχίδα (σημερινή Γεωργία). Ακόμη, αναφέρει την παραγωγή συνθετικής κινναβάρως στην Έφεσο, κατά την οποία γινόταν προσθήκη κόκκινου μούρου σε υγρή άμμο. Ενδέχεται το μέταλλευμα να είχε κατακρημνιστεί ως ίζημα και να 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 ώχρα. [18]

Ένα μειονέκτημα της κινναβάρως, εκτός από την τοξικότητά της είναι ότι παρουσιάζει χαμηλή ανθεκτικότητα στο φως, καθώς όταν εκτεθεί σε ισχυρή υπεριώδη ακτινοβολία μετατρέπεται σε μετακιννάβαρι. [2,14,18]

Η συνθετική μορφή της κινναβάρως, γνωστή ως *vermillion*, παρασκευάζεται από τον 8ο αιώνα μ.Χ. και με έμμεσο τρόπο από τη φυσική. Με την παρασκευή συνθετικής κινναβάρως επιτυγχάνεται μείωση ή και απομάκρυνση της τοξικότητας. [14,18]



Εικόνα 1.6: Κρύσταλλος κινναβάρεως [2]

*Μίνιο* [ $Pb_3O_4$ ] ή [ $2PbO.PbO_2$ ]

Το μίνιο είναι το ερυθρό τεταρτοξείδιο του μολύβδου. Το χρώμα του είναι από ανοικτό κόκκινο έως πορτοκαλί. Συναντάται ως σκόνη ή ως κρούστα. Αποτελεί ένα δευτερογενές ορυκτό στη ζώνη της επί τόπου 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. Η πιο ευρεία μέθοδος παραγωγής ήταν η μετατροπή του από το λευκό του μολύβδου [ $2PbCO_3.Pb(OH)_2$ ] με θέρμανση μέχρι το επιθυμητό χρώμα. Παραδείγματα της μεθόδου αναφέρουν ο Πλίνιος, ο Βιτρούβιος και ο Διοσκουρίδης. Όμως, ο Πλίνιος και ο Βιτρούβιος ανέφεραν την 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. [2,18]



Εικόνα 1.7: Μίνιο [23]



#### 1.4.4 Κίτρινα χρώματα

##### *Κίτρινη ώχρα*

Οι κίτρινες ώχρες αποτελούνται από οξειδία του σιδήρου σε ένυδρη μορφή και περιέχουν πολλές φορές προσμίξεις από αργιλοπυριτικά ορυκτά, κυρίως каоλινίτη. Το χρώμα τους είναι από κίτρινο έως καστανοκίτρινο. Σχηματίζονται από επί τόπου αποσάθρωση μεταλλευμάτων πλούσια σε σίδηρο ή χώματος με υψηλές συγκεντρώσεις σιδήρου. Απαντώνται στη φύση ως μαλακά πετρώματα ή σκληρές γαίες και δεν αποχρωματίζονται με την πάροδο του χρόνου και την έκθεση 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. [2,18,24]

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 ονομαζόταν *αττικός πηλός* σύμφωνα με τον Πλίνιο. 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  $[\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ . [18,25]

Ο γκαϊτίτης 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 μέταλλευμα ή γαία και σχηματίζεται σε επιφανειακές συμπαγείς μάζες βελονοειδών κρυστάλλων από την επί τόπου αποσάθρωση ορυκτών σιδήρου. Επειδή αποτελεί σταθερή και αδρανή χρωστική μπορεί να χρησιμοποιηθεί ικανοποιητικά στην νωπογραφία. Οι φυσικές κίτρινες ώχρες που βασίζονται στον γκαϊτίτη χρησιμοποιούνται από την Παλαιολιθική Εποχή και δείγματά τους έχουν ταυτοποιηθεί στις βραχογραφίες του Σπηλαίου Λασκώ. [2,18,26]

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 επί τόπου αποσάθρωση υλικών που περιέχουν σίδηρο όπως ο αιματίτης, ο μαγνητίτης και ο σιδηροπυρίτης. Απαντάται σπάνια σε κρυσταλλική μορφή. Αναφέρεται και ως καφέ αιματίτης, σπογγώδες μέταλλευμα του σιδήρου και τουργκίτης. Ο τουργκίτης είναι ιστορικός όρος που αποδίδεται σε λειμωνίτη πλούσιο σε αιματίτη και παράγει κόκκινη παρά κίτρινη ώχρα, καθώς ο αιματίτης και ο γκαϊτίτης είναι συχνές προσμίξεις του λειμωνίτη. [14,18]



Εικόνα 1.8: Γκαϊτίτης [27]



Εικόνα 1.9: Λειμωνίτης [28]

### *Κίτρινη Σανδαράχη ή Αρρενικόν [As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>]*

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. [2,14,16,18,26]

Στην Αρχαία Αίγυπτο, την αναμείγνυαν με κίτρινη ώχρα και ήταν γνωστή από την περίοδο του Μέσου και Νέου Βασιλείου (16ος με 11ος 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 νοπογραφία. Μία από τις κύριες πηγές ήταν ο Πόντος σύμφωνα με τον Βιτρούβιο. [18]

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 τριοξείδιο 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. [2,14,15,18]



Εικόνα 1.10: Σανδαράχη [27]

#### 1.4.5 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 *lazward* 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 αποσπούν μικρές ποσότητες χαλκού. Οι ποσότητες αυτές μεταφέρονται μέσω των υδάτων σε καινούριο γεωχημικό περιβάλλον, όπου σχηματίζεται ο αζουρίτης. [2,14,18]

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. [2,14,15,18]

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. [2,14,18]



Εικόνα 1.11: Αζουρίτης [29]



Εικόνα 1.12: Αζουρίτης-Μαλαχίτης [30]

*Αιγυπτιακό μπλε [CaCuSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub>] ή [CaO.CuO.4SiO<sub>2</sub>]*

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. [2,18,31]

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 (4ος 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 μέταλλευμα 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.

Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η ανεύρεσή του σε αγάλματα από τον Παρθενώνα. Έπειτα το χρησιμοποίησαν και οι Ρωμαίοι, οι οποίοι είχαν τοπικά κέντρα παραγωγής του. Έχει διαπιστωθεί σε πολλά ευρήματα της 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. [2,18,31,32]



Εικόνα 1.13: Αιγυπτιακό μπλε [33]

#### *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. [2,18]

Η παρασκευή του indigo περιελάμβανε 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. Ακολουθούσε η ξήρανση και η συμπίεση σε κύβους ή σφαιρίδια. [2,18]



**Εικόνα 1.14: Indigo [34]**

#### *Σμάλτο [ $SiO_2+K_2O+AlO_3+CoO$ ]*

Το Σμάλτο ήταν η πρώτη χρωστική ουσία του κοβαλτίου. Είναι τεχνητό, στη φύση του γυαλί, που χρωματίζεται έντονα με το οξείδιο κοβαλτίου. Στο ερώτημα αν το κοβάλτιο χρησιμοποιήθηκε από τους Αιγυπτίους και από άλλους λαούς των κλασσικών χρόνων για να χρωματίσει το γυαλί, οι φασματοσκοπικές μελέτες από το αρχαίο γυαλί, δείχνουν ότι το κοβάλτιο ήταν σίγουρα παρόν μαζί με το χαλκό στο αιγυπτιακό μπλε γυαλί, αλλά μόνο σε μικρό ποσοστό της τάξης 0,1 έως 0,2 τοις εκατό. Δεν υπάρχουν στοιχεία ότι χρησιμοποιήθηκε ως χρωστική στη ζωγραφική εκείνη την εποχή.

Περίπου στα μέσα του 15<sup>ου</sup> αιώνα, ορισμένα μεταλλεύματα κοβαλτίου όπως το cobaltine  $CoAsS$  και smaltite  $CoAs_2$ , ανακαλύφθηκαν στα σύνορα της Σαξονίας και της Βοημίας. Οι κατασκευαστές γυαλιού της Βοημίας βρήκαν σύντομα, ότι αυτά τα παράξενα ορυκτά είχαν την ιδιότητα να χρωματίζουν μπλε το γυαλί. Το σμάλτο ανακαλύφθηκε από τον Christian Schurer (ή Christoph Schiirer) έναν κατασκευαστή γυαλιού στο Platten στη Βοημία, που διαπίστωσε ότι όταν προστέθηκε το ορυκτό κοβαλτίου σε μια λειωμένη, γυάλινη μάζα, απέκτησε ένα λεπτό μπλε γυαλί. Όπως έχει είδη ειπωθεί, το σμάλτο παρασκευάστηκε αρχικά με το ψήσιμο των εγγενών ορυκτών του κοβαλτίου όπως το cobaltite και smaltite για να διαμορφωθεί το οξείδιο του κοβαλτίου,  $CoO$ . Το οξείδιο προστέθηκε έπειτα σε μια μάζα λειωμένου γυαλιού και όταν συνδέθηκε με αυτήν, τότε με προσθήκη κρύου νερού έσπασε σε λεπτούς κόκκους. Οι λεπτότεροι κόκκοι, έδωσαν μόνο μια μουντή μπλε χρωστική ουσία, αλλά τα πιο αδρόκοκκα τεμάχια έδωσαν ένα βαθύ, πλούσιο, πορφυρό-μπλε. Το σμάλτο μπορεί να περιέχει σε σύσταση επί της εκατό, 65% έως 71% πυρίτιο ( $2 SiO$ ), 16% έως 21% κάλιο ( $K_2O$ ), και 6% έως 7% οξείδιο του κοβαλτίου ( $CoO$ ), καθώς επίσης και αλουμίνα.

Το σμάλτο έχει φτωχή καλυπτική ικανότητα και για αυτό το λόγο χρησιμοποιείται σε πολύ αδρόκοκη μορφή. Μπορεί να διακριθεί εύκολα, μικροσκοπικά, από τον υαλώδη χαρακτήρα του και τα κογχυλιοειδή θραύσματα, που φαίνονται ακόμα και σε μικρή μεγέθυνση. Είναι σαν γυαλί ισότροπο, με χαμηλό δείκτη διάθλασης. Οι μεγάλοι κόκκοι είναι μοβ-μπλε σαν γυαλί στο διερχόμενο φως, ενώ οι μικροί είναι καθαρά μπλε. Είναι αρκετά σταθερό, συχνά εμφανίζεται σε εικόνες ενός και τριών αιώνων χωρίς κανένα σημάδι αλλοίωσης. Επηρεάζεται από την υγρασία, ενώ με την επίδραση CO<sub>2</sub> του αέρα γίνεται πιο απαλό και γκρι. Στην Ευρώπη το σμάλτο φαίνεται να άρχισε να χρησιμοποιείται ως χρωστική ουσία στο τέλος του 16ου αιώνα. Στις αρχές του 17ου αιώνα μπήκε σε γενική χρήση στη ζωγραφική με έλαια. Υπάρχουν στοιχεία, ότι το σμάλτο ήταν γνωστό στην Ασία αρκετά νωρίτερα απ' ότι στην Ευρώπη. Έχει προσδιοριστεί στα κινεζικά έργα ζωγραφικής τοιχογραφιών του 11<sup>ου</sup> και 12<sup>ου</sup> αιώνα. Η χρήση του σμάλτου ως χρωστική ουσία διακόπηκε γύρω στην αρχή του 19<sup>ου</sup> αιώνα, εξαιτίας των μειονεκτημάτων του, καθώς επίσης και επειδή τη θέση του πήρε η τεχνητή ουλτραμαρίνη.



**Εικόνα 1.15: Σμάλτο[34]**

#### 1.4.6 Πράσινα χρώματα

*Μαλαχίτης [Cu<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)(OH)<sub>2</sub>] ή [CuCO<sub>3</sub>.Cu(OH)<sub>2</sub>]*

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 βοτρυοειδή εμφάνιση 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 εξορύσσονταν μαζί. Σχετίζεται ακόμη και με τον κυπρίτη, τη χρυσόκολλα, το χαλκοκυρίτη και το βορνίτη. [2,14,18].

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 για 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 λειοτρίβιση. [2,14,18, 35]

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. [2,14]



**Εικόνα 1.16: Μαλαχίτης [36]**

## **1.5 Τεχνικές κατασκευής τοιχογραφίας κατά την αρχαιότητα**

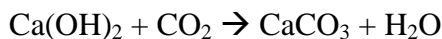
Οι δύο τεχνικές κατασκευής τοιχογραφίας που χρησιμοποιούνταν κατά την αρχαιότητα ήταν η τεχνική της νωπογραφίας ή τεχνική *fresco* και η τεχνική της ξηρογραφίας ή τεχνική *secco*.

### 1.5.1 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 εξομαλύνονταν με ένα στρώμα αχυρολάσπης. Έπειτα, η αδρή και η αλείαστη επιφάνεια του υποστρώματος αλειφόταν με ασβεστοκονίαμα πάχους 15 χιλιοστών (*arriccio*) και από πάνω του τοποθετούνταν ένα ή περισσότερα αλλεπάλληλα επιχρίσματα πάχους έως και 5 χιλιοστών (*intonacco*) όπου κάθε στρώση ήταν πιο λεπτόκοκη από την προηγούμενη και κάθε επιφάνεια μίας στρώσης ήταν αδρή για την καλύτερη πρόσφυση της 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 επιτυχανόταν μία λεία και λευκή επιφάνεια. Με την τεχνική των αλλεπάλληλων στρώσεων αυξάνεται ο χρόνος γήρανσης και μειώνεται η πιθανότητα δημιουργίας ρωγμών στο ασβεστοκονίαμα.

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. [2,6,11,12]

### 1.5.2 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 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. Έτσι, για την εφαρμογή τους χρησιμοποιούνταν ως συνδετικό μέσο οργανικά υλικά όπως το αυγό και οι κόλλες ζώων.

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 σχετικά την 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. [2,6,11,12]

## 1.6 Βασικοί παράγοντες φθοράς των τοιχογραφιών

### ➤ Υγρασία

Οι περισσότερες και σοβαρότερες φθορές στο υπόστρωμα-κονίαμα και στο χρωματικό στρώμα των τοιχογραφιών, οφείλεται στην παρουσία της εσωτερικής υγρασίας. Οι μεταβολές της υγρασίας, σε συνδυασμό με τους υπόλοιπους περιβαλλοντικούς παράγοντες, προκαλούν συνήθως διάβρωση και αναντίστρεπτες μεταβολές στα δομικά στοιχεία των τοιχογραφιών καθώς προσπαθούν να έρθουν σε ισορροπία με τις περιβαλλοντικές συνθήκες.

Πηγή υγρασίας μπορεί να αποτελεί η ανερχόμενη υγρασία μέσω της τριχοειδούς αναρρίχησης από τα θεμέλια της τοιχοποιίας, είτε η είσοδος του βρόχινου νερού στους τοίχους λόγω φθορών της τοιχοποιίας, της στέγης ή των παραθύρων, ή η συμπύκνωση υδρατμών από την ατμόσφαιρα.

Το νερό, σε συνθήκες υψηλής υγρασίας, απορροφάται από τα υγροσκοπικά υλικά της τοιχογραφίας, όπως το ανθρακικό ασβέστιο και τα άλλα διαλυτά και αδιάλυτα άλατα και εξατμίζεται από τις πορώδεις επιφάνειες, σε συνθήκες χαμηλής υγρασίας.

Η επαναλαμβανόμενη αυτή διαδικασία, λόγω αυξομείωσης της θερμοκρασίας, εξασθενεί το κονίαμα λόγω θιξοτροπίας και ιονεναλλακτικής εξαλλοίωσης των αργίλων του και οδηγεί στην απόσπασή του από τη τοιχοδομή, στην ανάπτυξη μικροοργανισμών, στην κρυστάλλωση διαλυτών και αδιάλυτων αλάτων κ.λπ..

Η συνεχής ροή υγρασίας αδυνατίζει τους δεσμούς μεταξύ κόκκων-άμμου-συνδετικού μέσου και μεταξύ κόκκων-χρωστικής-συνδετικού μέσου, προκαλώντας κονιορτοποιήσεις του κονιάματος και του ζωγραφικού στρώματος. Σε αυτή την περίπτωση, το ζωγραφικό στρώμα χάνει τη μηχανική αντοχή του και οι κόκκοι της χρωστικής μένουν εκτεθειμένοι στις περιβαλλοντικές συνθήκες. Η υψηλή υγρασία, επιπλέον, προκαλεί χημικές μεταβολές στις χρωστικές μέσω διαδικασιών υδρόλυσης και ενυδάτωσης. Για παράδειγμα, αν ο αιματίτης ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) ενυδατωθεί μετατρέπεται σε λειμωνίτη ( $\text{FeO}(\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$ ), μεταβάλλοντας το χρώμα της χρωστικής από κόκκινο σε κίτρινο. [2,37,38]

### ➤ Βιολογικοί παράγοντες

Οι μικροοργανισμοί αναπτύσσονται υπό ποσοστά υγρασίας 65-70%. Τα απαραίτητα θρεπτικά συστατικά για την ανάπτυξή τους βρίσκονται ακόμα και σε ένα ανόργανο υπόστρωμα (τεχνική fresco), λόγω των προσμίξεων στα υλικά κατασκευής τους και επικαθίσεων από το περιβάλλον. Έτσι, εκτός από την επιφανειακή μηχανική φθορά που προκαλούν, κάποια είδη μικροοργανισμών μπορούν να προκαλέσουν φθορά εις βάθος επειδή τρέφονται με το ασβέστιο και το πυρίτιο του υποστρώματος. Επιπλέον, κατά το μεταβολισμό τους εκκρίνουν οργανικά οξέα που αντιδρούν με τα συστατικά της τοιχογραφίας, όπως κιτρικό και οξαλικό οξύ.

Οι μικροοργανισμοί κατατάσσονται σε δύο ομάδες, εκείνη των αυτότροφων όπως κυανοφύκη, λειχήνες, αυτότροφα βακτήρια και εκείνη των ετερότροφων όπως βακτήρια, μύκητες, στρεπτομύκητες.

Τα φυτά που μπορεί να αναπτυχθούν στην τοιχοποιία, μπορεί να προκαλέσουν ρωγμές, αποκολλήσεις, κατάρρευση τμημάτων και χημικές επιδράσεις στα συστατικά των τοιχογραφιών με όξινες ή αλκαλικές εκκρίσεις των ριζών τους. Διάφορα ζώα μπορεί να προκαλέσουν οπές, εκδορές, εναποθέσεις απεκκρίσεων με αποτέλεσμα χημικές αλλοιώσεις και συμμετοχή στην παρουσία διαλυτών και αδιάλυτων αλάτων. Σε εγκαταλελειμμένα μνημεία συχνά εγκαθίστανται πουλιά, νυχτερίδες και τρωκτικά που προκαλούν μηχανικές ή χημικές φθορές με τα περιττώματά τους που περιέχουν φωσφορικά και νιτρικά άλατα και γίνονται πηγές διαλυτών αλάτων για τα υλικά. [2,37,38]

### ➤ Θερμότητα

Οι τοιχογραφίες μπορεί να υποστούν θερμική αποικοδόμηση σε μία πυρκαγιά ή με την επίδραση των κεριών, καντηλιών ή θερμαντικών σωμάτων, που βρίσκονται πολύ κοντά στη ζωγραφική επιφάνεια. Φθορές τέτοιου είδους καλύπτουν ένα φάσμα από ελαφριά χρωματική αλλοίωση μέχρι και την ολοκληρωτική καταστροφή του χρωματικού στρώματος.

Η επίδραση της θερμότητας στις χρωστικές και το κονίαμα εξαρτάται από τη σύσταση αυτών κι από το μέγεθός της. Το ανθρακικό ασβέστιο αρχίζει να αποσυντίθεται πάνω από τους 500 °C. Σταδιακά παρατηρείται επιφανειακό γκριζάρισμα με τη μορφή

εναπόθεσης σκόνης, που οφείλεται συνήθως στην παρουσία προσμίξεων του κονιάματος. Η χρωστική πράσινη γη, που είναι ένυδρα πυριτικά άλατα των Fe, Mg, Al, K, μετά τους 500 °C αρχίζει να παίρνει καφέ απόχρωση ενώ η κίτρινη ώχρα πάνω από τους 300 °C αρχίζει να κοκκινίζει λόγω μετατροπής σε κόκκινη ώχρα.

Επιπλέον όμως, φθορά μπορεί να προκληθεί κι από πολύ χαμηλές θερμοκρασίες. Το νερό που πληρώνει τους πόρους και τις ρωγμές του κονιάματος μετατρέπεται σε πάγο, προκαλώντας έτσι θρυμματισμό του υλικού.[2,37,38]

#### ➤ **Ρύπανση της ατμόσφαιρας**

Οι ρύποι της ατμόσφαιρας, όπως διοξείδιο και μονοξείδιο του άνθρακα, οξείδια του αζώτου και του θείου, πυριτικές ενώσεις, υδρογονάνθρακες κ.α. προκαλούν σημαντικές φθορές στις τοιχογραφίες. Επιπλέον, οι ρυπαντές περιέχουν θειικά και νιτρικά άλατα καθώς και οξείδια μετάλλων.

Οι ρύποι αυτοί, υπό την παρουσία της ακτινοβολίας και της υγρασίας, μετατρέπονται στα αντίστοιχα οξέα που προσβάλλουν και εξασθενούν τα αλκαλικά συστατικά του κονιάματος, των χρωστικών και των συνδετικών μέσων όπως το αυγό, γόμες κ.λπ..

Η εναπόθεση των ρύπων στις τοιχογραφίες εξαρτάται από την υγρασία της ατμόσφαιρας, τη χημική σύσταση των ρύπων, την κοκκομετρία τους, το ηλεκτρικό τους φορτίο, την υγροσκοπικότητά τους, την υφή της ζωγραφικής επιφάνειας, την πλαστικότητα της, την θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητά της κ.λπ.[2,37,38]

#### ➤ **Οι ακτινοβολίες**

Οι τοιχογραφίες που βρίσκονται εκτιθέμενες στο ηλιακό φως ή ακόμη και σε εσωτερικούς φωτισμούς, υφίστανται σημαντική φθορά. Η επίδραση του φωτός και ιδιαίτερα της υπεριώδους ακτινοβολίας μπορεί να προκαλέσει χρωματικές αλλοιώσεις των χρωστικών και επιτάχυνση της αποσύνθεσης των οργανικών συστατικών που μπορεί να περιέχονται στα υλικά κατασκευής μιας τοιχογραφίας. Αυτό συμβαίνει λόγω της υψηλής ενέργειας που μεταφέρουν οι ακτινοβολίες και επιταχύνουν τις αντιδράσεις φθοράς. Αντιθέτως, το χαμηλό φως, σε συνδυασμό με την υψηλή υγρασία, ευνοεί την ανάπτυξη λειχήνων και άλλων μικροοργανισμών στη ζωγραφική επιφάνεια της τοιχογραφίας. [2,37,38]

### ➤ **Η δράση των αλάτων**

Η μετακίνηση της υγρασίας στο εσωτερικό του κονιάματος συμπαρασύρει μεγάλο ποσοστό αλάτων, τα οποία προέρχονται κυρίως από το έδαφος, από τα υλικά που αποτελούν το κτίριο, από τα θαλάσσια ύδατα μέσω της αλατονέφωσης κι από τους ατμοσφαιρικούς ρύπους. Η σύσταση τους εξαρτάται από την πηγή προέλευσης τους και μπορεί να είναι θειικά, νιτρικά, ανθρακικά, πυριτικά, φωσφορικά. Χλωριούχα άλατα επίσης μπορούν να προέρχονται από την ατμόσφαιρα σε παραθαλάσσιες περιοχές.

Ανάλογα με τη διαλυτότητα τους στο νερό, διακρίνονται σε διαλυτά και αδιάλυτα. Τα διαλυτά άλατα, κατά τη διάρκεια μεταβολής των συνθηκών περιβάλλοντος (υγρασίας-θερμοκρασίας), μεταφέρονται σε μορφή διαλύματος στο υπόστρωμα της τοιχογραφίας και φτάνουν στη ζωγραφική επιφάνεια, όπου το νερό που τα μεταφέρει εξατμίζεται και αυτά παραμένουν, κρυσταλλώνονται με μορφή εξανθήσεων με αντίστοιχη αύξηση του όγκου με αποτέλεσμα τη διάβρωση και αλλοίωση των υλικών των τοιχογραφιών. [2,37,38]

## 2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ

### 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.

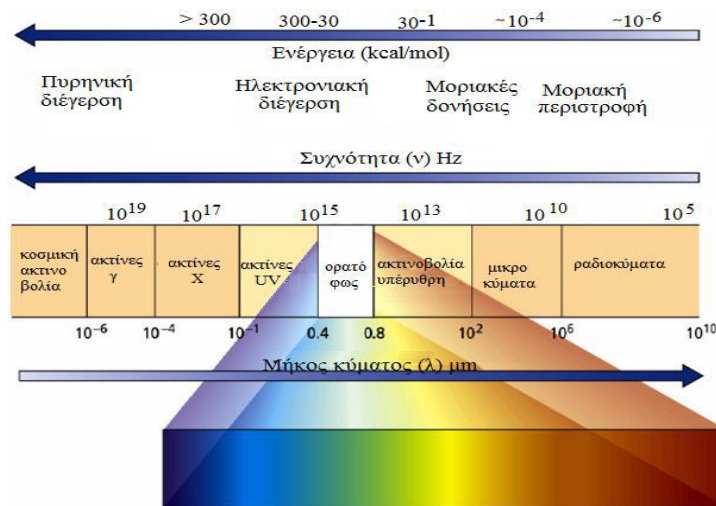
Οι φασματοσκοπικές μέθοδοι ανάλυσης ανήκουν στις φυσικοχημικές μεθόδους ανάλυσης της ύλης, όπου αξιοποιούν την αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με τα υλικά των χρωστικών. Κατηγοριοποιούνται σε ατομικές, όπου γίνεται ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των στοιχείων που αποτελούν τις χημικές 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<sup>-16</sup> έως 10<sup>8</sup> nm. Ξεκινώντας από τα 10<sup>-16</sup> nm το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα χωρίζεται σε επιμέρους περιοχές ακτινοβολίας: ακτίνες γ, ακτίνες X, υπεριώδης ακτινοβολία, ορατή ακτινοβολία, υπέρυθη 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:

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

όπου  $E$  είναι η ενέργεια της ακτινοβολίας σε eV,  $\lambda$  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 υπέρυθη 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. [2,42,44]



Εικόνα 2.1: Το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα [49]

## 2.2 Φασματοσκοπία Διάχυτης Ανάκλασης (UV- VIS- Near IR) με Οπτική ίνα (Fiber Optics Diffuse Reflectance Spectroscopy, FODRS)

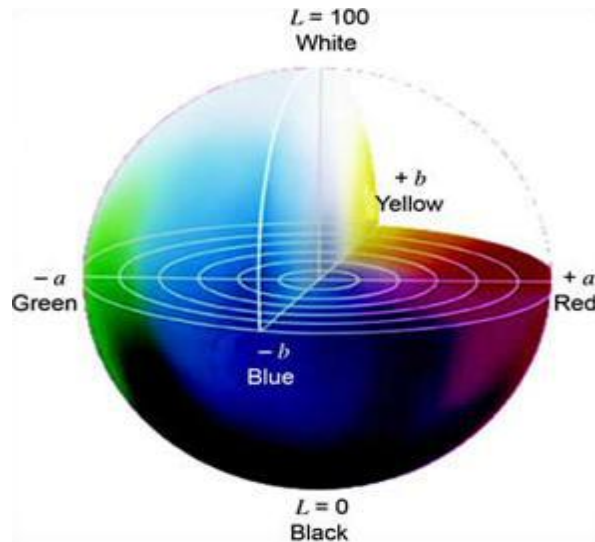
Η μη καταστρεπτική μέθοδος της ανάκλασης και διάχυτης ανάκλασης με οπτική ίνα (FODRS) στην ορατή (Vis) και στην εγγύς υπέρυθη (Near IR) περιοχές του φάσματος παρέχει στους επιστήμονες χρήσιμες πληροφορίες για τη μελέτη ιστορικών έργων. Θεωρείται πολύ χρήσιμο εργαλείο για την συλλογή φασματικών πληροφοριών, ειδικά από πίνακες ζωγραφικής και τοιχογραφίες, για την ταυτοποίηση των πιγμένων μέσω της σύγκρισης του φάσματος του δείγματος με κατάλληλη βάση δεδομένων. [40]

### 2.2.1 Φυσική των χρωμάτων και Χρωματομετρία

Ο όρος χρώμα αποτελεί ένα φασματικό μέγεθος, το οποίο εκφράζει ουσιαστικά το αποτέλεσμα της εκτροπής που υφίσταται η φωτεινή ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία (400 - 700 nm) όταν αλληλεπιδρά με την ύλη. Η σύσταση του υλικού καθορίζει την αλληλεπίδραση βάσει των χημικών ενώσεων 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 της ακτινοβολίας που διαπερνάει το υλικό και του τμήματος της ακτινοβολίας που ανακλάται. Το τμήμα της ακτινοβολίας 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. 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 με βάση τα τρία βασικά ερεθίσματα που διεγείρουν τον ανθρώπινο οφθαλμό: το ερυθρό (*red, R*), το πράσινο (*green, G*) και το μπλε (*blue, B*) που αποτελούν το σύστημα *RGB*. Η CIE το 1931 πρότεινε την μετατροπή του συστήματος *RGB* σε ένα χρωματομετρικό σύστημα *XYZ* που αποτελείται 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 2.1).

Το  $L^*$  αναπαριστάνει τη φωτεινότητα και παίρνει τιμές από 0 (μαύρο) έως 100 (λευκό), το  $a^*$  αναπαριστάνει τη θέση του χρωματικού ερεθισμού στον άξονα ερυθρού (θετικές τιμές) – πράσινου (αρνητικές τιμές) και το  $b^*$  αναπαριστάνει τη θέση στον άξονα κίτρινου (θετικές τιμές) – μπλε (αρνητικές τιμές) (Σχήμα 2.1).



Σχήμα 2.1: Ο χρωματικός χώρος CIELAB [18]

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 εξ ορισμού δεν ανακλάται καμία ακτινοβολία από τις προσπίπτουσες σε αυτό, ενώ η τιμή 1 αντιστοιχεί στην απόλυτη λευκή επιφάνεια καθώς εξ ορισμού ανακλώνται όλες οι προσπίπτουσες σε αυτή. Επομένως, ο συντελεστής ανάκλασης  $R(\lambda)$  δείχνει πιο είναι το κυρίαρχο μήκος κύματος μίας ακτινοβολίας που ανακλάται και την απόδοση μίας απόχρωσης. [2,3,67]

### 2.2.2 Θεωρία των Kubelka –Munk

Κατά τη διέλευσης της φωτεινής ακτινοβολίας μέσα από ένα υλικό, τα σημαντικότερα φαινόμενα που συμβαίνουν είναι η ανάκλαση και η απορρόφηση. Έχουν διατυπωθεί διάφορες θεωρίες για την μελέτη της πορείας της φωτεινής ακτινοβολίας μέσα από έναν φορέα. Ως φορέας ορίζεται οποιοδήποτε χρωματισμένο υλικό, απόλυτα ομοιογενές, συνεχές, χωρίς κενά ή σωματίδια και ισότροπο ακόμα και σε μοριακό επίπεδο. Η θεωρία των Kubelka & Munk βρίσκει ιδιαίτερη εφαρμογή στη μελέτη φασμάτων ανάκλασης χρωματικών φορέων που προήλθαν από ανάμειξη χρωμάτων. Οι Kubelka & Munk βασίστηκαν στους νόμους των Lambert και Bouguer και δημιούργησαν τη γνωστή θεωρία τους σχετικά με τις εκτροπές, οι οποίες εμφανίζονται σε δέσμη φωτός, όταν αυτή διέρχεται μέσα από στοιβάδα με διαφορετική πυκνότητα. [2,11,41]

Έστω ότι δέσμη μονοχρωματικού φωτός προσπίπτει κάθετα σε χρωματισμένο υλικό πάχους  $x$  (με παράλληλες επιφάνειες) και με ένταση  $I$  κι ότι εξετάζουμε τη μεταβολή της έντασης αυτής σε στοιχειώδες πάχος  $dx$ . Από το άνω μέρος του στοιχειώδους αυτού πάχους θα περάσει τμήμα της αρχικής ακτινοβολίας  $dI(x)$ , της οποίας ένα τμήμα θα απορροφηθεί, ένα τμήμα θα ανακλαστεί και το υπόλοιπο  $dJ(x)$  θα περάσει στα υπόλοιπα στρώματα του χρώματος. Έτσι, αν  $S$  είναι ο συντελεστής ανάκλασης και  $K$  ο συντελεστής απορρόφησης (αφορούν στην ανάκλαση και στην απορρόφηση αντίστοιχα που υφίσταται η ακτινοβολία από τα πιγμέντα κατά τη διέλευσή της μέσα από τον φορέα και είναι συνάρτηση της φύσης τους), κατά την είσοδο του τμήματος της δέσμης εντός της στοιβάδας  $dx$  θα έχουμε μείωση της ακτινοβολίας κατά  $KIdx$ , μείωσή της επίσης λόγω ανάκλασης κατά  $SIdx$  και διέλευσή της κατά  $SJdx$ . Ο συντελεστής φασματικής ανάκλασης  $R$  σε μήκος κύματος  $\lambda$  εξαρτάται από τους συντελεστές  $K$  και  $S$  στο ίδιο μήκος κύματος με τη σχέση:

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

όπου  $R_{\infty}$  ο συντελεστής φασματικής ανάκλασης απείρου πάχους. Η παραπάνω εξίσωση είναι γνωστή ως «εκθετική έκφραση» της θεωρίας των Kubelka & Munk.

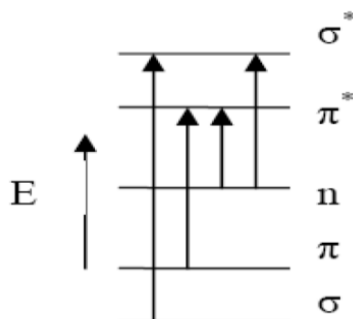
Στην περίπτωση όπου η χρωματική εντύπωση προέρχεται από την ανάμιξη διαφορετικών πιγμένων, μπορεί να πάρει τη μορφή:

$$\frac{K}{S} = \frac{\sum C_i K_i}{\sum C_i S_i}$$

όπου  $K_i$  και  $S_i$  οι συντελεστές απορρόφησης και ανάκλασης κάθε συστατικού του μίγματος και  $C_i$  οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις τους. [2,11,41]

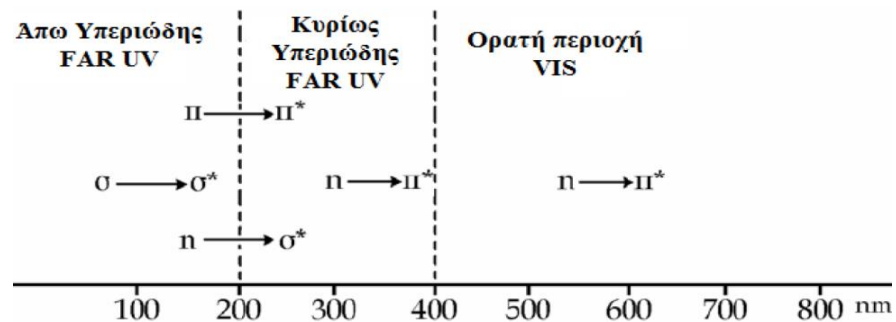
### 2.2.3 Μοριακή δομή και φάσματα διάχυτης ανάκλασης

Όταν δύο άτομα σχηματίζουν έναν χημικό δεσμό, ηλεκτρόνια κι από τα δύο άτομα συμμετέχουν στον δεσμό και καταλαμβάνουν ένα νέο τροχιακό, ένα μοριακό τροχιακό. Τα ατομικά τροχιακά από δύο συνδεδεμένα άτομα συνδυάζονται και σχηματίζουν δεσμικό μοριακό τροχιακό χαμηλής ενέργειας και ένα αντιδεσμικό πολύ υψηλής ενέργειας. Οι  $\sigma$  δεσμοί σχηματίζονται όταν υπάρχει «κατά μέτωπο» επικάλυψη των ατομικών τροχιακών και οι  $\pi$  δεσμοί, όταν υπάρχει παράλληλη επικάλυψη. Σύμφωνα με τη θεωρία των μοριακών τροχιακών, κάθε δεσμικό τροχιακό  $\sigma$  πρέπει να έχει ένα αντίστοιχο  $\sigma^*$  αντιδεσμικό και κάθε δεσμικό τροχιακό  $\pi$  πρέπει να έχει ένα  $\pi^*$  αντιδεσμικό. Τα ηλεκτρόνια σθένους (της εξωτερικής τροχιάς) που δε συμμετέχουν στους χημικούς δεσμούς των μορίων, αναφέρονται ως μη δεσμικά ή  $n$  ηλεκτρόνια. Η απορρόφηση υπεριώδους και ορατής ακτινοβολίας από το μόριο μιας ένωσης προκαλεί διέγερση των ηλεκτρονίων σθένους, δηλαδή προκαλεί ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις στο μόριο από μια επιτρεπτή θεμελιώδη ενεργειακή κατάσταση σε ανώτερες ενεργειακά καταστάσεις (διεγερμένες). Συγκεκριμένα, παράγει τις ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ,  $n \rightarrow \sigma^*$ ,  $n \rightarrow \pi^*$  και  $\pi \rightarrow \pi^*$ . [2,42]



Σχήμα 2.2: Ενεργειακό διάγραμμα ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων [2]

Η ποσότητα ενέργειας που απαιτείται για τη διέγερση των ηλεκτρονίων ανταποκρίνεται στην εμφάνιση απορροφήσεων στην περιοχή UV και VIS. Έτσι, η μετάβαση  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  απαιτεί ενέργεια της οποίας το μήκος κύματος πέφτει στην άπω υπεριώδη περιοχή, οι μεταβάσεις  $\pi \rightarrow \pi^*$  και  $n \rightarrow \sigma^*$  εμφανίζονται στη διαχωριστική γραμμή της άπω UV και κυρίως UV και η μετάβαση  $n \rightarrow \pi^*$  στην υπεριώδη και ορατή περιοχή. [2,42]



Σχήμα 2.3: Ηλεκτρονικές μεταπτώσεις στη UV- VIS φασματοσκοπία [2]

Οι ηλεκτρονικές μεταπτώσεις που προκαλούνται στα μόρια των ενώσεων από την απορρόφηση της UV-VIS ακτινοβολίας, παράγουν τυπικές, προσφυείς φασματικές ιδιομορφίες οι οποίες εμφανίζονται στα φάσματα απορρόφησης ή ανάκλασης. Η θέση, το εύρος και η ένταση των ταινιών απορρόφησης είναι χαρακτηριστικά των διάφορων ομάδων των ενώσεων. Οι θέσεις των ταινιών απορρόφησης δίνονται ως μήκος κύματος σε nm, στο σημείο της μέγιστης απορρόφησης (ελάχιστο ανάκλασης). [2]

Τα φάσματα διάχυτης ανάκλασης στην ορατή και κοντινή υπέρυθρη περιοχή χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της ορυκτολογικής φύσης διαφόρων υλικών, όπως ορυκτών, χρωστικών κ.ά. και παρέχουν πληροφορίες για τη χημική τους σύσταση. Το χρώμα τους σχετίζεται με την παρουσία μεταπτώσιμων στοιχείων στην ένωση (όπως Fe, Cu, Cr) και τις διεγέρσεις των αδέσμευτων ηλεκτρονίων τους. Σε ένα απομονωμένο άτομο, τα αδέσμευτα d τροχιακά όλων των μεταπτώσιμων στοιχείων έχουν την ίδια ενέργεια αλλά τα ενεργειακά επίπεδα διασπώνται όταν το άτομο βρίσκεται σε ένα κρυσταλλικό πεδίο. Λόγω της διάσπασης αυτής, ηλεκτρόνια χαμηλότερων ενεργειακών σταθμών, απορροφώντας ένα φωτόνιο (κβάντο φωτός), μπορούν και μεταπηδούν σε υψηλότερα ενεργειακές στάθμες, έχοντας ενέργεια ίση με τη διαφορά των δύο ενεργειακών σταθμών.

Τα ενεργειακά επίπεδα καθορίζονται από το σθένος του ατόμου (π.χ.  $Fe^{+2}$ ,  $Fe^{+3}$ ), τη συμμετρία των θέσεων που καταλαμβάνει και τον αριθμό σύνταξης στο κρυσταλλικό πλέγμα. Επιπλέον, εξαρτώνται από το είδος των υποκαταστατών, την απόσταση μεταξύ μετάλλου-υποκαταστάτη και από την παραμόρφωση της συμμετρίας των θέσεων. Πρόκειται για τις μεταπτώσεις του πεδίου υποκαταστατών ή d-d μεταπτώσεις. [2]

Οι ταινίες απορρόφησης μπορούν επίσης να προκληθούν από τη μεταφορά φορτίου, τη μεταφορά δηλαδή ενός ηλεκτρονίου από ένα ιόν μετάλλου μετάπτωσης σε άλλο (ετεροπυρηνική CT=Charge Transfer), ύστερα από απορρόφηση ενός φωτονίου, ή ανάμεσα σε ιόντα του ίδιου μετάλλου αλλά με διαφορετικά σθένη (ομοπυρηνική CT), ή μεταξύ μετάλλου-υποκαταστάτη (ligand-to-metal charge CT). Μεταφορά φορτίου ανάμεσα σε μέταλλο και υποκαταστάτη συμβαίνει στον αιματίτη ( $Fe_2O_3$ ), όπου ηλεκτρόνια μεταφέρονται από το οξυγόνο (υποκαταστάτης) στα ιόντα  $Fe^{3+}$ . Αυτές οι ζώνες απορρόφησης εμφανίζονται συνήθως στην υπεριώδη περιοχή του φάσματος και εκτείνονται ως τα μικρότερα μήκη κύματος του ορατού. Αυτές οι ζώνες, επί το πλείστον, ευθύνονται για το χρώμα που εμφανίζουν τα ορυκτά. [2]

Στην περίπτωση ημιαγωγών ( $HgS, TiO_2$ ), οι ταινίες απορρόφησης οφείλονται σε ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις που συμβαίνουν από τη χαμηλότερη ενεργειακή ζώνη σθένους, η οποία είναι κατειλημμένη από ηλεκτρόνια δεσμευμένα σε ξεχωριστά άτομα, στην υψηλότερη ενεργειακή ζώνη αγωγιμότητας, στην οποία τα ηλεκτρόνια κινούνται ελεύθερα μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα. Η διαφορά μεταξύ αυτών των ενεργειακών επιπέδων καλείται ενεργειακό χάσμα και ουσιαστικά αντιστοιχεί στην ενέργεια των (VIS και Near IR) φωτονίων που προκαλούν τη διέγερση των ηλεκτρονίων. [2]

#### 2.2.4 Φασματοφωτόμετρο ανάκλασης και διάχυτης ανάκλασης με οπτική ίνα (FODRS)

Η εμφάνιση του χρώματος ενός υλικού απαιτεί την ύπαρξη:

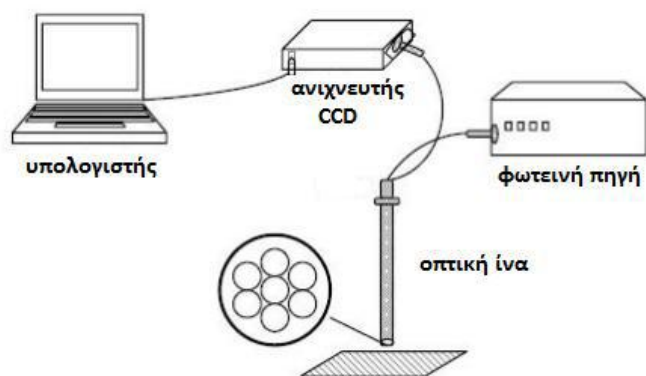
- ✓ μιας φωτεινής πηγής,
- ✓ ενός υλικού που αλληλεπιδρά με την προσπίπτουσα ακτινοβολία και
- ✓ ενός ανιχνευτή, που θα καταγράψει και θα επεξεργαστεί το ποσοστό της ανακλώμενης ακτινοβολίας (ο οποίος θα είναι είτε το ανθρώπινο μάτι είτε κάποιο όργανο όπως το φασματοφωτόμετρο). [2]

Υπάρχουν δύο τύποι ανάκλασης: η διάχυτη (diffuse reflectance) και η κατοπτρική ανάκλαση (specular reflectance). Στην πρώτη περίπτωση, μια δέσμη φωτός ανακλάται από μια αδρή επιφάνεια και διαχέεται προς όλες τις διευθύνσεις ενώ στη δεύτερη, η προσπίπτουσα δέσμη φωτός ανακλάται στην κατοπτρική της διεύθυνση από μία επιφάνεια που μοιάζει με κάτοπτρο. [2,41,69]

Τα φασματοφωτόμετρα είναι όργανα που μετρούν σε κάθε σημείο του φάσματος ορατού φωτός τη διαφοροποίηση που υφίσταται δέσμη φωτός, όταν διέρχεται (transmitted) μέσα από ή ανακλάται (reflected) από επιφάνεια που μπορεί να την μεταβάλει. Για τον ακριβή καθορισμό του χρώματος μιας επιφάνειας χρησιμοποιούνται φασματοφωτόμετρα ανάκλασης UV-VIS.

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 2.4).





Σχήμα 2.4: Φασματοφωτόμετρο διάχυτης ανάκλασης με οπτική ίνα [39]

### 2.3 Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων X (XRF)

Η τεχνική XRF έχει το πλεονέκτημα της μη καταστροφικής και χαμηλού κόστους ανάλυσης. Είναι πολύ-στοιχειακή, ταχεία και εφαρμόσιμη σε ευρεία περιοχή συγκεντρώσεων. Επίσης, επιτρέπει τη μέτρηση 83 στοιχείων του Περιοδικού Πίνακα, σε μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων και σε δείγματα διαφόρων τύπων: στερεά ή υγρά, αγωγά ή μη. Δεν απαιτείται πολύπλοκη προετοιμασία των προς μέτρηση δειγμάτων, ενώ η ανάλυση των φασμάτων είναι κατά κανόνα απλή. Η βασική αδυναμία της είναι ότι προσφέρεται για ανάλυση στοιχείων ελαφρύτερων από το φθόριο. [42,43]

Η XRF ανάλυση βασίζεται στο φωτοηλεκτρικό φαινόμενο, το οποίο λαμβάνει χώρα όταν ένα άτομο απορροφά ένα φωτόνιο X και ιονίζεται. Στη συνέχεια, τα εναπομείναντα ηλεκτρόνια μεταπίπτουν από εξωτερικές προς εσωτερικές στιβάδες και κάθε τέτοια μετάπτωση συνοδεύεται από την εκπομπή δευτερογενών φωτονίων με χαρακτηριστικό μήκος κύματος, τα οποία αποτελούν την ακτινοβολία φθορισμού ακτίνων X. Η ακτινοβολία αυτή είναι χαρακτηριστική για κάθε στοιχείο. [43,69]

Δεν απορροφώνται φωτοηλεκτρικά όλες οι ακτίνες X. Μερικές από αυτές δε φτάνουν στις εσωτερικές στιβάδες των ατόμων και εκτρέπονται (σκεδάζονται) από την πορεία διάδοσής τους με ή χωρίς απώλεια ενέργειας. [43,69]

### Φάσματα εκπομπής ακτίνων X

Το φάσμα εκπομπής ενός καθαρού στοιχείου που παράγεται από μια πηγή πρωτογενούς ακτινοβολίας X αποτελείται από ένα συνεχές φάσμα και από ένα υπερτιθέμενο, χαρακτηριστικό για το στοιχείο, γραμμικό φάσμα με σχετικά λίγες φασματικές γραμμές. Το συνεχές φάσμα ακτίνων X σχηματίζεται ως αποτέλεσμα της απότομης επιβράδυνσης επιταχυνόμενων ηλεκτρονίων από τα άτομα του μετάλλου της πηγής, οπότε ένα μέρος της κινητικής ενέργειας των ηλεκτρονίων αυτών μετατρέπεται σε ακτινοβολία X. Οι υπερτιθέμενες φασματικές γραμμές οφείλονται στη διέγερση των ηλεκτρονίων των εσωτερικών στιβάδων (K, L, M) των ατόμων του στόχου της πηγής. [42,44,69]

Η ένταση της εκπεμπόμενης συνεχούς ακτινοβολίας σε μορφή ολοκληρώματος  $I_{\text{int}}$  είναι ανάλογη του ατομικού αριθμού  $Z$  του μετάλλου στόχου, του τετραγώνου της επιταχύνουσας τάσης  $V$  και του ρεύματος  $i$  του νήματος της λυχνίας παραγωγής ακτίνων X.

$$I_{\text{int}} \approx i \times Z \times V^2$$

Τα γραμμικά φάσματα εκπομπής των ακτίνων X είναι πολύ απλά συγκρινόμενα με τα αντίστοιχα φάσματα εκπομπής της υπεριώδους περιοχής και αποτελούνται βασικά από δύο σειρές γραμμών, τις K και L, ανάλογα με τα ηλεκτρόνια των αντίστοιχων εσωτερικών στιβάδων που διεγείρονται. Για παράδειγμα, μια γραμμή  $K_{\alpha}$  εκπέμπεται όταν ένα ηλεκτρόνιο L μεταπίπτει στη στιβάδα K και μία  $K_{\beta}$  όταν ένα ηλεκτρόνιο M μεταπίπτει στην K. Στοιχεία με  $Z < 23$  ( $Z = 23$  είναι ο ατομικός αριθμός που αντιστοιχεί στο βανάδιο) παράγουν μόνο τη σειρά K των ακτίνων X, ενώ αυτά που έχουν μεγαλύτερο  $Z$  παράγουν και τις δύο σειρές K και L [42,44]

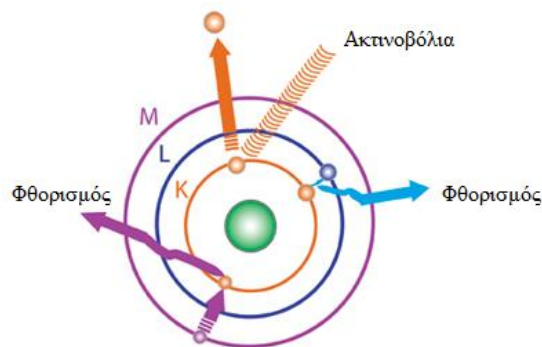
Τα φάσματα φθορισμού ακτίνων X, επειδή παράγονται από ακτίνες X υψηλής ενέργειας (πρωτογενής ακτινοβολία), αποτελούνται μόνο από το γραμμικό φάσμα των στοιχείων χωρίς το υπόστρωμα (συνεχές φάσμα), έτσι ώστε να εμφανίζουν μεγαλύτερο σήμα ως προς το ύψος του υποστρώματος. [44]

Τα γραμμικά φάσματα εκπομπής των ακτίνων X σχετίζονται με τις ενεργειακές στάθμες των εσωτερικών τροχιακών των ατόμων και είναι ανεξάρτητα από τη φυσική κατάσταση και τους χημικούς δεσμούς που βρίσκονται τα άτομα. Έτσι, το γραμμικό φάσμα είναι μια θετική ταυτοποίηση του στοιχείου. [44]

### Ο μηχανισμός διέγερσης του ατόμου

Ο μηχανισμός διέγερσης του ατόμου στην ανάλυση με φθορισμό ακτίνων X και η εκπομπή του χαρακτηριστικού για κάθε στοιχείο φάσματος μπορεί να περιγραφεί από τα εξής δύο στάδια:

- Στο πρώτο στάδιο, ένα φωτόνιο ακτίνας X της πρωτογενούς ακτινοβολίας ( $h\nu$ ) προσκρούει πάνω σε ένα ηλεκτρόνιο μιας εσωτερικής στιβάδας του ατόμου (π.χ. K στιβάδα με κύριο κβαντικό αριθμό  $n=1$ ) και το μετατοπίζει σε υψηλότερες ενεργειακές στάθμες του ατόμου.
- Το δεύτερο στάδιο περιλαμβάνει τη μετάπτωση του ατόμου στη βασική του κατάσταση. Έτσι, σε χρόνο  $10^{-12} - 10^{-15}$  s, πληρώνεται η κενή θέση του μετατοπισθέντος ηλεκτρονίου από ένα άλλο ηλεκτρόνιο εξωτερικής (ανώτερης) ενεργειακής στάθμης (π.χ. L στιβάδα με  $n=2$ ) με ταυτόχρονη εκπομπή ενός φωτονίου ενέργειας στην περιοχή των ακτίνων X, του οποίου η ενέργεια ( $h\nu'$ ) είναι η διαφορά  $\Delta E$  της ενέργειας που είχε το ηλεκτρόνιο στην ενεργειακή στάθμη που βρισκόταν ( $E_L$ ) και αυτή που έχει τώρα, δηλαδή στην ενεργειακή στάθμη όπου μεταπήδησε ( $E_K$ ). [42,44]



Σχήμα 2.5: Σχηματική απεικόνιση του μηχανισμού διέγερσης του ατόμου

Η φασματοσκοπία ακτίνων X βασίζεται στον νόμο του Moseley, σύμφωνα με τον οποίο το αντίστροφο του μήκους κύματος της παρατηρούμενης φασματικής γραμμής είναι ανάλογο του τετραγώνου του ατομικού αριθμού  $Z$  του αντίστοιχου στοιχείου ή

αυξανόμενου του ατομικού αριθμού ενός στοιχείου, μειώνεται το μήκος κύματος (τετραγωνική ρίζα) της παρατηρούμενης εκπεμπόμενης ακτινοβολίας.

$$\frac{1}{\lambda} = k (Z - 1)^2$$

όπου,

$$k = R \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

σταθερά που εξαρτάται από την κάθε σειρά φασματικών γραμμών,

$$R = \frac{2\pi^2 \times m_e \times e^4}{h^3 \times c}$$

R η σταθερά Rydberg,  $m_e$ = μάζα του ηλεκτρονίου,  $e$ = φορτίο σωματιδίου,  $h$ = σταθερά του Planck,  $c$ = ταχύτητα του φωτός και  $n_1, n_2$ = κύριοι κβαντικοί αριθμοί ( $n_1 < n_2$ ). [44]

### **Οργανολογία της ανάλυσης με φθορισμό ακτίνων X**

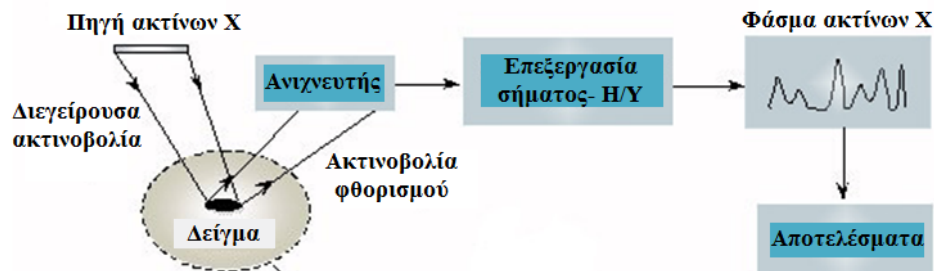
Τα χρησιμοποιούμενα φασματόμετρα ακτίνων X αποτελούνται από διάφορα τμήματα, όπως την πηγή παραγωγής ακτίνων X, τον δειγματοφορέα, τον αναλυτή κρύσταλλο (μονοχρωμάτορα) για την ανάλυση της εκπεμπόμενης από το δείγμα δευτερογενούς ακτινοβολίας, δύο ευθυγραμμιστές- ο ένας πριν και ο άλλος μετά τον κρύσταλλο, τον ανιχνευτή και το σύστημα επεξεργασίας και ανάγνωσης του αναλυτικού σήματος. [42,44,69]

Τα όργανα ακτίνων X διακρίνονται σε

- *όργανα διασποράς μήκους κύματος* (WD- XRF, Wavelength- Dispersive XRF), τα οποία βασίζονται στην εξίσωση Bragg και διαθέτουν διάταξη (κρύσταλλο) για την ανάλυση της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας X που γίνεται με βάση το διαφορετικό μήκος κύματος των εκπεμπόμενων από τα στοιχεία φασματικών γραμμών και
- *όργανα διασποράς ενέργειας* (ED- XRF, Energy- Dispersive XRF), όπου οι εκπεμπόμενες από το δείγμα ακτίνες X διακρίνονται με βάση τη διαφορετική ενέργεια που έχουν κατά τη μέτρησή τους- και όχι το μήκος κύματός τους- σε διαφορετικά κανάλια ενέργειας. [44,69]

## Όργανα διασποράς ενέργειας (ED- XRF)

Αποτελούνται από μία πηγή ακτίνων X, η οποία μπορεί να είναι είτε μια λυχνία ακτίνων X ή μια ραδιενεργή ουσία, το δείγμα, έναν ημιαγωγό ανιχνευτή Si (Li) και από διάφορα ηλεκτρονικά τμήματα που απαιτούνται για τη διάκριση των ενεργειών. [44]



Σχήμα 2.6: Σχηματική διάταξη ενός οργάνου EDX [45]

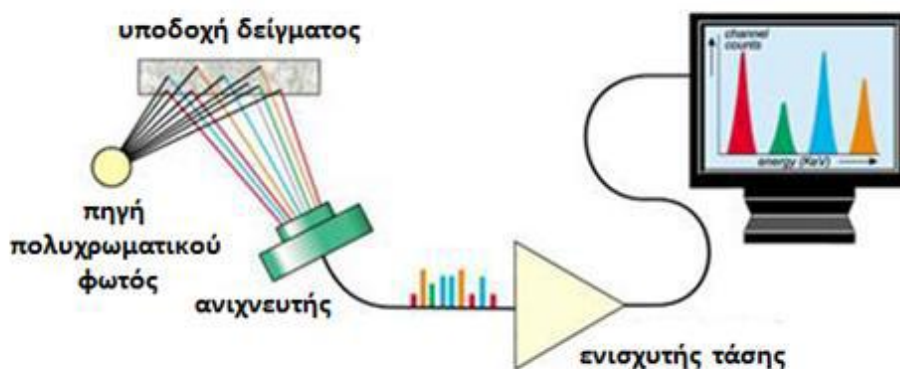
Ένα πλεονέκτημα των ED- XRF οργάνων έναντι των WD- XRF οργάνων είναι ότι το κόστος των πρώτων είναι 4-5 φορές μικρότερο από εκείνο των δεύτερων. Κι' αυτό γιατί τα όργανα ED-XRF δεν έχουν κρύσταλλο- αναλυτή και ευθυγραμμιστές να παρεμβάλλονται ανάμεσα στο δείγμα και τον ανιχνευτή- όπως έχουν τα WD- XRF-, με αποτέλεσμα η απόσταση μεταξύ δείγματος και ανιχνευτή να είναι μικρή κι έτσι να αυξάνεται κατά 100 περίπου φορές η ενέργεια που φθάνει στον ανιχνευτή. Για τον λόγο αυτό χρησιμοποιούνται χαμηλής ισχύος πηγές παραγωγής ακτίνων X, όπως ραδιενεργά ισότοπα ( $Fe^{55}$ ,  $Am^{241}$ ,  $Cd^{109}$ ,  $Pb^{210}$ ), τα οποία είναι φθηνότερα απ' ό,τι οι λυχνίες ακτίνων X. [44,46,47,69]

Σε όποια μορφή κι αν βρίσκεται το δείγμα, εάν τα στοιχεία βρίσκονται σε συγκεντρώσεις από επίπεδα ppm έως ποσοστών, μπορούν να προσδιοριστούν με μικρή ή και καθόλου προετοιμασία δείγματος. Κατά την ED-XRF στοιχειακή ανάλυση ακτινοβολείται το δείγμα με ακτίνες X ή  $\gamma$  και ανιχνεύεται το δευτερογενές φάσμα που εκπέμπεται από το ίδιο το δείγμα. Ο ανιχνευτής Si (Li) ψύχεται στους 90K είτε με υγρό άζωτο ή με το σύστημα Peltier και έχει τη δυνατότητα να διακρίνει φωτόνια ακτίνων X διαφορετικών ενεργειών, τα οποία μετρώνται σε διαφορετικά κανάλια. Κάθε μήκος κύματος μιας ακτινοβολίας X έχει μια συγκεκριμένη ενέργεια, π.χ.  $K_{\alpha}$  (Fe) αντιστοιχεί σε 6,4 keV, επομένως οι ακτίνες X με διαφορετικές ενέργειες

μετρούνται στο EDX σε διαφορετικά κανάλια, χαρακτηριστικά για κάθε στοιχείο. Πρόσφατες τεχνολογικές εξελίξεις έχουν οδηγήσει στην παρασκευή μικρών και χαμηλής ισχύος σωλήνων ακτίνων X, θερμοηλεκτρικά ψυχόμενων ημιαγωγικών ανιχνευτών και μικρών αναλυτών ύψους παλμών. Οι εξελίξεις αυτές επέτρεψαν τη χρήση φορητών φασματομέτρων ED-XRF για την επιτόπου στοιχειακή ανάλυση δειγμάτων. Συναρμολογούνται επιτόπου και το βάρος τους κυμαίνεται από 500 g έως μερικά κιλά, ανάλογα με το αν περιλαμβάνουν πηγή ραδιενεργούς ουσίας ή σωλήνα ακτίνων X αντίστοιχα.[44,46,47,69]

Ένα μειονέκτημα των ED- XRF οργάνων είναι το γεγονός ότι, για τον ποσοτικό προσδιορισμό των στοιχείων υπάρχει ένα ανώτατο όριο, καθώς οι ανιχνευτές στο EDX δεν μπορούν να μετρήσουν πάνω από 50 kcps (δηλαδή 50000 παλμούς το δευτερόλεπτο). Για τον λόγο αυτό, χρησιμοποιούνται ειδικά φίλτρα για να φιλτράρουν το φάσμα, π.χ. των κύριων στοιχείων σε ένα δείγμα, έτσι ώστε να μπορέσουν να μετρηθούν τα δευτερεύοντα στοιχεία ή τα ιχνοστοιχεία. Επίσης, χρησιμοποιούνται δευτερεύοντες στόχοι για τη διέγερση μόνο ορισμένων στοιχείων του περιοδικού συστήματος. Ένα άλλο μειονέκτημα των οργάνων EDX είναι η μικρότερη, περίπου κατά 10 φορές, σε σύγκριση με τα όργανα WDX, διακριτική τους ικανότητα. Επίσης, η ευαισθησία και η επαναληψιμότητα των μετρήσεων, ιδιαίτερα για τα στοιχεία με μικρό ατομικό αριθμό (B, C, N, O, F, Na, Mg...) είναι πολύ μικρότερη σε σύγκριση με τα όργανα WDX. Τα όργανα EDX χρησιμοποιούνται σε συνδυασμό με ηλεκτρονικά μικροσκόπια σάρωσης (SEM= Scanning Electron Microscopes), όπως SEM- EDX ή στα φορητά όργανα XRF. [44,46,47,69]

Στα φάσματα που λαμβάνονται με όργανα EDX, ο άξονας των τετμημένων βαθμονομείται σε αύξοντες αριθμούς διαύλων ή σε ενέργειες (keV). Κάθε στιγμή το φάσμα αποδίδεται από τον αριθμό των παλμών που έχουν συσσωρευτεί στον καθέναν από τους διαύλους, που αντιστοιχεί στη φασματική γραμμή ενός στοιχείου. Η EDX τεχνική είναι μια μη καταστρεπτική μέθοδος, εξαιρετικά κατάλληλη για τη στοιχειακή ανάλυση οποιουδήποτε υλικού κι έτσι οι φορητές αυτές συσκευές μπορούν να χρησιμοποιηθούν ευρέως, όπως σε έργα τέχνης, κράματα κ.ά.[44,46,47,69]



Σχήμα 2.7: Φασματοφωτόμετρο ED-XRF [48]

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

### 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. [49,50,69]

Η υπέρυθρη ακτινοβολία χωρίζεται σε τρεις επιμέρους περιοχές:

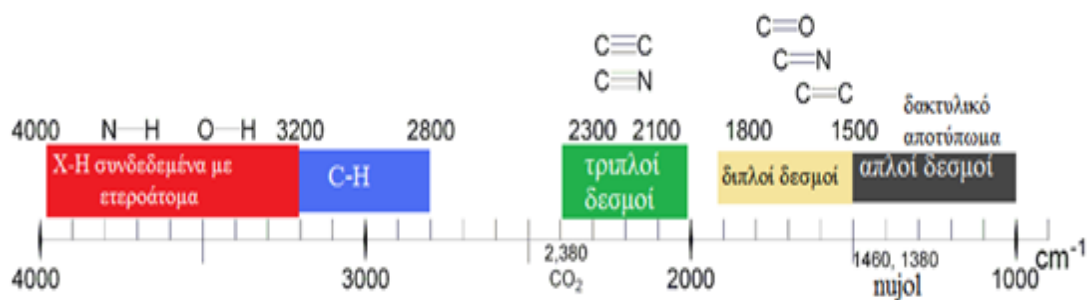
- ✓ Το εγγύς υπέρυθρο (NIR) φάσμα που κυμαίνεται μεταξύ 0,8  $\mu\text{m}$  έως 2,5  $\mu\text{m}$  και αντιστοιχεί στους κυματαριθμούς 14.000-4.000  $\text{cm}^{-1}$ .
- ✓ Το μέσο υπέρυθρο (MIR) φάσμα που κυμαίνεται μεταξύ 2,5  $\mu\text{m}$  έως 25  $\mu\text{m}$  και αντιστοιχεί στους κυματαριθμούς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

#### 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. H<sub>2</sub>) δεν διεγείρονται με απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας καθώς δεν μεταβάλλεται η διπολική ροπή.

Η υπέρυθρη φασματοσκοπία βασίζεται στην απορρόφηση ακτινοβολίας συγκεκριμένης συχνότητας από ένα μόριο, λόγω τρόπων δόνησης και περιστροφής που λαμβάνουν χώρα σε αυτό στην ίδια συχνότητα. Στην υπέρυθρη φασματοσκοπία είναι η περιοχή με μήκη κύματος από 2 έως 50  $\mu\text{m}$  ή με κυματάριθμους από 4000 έως 200  $\text{cm}^{-1}$ , δηλαδή η μέση υπέρυθρη περιοχή. Στο διάστημα από 4000 έως 1500  $\text{cm}^{-1}$ , απορροφούν οι χαρακτηριστικές ομάδες που συναντώνται στις οργανικές ενώσεις ενώ στο διάστημα από 1500 έως 200  $\text{cm}^{-1}$  απορροφούν διάφοροι απλοί δεσμοί. Το φάσμα απορρόφησης που σχετίζεται με το δεύτερο διάστημα είναι ξεχωριστό για κάθε ένωση και αποτελεί το «δακτυλικό αποτύπωμα» της ένωσης. Οι περιοχές του φάσματος όπου εμφανίζονται οι απορροφήσεις των χαρακτηριστικών ομάδων παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.8.





Σχήμα 2.8: Οι απορροφήσεις στο φάσμα χαρακτηριστικών ομάδων [49]

Συγκεκριμένα, 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. Αυτό σημαίνει ότι η υπέρυθη φασματοσκοπία είναι μία μέθοδος που συμπληρώνει τις άλλες καθώς οι υπόλοιπες δείχνουν τα στοιχεία από τα οποία αποτελείται μία ένωση ενώ η υπέρυθη φασματοσκοπία δείχνει τον τρόπο διάταξής τους.

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,  $I_0$ :

$$T = \frac{I}{I_0}$$

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:

$$A = \log_{10} \left( \frac{I_0}{I} \right) = \log_{10} \left( \frac{1}{T} \right)$$

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

$$A = \epsilon \times b \times c$$

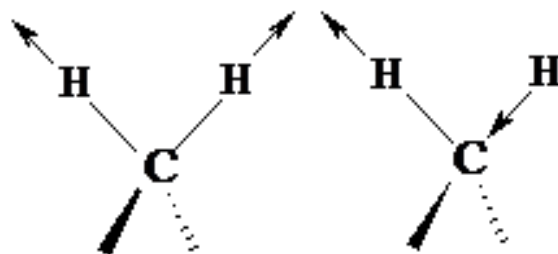
όπου:  $\epsilon$  ο συντελεστής γραμμομοριακής απορροφητικότητας ( $M^{-1}cm^{-1}$ ),  $l$  το μήκος της κυψελίδας που περιέχει το δείγμα ( $cm^{-1}$ ) και  $c$  η συγκέντρωση του δείγματος ( $M$ ).

[2,43,44,49,50]

### 2.4.3 Δόνηση πολυατομικών μορίων

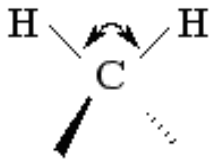
Στα πολυατομικά μόρια υπάρχουν διάφοροι τρόποι δόνησης των ατόμων, όπως περιγράφονται παρακάτω στο παράδειγμα της μεθυλενικής ομάδας.

1. Οι **δονήσεις τάσεις** (stretching vibrations) είναι αυτές κατά τις οποίες δύο συνδεδεμένα άτομα πάλλονται συνέχεια, μεταβάλλοντας τη μεταξύ τους απόσταση, χωρίς όμως να αλλάζουν τον άξονα ή τις γωνίες δεσμού ( $\leftarrow C-H \rightarrow$ ). Η απαιτούμενη ενέργεια είναι μεγαλύτερη εκείνης των δονήσεων κάμψης και εξαρτάται από την ένταση του δεσμού.



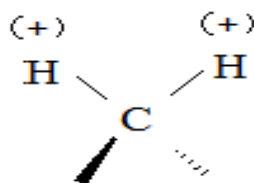
Σχήμα 2.9: Συμμετρικές και ασύμμετρες δονήσεις τάσης [8]

2. Οι **δονήσεις κάμψης ή ψαλίδισης** (bending or scissoring vibrations) χαρακτηρίζονται από μια συνεχή μεταβολή της γωνίας μεταξύ δύο δεσμών.



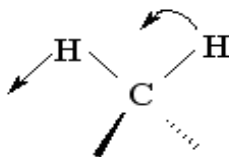
Σχήμα 2.10: Δονήσεις κάμψης ή ψαλίδισης [8]

3. Οι **δονήσεις σείσης** (wagging vibrations) παράγονται όταν μία μη γραμμική μονάδα τριών ατόμων πάλλεται εκτός του επιπέδου ισορροπίας που σχηματίζεται από τα άτομα και τους δύο δεσμούς. Κατά τον συμβολισμό, το + σημαίνει πάνω από το επίπεδο, ενώ το - σημαίνει κάτω από το επίπεδο.



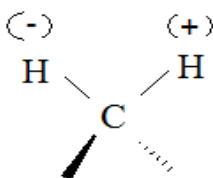
Σχήμα 2.11: Δονήσεις σείσης [8]

4. Οι **δονήσεις αιώρησης** (rocking vibrations) συμβαίνουν όταν η ίδια δομική μονάδα ( $-CH_2$ ) πάλλεται εντός του επιπέδου ισορροπίας (επίπεδο H-C-H).



Σχήμα 2.12: Δονήσεις αιώρησης [8]

5. Οι **δονήσεις συστροφής** (twisting vibrations) συμβαίνουν όταν η ίδια δομική μονάδα περιστρέφεται γύρω από τον δεσμό που τη συνδέει με το υπόλοιπο τμήμα του μορίου.



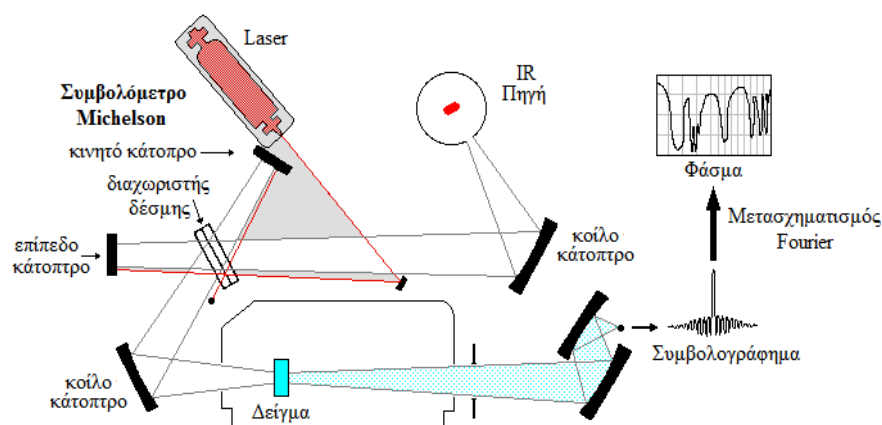
Σχήμα 2.13: Δονήσεις συστροφής [8]

Έτσι, αν περάσουν από ένα δείγμα διαφορετικές συχνότητες υπέρυθρης ακτινοβολίας, θα εμφανιστούν στο IR φάσμα μια σειρά από ζώνες απορρόφησης που αντιστοιχούν στους ανωτέρω τρόπους δόνησης. Οι κυριότερες δονήσεις που χρησιμοποιούνται για την ταυτοποίηση ενός μορίου είναι οι δονήσεις τάσης ( $\nu$ ), κάμψης ( $\delta$ ) και ψαλιδισμού ( $\sigma$ ), οι οποίες πχ για τα αλκάνια εμφανίζονται στους κυματάριθμους:  $\nu$  (C-H)  $\approx$  2900  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\delta$  (C-CH<sub>3</sub>)  $\approx$  1380  $\text{cm}^{-1}$  και  $\sigma$  (-CH<sub>2</sub>)  $\approx$  1470  $\text{cm}^{-1}$ . [2,8,42,44,69]

### Φασματόμετρο IR μετασχηματισμού Fourier (Fourier Transform Infrared Spectrometer, FTIR)

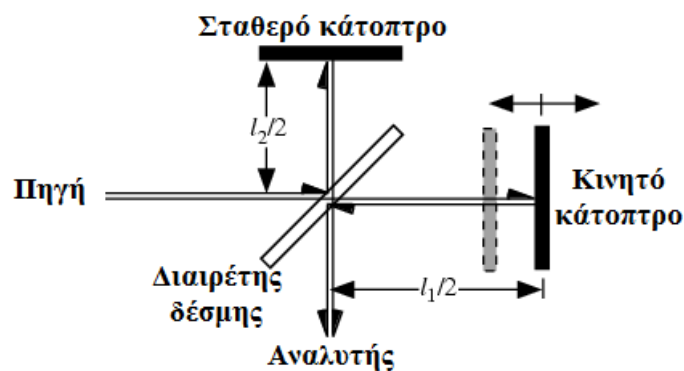
Τα φασματόμετρα FTIR εμφανίστηκαν για πρώτη φορά τη δεκαετία του 1970. Είναι φασματόμετρα απλής δέσμης, που χρησιμοποιούν ένα συμβολόμετρο (interferometer) τύπου Michelson, που τοποθετείται μεταξύ της πηγής και του δείγματος. Παρακάτω απεικονίζονται τα διάφορα εξαρτήματα ενός φασματόμετρου IR μετασχηματισμού Fourier. [2,43,69]

Η ακτινοβολία από την πηγή προσπίπτει σ' έναν διαχωριστή δέσμης που αποτελείται από ένα φιλμ γερμανίου σε υπόστρωμα KBr, διαπερατό στο κυρίως IR. Λόγω της ημιδιαπερατότητάς του, δημιουργούνται δύο δέσμες. Η μία δέσμη προσπίπτει στο σταθερό κάτοπτρο, ενώ η άλλη σε ένα κινητό κάτοπτρο- του οποίου μεταβάλλεται η απόσταση κατά λίγα mm από τον διαχωριστή δέσμης- και στη συνέχεια, αφού ανακλαστούν, επιστρέφουν στον διαχωριστή δέσμης, όπου συμβάλλουν. Μετά την συμβολή, ένα τμήμα της ακτινοβολίας οδηγείται στον χώρο του δείγματος, ενώ το υπόλοιπο τμήμα επιστρέφει στην πηγή ακτινοβολίας. Το αποτέλεσμα είναι ότι περίπου το μισό κάθε δέσμης καταλήγει στον ανιχνευτή, παρ' όλο που οι δύο δέσμες διέσχισαν διαφορετικές διαδρομές. [2,42,43,44,69]



Σχήμα 2.14: FT-IR φασματοφωτόμετρο [4]

Όταν το κινούμενο κάτοπτρο κινείται βηματικά (σταματά περιοδικά και για μικρά χρονικά διαστήματα) και η διαφορά διαδρομής  $\delta$  των δύο φωτεινών δεσμών είναι μηδέν ή ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος της φωτεινής ακτίνας ( $\delta=n\lambda$ , όπου  $n=0,1,2,3\dots$ ), τότε παρατηρείται ενίσχυση της ακτινοβολίας. Αν, όμως, η διαφορά διαδρομής είναι  $\delta = n \times 0.5 \times \lambda$ , όπου  $n=0,1,2,3\dots$ , τότε παρατηρείται απόσβεση και η ακτινοβολία επιστρέφει στην πηγή. Στην περίπτωση που το κινητό κάτοπτρο κινείται με σταθερή ταχύτητα, το σήμα στον ανιχνευτή μεταβάλλεται ημιτονοειδώς. [2,69]



Σχήμα 2.15: Συμβολόμετρο Michelson [9]

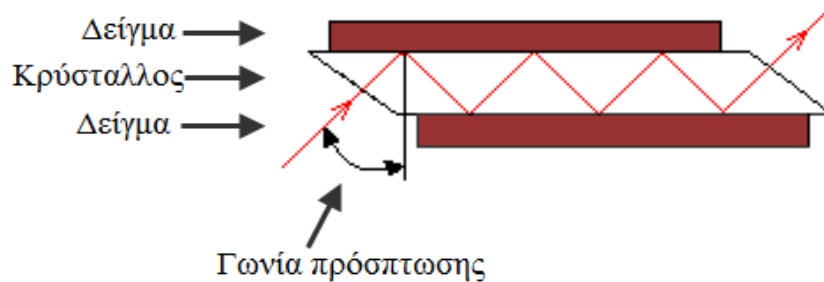
### Φασματόμετρο μετασχηματισμού Fourier με Αποσβένουσα Ολική Ανάκλαση (ATR- FTIR)

Για τον προσδιορισμό στερεών δειγμάτων όπως λεπτά φύλλα και ίνες πολυμερών, τρόφιμα, ελαστικά, υμένα, πάστες, κολλοειδή κ.ά., τα οποία είναι δύσκολα στον χειρισμό τους και δεν μπορούν να εξετασθούν με τις συμβατικές τεχνικές προετοιμασίας στερεών δειγμάτων στο IR (πχ σχηματισμός δισκίων με KBr), χρησιμοποιείται η τεχνική της φασματομετρίας ανάκλασης στην περιοχή κυρίως του μέσου υπέρυθρου. [2,43,44,69]

Όταν η προσπίπτουσα ακτινοβολία διέρχεται από τη διεπιφάνεια ενός δεύτερου υλικού με μεγαλύτερο δείκτη διάθλασης, θα υποστεί ολική ή μερική ανάκλαση μετά τη διείσδυσή της στο υλικό στο ήμισυ περίπου του μήκους κύματος (2-10 $\mu\text{m}$  για το κυρίως IR). Το δείγμα απορροφά ένα μέρος της ακτινοβολίας. Στην τεχνική αποσβένουσας ολικής ανάκλασης (Attenuated Total Reflection, ATR), η υπέρυθη ακτινοβολία διαπερνά το δείγμα με γωνία 45° και υφίσταται πολλαπλές ανακλάσεις

στη διεπιφάνεια μεταξύ ενός κρυστάλλου με υψηλό δείκτη διάθλασης (πχ ZnSe, σεληνιούχος ψευδάργυρος) και του δείγματος. Οι πολλαπλές ανακλάσεις της IR ακτινοβολίας στο δείγμα έχουν ως αποτέλεσμα να αυξάνουν τον λόγο του σήματος προς τον θόρυβο και επομένως να αυξάνει με αυτόν τον τρόπο η ένταση των ταινιών του φάσματος, ακόμα και για πολύ μικρές συγκεντρώσεις. Για την επίτευξη καλής επαφής μεταξύ του κρυστάλλου και του δείγματος, χρησιμοποιείται κατάλληλος εξοπλισμός που πιέζει το δείγμα πάνω στον κρύσταλλο. [2,44,69]

Το βασικό πλεονέκτημα της ATR-FTIR μεθόδου έγκειται στο γεγονός ότι απαιτείται απειροελάχιστη ποσότητα δείγματος, το οποίο δεν υπόκειται σε καμία επεξεργασία, ούτε ομογενοποιείται για το σχηματισμό δισκίου του δείγματος με σκόνη KBr, καθιστώντας την ιδιαίτερα σημαντική και απαραίτητη για την ανάλυση ιστορικών έργων, από τα οποία είναι απαγορευτική η δειγματοληψία. [2,44,69]



Σχήμα 2.12: Σχηματική αναπαράσταση της διαδρομής της δέσμης στην ATR ανάλυση

## 2.5 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης με Φασματοφωτόμετρο Ενεργειακής Διασποράς Ακτινών X (Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X-Ray Analysis, ESEM-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.

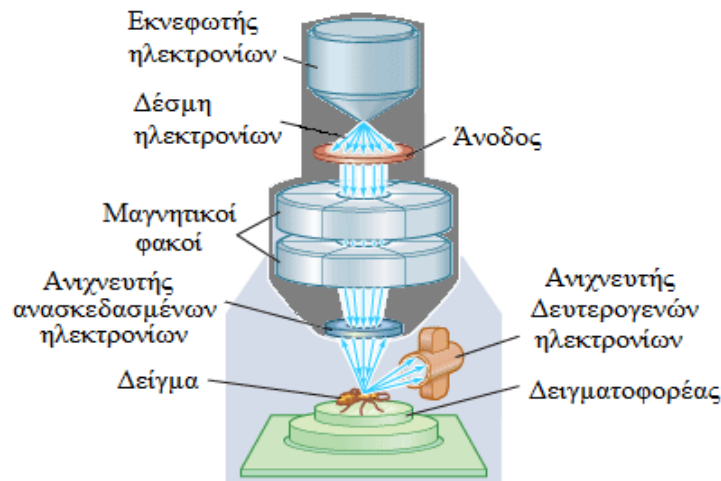
Η μέθοδος λειτουργεί στην περιοχή των ακτινών X από τα 0.1 έως τα 25 Å. Το SEM παρέχει εικόνες τρισδιάστατης αναπαράστασης με υψηλό βαθμού διείσδυσης και δυνατότητα μεγέθυνσης της τάξης των 100.000 X. Το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (Scanning Electron Microscope, SEM) έχει επίσης ένα ειδικά σχεδιασμένο

σύστημα κενού που επιτρέπει την ανάλυση ενός δείγματος σε υψηλό κενό, σε χαμηλό κενό και σε συνθήκες περιβάλλοντος (ESM). Το SEM μπορεί να συνδυαστεί με Φασματοφωτόμετρο Ενεργειακής Διασποράς Ακτίνων X (Energy Dispersive X-Ray Analysis, EDX) ώστε να παρέχει παράλληλα στοιχειακή και κρυσταλλογραφική ανάλυση της δομής ενός δείγματος. Έχει την δυνατότητα ποιοτική και ημιποσοτική ανάλυση των στοιχείων που υπάρχουν σε ένα δείγμα, ανάλυσης 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. Συνολικά, ο συνδυασμός των δύο οργάνων καλείται Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης σε συνδυασμό με Φασματοφωτόμετρο Ενεργειακής Διασποράς Ακτίνων X (Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X-Ray Analysis, ESEM-EDX). [2,53,69]

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 πρωτογενή ηλεκτρόνια διεισδύουν στο άτομο και με την ενέργεια που περιέχουν απομακρύνουν ηλεκτρόνια των εσωτερικών στοιβάδων που ονομάζονται δευτερογενή (*secondary*) ηλεκτρόνια. Τη θέση των ηλεκτρονίων που απομακρύνονται, καταλαμβάνουν ηλεκτρόνια από τις εξωτερικές στοιβάδες. Η μετάπτωση που υφίστανται ένα ηλεκτρόνιο που καταλαμβάνει ένα κενό συνοδεύεται από ταυτόχρονη εκπομπή μονοχρωματικής ακτίνας X ενέργειας ίσης με την ενεργειακή διαφορά που έχει το ηλεκτρόνιο μεταξύ της προηγούμενης και της καινούριας του θέσης. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια ανιχνεύονται από τον ανιχνευτή δευτερογενών ηλεκτρονίων που βρίσκεται στο πλάι του δειγματοφορέα. Οι ενέργειες των εκπεμπόμενων μονοχρωματικών ακτίνων X καθορίζουν το στοιχείο από όπου εκπέμπονται επομένως με αυτόν τον τρόπο είναι δυνατή η χημική ταυτοποίηση του δείγματος μέσω του EDX.

Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια παρέχουν πληροφορίες για την επιφάνεια του δείγματος. Όσα από τα πρωτογενή ηλεκτρόνια δεν μπορούν να διεισδύσουν μέσα στο άτομο, σκεδάζονται προς τα πίσω. Αυτά τα ηλεκτρόνια ονομάζονται οπισθοσκεδαζόμενα

(*backscattered*) ηλεκτρόνια. Τα 48 οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια ανιχνεύονται από τον ανιχνευτή οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων που βρίσκεται πάνω από το δειγματοφόρα. και παρέχουν πληροφορίες για την μορφολογία ενός δείγματος. Η διάταξη λειτουργίας του SEM παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.8. [2,69]



Σχήμα 2.13: Η διάταξη λειτουργίας του ESEM [Χειλάκου]

Στο SEM το δείγμα μπορεί να είναι παχύ καθώς η δέσμη δεν χρειάζεται να διαπεράσει το δείγμα. Επίσης, η παραγωγή των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, εξαρτάται από τη γωνία πρόσπτωσης της δέσμης, επομένως υπάρχει η δυνατότητα καλύτερης τρισδιάστατης απεικόνισης από ότι σε ένα κλασικό μικροσκόπιο. Ακόμη, έχουν καλύτερη διακριτική ικανότητα από τα οπτικά μικροσκόπια που είναι 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 αγωγιμότητα του δείγματος. Αυτό είναι πολύ σημαντικό για την ανάλυση αρχαιολογικών αντικειμένων και ιστορικών έργων, όπου η δειγματοληψία είναι πολύ περιορισμένη έως και απαγορευτική. [2,69]



### 3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

#### 3.1 ΣΚΟΠΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία στοχεύει στην επί τόπου και ταυτόχρονα μη καταστρεπτική ταυτοποίηση των χρωστικών ουσιών σε τοιχογραφίες που διακοσμούν την Εκκλησία «Della SS Annunziata» (L'Aquila, Ιταλία) (Εικ. 3.1) σε συνδυασμό με αναλυτικές εργαστηριακές μεθόδους.

Η εκκλησία χτίστηκε το 1178 μ.Χ. Λόγω της πανώλης που έπληξε την περιφέρεια Abruzzo το 1464 μ.Χ., 1484 μ.Χ. και 1486 μ.Χ. και την πόλη L'Aquila το 1478 μ.Χ., η τοπική κοινότητα αποφάσισε να ανανεώσει τις αρχικές διακοσμητικές τοιχογραφίες στους εσωτερικούς τοίχους εφαρμόζοντας ένα άλλο στρώμα, δηλαδή καλύπτοντας το αρχικό και μετά από αυτό το βήμα ζωγραφίζοντας πάνω του. Η εκκλησία έχει ορθογώνια δομή και έναν κυρίως ναό, χτίστηκε από πέτρινους τοίχους τυπικής ρωμαϊκής αρχιτεκτονικής και έχει επιδράσεις από την πρώιμη μεσαιωνική περίοδο. Μέσα στην εκκλησία, υπήρχε μια αναμνηστική πέτρα τοποθετημένη μέσα στο τοίχο που αναγραφόταν η χρονολογία 1182 μ.Χ. Μέσα στην Εκκλησία, υπάρχουν τοιχογραφίες που χρονολογούνται από τον δέκατο πέμπτο αιώνα έως τον δέκατο έκτο αιώνα.



Εικόνα 3.1. Η εκκλησία «Della SS Annunziata» (L'Aquila, Ιταλία) χτίστηκε το 1178 μ.Χ.[54]

Οι μη καταστρεπτικές φασματοσκοπικές μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν στα δείγματα από τις τοιχογραφίες ήταν η Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτινών Χ (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 χρωστικών. Επιπλέον, τα δείγματα εξετάστηκαν και με τη Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR) για την ανάλυση της μοριακής δομής των χρωστικών και με την Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης σε συνδυασμό με Φασματοφωτόμετρο Ενεργειακής Διασποράς Ακτινών Χ (Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X-Ray Analysis, SEM-EDX) με στόχο την ανάλυση της μορφολογίας και την αρχιτεκτονικής της επιφάνειας καθώς και τη στοιχειακή ανάλυση του δείγματος.







**Εικόνες 3.2 .Τοιχογραφίες «Della SS Annunziata» Εκκλησία (L 'Aquila, Ιταλία).[54]**



**Εικόνα 3.3 Το εσωτερικό της εκκλησίας [54]**

## 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 οι χρωστικές 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 15  $\mu$ A. Η λήψη του κάθε φάσματος γινόταν για περίπου 200s 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 γίνεται δυνατή και η ανίχνευση στοιχείων που βρίσκονται σε μικρές ποσότητες όπως τα ιχνοστοιχεία. Η στοιχειακή ανάλυση των φασμάτων που ελήφθησαν με την XRF πραγματοποιήθηκε μέσω των λογισμικών S1XRF και ARTAX της Bruker-AXS.

Μέσω αυτών των λογισμικών έγινε η ταυτοποίηση των κορυφών του φάσματος που προέρχονται από την εκπομπή δευτερογενών ακτινών X χαρακτηριστικής ενέργειας για κάθε στοιχείο που συμβαίνει ταυτόχρονα όταν ηλεκτρόνια εσωτερικών στοιβάδων των ατόμων των στοιχείων διεγείρονται από τις πρωτογενείς ακτίνες X και τη θέση τους καταλαμβάνουν ηλεκτρόνια εξωτερικών στοιβάδων (φαινόμενο φθορισμού). Οι κορυφές που αναζητήθηκαν στο φάσμα ώστε να ταυτοποιηθούν τα στοιχεία είναι εκείνες που προέρχονται από τις ακτίνες  $K_{\alpha}$  και  $K_{\beta}$  [56]

### 3.2.2 Φασματοσκοπία Διάχυτης Ανάκλασης με Οπτική Ίνα (*Fiber Optics Diffuse Reflectance Spectroscopy, FODRS*) στην ορατή και την εγγύς υπέρυθρη (*VIS-NearIR*) 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 είναι ουσιαστικά 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*). [57]

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 οπές υποδοχής στις 45° και τις 90°. Είναι οξειδωμένη με ανοδική επεξεργασία από αλουμίνιο και βοηθάει ουσιαστικά στην αποφυγή λήψης φάσματος από πιθανή εξωτερική πηγή ακτινοβολίας καθώς και στην επίτευξη σταθερής εστίασης της οπτικής ίνας στα σημεία μέτρησης.

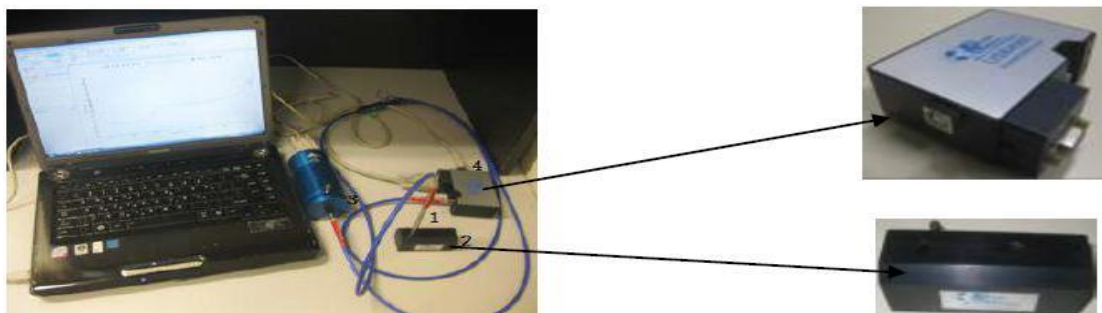
Κατά τη διάρκεια των μετρήσεων σε όλα τα δείγματα η απόσταση μεταξύ της οπτικής ίνας και του εκάστοτε δείγματος και η γωνία πρόσπτωσης της ακτινοβολίας διατηρούνταν σταθερές στα 5 mm και τις 45° αντίστοιχα.

Αρχικά καταγράφηκαν δύο φάσματα αναφοράς ώστε να βαθμονομηθεί το φασματοφωτόμετρο:

Το φάσμα αναφοράς της ακτινοβολίας που αντανακλά 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 98% και πάνω στην ορατή και την εγγύς υπέρυθη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος.

Το φάσμα σκοτεινότητας. Αυτό καταγράφηκε με την πηγή φωτός εκτός λειτουργίας και το αποτέλεσμα περιέχει ουσιαστικά την παρασιτική ακτινοβολία (θόρυβος) και το σήμα σκοτεινότητας του ανιχνευτή που μετέπειτα αφαιρούνται 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 υποδιαρέσεις 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 με Αποσβένουσα Ολική Ανάκλαση (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR)

Η φασματοσκοπία υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier με αποσβένουσα ολική ανάκλαση εφαρμόστηκε για τον χαρακτηρισμό της μοριακής δομής των πιγμένων αναφοράς. Το φασματοφωτόμετρο υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier (FTIR) που χρησιμοποιήθηκε ήταν το Nicolet 6700 thermoscientific του οίκου Thermo Electron Corporation, με διακριτική ικανότητα  $4\text{cm}^{-1}$ . Χρησιμοποιήθηκε, η τεχνική της Αποσβένουσας Ολικής Ανάκλασης (ATR), η οποία δεν απαιτεί καμία προετοιμασία του δείγματος. Το κάθε FTIR φάσμα προέκυπτε από τον μέσο όρο 120 φασμάτων. Για την επεξεργασία των φασμάτων χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό OMNIC (Εικόνα 3.3). [2]



**Εικόνα 3.3: Φασματοφωτόμετρο υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier, Nicolet 6700 thermoscientific, διακριτικής ικανότητας  $4\text{cm}^{-1}$  [2]**

Για τον προσδιορισμό της μοριακής δομής των χρωστικών των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε το φασματοφωτόμετρο FTIR υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier Biorad FTS 3000MX Excalibur Series με διακριτική ικανότητα (resolution)  $4\text{cm}^{-1}$  και κάθε φάσμα προέκυπτε μετά από τον υπολογισμό Fourier 64 φασμάτων (scans). Για τη λήψη των φασμάτων FTIR από τα δείγματα μικρής ποσότητας, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος παρασκευής διάφανων δισκίων (pellets) με την βοήθεια κατάλληλης πρέσας.



Προκειμένου να παρασκευαστούν οι παστίλιες ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία: κατ' αρχήν σε ιγδίο από αχάτη τοποθετήθηκαν ελάχιστες ποσότητες από το προς ανάλυση δείγμα και βρωμιούχο κάλλιο KBr σε αναλογία 1:20. Αφού το παραπάνω μίγμα ομογενοποιηθεί πολύ καλά, τοποθετήθηκε σε κατάλληλο φορέα, ο οποίος με την σειρά του εισήλθε στην ειδική θέση της πρέσας, όπου και παρέμεινε τόσο 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 της παστίλιας . Το λογισμικό του οργάνου είναι το Biorad Win-IR Pro 3.0, ενώ για την επεξεργασία των φασμάτων χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό OMNIC (Εικόνα 3.4). Η περιοχή στην οποία ελήφθησαν τα φάσματα ήταν μεταξύ των ορίων 4000 και 400  $\text{cm}^{-1}$ . [2]



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

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

Για την ανάλυση της μορφολογίας και την στοιχειακή ανάλυση του δείγματος από την στρογγυλή επιφάνεια 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. 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.

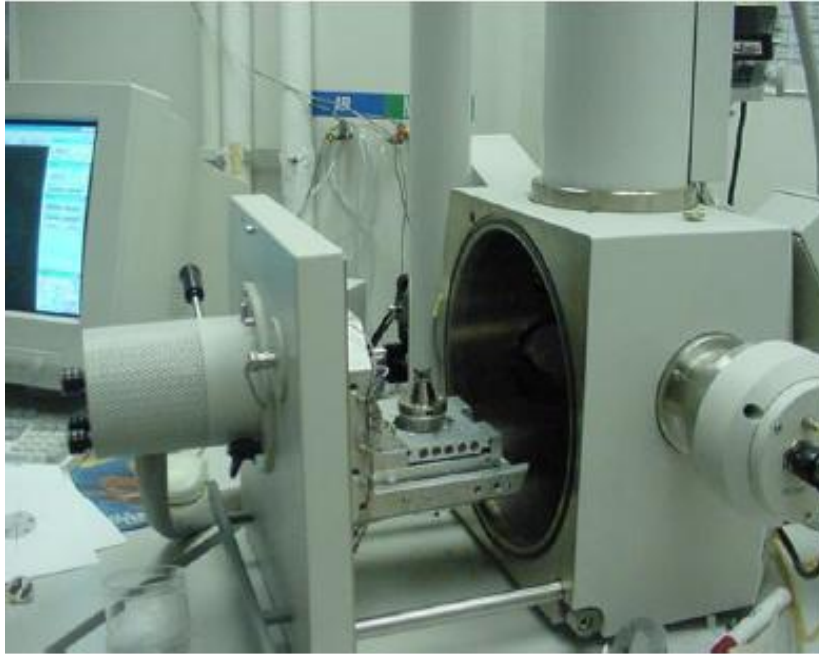
Το ESEM Quanta 200 διαθέτει τα παρακάτω εξαρτήματα:

- 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 (SE)
- Η κατανομή των φάσεων από τον ανιχνευτή των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BSE)
- 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 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]



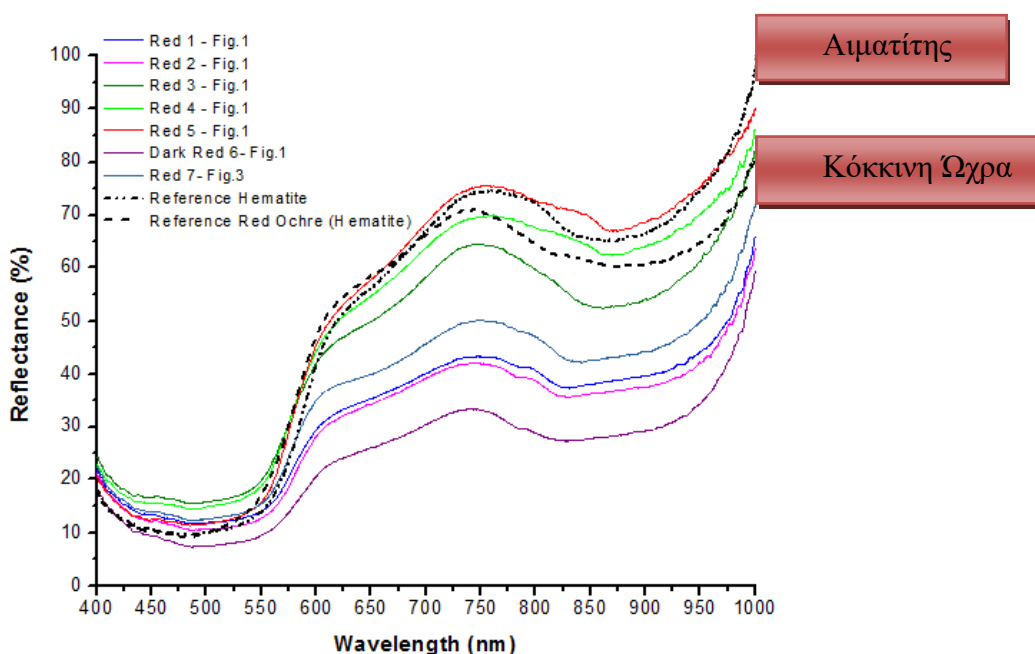
**Εικόνα 3.5: Τροφοδοσία δείγματος στο θάλαμο του SEM Quanta 200 [2]**

## 4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

### 4.1 Αποτελέσματα των *in situ* μετρήσεων FODRS των χρωματικών εντυπώσεων.

#### 4.1.1 Ανάλυση και αναγνώριση των κόκκινων χρωματικών εντυπώσεων

Τα φάσματα διάχυτης ανάκλασης των εμφανών κόκκινων χρωμάτων που λήφθηκαν από τις τοιχογραφίες παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.1. Στο ίδιο σχήμα, απεικονίζονται τα φάσματα αναφοράς του αιματίτη και της κόκκινης ώχρας που περιέχει αιματίτη ως κύριο συστατικό, για να γίνει η σύγκριση με τα φάσματα των δειγμάτων.



Σχήμα 4.1. Φάσματα διάχυτης ανάκλασης που λήφθηκαν από τις κόκκινες χρωματικές εντυπώσεις των τοιχογραφιών και φάσματα αναφοράς του αιματίτη και της κόκκινης χρωστικής ουσίας ώχρας.

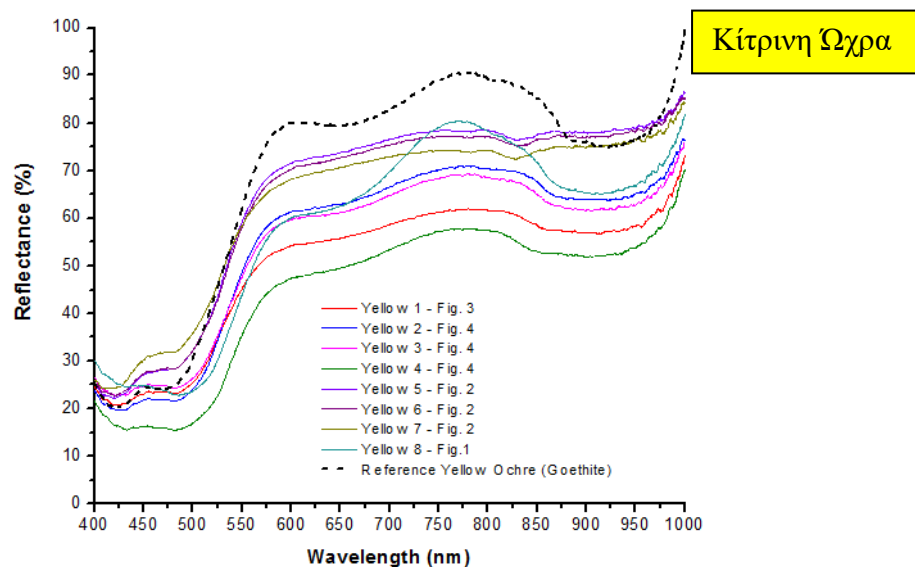
Από τη συγκριτική φασματική ανάλυση, παρατηρείται ότι, όλα τα φάσματα που αντιστοιχούν σε *in-situ* μετρήσεις παρουσιάζουν παρόμοιο σχήμα με τις καμπύλες των χρωστικών αναφοράς και διαφοροποιούνται ως προς την ένταση της ανάκλασής τους. Συγκεκριμένα, οι καμπύλες παρουσιάζουν ένα τυπικό σχήμα S και χαρακτηρίζονται από μια απότομη θετική κλίση μεταξύ 550 και 600 nm και εμφανίζουν ένα μέγιστο ανάκλασης στα 740 nm.

Τα παραπάνω φασματικά χαρακτηριστικά αποδίδονται στην κόκκινη ώχρα με βασικό συστατικό τον αιματίτη. Επιπλέον, όλα τα φάσματα παρουσιάζουν δύο ζώνες απορρόφησης, μία ισχυρή στην μπλε-πράσινη περιοχή (κοντά στα 490 nm) και μία ασθενέστερη στην εγγύς υπέρυθρη περιοχή (κοντά στα 850 nm) που επίσης αποδίδονται στον αιματίτη [61,62,63].

Τα παραπάνω αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι η χρωστική ουσία που χρησιμοποιήθηκε από τον καλλιτέχνη για την παραγωγή του κόκκινου χρώματος στις τοιχογραφίες ήταν η κόκκινη ώχρα με βασικό συστατικό τον αιματίτη [Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>].

#### 4.1.2 Ανάλυση και αναγνώριση των κίτρινων χρωματικών εντυπώσεων

Στο Σχήμα 4.2 απεικονίζονται τα φάσματα διάχυτης ανάκλασης που ελήφθησαν από τις *in-situ* FODRS μετρήσεις του κίτρινου χρώματος των τοιχογραφιών μαζί με ένα φάσμα αναφοράς που εμφανίζει καθαρό κίτρινο ώχρας που περιέχει γκαϊτίτη ως κύριο συστατικό.



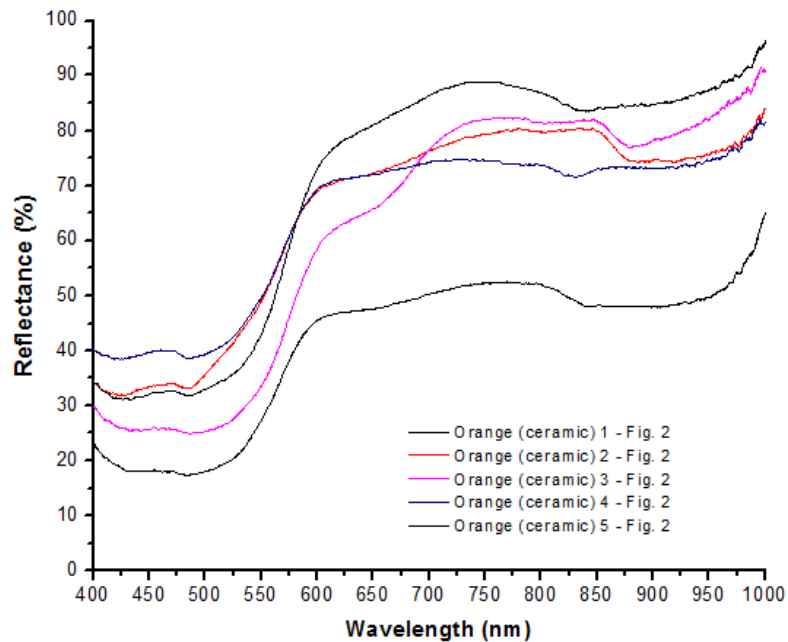
Σχήμα 4.1. Φάσματα διάχυτης ανάκλασης των κίτρινων χρωματικών εντυπώσεων των τοιχογραφιών και φάσμα αναφοράς της κίτρινης ώχρας με βασικό συστατικό τον γκαϊτίτη.

Από τη συγκριτική φασματική ανάλυση παρατηρείται ότι, οι καμπύλες που αντιστοιχούν στις μετρήσεις *in-situ* παρουσιάζουν ένα τυπικό S σχήμα και χαρακτηρίζονται από μια απότομη θετική κλίση μεταξύ 500 και 550 nm και μια ζώνη ευρείας απορρόφησης (ελάχιστο) κοντά στα 640 nm, παρουσιάζοντας παρόμοια

φασματικά χαρακτηριστικά με την κίτρινη όχρα που χρησιμοποιείται ως χρωστική αναφοράς. Επιπλέον, όλα τα φάσματα παρουσιάζουν μια ευρεία ταινία απορρόφησης μεταξύ 450 nm έως τα 910 nm που συμπίπτουν με τα φασματικά χαρακτηριστικά του γκαιίτη. Από τα παραπάνω αποτελέσματα, προκύπτει ότι για την απόδοση των κίτρινων χρωματικών εντυπώσεων χρησιμοποιήθηκε η κίτρινη όχρα με βασικό συστατικό τον γκαιίτη [FeO(OH)] [61,62,63].

#### 4.1.3 Ανάλυση και αναγνώριση των κεραμιδί-πορτοκαλί χρωματικών εντυπώσεων

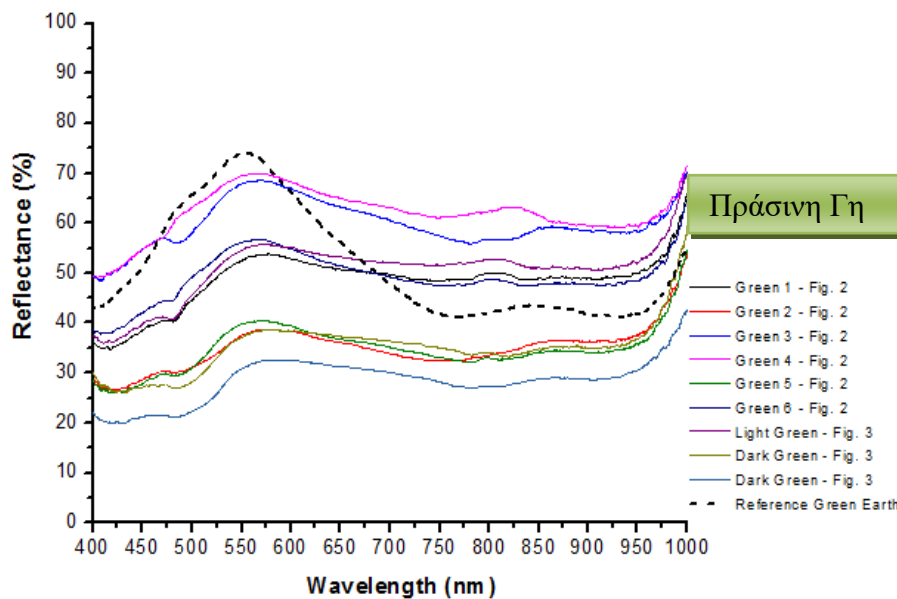
Τα φάσματα διάχυτης ανάκλασης που λαμβάνονται από την *in-situ* FODRS μέτρηση για τις πορτοκαλί χρωματικές εντυπώσεις απεικονίζονται στο Σχήμα 4.3. Από την ανάλυση των φασμάτων προκύπτει ότι τα δείγματα έχουν παρόμοια μορφή με τα φάσματα της κόκκινης και κίτρινης όχρας. Τα παραπάνω αποτελέσματα υποδεικνύουν την πιθανή ανάμιξη κόκκινης και κίτρινης όχρας για την παραγωγή των κεραμιδί-πορτοκαλί χρωματικών εντυπώσεων [44].



Σχήμα 4.3. Φάσματα διάχυτης ανάκλασης από τις κεραμιδί –πορτοκαλί χρωματικές εντυπώσεις των τοιχογραφιών.

#### 4.1.4 Ανάλυση και αναγνώριση των πράσινων χρωματικών εντυπώσεων

Τα φάσματα διάχυτης ανάκλασης που λαμβάνονται από τις αναλύσεις του πράσινου χρώματος μαζί με το φάσμα αναφοράς της πράσινης γης απεικονίζονται στο Σχήμα 4.4. Από τη φασματική ανάλυση παρατηρείται ότι οι καμπύλες χαρακτηρίζονται από μία μέγιστη ανάκλαση στο μήκος κύματος  $\lambda_{max} \approx 560$  nm που απαντώνται μεταξύ δύο ελάχιστων κορυφών (μέγιστη απορρόφηση) κοντά στα 500 και 750 nm, παρουσιάζοντας επίσης ένα δευτερεύον ευρύ μέγιστο στην εγγύς υπέρυθρη περιοχή (περίπου στα 850nm) και έναν ώμο κοντά στα 480 nm.

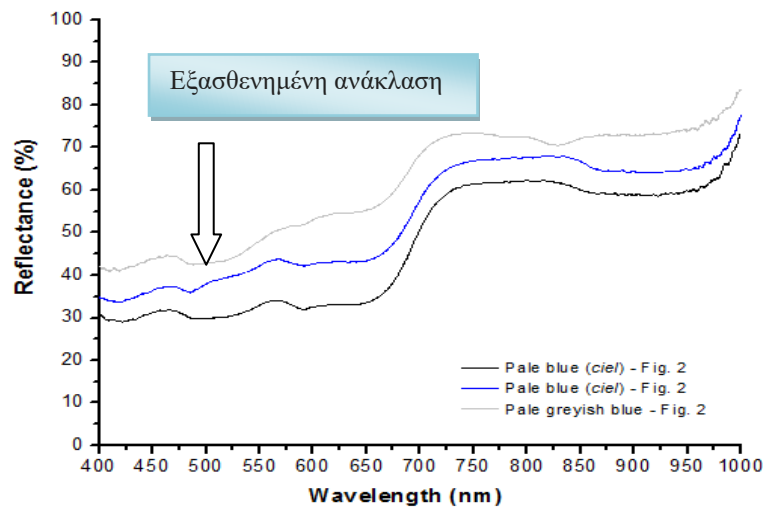


Σχήμα 4.2. Φάσματα διάχυτης ανάκλασης των εμφανών πράσινων χρωματικών εντυπώσεων των τοιχογραφιών και το φάσμα αναφοράς της χρωστικής πράσινης γης.

Τα παραπάνω φασματικά χαρακτηριστικά είναι παρόμοια με αυτά της χρωστικής πράσινης γης [61,63]. Ωστόσο για τις *in-situ* καμπύλες παρατηρείται μια διεύρυνση και μετατόπιση της μέγιστης ανάκλασης προς μεγαλύτερα μήκη κύματος πιθανώς λόγω της γήρανσης της χρωστικής ουσίας. Το παραπάνω μπορεί επίσης να δηλώνει την πιθανή παρουσία γλαυκονίτη, του οποίου τα φάσματα παρουσιάζουν, συνήθως, ένα μέγιστο σε υψηλότερα μήκη κύματος (κοντά στα 570 nm) σε σύγκριση με εκείνο του σελαδονίτη (συνήθως κοντά στα 540 nm) [64]. Από τις αναλύσεις συμπεραίνεται ότι το πράσινο χρώμα των τοιχογραφιών θα μπορούσε να αποδοθεί στην χρήση της χρωστικής πράσινης γης ενδεχομένως με τη μορφή του γλαυκονίτη.

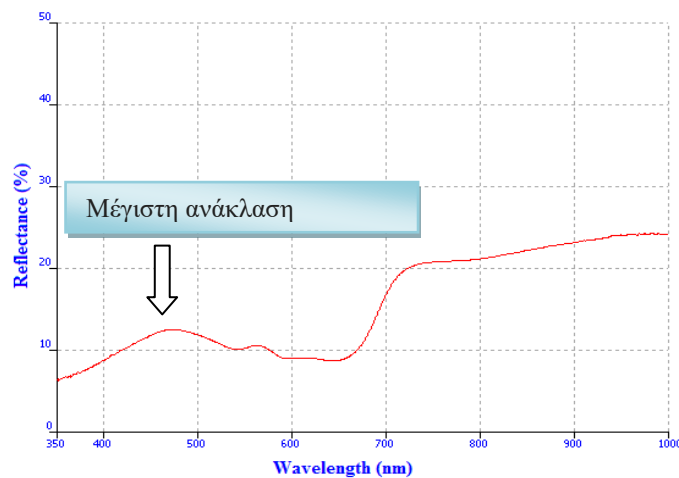
#### 4.1.5 Ανάλυση και αναγνώριση των μπλε χρωματικών εντυπώσεων

Στο Σχήμα 4.5 απεικονίζονται τα φάσματα διάχυτης ανάκλασης του ανοιχτού χρώματος μπλε και του γαλάζιου με γκρι απόχρωση. Τα φάσματα δείχνουν μια ζώνη απορρόφησης στην περιοχή 550-650 nm, η οποία είναι δομημένη σε τρεις υποζώνες που εμφανίζονται περίπου στα 535, 590 και 650 nm (μέγιστα ανάκλασης με επίκεντρο κοντά στα 470, 570 και 625 nm). Επίσης οι καμπύλες χαρακτηρίζονται από μια απότομη αύξηση στην ένταση ανάκλασης σε μήκη κύματος μεταξύ 650-700 nm.



Σχήμα 4.3. Φάσματα διάχυτης ανάκλασης του απαλού μπλε (ciel) των τοιχογραφιών.

Τα παραπάνω φασματικά χαρακτηριστικά θα μπορούσαν να αποδοθούν στο σμάλτο [65,66], που χρησιμοποιήθηκε ευρέως στην Ιταλία μεταξύ του 15<sup>ου</sup> και 16<sup>ου</sup> αι. Το σμάλτο είναι ένα υαλώδες πυριτικό κάλιο έντονα χρωματισμένο από ιόντα κοβαλτίου ( $\text{Co}^{2+}$ ). Το φάσμα αναφοράς του σμάλτου δίνεται στο Σχήμα 4.6.



Σχήμα 4.4. Φάσμα διάχυτης ανάκλασης του σμάλτου [60].



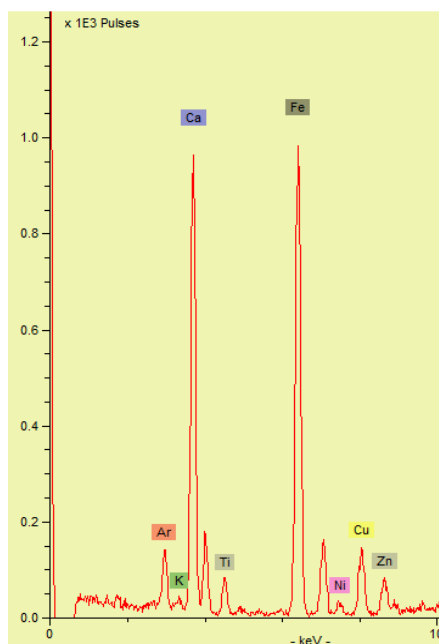
Στο Σχήμα 4.6 παρατηρούμε μέγιστη ανάκλαση κοντά στα 470nm, η οποία είναι χαρακτηριστική για το σμάλτο. Στο Σχήμα 4.5 φαίνεται να είναι πολύ εξασθενημένη στις καμπύλες των μετρήσεων. Οι προαναφερόμενες αναλύσεις υποδεικνύουν ότι το ανοιχτό μπλε χρώμα θα μπορούσε να αποδοθεί είτε στην παρουσία του σμάλτου που παρουσιάζει τάσεις αποχρωματισμού, ως αποτέλεσμα της υποβάθμισης της ποιότητάς του ή στην επιλογή ενός ανοιχτού μπλε από σμάλτο από τον καλλιτέχνη.

## **4.2 Αποτελέσματα *in situ* μετρήσεων XRF στις πράσινες και μπλε χρωματικές εντυπώσεις**

Σε όλα τα φάσματα XRF που λήφθηκαν από τα δείγματα, εμφανίζονται έντονες οι κορυφές  $K_{\alpha}$  και  $K_{\beta}$  του ασβεστίου Ca. Αυτό αποδίδεται στην παρουσία ασβεστίτη ( $CaCO_3$ ), γεγονός που υποδηλώνει ότι για την κατασκευή της τοιχογραφίας χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της νωπογραφίας (τεχνική fresco). Σε όλα τα φάσματα εμφανίζονται και άλλες κοινές κορυφές με λιγότερη όμως ένταση. Η κορυφή του ψευδαργύρου Zn μπορεί να αποδοθεί στην χρήση του λευκού του ψευδαργύρου [ZnO] για την παρασκευή του υποστρώματος ως πρόσμιξη στους τοίχους από όπου ελήφθησαν τα δείγματα.

### *4.2.1 Πράσινες χρωστικές*

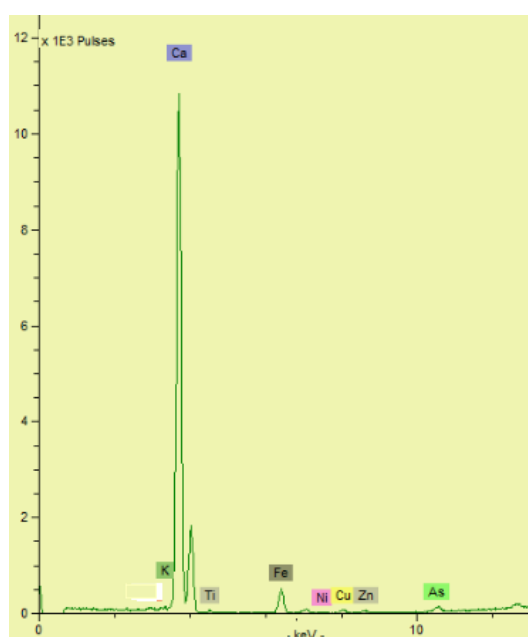
Επιπλέον, πραγματοποιήθηκε η ανάλυση του πράσινου δείγματος με την XRF φασματοσκοπία (Σχήμα 4.7). Παρατηρήθηκε μεγάλη περιεκτικότητα Ca και Fe. Η παρουσία του σιδήρου δηλώνει και με αυτή την ανάλυση την παρουσία της πράσινης γης. Επίσης τα αποτελέσματα αυτά δηλώνουν την παρουσία ενώσεων ασβεστίου που προέρχονται από το υπόστρωμα, επομένως η πράσινη χρωστική ουσία που χρησιμοποιήθηκε ήταν η πράσινη γη.



Σχήμα 4.7 Φάσμα XRF του πράσινου δείγματος.

#### 4.2.2 Μπλε χρωστικές

Επιπλέον, πραγματοποιήθηκε η ανάλυση του γκρι-μπλε δείγματος με φασματοσκοπία XRF (Σχήμα 4.8). Παρατηρούνται έντονες οι κορυφές  $K_{\alpha}$  και  $K_{\beta}$  του ασβεστίου [Ca]. Σε μικρότερες ποσότητες υπάρχει σίδηρος και ίχνη χαλκού. Με βάση τα παραπάνω, καταλήγουμε στο ότι έγινε χρήση του ανθρακικού ασβεστίου [ $CaCO_3$ ] υπό την μορφή του ασβεστίτη ως χρωστικής.

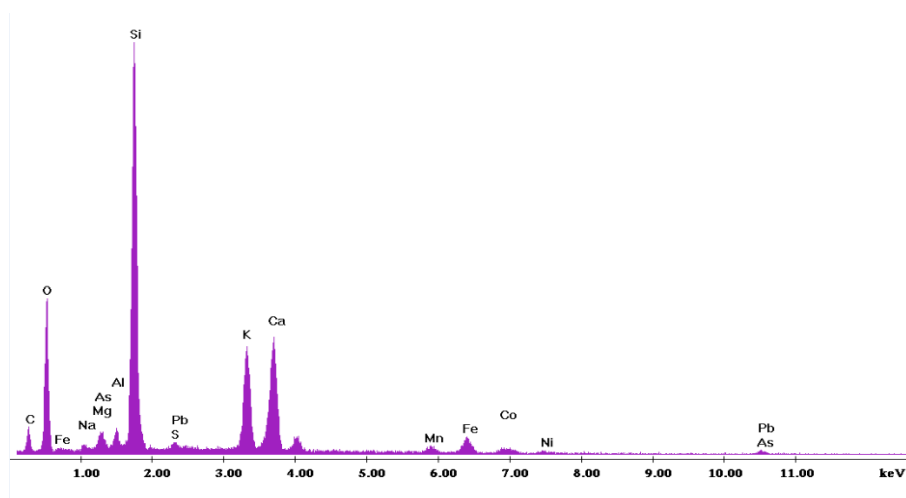


Σχήμα 4.8. Φάσμα XRF του γκρι-μπλε δείγματος.

### 4.3 Ανάλυση με εργαστηριακές μεθόδους

#### 4.3.1 Αποτελέσματα μετρήσεων ESEM-EDX στις μπλε χρωστικές

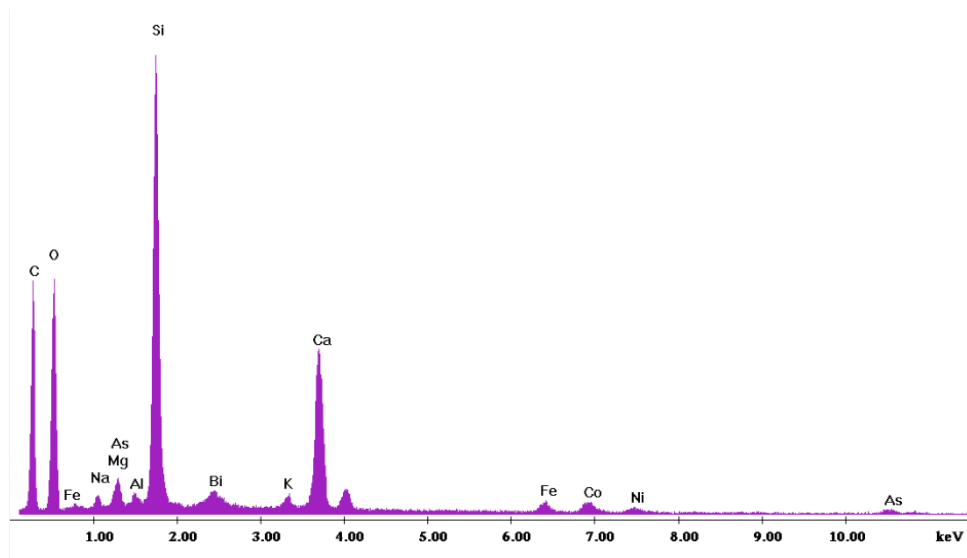
Με βάση τα αποτελέσματα της ESEM-EDX και τα αποτελέσματα της χημικής στοιχειακής ανάλυσης των μπλε δειγμάτων (Σχήμα 4.9 και 4.10) αποδείχτηκε η παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων Ca. Η υψηλή συγκέντρωση Ca δηλώνει την παρουσία ενώσεων ασβεστίου, πιθανώς ανθρακικού ασβεστίου ( $\text{CaCO}_3$ ).



Σχήμα 4.9. EDX φάσμα χρώματος ανοιχτού μπλε.

Ο προσδιορισμός της υψηλής περιεκτικότητας Si ως κύριο συστατικό των δειγμάτων μαζί με τις μικρότερες ποσότητες K και Co υποδεικνύουν την παρουσία της χρωστικής μπλε σμάλτο, επιβεβαιώνοντας έτσι τα αποτελέσματα των FODRS και XRF αναλύσεων που περιγράφηκαν παραπάνω. Το σμάλτο είναι ένα υαλώδες πυριτικό κάλιο έντονα χρωματισμένο από ιόντα κοβαλτίου ( $\text{Co}^{2+}$ ). Εκτός από διοξείδιο του πυριτίου, κάλιο και κοβάλτιο, το ιστορικό σμάλτο περιέχει και άλλα στοιχεία που συνδέονται με την πηγή διοξειδίου του πυριτίου, όπως Al και Fe, ή με το μέταλλευμα κοβαλτίου που χρησιμοποιείται για την παρασκευή της μπλε υαλώδους χρωστικής ουσίας, όπως As, Ni και Bi. Αυτά συχνά υπάρχουν σε επίπεδα ίσα ή μεγαλύτερα από αυτά του κοβαλτίου.

Οι παραπάνω προσμίξεις δηλώνουν επίσης τη γεωγραφική θέση του κοιτάσματος και η σύνθεσή τους μπορεί να διαφέρει σημαντικά ανάλογα με την προέλευση των πρώτων υλών και τον τρόπο με τον οποίο έχουν υποστεί επεξεργασία πριν από την κατασκευή της χρωστικής.



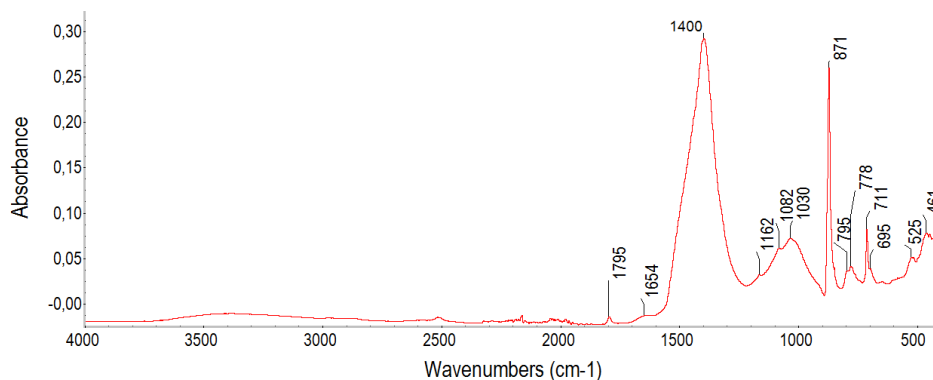
Σχήμα 4.10. EDX φάσμα χρώματος σκούρου γκρι-μπλε.

Επιπλέον, σε όλα τα μπλε δείγματα που αναλύθηκαν με την EDX μέθοδο, παρατηρείται μειωμένο ποσοστό K και αυξημένα επίπεδα Ca που μπορεί να σχετίζονται με τα φαινόμενα αποχρωματισμού του σμάλτου. Η περιεκτικότητα του Pb που προσδιορίζεται στο ανοιχτό μπλε δείγμα θα μπορούσε να αποδοθεί στην παρουσία λευκού μολύβδου που πιθανώς αναμίχθηκε με το σμάλτο, προκειμένου να ληφθεί μία χρωστική υψηλότερης σταθερότητας, που να προλαμβάνει τον αποχρωματισμό, σε ένα βαθμό.

#### 4.3.2 Αποτελέσματα μετρήσεων ATR-FTIR στις μπλε και πράσινες χρωστικές

##### Μπλε χρωστικές

Η παραπάνω υπόθεση σχετικά με την παρουσία του ανθρακικού ασβεστίου επιβεβαιώθηκε από τα αποτελέσματα που ελήφθησαν από την φασματοσκοπική ανάλυση ATR-FTIR των δειγμάτων. Ένα αντιπροσωπευτικό φάσμα ATR-FTIR φαίνεται στο Σχήμα 4.11.



Σχήμα 4.11 Φάσμα ATR-FTIR του γκρι-μπλε δείγματος.

Χαρακτηριστικές ισχυρές ταινίες του  $\text{CaCO}_3$  καταγράφηκαν στα  $1.400\text{ cm}^{-1}$  οι οποίες προκύπτουν από τις ασύμμετρες δονήσεις του  $\nu_3\text{CO}_3^{2-}$  του ανθρακικού ασβεστίου, καθώς επίσης και στις περιοχές  $870\text{ cm}^{-1}$  και  $710\text{ cm}^{-1}$  που μπορεί να αποδοθούν στην ασύμμετρη ταλάντωση του  $\nu_2\text{CO}_3^{2-}$  και στις συμμετρικές δονήσεις κάμψης του  $\nu_4\text{CO}_3^{2-}$ . Οι παραπάνω ταινίες υποδεικνύουν την παρουσία ανθρακικού ασβεστίου με τη δομή του ασβεστίτη στα δείγματα.

Η  $\nu_1\text{CO}_3^{2-}$  δόνηση δημιουργεί μία πολύ ισχυρή ζώνη κοντά στα  $1090\text{ cm}^{-1}$  η οποία είναι κανονικά αδρανής στην υπέρυθρη ζώνη. Η ταυτοποίηση του ασβεστίτη επιβεβαιώνει την εφαρμογή της τεχνικής της νωπογραφίας (fresco) από τον καλλιτέχνη. Η παρουσία της γαλάζιας χρωστικής του σμάλτου ταυτοποιήθηκε με φασματοσκοπία ATR-FTIR μέσω των ζωνών απορρόφησης που παρατηρήθηκαν κοντά στα  $1080, 780\text{ cm}^{-1}, 690$  και  $460\text{ cm}^{-1}$ , οι οποίες είναι χαρακτηριστικές των πυριτικών ενώσεων.

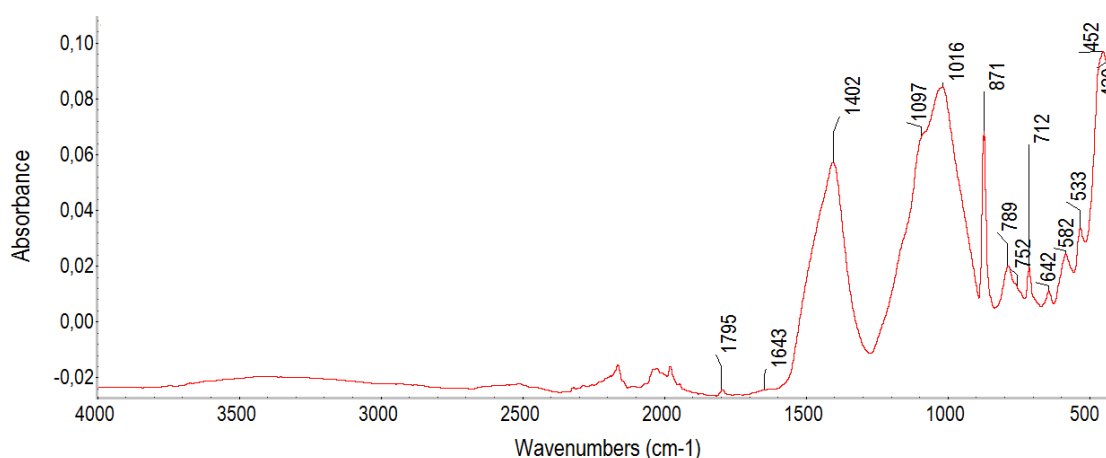
Οι δονήσεις μπορεί να οφείλονται σε επιμήκυνση και κάμψη των Si-O ομάδων, αντίστοιχα. Οι ταινίες απορρόφησης στα  $1030\text{ cm}^{-1}$  και  $795\text{ cm}^{-1}$  θα μπορούσαν να αποδοθούν στις δονήσεις των αργιλοπυριτικών ενώσεων της υαλώδους χρωστικής και η ταινία στα  $525\text{ cm}^{-1}$  μπορεί να οφείλεται στις δονήσεις κάμψης των Si-O [49,50,51]. Επιπλέον, τα φάσματα εμφάνισαν μία πολύ ασθενή ζώνη απορρόφησης καρβονυλίου κοντά στα  $1650\text{ cm}^{-1}$ , που ονομάζεται ζώνη αμιδίου I, η οποία είναι αντιπροσωπευτική των δονήσεων της πεπτιδικής ομάδας -NH-CO των πρωτεϊνών.

Η παρουσία του ασβεστίτη σε συνδυασμό με τον προσδιορισμό του συνδετικού μέσου της πρωτεΐνης, δηλώνει την εφαρμογή της τεχνικής της ξηρογραφίας.

Τέλος, με βάση σχετικές ερευνητικές μελέτες που ασχολούνται με τη διερεύνηση της φθοράς του σμάλτου στις τοιχογραφίες [46], μπορούμε να πούμε ότι ο αποχρωματισμός του σμάλτου θα μπορούσε ενδεχομένως να αποδοθεί σε μια αποδυνάμωση της πρωτεΐνης (συνδετικό υλικό), μέσω οξειδωτικών, χημικών και βιοχημικών διεργασιών από το περιβάλλον, την υγρασία και τους μικροοργανισμούς.

### Πράσινες χρωστικές

Η παρουσία της χρωστικής πράσινη γη είναι εμφανής στο φάσμα ATR-FTIR του πράσινου δείγματος (Σχήμα 4.12) από την ισχυρή ταινία απορρόφησης που καταγράφηκε κοντά στα  $1010\text{ cm}^{-1}$  το οποίο είναι χαρακτηριστικό των αργιλοπυριτικών ενώσεων. Οι ταινίες απορρόφησης προκύπτουν από τις δονήσεις επιμήκυνσης των  $\nu\text{Si-O-Al}$ . Τα παραπάνω αποτελέσματα είναι σύμφωνα με αυτά που προκύπτουν από την FODRS και XRF ανάλυση των πράσινων χρωστικών.



Σχήμα 4.12 Φάσματα ATR-FTIR του χρώματος ανοιχτού πράσινου.

Το φάσμα ATR-FTIR του ανοιχτού πράσινου χαρακτηρίζεται από μια ομάδα τεσσάρων καλά διακριτών ταινιών στην περιοχή  $1110\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ . Οι ταινίες αυτές προκύπτουν από την εντός επιπέδου επιμήκυνση του δεσμού Si-O (συνήθως συμβαίνει στα  $955, 970$  και  $1075\text{ cm}^{-1}$ ) και στις κάθετες δονήσεις επιμήκυνσης του Si-O προς το τετραεδρικό φύλλο  $\text{SiO}_4$  (κοντά στα  $1110\text{ cm}^{-1}$ ), γεγονός που υποδηλώνει καλή κρυσταλλική δομή.

Στο φάσμα ATR-FTIR του Σχήματος 4.12, η λεπτή δομή της χαρακτηριστικής ταινίας του Si-O υποκαθίσταται από την ευρεία και έντονη ταινία απορρόφησης του Si-O-Al κοντά στα  $1.010\text{ cm}^{-1}$ , παρουσιάζοντας μια μικρή διευρυμένη κορυφή κοντά στα  $1100\text{ cm}^{-1}$ . Τα προαναφερόμενα φασματικά χαρακτηριστικά είναι σύμφωνα με τα IR φασματικά χαρακτηριστικά του γλαυκονίτη.

Οι ταινίες που παρατηρήθηκαν κοντά στα  $790$  και  $750\text{ cm}^{-1}$  θα μπορούσαν να σχετίζονται με τις δονήσεις κάμψης των OH, ενώ η ταινία κοντά στα  $640\text{ cm}^{-1}$  θα

μπορούσε να οφείλεται στη δόνηση των Al-O. Μια ακολουθία από ταινίες απορρόφησης κάτω από τα  $500\text{ cm}^{-1}$  (συνήθως βρίσκεται κοντά στα 440, 460 και  $490\text{ cm}^{-1}$ ), θα μπορούσαν να σχετίζονται με τις δονήσεις των Si-O-R<sup>3+</sup>.

Επιπλέον, όπως και στο δείγμα ανοιχτού μπλε χρώματος, ανιχνεύθηκε στο πράσινο δείγμα η παρουσία ασβεστίτη και του συνδετικού μέσου, δηλαδή της πρωτεΐνης, με τις χαρακτηριστικές ταινίες του CaCO<sub>3</sub> (περίπου στα  $1400, 870$  και  $710\text{ cm}^{-1}$ ) και τη ταινία του ασθενούς αμιδίου I, την πρωτεΐνη, (στα  $1.643\text{ cm}^{-1}$ ), υποδεικνύοντας την εφαρμογή της τεχνικής της ξηρογραφίας.

## 5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις επιτόπου FODRS και XRF μετρήσεις στις χρωματικές εντυπώσεις στις εξεταζόμενες τοιχογραφίες οδήγησαν στην ταυτοποίηση των χρωστικών ουσιών που εφαρμόστηκαν για την κατασκευή των τοιχογραφιών. Οι τεχνικές ESEM-EDX και ATR-FTIR που χρησιμοποιήθηκαν για την ανάλυση των ληφθέντων δειγμάτων επιβεβαίωσαν την αξιοπιστία των αναλυτικών πληροφοριών από τα φορητά όργανα, επιτρέποντας επίσης την ταυτοποίηση των συνδετικών μέσων και της τεχνικής κατασκευής των τοιχογραφιών καθώς και την αξιολόγηση των φαινομένων φθοράς των χρωστικών.

Η χρωματική παλέτα του καλλιτέχνη περιλαμβάνει την κόκκινη όχρα με τη μορφή του αιματίτη και την κίτρινη όχρα με τη μορφή του γκαιτίτη για την απόδοση των κόκκινων και κίτρινων χρωματικών εντυπώσεων, αντίστοιχα. Μίγματα αυτών των χρωστικών χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή των επιθυμητών χρωματικών αποχρώσεων, όπως το κεραμιδί-πορτοκαλί. Η πράσινη γη, πιθανότατα με τη μορφή γλαυκονίτη, χρησιμοποιήθηκε για τις πράσινες χρωματικές εντυπώσεις.

Για τις γκρι-μπλε χρωστικές εντυπώσεις, οι οποίες παρουσιάζουν αποχρωματισμό, χρησιμοποιήθηκε σμάλτο. Η παρουσία ασβεστίτη και ενός συνδετικού μέσου πρωτεϊνικής φύσης, προσδιορίστηκε σε όλα τα δείγματα και αποδεικνύει την εφαρμογή μιας μικτής τεχνικής τοιχογραφίας που περιλαμβάνει την νωπογραφία και τη ξηρογραφία.

Τέλος, με βάση τα αποτελέσματα που προκύπτουν από την παρούσα εργασία επιβεβαιώνεται ότι οι τεχνικές FODRS, XRF, ATR-FTIR και ESEM-EDX μπορούν να αποτελέσουν ένα αποτελεσματικό μη επεμβατικό εργαλείο για τον χαρακτηρισμό των χρωστικών. Κατά αυτό τον τρόπο, προσφέρονται σημαντικά πλεονεκτήματα, όπως η ταχύτητα της συλλογής δεδομένων και ταυτόχρονα η ταχεία διερεύνηση των τοιχογραφιών με αποτελεσματικό τρόπο, συμβάλλοντας έτσι σημαντικά στη συντήρηση και αποκατάστασή τους.



## 6. ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΣΥΝΕΧΙΣΗ ΤΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ

Τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις έδειξαν ότι οι φασματοσκοπικές μέθοδοι FORDS, XRF, ATR-FTIR και ESEM-EDX είναι κατάλληλες για την ταυτοποίηση και τη γνώση των χρωστικών από τις τοιχογραφίες.

Για την συνέχιση της έρευνας προτείνονται οι παρακάτω ενέργειες:

- ✓ Η ανάλυση και των υπόλοιπων δειγμάτων με την μέθοδο της SEM-EDX ώστε να διερευνηθεί η μορφολογία τους και να προσδιοριστεί καλύτερα 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, εάν βρίσκονται σε ανάμειξη ή επικαλύπτει η μία την άλλη. Επίσης, με ανάλυση SEM-EDX του δείγματος από το επιστύλιο μπορεί να προσδιοριστεί καλύτερα από ποια ακριβώς οξείδια του σιδήρου αποτελείται η χρωστική που περιέχει.
- ✓ Εφόσον επιτραπεί και άλλη δειγματοληψία από τις τοιχογραφίες της Εκκλησίας, προτείνονται να επαναληφθούν οι συγκεκριμένες φασματοσκοπικές μέθοδοι με στόχο την περαιτέρω τεκμηρίωση των ήδη υπάρχοντων αποτελεσμάτων.
- ✓ Παράλληλα, προτείνονται και να διεξαχθούν και άλλες φασματοσκοπικές μέθοδοι:
  - Περιθλασιμετρία ακτινών X (X-ray Diffraction, XRD) για τον προσδιορισμό των κρυστάλλων των ορυκτών που αποτελούν τις χρωστικές.
  - Φασματοσκοπία Raman για την περαιτέρω ανάλυση της μοριακής δομής των χρωστικών, ως συμπλήρωμα της FTIR.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

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. Ι. Αναστασοπούλου, Θ. Θεοφανίδης, Βιοϋλικά, Χημικός δεσμός δότη- δέκτη , Μακρομόρια- Υπερμόρια, ΕΜΠ, Αθήνα, 2010.
9. [www.scienceworld.wolfram.com](http://www.scienceworld.wolfram.com)

10. 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.
11. Μ. Κουή, 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, Ε.Μ.Π., Αθήνα 2007.
12. Ντούμας Χρήστος, Ζαφειροπούλου Ντιάνα. (1992) Οι τοιχογραφίες της Θήρας. Ίδρυμα Θήρας, Αθήνα.
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. [www.geology.com](http://www.geology.com)
15. [www.minerals.net](http://www.minerals.net)
16. [www.geo.auth.gr](http://www.geo.auth.gr)
17. [www.cdsperiodictable.wordpress.com](http://www.cdsperiodictable.wordpress.com)
18. [www.colorcodehex.com](http://www.colorcodehex.com)
19. [www.kaufmann-mercantile.com](http://www.kaufmann-mercantile.com)
20. [www.oliviart-gr.blogspot.gr](http://www.oliviart-gr.blogspot.gr)
21. [www.manoharinternational.com](http://www.manoharinternational.com)
22. [www.scienceline.org](http://www.scienceline.org)
23. [www.naturalpigments.com](http://www.naturalpigments.com)
24. [www.sinopia.com](http://www.sinopia.com)
25. [www.essentialvermeer.com](http://www.essentialvermeer.com)
26. [www.britannica.com](http://www.britannica.com)
27. [www.dakotamatrix.com](http://www.dakotamatrix.com)
28. [www.mineral.esci.umn.edu](http://www.mineral.esci.umn.edu)
29. [www.img.irocks.com](http://www.img.irocks.com)
30. [www.midgagmsorg.ipage.com](http://www.midgagmsorg.ipage.com)
31. [www.ancient-origins.net](http://www.ancient-origins.net)
32. [www.chemistryworld.com](http://www.chemistryworld.com)
33. [www.jcsparks.com](http://www.jcsparks.com)

34. [www.indigodye.org](http://www.indigodye.org)
35. [www.webexhibits.org](http://www.webexhibits.org)
36. [www.healingcrystals.com](http://www.healingcrystals.com)
37. Λαμπρόπουλος Βασίλειος. (2003) Περιβάλλον Μνημείων, Μουσείων και Αρχαιολογικών Χώρων. Αθήνα.
38. Μίνωσ Νίκος. (1987) Η συντήρηση των τοιχογραφιών. Περιοδικό Αρχαιολογία και Τέχνες, Τεύχος 22, Αθήνα.
39. [www.osapublishing.org](http://www.osapublishing.org)
40. E. Cheilakou, M. Kartsonaki, M. Kouli, P. Callet, A Non Destructive study of the identification of pigments on monuments by colorimetry, International Journal of Microstructure and Materials Properties, January 2009.
41. Ορφανάκος Βασίλειος. (2004) Χρωματομετρία-Βασικές Αρχές. Εκδόσεις Αθ. Σταμούλης, Αθήνα.
42. Μ. Κουή, Μέθοδοι και Τεχνικές Ανάλυσης και Χαρακτηρισμού των Υλικών, Ε.Μ.Π. Αθήνα 2005.
43. Μ. Όξενκιουν- Πετροπούλου, Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης, Εργαστηριακές Ασκήσεις, Α. Παππά, 3η Έκδοση Ε.Μ.Π., Αθήνα 2009.
44. Μ. Όξενκιουν- Πετροπούλου, Φασματομετρικές Μέθοδοι, Γ' Έκδοση, Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα 2012.
45. [www.goldtester.in](http://www.goldtester.in)
46. D.A. Skoog, F.J. Holler, T.A. Nieman, Αρχές Ενόργανης Ανάλυσης. Μετάφραση Μ. Καραγιάννης, Κ. Ευσταθίου, Ν. Χανιωτάκης, Εκδόσεις Κωσταράκης, Αθήνα 2005.
47. R. Cesareo, G. E. Gigante, A. Castellano, S. Ridolfi, Portable and Handheld Systems for Energy-dispersive X-ray Fluorescence Analysis. Encyclopedia of Analytical Chemistry R.A. Meyers, John Wiley & Sons Ltd., 2009.
48. [www.panalytical.com](http://www.panalytical.com)
49. Εργαστηριακός οδηγός του μαθήματος Επιστήμη & Τεχνική Υλικών του Τομέα Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, Αθήνα 2014.
50. Θ. Θεοφανίδης, Ι. Αναστασοπούλου, Φασματοσκοπία Δονήσεων. Συμμετρία. Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα, 1997.
51. [www.chemicool.com](http://www.chemicool.com)
52. [www.perkinelmer.com](http://www.perkinelmer.com)

53. An Introduction to Electron Microscopy, booklet from FEI.
54. Από αρχείο κ. Κουή Μαρίας.
56. [www.bruker.com](http://www.bruker.com)
57. [www.oceanoptics.com](http://www.oceanoptics.com)
58. Antonino Cosentino, FODRS Spectral Database of Historical Pigments in Different Binders, Article in E-conservation Journal, September 2014.
59. 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.
60. [www.FODRS.ifac.cnr.it](http://www.FODRS.ifac.cnr.it)
61. Cheilakou E, Troullinos M, Kouli M (2014) Identification of pigments on Byzantine wall paintings from Crete (14th century AD) using non-invasive Fiber Optics Diffuse Reflectance Spectroscopy (FORS). Journal of Archaeological Science 41:541-555.
62. Cheilakou E, Dritsa V, Saint A, Theodorakeas P, Kouli M, Kostanti K, Christopoulou A Non-invasive identification of pigments on mycenaean wallpaintings (14th-12th century BC) from the archaeological sites of mycenae and tiryns, peloponnese. In: Proc. the 9th International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin, Ankara, Turkey, 2014.
63. Cheilakou E, Kartsonaki M, Kouli M, Callet P (2009) A nondestructive study of the identification of pigments on monuments by colorimetry. International Journal of Microstructure and Materials Properties 4 (1):112-127.
64. Moretto LM, Orsega EF, Mazzocchin GA (2011) Spectroscopic methods for the analysis of celadonite and glauconite in Roman green wall paintings. Journal of Cultural Heritage 12 (4):384-391.
65. Aceto M, Agostino A, Fenoglio G, Idone A, Gulmini M, Picollo M, Ricciardi P, Delaney JK (2014) Characterisation of colourants on illuminated manuscripts by portable fibre optic UV-visible-NIR reflectance spectrophotometry. Analytical Methods 6 (5):1488-1500.
66. Picollo M, Bacci M, Casini A, Lotti F, Porcinai S, Radicati B, Stefani L (2002) Fiber Optics Reflectance Spectroscopy: a non-destructive technique for the analysis of works of art. In: Optical Sensors and Microsystems. Springer, pp 259-265.

67. 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.
68. Πλίνιος ο Πρεσβύτερος. (1994) Περί της Αρχαίας Ελληνικής Ζωγραφικής, 35<sup>ο</sup> βιβλίο της «Φυσικής Ιστορίας». Μετάφραση Τ. Ρούσσοις και Α. Λεβίδης. Εκδόσεις Άγρα, Αθήνα.
69. Μ. Κουή, Ε. Χειλάκου, Π. Θεοδωρακέας, Β. Δρίτσα, Ν. Αβδελίδης, *Μη Καταστρεπτικές και Φασματοσκοπικές Μέθοδοι Εξέτασης των Υλικών (Θεωρία, Τεχνικές και Εφαρμογές)* Σύνδεσμος Ελληνικών Ακαδημαϊκών Βιβλιοθηκών, 2016. (<https://repository.kallipos.gr/handle/11419/6168>).