# ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ

# ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ «XHMEIA ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ»



# ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

# Προστασία της πολιτιστικής μας κληρονομιάς: Εξέταση Θεμάτων κάμψης κατά τη συντήρηση τοιχογραφιών 19<sup>ου</sup> αιώνα

Παπαπαύλου Αλεξάνδρα

Επιβλέπων Καθηγητής : Αλκιβιάδης Παϊπέτης

**ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2023** 

Η παρούσα Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία (Μ.Δ.Ε.) εκπονήθηκε στο πλαίσιο των σπουδών για την απόκτηση του Διπλώματος Μεταπτυχιακών Σπουδών (Δ.Μ.Σ.) του Διατμηματικού Προγράμματος Σπουδών στην «Χημεία και Τεχνολογία των Υλικών» των Τμημάτων Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, Χημείας και Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Το Δίπλωμα Μεταπτυχιακών Σπουδών (Δ.Μ.Σ) απονέμεται από το Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων (ΦΕΚ 1949/01.06.2018 τ. Β').

Εγκρίθηκε την ...... από την εξεταστική επιτροπή:

#### ΟΝΟΜΑΤΕΠΩΝΥΜΟ

βαθμίδα

1. Αλκιβιάδης Παϊπέτης, Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Παν/μίου Ιωαννίνων, Επιβλέπων

2. Νεκταρία – Μαριάνθη Μπάρκουλα, Καθηγήτρια του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Παν/μίου Ιωαννίνων

3. Λεωνίδας Γεργίδης, Αναπληρωτής Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Παν/μίου Ιωαννίνων

#### ΥΠΕΥΘΥΝΗ ΔΗΛΩΣΗ

"Δηλώνω υπεύθυνα ότι η παρούσα διατριβή εκπονήθηκε κάτω από τους διεθνείς ηθικούς και ακαδημαϊκούς κανόνες δεοντολογίας και προστασίας της πνευματικής ιδιοκτησίας. Σύμφωνα με τους κανόνες αυτούς, δεν έχω προβεί σε ιδιοποίηση ξένου επιστημονικού έργου και έχω πλήρως αναφέρει τις πηγές που χρησιμοποίησα στην εργασία αυτή."

Παπαπαύλου Αλεξάνδρα

## Ευχαριστίες

Αρχικά, θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στον Επιβλέποντα Καθηγητή Αλκιβιάδη Παϊπέτη για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε καθ' όλη τη διάρκεια της παρούσης Διπλωματικής εργασίας, καθώς και για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγησή του.

Στη συνεχεία, θα ήθελα να ευχαριστήσω τις Διδάκτορες Μαρία Κοσαρλή και Μαριλίζα Κούλη για την διαρκή ενασχόλησή τους, επιβλέποντας την εκπόνηση της Διπλωματικής μου εργασίας.

Για την διεκπεραίωση των πειραμάτων, θα ήθελα να ευχαριστήσω την Ιωάννα Βαρέλη, Άγγελο Ντάφλο, Χριστίνα Γιώτη, Λουκά Μπελέ και Αναστάσιο Ασβεστά. Επιπλέον, θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τα υπόλοιπα άτομα που απαρτίζουν την ομάδα του Εργαστηρίου σύνθετων και ευφυών υλικών για την φιλικότητα και την προθυμία τους να βοηθήσουν.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου και τους φίλους μου για την ψυχολογική υποστήριξη που μου προσέφεραν καθ' όλη τη διάρκεια της Διπλωματικής μου Εργασίας.

# Περίληψη

Η διατήρηση των αντικειμένων της πολιτιστικής κληρονομιάς αποτελεί αναπόσπαστο μέρος της αρχαιολογίας. Οι τεχνικές διατήρησης βελτιώνονται συνεχώς για τη βέλτιστη διατήρηση των αντικειμένων της πολιτιστικής κληρονομιάς. Οι μη καταστροφικές τεχνικές αξιολόγησης (NDT) είναι γνωστές για την ικανότητά τους να επιθεωρούν και να συλλέγουν δεδομένα από μια δομή ή ένα υλικό χωρίς να το καταστρέφουν. Χρησιμοποιούνται συνήθως για την εξέταση αντικειμένων πολιτιστικής κληρονομιάς αφού η αξιολόγηση της κατάστασής τους πρέπει να γίνεται χωρίς καμία επέμβαση στη δομή τους. Η αξιολόγηση και η αναγνώριση των υλικών ενός αντικειμένου είναι θεμελιώδης για το σχεδιασμό μιας στρατηγικής συντήρησης ή αποκατάστασης.

Η φασματοσκοπία υπέρυθρων μετασχηματισμού Fourier (FTIR) και η φασματοσκοπία Raman χρησιμοποιούνται ευρέως στον χαρακτηρισμό τοιχογραφιών, αντικειμένων, καλλιτεχνικών τεχνικών και γενικά σε αντικείμενα που σχετίζονται με την πολιτιστική κληρονομιά. Και οι δύο μεθοδολογίες είναι μη καταστροφικές και ποιοτικές και απαιτούν ένα μικρό δείγμα για την ανάλυση. Το φάσμα που προκύπτει αντιπροσωπεύει ένα μοριακό δακτυλικό αποτύπωμα του δείγματος και μπορεί να οδηγήσει στην ταυτοποίηση των υλικών που περιλαμβάνονται. Για την αναθγνώριση των ανόργανων υλικών χρησιμοποιήθηκε φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων – X και περιθλασομετρία ακτίνων – X. Η Laura Ram-pazzi χρησιμοποίησε το FTIR για να αναγνωρίσει τον αραγωνίτη και τις ασυνήθιστες χρωστικές σε τοιχογραφίες του 16ου αιώνα [1]. Η μικροϋπολογιστική τομογραφία ακτίνων X (μCT) χρησιμοποιείται όλο και περισσότερο στους τομείς της πολιτιστικής κληρονομιάς και της αρχαιολογίας για την ικανότητά της να αξιολογεί τη μικροδομή του υλικού [2].

Στην έρευνα αυτή έχουν εφαρμοστεί φασματικές και μικροσκοπικές τεχνικές για την εξέταση δύο τοιχογραφιών. Η έρευνα σχεδιάστηκε για να εξακριβώσει την αιτία της δομικής παραμόρφωσης σε έναν από τους πίνακες μετά τη συντήρηση, δηλαδή να διερευνήσει τους μηχανισμούς που προκάλεσαν ένα φαινόμενο κάμψης κατά τη διαδικασία συντήρησης. Πιο συγκεκριμένα, εξετάστηκαν δύο τοιχογραφίες από δύο διαφορετικά νεοκλασικά αρχοντικά του 19ου αιώνα στα Ιωάννινα. Ο πρώτος πίνακας

[4]

(στο εξής αναφέρεται στο P1) εξετάστηκε ως αναφορά. Ο δεύτερος (στο εξής αναφέρεται ως P2) εμφάνισε φαινόμενο κάμψης καθώς και ρωγμές. Οι δύο πίνακες υποβλήθηκαν σε μια τυπική διαδικασία αποκατάστασης, ενώ στο τέλος της διαδικασίας, παρατηρήθηκε ότι το P2 παρουσίασε κάμψη που προκάλεσε την επιφάνειά του να καμπυλωθεί προς τα έξω και να σπάσει. Η ανάλυση που πραγματοποιήθηκε στόχευε στον εντοπισμό των αιτιών αυτής της κάμψης που τελικά οδήγησε στη φθορά του δεύτερου πίνακα, τόσο ως προς τα υλικά που εμπλέκονται στη διαδικασία αποκατάστασης όσο και ως προς τη δομή του.

#### Abstract

The preservation of cultural heritage objects is an integral part of archaeology. Conservation techniques are constantly being improved to preserve cultural heritage items. Non-destructive testing (NDT) is known for its ability to inspect and collect data from a structure or material without destroying it. They are commonly used for the examination of cultural heritage items since their condition assessment must be done without any allterations in their structure. Assessing and identifying the materials of an object is fundamental to planning a conservation or restoration strategy.

Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and Raman spectroscopy ad widely in the characterization of murals, objects, artistic techniques and generally in objects related to cultural heritage. Both methodologies are non-destructive and qualitative and require a small sample for analysis. The resulting spectrum represents a molecular fingerprint of the sample and can lead to the identification of the materials involved. X-ray fluorescence spectroscopy and X-ray diffractometry were used to identify the inorganic materials. Laura Ram-pazzi used FTIR to identify aragonite and unusual pigments in 16th century wall paintings. X-ray micro-computed tomography ( $\mu$ CT) is increasingly used in the fields of cultural heritage and archeology for its ability to assess the microstructure of material.

This research applies spectral and microscopic techniques to the examination of two frescoes. The campaign was designed to ascertain the cause of the structural deformation in one of the panels after conservation, i.e. to investigate the mechanisms that caused a bending phenomenon during the conservation process. More specifically, two frescoes from two different neoclassical mansions of the 19th century in loannina were examined. The first wall painting (hereafter referred to as P1) was considered as a reference. The second one(hereafter referred to as P2) exhibited bending phenomenon as well as cracks. The two panels were subjected to a standard restoration process, and at the end of the process, it was observed that P2 exhibited bending issues which caused its surface to curve outwards and break. The analysis carried out aimed to identify the causes of this bending that ultimately led to the

deterioration of the second panel, both in terms of the materials involved in the restoration process and in terms of it structure.

# Περιεχόμενα

Ευχαριστίες2
Περίληψη
Abstract
<b>Περιεχόμενα</b>
<b>Κεφάλαιο 1 Αρχοντικό του Πλακίδα</b> 10
Κεφάλαιο 2. Τεχνολογία Κατασκευής Τοιχογραφιών
2.1 Ανατομία12
2.2 Αλλοίωση13
<b>Κεφάλαιο 3. Δείγματα</b>
Κεφάλαιο 4. Μέθοδοι Χαρακτηρισμού
4.1 Φασματοσκοπία Περίθλασης Ακτίνων – Χ (XRD)
4.4.1 Μέθοδος Κόνεως (Debye- Scherrer)18
4.2 Φασματοσκοπία RAMAN19
4.3 Φασματοσκοπία Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier (FTIR)21
4.4 Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων – Χ (μ - XRF)
4.4.1 Χαρακτηριστική Ακτινοβολία Ακτίνων – Χ
4.4.2 Φάσμα φθορισμού26
4.5 Τομογραφία micro – CT (μCT)27
Κεφάλαιο 5. Προετοιμασία Δειγμάτων και όργανα μελέτης
Κεφάλαιο 6. Αποτελέσματα
6.1 Δείγματα Ρ1k και Ρ2k31
6.2 Δείγματα Ρ1z και Ρ2z41
6.3 Δείγματα Ρ1Α και Ρ2Α51
6.4 Micro - CT scan των τοιχογραφιών Ρ1 και Ρ2

# Κεφάλαιο 7. Συντήρηση Τοιχογραφιών

7.1 Δημιουργία Κονιάματος	59
7.2 Διαδικασία Συντήρησης	61
Κεφάλαιο 8. Συμπεράσματα	66
Κεφάλαιο 9. Συνέδρια και Δημοσιεύσεις	68
Βιβλιογραφία	69

# Κεφάλαιο 1. Εισαγωγή



Εικόνα 1. Αρχοντικό Πλακίδα, Κουκούλι Ζαγορίου.

Η οικία Πλακίδα αποτελεί ένα από τα πιο γνωστά αρχοντικά του Ζαγορίου, καθώς εκεί γεννήθηκε ο ευεργέτης του χωριού Ευγένιος Πλακίδας. Το αρχοντικό χτίστηκε πριν το 1830. Πρόκειται για ένα από τα λίγα εναπομείναντα και μοναδικά μνημεία παράδοσης και αρχιτεκτονικής στο Κουκούλι Ζαγορίου. Έχει χαρακτηριστεί διατηρητέο ιστορικό μνημείο. Τα αρχιτεκτονικά στοιχεία και ο ζωγραφικός διάκοσμος του ανωγείου έχουν δεχτεί τις επιδράσεις του νεοκλασικισμού. Αντίθετα, στο ισόγειο επικρατούν τα παλαιότερα αρχιτεκτονικά και διακοσμητικά συστήματα. Το γεγονός ότι στο ανώγειο έχει διακοσμηθεί μόνο ένα δωμάτιο ίσως οφείλεται στον εκπατρισμό της οικογένειας έπειτα από τη μεγάλη ληστεία που έπληξε το αρχοντικό στα 1892.



### Μεταπτυχιακή Εργασία



Εικόνα 2. Τοιχογραφίες από τους εσωτερικούς χώρους του αρχοντικού.

### Κεφάλαιο 2. Τεχνολογία Κατασκευής Τοιχογραφιών

Οι τοιχογραφίες είναι ζωγραφιές που εκτελούνται πάνω σε τοίχο και αποτελούν αναπόσπαστο κομμάτι των αρχιτεκτονικών διακοσμήσεων. Η πρώτη εφαρμογή της ζωγραφικής σε δομικά στοιχεία σαν πρώιμη μορφή τοιχογραφίας, χρονολογείται στην παλαιολιθική εποχή και συγκεκριμένα στις βραχογραφίες που βρέθηκαν στα εσωτερικά σπηλαίων με ανθρώπινη δραστηριότητα, όπως το σπήλαιο Altamira στην Ισπανία και το σπήλαιο Lascaux στη Γαλλία. Πρόκειται για πρώιμη μορφή τοιχογραφίας, όπου οι χρωστικές εφαρμόζονταν απευθείας στην επιφάνεια των βράχων ή, πιο σπάνια, έχοντας αναμειχθεί με λίπος ή αίμα.

#### 2.1 Ανατομία

Αν και η ανατομία των τοιχογραφιών ποικίλλει σε μεγάλο βαθμό ανάλογα με την τεχνική και τα υλικά που χρησιμοποιούνται, η γενική ανατομική δομή περιλαμβάνει τα ακόλουθα στοιχεία:

Υποστήριξη

Το στήριγμα φέρει την εικόνα και εφαρμόζεται σε φυσικό ή τεχνητό τοίχο στον οποίο ο πίνακας έχει εκτελεστεί, είτε απευθείας είτε σε απόδοση που εφαρμόστηκε προηγουμένως ή σε έδαφος.

• Κονίαμα

Πρόκειται για κονίαμα το οποίο τοποθετείται μεταξύ της τοιχοποιίας και του ζωγραφικού στρώματος. Το στήριγμα τοίχου που πρόκειται να βαφεί μπορεί να είναι πολύ πορώδες ή πολύ συμπαγές, επομένως το χρώμα δεν μπορεί να εφαρμοστεί εύκολα επιφάνεια. Γι' αυτό το λόγο οι τοίχοι σοβατίζονται για να αποκτήσουν μια λεία και λιγότερο πορώδη επιφάνεια για την εκτέλεση των πινάκων. Ο σοβάς που εφαρμόζεται στο στήριγμα για να γεμίσει τις φυσικές του ανωμαλίες και να αποκτήσει μια λεία επιφάνεια με κατάλληλο πορώδες για την εκτέλεση έργων ζωγραφικής ονομάζεται κονίαμα. Το κονίαμα αποτελείται από 3 στρώματα μερικών χιλιοστών το καθένα, i) αργιλικό υπόστρωμα, ii) υπόστρωμα

Τοιχογραφία

Η επιφάνεια της τοιχογραφίας αποτελείται από χρώματα, φυσικά ορυκτά και ορισμένες φορές από κάποιο συνδετικό υλικό ανάλογα με την τεχν βική που έχει χρησιμοποιήσει ο καλλιτέχνης.[3]

Στη συγκεκριμένη εργασία, ερευνώνται τα τρία υποστρώματα του κονιάματος των δύο τοιχογραφιών, διότι εκεί παρατηρείται η φθορά και θα αναλυθούν παρακάτω.

#### 2.2 Αλλοίωση

Η ζωγραφική στους τοίχους είναι μια πολύ επίπεδη δομή και καθένα από τα στρώματα μπορεί να υποστεί φθορά. Η επιδείνωση μπορεί να οφείλεται σε φυσική ή μηχανική βλάβη, χημική αντίδραση ή βλάβη λόγω βιολογικής δραστηριότητας. Οι παράγοντες φθοράς των τοιχογραφιών μπορούν να ταξινομηθούν ως εξής:

• Υγρασία/νερό

Το νερό σε διάφορες μορφές μπορεί να προκαλέσει φυσική διάβρωση, να καταλύσει χημικές αντιδράσεις και αναπτύξει μούχλα και μύκητες.

• Θερμοκρασία

Οι πολύ υψηλές και χαμηλές θερμοκρασίες μπορεί να προκαλέσουν ρωγμές και χαλάρωση του γύψου και των χρωματικών στρωμάτων.

• Μόλυνση του περιβάλλοντος

Διάφοροι τύποι ακαθαρσιών σε αέρια και αιωρούμενη μορφή εισέρχονται στο περιβάλλον λόγω της αστικοποίησης και της εκβιομηχάνισης. Η φωτιά και ο καπνός λόγω διαφόρων ανθρώπινων δραστηριοτήτων αλληλοεπιδρούν με τα συστατικά των τοιχογραφιών με αποτέλεσμα την αποδυνάμωση και την αμαύρωση του χρώματος.

- Βιολογική ανάπτυξη
  Μικροοργανισμοί όπως μύκητες και βρύα μπορούν να αναπτυχθούν σε συνθήκες
  υγρασίας σε τοιχογραφίες με αποτέλεσμα την παραμόρφωση και τη φυσική αποσύνθεση.
- Εσωτερικές αιτίες

Τα υλικά ή η τεχνική που χρησιμοποιεί ο καλλιτέχνης μπορεί να είναι ελλαττωματικά και να οδηγήσει αυτό στη φθορά του κονιάματος. Επίσης μπορεί

να έχει χρησιμοποιηθεί ένα πολύ ισχυρό ή πολύ αδύναμο συνδετικό υλικό για την ενίσχυση του κονιάματος με αποτέλεσμα κακών μηχανικών ιδιοτήτων.

- Ελαττωματική αποκατάσταση
  Η επιλογή λανθασμένου υλικού συντήρησης ή λανθασμένης τεχνικής μπορεί να οδηγήσει σε φθορά των τοιχογραφιών μακροπρόθεσμα.
- Ανθρώπινος Βανδαλισμός

# Κεφάλαιο 3. Δείγματα

Τα δείγματα συλλέχθηκαν κατά τη διάρκεια των εργασιών συντήρησης κι παρελήφθησαν από την εφορεία νεοτέρων μνημείων στα Ιωάννινα για ανάλυση.

Πίνακας 1. Προέλευση Δειγμάτων των δύο τοιχογραφιών Ρ1 και Ρ2.

P1	P2	Υπόστρωμα
P1z	P2z	Ζωγραφικό Υπόστρωμα
P1k	P2k	Υπόστρωμα συνδετικών Υλικών
P1A	P2A	Αργιλικό Υπόστρωμα

Τα δείγματα του ζωγραφικού υποστρώματος μετρήθηκαν από την πλευρά που δεν υπάρχει η ζωγραφιά ,διότι η φθορά που μελετήθηκε υπήρχε στα υποστρώματα. Στα δείγματα του P1k και P2k υπάρχουν σκούρες περιοχές που πιθανόν οφείλονται σε υπολείμματα του αργιλικού υποστρώματος όταν διαχωρίστηκαν.

Με τη πρώτη ματιά, είναι εμφανής η διαφορά στη σύσταση και στο χρώμα των δύο τοιχογραφιών. Η Ρ1 είναι πιο στιβαρή και με πολλά άχυρα και διάφορα συνδετικά υλικά, ενώ η Ρ2 είναι πιο άσπρη και παρατηρείται ότι θρυμματίζεται εύκολα.



Εικόνα 3. Δέιγματα Ρ1z(αριστερά) και Ρ2z(δεξιά)



Εικόνα 4. Δέιγματα Ρ1k(αριστερά) και Ρ2k(δεξιά)



Εικόνα 5. Δείγματα Ρ1Α(αριστερά) και Ρ2Α(δεξιά)





### Κεφάλαιο 4. Μέθοδοι Χαρακτηρισμού

# 4.1 Φασματοσκοπία Περίθλασης Ακτίνων – X (XRD)

Κάθε κρυσταλλικό σώμα μπορεί να αναλυθεί με περίθλαση ακτίνων Χ, καθώς τα άτομα του είναι διευθετημένα κατά ειδικά κρυσταλλικά επίπεδα, βάσει της κρυσταλλικής του δομής. Μια δέσμη ακτίνων Χ περιθλάται από το κρυσταλλικό πλέγμα των ορυκτών ακολουθώντας τον νόμο του Bragg, οπού δίνεται από την σχέση:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Όπου λ = το μήκος κύματος της πηγής

d = η απόσταση μεταξύ δυο παράλληλων διαδοχικών επιπέδων του κρυσταλλικού πλέγματος,

 $\theta$  = η γωνία μεταξύ της προσπίπτουσας δέσμης των επιπέδων του πλέγματος.



Σχήμα 1. Σχηματική απεικόνιση των παραμέτρων του νόμου Bragg.

Κατά την πρόσπτωση μιας ακτινοβολίας μήκους κύματος λ σε φράγμα αποτελούμενο από παράλληλες σχισμές ίσου πλάτους d και μόνο όταν d < λ, παρατηρείται το φαινόμενο της περίθλασης της ακτινοβολίας, όπως φαίνεται και στο σχήμα 1. Όσο μικρότερο είναι το λ τόσο μικρότερο d απαιτείται. Στην περίπτωση των ακτίνων-Χ, των οποίων το μήκος κύματος κυμαίνεται στην περιοχή 0,1 - 1 Å (1 Å = 10-10 m), δεν υπάρχει δυνατότητα κατασκευής μηχανικού φράγματος, καθώς το d μπορεί να μειωθεί μέχρι τα 1000 Å. Οι φυσικοί κρύσταλλοι όμως μπορούν να δράσουν ως τρισδιάστατα φράγματα περίθλασης αφού τα άτομά τους αποτελούν μία σειρά από παράλληλα δικτυωτά επίπεδα που απέχουν μεταξύ τους ίσα διαστήματα της τάξης του 1 Å. Με αρχή έναν ορισμένο κρύσταλλο, ένα γνωστό δηλαδή d, Μπορεί κανείς να υπολογίσει το λ της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Η αντίστροφη όμως διαδικασία αποτελεί τη βάση της μεθόδου που ονομάζεται φασματοσκοπία περίθλασης ακτίνων - X (X-Ray Diffraction Spectroscopy – XRD). Χρησιμοποιώντας μία ακτινοβολία με γνωστό λ υπάρχει η δυνατότητα υπολογισμού του d του κρυστάλλου, με βάση το φάσμα περίθλασής του. Ο προσδιορισμός του d οδηγεί ουσιαστικά στην ταυτοποίηση της ένωσης και της δομής.

Οι παράμετροι λοιπόν που βρίσκονται στην διάθεση ενός πειραματικού ερευνητή είναι το μήκος κύματος λ της ακτινοβολίας και η γωνία θ. Ζητούμενο είναι τα διαφορετικά d. Έτσι μπορεί κανείς να μεταβάλλει είτε το μήκος κύματος της ακτινοβολίας με σταθερή γωνία είτε τη γωνία με σταθερό μήκος κύματος μέχρι να πάρει σύμφωνη σκέδαση. Έτσι υπάρχουν δύο τρόποι:

- κρατώντας σταθερό το θ και μεταβάλλοντας το λ (Μέθοδος Laue)
- κρατώντας σταθερό το λ και μεταβάλλοντας τη γωνία θ (Μέθοδοι κόνεως και

περιστροφής) του κρυστάλλου.

Σε αυτή την εργασία χρησιμοποιήθηκε όργανο XRD που χρησιμοποιεί τη μέθοδο κόνεως, δηλαδή κρατώντας σταθερό το λ και μεταβάλλοντας τη γωνία θ.

#### 4.4.1 Μέθοδος Κόνεως (Debye- Scherrer)



Εικόνα 6. Μέθοδος Κόνεως: Μεταβολή της γωνίας μεταξύ της προσπίπτουσας και της σκεδασμένης δέσμης (2θ).

Στη μέθοδο αυτή ο κρύσταλλος αλέθεται σε σκόνη, έτσι ώστε να αποτελείται από μικρούς (της τάξεως μερικών μm), κόκκους με τυχαίους προσανατολισμούς. Αυτό σημαίνει ότι για μονοχρωματική ακτινοβολία, κάθε κόκκος θα δώσει σύμφωνη σκέδαση για συγκεκριμένες γωνίες. Θα συμπεριφέρεται δηλαδή σαν ανεξάρτητος κρύσταλλος. Όμως τυχαία θα υπάρχουν αρκετές ομάδες κόκκων με τον ίδιο πάντα προσανατολισμό. Στη μέθοδο αυτή όμως ως σημείο αναφοράς για τις γωνίες πρόσπτωσης θ λαμβάνεται η εξωτερική επιφάνεια του δείγματος. Έτσι όταν οι ακτίνες – Χ προσπίπτουν στο δείγμα με συγκεκριμένη γωνία τότε μόνον οι κόκκοι οι οποίοι τυχαία συμβαίνει να έχουν παράλληλα με την επιφάνεια εκείνα τα επίπεδα ίσης απόστασης d, ώστε για την γωνία πρόσπτωσης θ να επαληθεύεται η εξίσωση Bragg θα δώσουν σήμα (ανάκλαση). Η ανάκλαση αυτή (για την συγκεκριμένη γωνία) θα προέρχεται μόνον από την ομάδα επιπέδων τα οποία είναι παράλληλα με την επιφάνεια του δείγματος. Καθώς το δείγμα θα περιστρέφεται θα έρθουν άλλες ομάδες επιπέδων (άλλοι κόκκοι) σε θέση ώστε τα νέα επίπεδα να δώσουν ανάκλαση.

Στη μέθοδο της σκόνης έχουμε μεταβολή της γωνίας μεταξύ της προσπίπτουσας και της σκεδασμένης δέσμης (2θ). Ένα συγκεκριμένο επίπεδο μπορεί να έχει οποιοδήποτε προσανατολισμό. Στην πραγματικότητα έχουμε τέτοια επίπεδα με κάθε δυνατό προσανατολισμό. Συνεπώς ο γεωμετρικός τόπος σκεδαζόμενων δεσμών είναι ένας κώνος με κορυφή το δείγμα και άνοιγμα γωνίας 4θ για καθεμιά από τις γωνίες θετικής συμβολής.

#### 4.2 Φασματοσκοπία RAMAN

Η Φασματοσκοπία Raman βασίζεται στο φαινόμενο της αλλαγής της συχνότητας του φωτός όταν αυτό σκεδάζεται από μόρια. Το φως είναι ροή φωτονίων με ενέργεια hv. Όταν ένα φωτόνιο συγκρουστεί με ένα μόριο, τότε εάν το φωτόνιο που σκεδάζεται έχει την ίδια ενέργεια με τ προσπίπτον, η σκέδαση είναι ελαστική ή αλλιώς ονομάζεται και σκέδαση Rayleigh[4]. Εάν, όμως, συμβαίνει ανταλλαγή ενέργειας μεταξύ του φωτονίου και του μορίου, παρατηρείται μια εκπομπή ενός άλλου φωτονίου με διαφορετική συχνότητα από το προσπίπτον φωτόνιο. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται ανελαστική σκέδαση ή σκέδαση Raman. Όταν το μόριο βρίσκεται στη θεμελιώδη κατάσταση και διεγερθεί σε υψηλότερη στάθμη δόνησης, το σκεδαζόμενο φωτόνιο θα έχει μικρότερη ενέργεια και κατά συνέπεια μικρότερη συχνότητα, και το φαινόμενο ονομάζεται σκέδαση Stokes. Αντίθετα ,το μόριο που αρχικά βρίσκεται σε διεγερμένη κατάσταση λόγω θερμικών δονήσεων, όταν αποδιεγερθεί λόγω της αλληλεπίδρασης με το σκεδαζόμενο φωτόνιο, τότε θα μεταφερθεί στο φωτόνιο η περίσσεια ενέργειας κι αυτό επανεκπέμπεται με υψηλότερη συχνότητα. [5]Το φαινόμενο ονομάζεται σκέδαση anti-Stokes και απεικονίζεται στο σχήμα 2.



Σχήμα 2. ενεργειακό Διάγραμμα σκεδάσεων Stokes , Anti-stokes.

Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι πολλά. Μερικά από αυτά είναι:

- Πλήθος οργανικών και ανόργανων υλικών είναι κατάλληλα για ανάλυση Raman.
- Δεν απαιτείται προετοιμασία δείγματος.
- Είναι μέθοδος μη καταστροφικού ελέγχου.
- Απαιτείται μικρή χρονική διάρκεια των μετρήσεων
- Η πληροφορία είναι πολύ συγκεκριμένη που παίρνουμε, όπως ένα χημικό δακτυλικό αποτύπωμα ενός υλικού.
- Δεν παρεμποδίζεται η ανάλυση από το νερό, όπως πχ ένα δείγμα που έχει υποστεί διαβροχή.

Τα φάσματα που λαμβάνονται είναι στη περιοχή 50-4000cm<sup>-1</sup>. Υπάρχουν και κάποια μειονεκτήματα της μεθόδου αυτής. Τα σημαντικότερα είναι:

- Ο φθορισμός προσμίξεων ή το ίδιο το δείγμα μπορεί να κρύψει το φάσμα Raman.
  Μερικές ενώσεις φθορίζουν όταν ακτινοβολούνται από τη δέσμη λέιζερ.
- Η θέρμανση του δείγματος μέσω της έντονης ακτινοβολίας λέιζερ μπορεί να καταστρέψει το δείγμα ή να καλύψει το φάσμα Raman

Οι εντάσεις Raman είναι ανάλογες με τη συγκέντρωση και την ένταση του λέιζερ. Ο φθορισμός δημιουργείται όταν προσπίπτουσα ακτινοβολία, μεγάλης ενέργειας, διεγείρει το υλικό σε υψηλότερη ενεργειακή στάθμη και στη συνέχεια αποδιεγείρεται και εκπέμπεται ακτινοβολία. Έτσι, οι κορυφές Raman μπορεί να καλύπτονται από τον φθορισμό. Μία λύση είναι η χρήση μικρής ενέργειας φωτονίων όπου η σκεδαζόμενη ακτινοβολία είναι πολύ μικρότερης έντασης ,με αποτέλεσμα ο λόγος σήματος προς θόρυβο να είναι μικρός. [6]

# 4.3 Φασματοσκοπία Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier (FTIR)

Η Φασματοσκοπία Υπερύθρου είναι μέθοδος χαρακτηρισμού η οποία στηρίζεται στην αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας στην περιοχή του υπερύθρου με το δείγμα. Η ακτινοβολία προκαλεί διέγερση των μορίων σε υψηλότερες στάθμες δόνησης ή περιστροφής και δίνει πληροφορίες σχετικά με τις χαρακτηριστικές ομάδες που βρίσκονται στο μόριο, ακόμα και για τον προσανατολισμό τους στον χώρο.

Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου την καθιστούν ιδιαίτερα σημαντική για το χαρακτηρισμό των έργων τέχνης αν και είναι μέθοδος χαρακτηρισμού με εφαρμογή σε ένα μεγάλο πλήθος υλικών. Μερικά πλεονεκτήματα είναι :

- Είναι τεχνική μη καταστροφικού ελέγχου
- Έχει μεγάλη εκλεκτικότητα, γι' αυτό και το φάσμα τους χαρακτηρίζεται ως δακτυλικό αποτύπωμα της ένωσης.
- Έχει δυνατότητα ανάλυσης σε μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων, ακόμα και ίχνη.
- Το δείγμα μπορεί να είναι αέριο, υγρό ή στερεό.

Έχει μικρή χρονική διάρκεια στην προετοιμασία των δειγμάτων και στη συλλογή
 των φασμάτων

Τα φάσματα που λαμβάνονται είναι πλούσια σε πληροφορίες όσον αφορά το προς εξέταση δείγμα, καθώς η θέση των κορυφών, η ένταση αυτών, το εύρος τους αλλά και το σχήμα τους παρέχουν χρήσιμες πληροφορίες [7]. Υπάρχουν όμως κι μειονεκτήματα της μεθόδου:

- Δεν μπορεί να ανιχνεύσει συγκριμένες ουσίες όπως άτομα ή μονοατομικά ιόντα (απουσία δεσμού), ευγενή αέρια (μονοατομικά) και διατομικά μόρια του ίδιου στοιχείου (λόγω συμμετρίας του δεσμού).
- Υπάρχει δυσκολία ανάλυσης φασμάτων που προέρχονται από σύνθετες ουσίες, καθώς παρατηρείται η αλληλοεπικάλυψη των κορυφών κι έτσι οι κορυφές παρατηρούνται σαν καμπές ή χάνονται στις ευρείες κορυφές μεγάλης έντασης που μπορεί να παρουσιάσει κάποιο άλλο από τα συστατικά που συμμετέχουν στο δείγμα. [8]

Γι' αυτό το λόγο, συνήθως, γίνεται συνδυασμός τουλάχιστον δύο μεθόδων χαρακτηρισμού που δρουν ως συμπληρωματικές μεταξύ του.

Η υπέρυθρη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος χωρίζεται σε τρεις υποπεριοχές. Αυτές είναι:

- Εγγύς Υπέρυθρο. Περιλαμβάνει την περιοχή 14000-4000 cm <sup>-1</sup> (λ = 0.8 2.5 μm).
  Μεγαλύτερη ενεργειακά ακτινοβολία .
- Μέσο Υπέρυθρο. Περιλαμβάνει την περιοχή 4000-400 cm<sup>-1</sup> (λ = 2.5 25 μm) –
- Μακρινό Υπέρυθρο. Περιλαμβάνει την περιοχή <400cm  $^{-1}$  (λ = 25 1000 μm)

Στο FTIR χρησιμοποιείται ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία στην περιοχή του μέσου υπερύθρου [9]

Όταν ένα μόριο δεχθεί ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία συγκεκριμένων συχνοτήτων, τότε απορροφά σε αυτές τις συχνότητες, χαρακτηριστικές για κάθε μόριο, καθώς οι συγκεκριμένες συχνότητες έρχονται σε συντονισμό με τις συχνότητες ταλάντωσης ή κάμψης των δεσμών μεταξύ των ατόμων του μορίου. Τα άτομα που απαρτίζουν τα μόρια συνδέονται μεταξύ τους μέσω δεσμών οι οποίοι μπορούν να ταλαντώνονται, να κάμπτονται ή να περιστρέφονται. Γίνεται εύκολα κατανοητό ότι όσο μεγαλύτερο και σύνθετο είναι ένα μόριο, τόσους περισσότερους τρόπους ταλάντωσης μπορεί να εμφανίσει [8]. Αν η προσπίπτουσα ακτινοβολία είναι της ίδιας συχνότητας με έναν από τους τρόπους δόνησης, που ονομάζονται κανονικοί, του μορίου, τότε αυτή απορροφάται. Με το FTIR, μελετάται το φάσμα απορρόφησης ενός δείγματος στην περιοχή του υπερύθρου, διότι τα δονητικά φάσματα μπορούν να μετρηθούν στην περιοχή του υπερύθρου, ενώ τα ηλεκτρονιακά φάσματα μετρούνται στην περιοχή του ορατού και του υπεριώδους, εξαιτίας της αρκετά μεγάλης ενεργειακής απόστασης μεταξύ των ενεργειακών σταθμών. Ακόμα, το μόριο μπορεί να σκεδάσει στην υπέρυθρη ακτινοβολία. Αν η σκέδαση συνοδεύεται και από μεταβολή στη συχνότητα της ακτινοβολίας, το φαινόμενο μελετάται από τη φασματοσκοπία Raman, ενώ όταν δεν υπάρχουν μεταβολές, έχουμε σκέδαση Rayleigh. Ωστόσο, δεν είναι όλοι οι τρόποι δόνησης ενός μορίου παρατηρήσιμοι με την φασματοσκοπία υπέρυθρου, αλλά ενδέχεται ορισμένοι τρόποι δόνησης να μπορούν να παρατηρηθούν μόνο μέσω της φασματοσκοπίας Raman. Στην πρώτη περίπτωση, οι τρόποι δόνησης καλούνται ενεργοί στο υπέρυθρο. Γενικά, κάποιοι τρόποι δόνησης είναι ενεργοί τόσο στο IR όσο και στο Raman, ενώ άλλοι είναι μόνο στο ένα από τα δύο.

Οι δεσμοί των μορίων θα είναι ενεργοί στο υπέρυθρο αν κατά τη διάρκεια της δόνησης παρατηρείται μεταβολή στη διπολική ροπή του μορίου. Αν ένα μόριο αποτελείται από έναν αριθμό ατόμων, έστω Ν, τότε ο αριθμός των ανεξαρτήτων μεταβλητών που χρειάζονται για να χαρακτηρίσουν τα άτομα του μορίου ως προς ένα σύστημα συντεταγμένων είναι 3Ν, που είναι και οι βαθμοί ελευθερίας αυτού. Αν θεωρήσουμε ότι τα άτομα είναι ακλόνητα συνδεδεμένα μεταξύ τους, τότε για να περιγραφεί η μεταφορική κίνηση του μορίου, μπορεί να γίνει απλά η περιγραφή του κέντρου μάζας αυτού, η οποία αφαιρεί 3 βαθμούς ελευθερίας από το προηγούμενο σύνολο. Αν υπολογίσουμε και την περιστροφή του μορίου, τότε αφαιρούμε άλλους τρεις βαθμούς ελευθερίας κι έτσι έχουμε στο σύνολο 3Ν-6 βαθμούς ελευθερίας για το μόριο. Αυτό σημαίνει ότι οι 3Ν-6 βαθμοί ελευθερίας θα αφορούν κινήσεις μεταξύ των ατόμων του μορίου που είναι και οι διαφορετικοί τρόποι ταλάντωσης, με κάποιες μικρές διαφοροποιήσεις που αφορούν μόρια γραμμικά ή σύνθετα. Γίνεται έτσι άμεσα αντιληπτό ότι όσο πιο σύνθετο είναι ένα μόριο, τόσο περισσότερους βαθμούς

[24]

ελευθερίας θα έχει και τόσο πιο πολλές συχνότητες απορρόφησης ακτινοβολίας θα υπάρχουν.

Στο υπέρυθρο η προσπίπτουσα προκαλεί μεταβολή στη διπολική ροπή των ατόμων. Έτσι, σε έναν συμμετρικό τρόπο δόνησης, όπως συμβαίνει στο διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>), η διπολική ροπή παραμένει αμετάβλητη και ο δεσμός χαρακτηρίζεται ως ανενεργός στο υπέρυθρο. Αν όμως η κίνηση έχει τη μορφή της ασύμμετρης ταλάντωσης, υπάρχει μεταβολή στη διπολική ροπή και τότε η ταλάντωση είναι ενεργή στο υπέρυθρο[10].

Η Φασματοσκοπία Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier κάνει χρήση μετασχηματισμών Fourier, ώστε για τη συλλογή των υπέρυθρων φασμάτων δεν καταγράφεται το ποσό της απορροφούμενης ακτινοβολίας, αλλά, η υπέρυθρη ακτινοβολία διαμορφώνεται πρώτα μέσα από ένα συμβολόμετρο Mickelson, πριν οδηγηθεί στο δείγμα. Το συμβολόμετρο εκτελεί εκείνο το μετασχηματισμό Fourier με αποτέλεσμα η μέτρηση του δείγματος να είναι πάρα πολύ σύντομη σε χρονική διάρκεια.

#### 4.4 Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων – X (μ-XRF)

Η τεχνική του φθορισμού ακτίνων-Χ είναι μία μέθοδος ανάλυσης δειγμάτων η οποία βασίζεται στο φθορισμό των ακτίνων Χ και εκμεταλλεύεται το γεγονός ότι οι ενέργειες των φωτονίων που εκπέμπει ένα διεγερμένο άτομο κατά την αποδιέγερση του είναι χαρακτηριστικές για το είδος του ατόμου και μπορεί να οδηγήσουν στον προσδιορισμό του. Συνεπώς, η ανάλυση του φάσματος των εκπεμπόμενων φωτονίων και ο εντοπισμός των κορυφών οδηγεί σε ποιοτικό προσδιορισμό του στοιχείου.

Το Micro-XRF προσφέρει στοιχειακή ανάλυση με μεγάλη διακριτική ικανότητα. Έχει τη δυνατότητα να σαρώσει όλο το δείγμα και να δημιουργήσει με κατάλληλο λογισμικό εικόνες που δείχνουν την κατανομή των στοιχείων σε όλο το δείγμα, παράγοντας τον χάρτη των Pixel αθροιστικά.[11]

Η τεχνική micro XRF χρησιμοποιείται ευρέως στην ανάλυση έργων πολιτισμικής αξίας καθώς έχει πολλά πλεονεκτήματα:

[25]

- Ανήκει στις μη καταστροφικές μεθόδους ανάλυσης δειγμάτων, αφού το δείγμα δεν υφίσταται καμία αλλαγή στη σύσταση του, ούτε απαιτείται καταστροφή του δείγματος.
- Είναι μια προσιτή μέθοδος από οικονομικής απόψεως, λόγω του σχετικά χαμηλού κόστους απόκτησης του απαιτούμενου εξοπλισμού, καθώς και γρήγορη αφού το φάσμα μπορεί να είναι έτοιμο μέσα σε λίγες ώρες ή ακόμη και δευτερόλεπτα σε περίπτωση σάρωσης μόνο ενός σημείου.
- Προσφέρει έναν αθροιστικό χάρτη των pixel με τη κατανομή των στοιχείων στο δείγμα.
- Ανάλογα με τη διαθέσιμη τεχνολογία επιτυγχάνονται επίπεδα ανίχνευσης της τάξης μερικών ppm ή και ακόμα χαμηλότερα. Η ταυτόχρονη πολυστοιχειακή ανάλυση (στοιχεία από Z=11 (Νάτριο) με όρια ευαισθησίας ~10 – 500 μg/g είναι ένας σημαντικός παράγοντας στην ανάλυση των υλικών.

Όμως, η τεχνική φθορισμού ακτίνων – Χ έχει και περιορισμένο βάθος ανάλυσης (μέχρι 5-10 μικρόμετρα), ενώ είναι δύσκολη η ακρίβεια των μετρήσεων όταν η επιφάνεια ακτινοβόλησης δεν είναι επίπεδη.

#### 4.4.1 Χαρακτηριστική Ακτινοβολία Ακτίνων - Χ

Σε ορισμένες περιπτώσεις, η αποδιέγερση του ατόμου δεν γίνεται με εκπομπή φωτονίου. Έχουν παρατηρηθεί άλλα δυο φαινόμενα αποδιέγερσης: το φαινόμενο Auger και η μετάπτωση Coster – Kronig. Στη πρώτη περίπτωση, όταν το άτομο αποδιεγείρεται, η ενέργεια του μεταφέρεται σε ένα από τα εξωτερικά ηλεκτρόνια το οποίο απελευθερώνεται. Το ηλεκτρόνιο αυτό ονομάζεται ηλεκτρόνιο Auger και δημιουργείται κυρίως σε στοιχεία με μικρό ατομικό αριθμό Ζ. Η ενέργεια των ηλεκτρονίων Auger είναι χαρακτηριστική και καθορίζεται από το είδος της μετάπτωσης και τον ατομικό αριθμό του στόχου. Στη δεύτερη περίπτωση, σε ορισμένες περιοχές του περιοδικού πίνακα η μετάπτωση ηλεκτρονίου προκαλείται ανάμεσα σε δύο υποστοιβάδες της ίδιας στοιβάδας ενώ το εκπεμπόμενο ηλεκτρόνιο προέρχεται από την ίδια ή μεγαλύτερη στοιβάδα. Αυτή η μετάπτωση ονομάζεται μετάπτωση Coster – Kronig[12].



Εικόνα 6.α) Εκπομπή ακτινοβολίας, β) φαινόμενο Auger γ) μετάπτωση Coster - kronig.

Για κάθε στοιχείο του περιοδικού πίνακα υπάρχουν μία σειρά από χαρακτηριστικές φασματικές γραμμές. Αυτό γίνεται εύκολα αντιληπτό λόγω των δυνατών ηλεκτρονιακών μεταβάσεων μέσα στο εκάστοτε άτομο, δηλαδή ανάλογα από ποια στοιβάδα σε ποια θα πέσει ένα ηλεκτρόνιο, εκπέμπεται και μία χαρακτηριστική ακτίνα συγκεκριμένης ενέργειας. Κάθε στοιβάδα χαρακτηρίζεται από ένα κύριο κβαντικό αριθμό n και ένα γράμμα. Πιο συγκεκριμένα, για τη τροχιά με τη μικρότερη ακτίνα έχουμε n=1 και είναι γνωστή ως K, η αμέσως επόμενη n=2 και γνωστή ως L, η επόμενη n=3 γνωστή ως M και πάει λέγοντας. Εάν το ηλεκτρόνιο μεταπέσει από τη στοιβάδα L στην K η χαρακτηριστική ονομάζεται Kα, αν η μετάπτωση γίνει από την M στην K, ονομάζεται Kβ. Γνωρίζοντας πως οι περισσότερες στοιβάδες περιέχουν υποστιβάδες, η ονομασία μιας χαρακτηριστικής ακτίνας-Χ, που εκπέμπεται όταν αν ένα ηλεκτρόνιο μεταπέσει από την πρώτη υποστοιβάδα της στοιβάδας L στην K είναι Kα1. Με αυτόν τον τρόπο κάθε χαρακτηριστική ακτίνα-Χ έχει ένα συγκεκριμένο όνομα. Οι γραμμές K είναι υψηλότερης ενέργειας από τις L γραμμές , οι L γραμμές

#### 4.4.2 Φάσμα φθορισμού

Στο φάσμα που παίρνουμε από την ακτινοβόληση ενός δείγματος αποτελείται από από ακτίνες – Χ που προέρχονται από την πηγή και σκεδάζονται (ελαστικά ή μη) στο δείγμα, αλλά και από χαρακτηριστικές ακτίνες – Χ που εκπέμπονται από το δείγμα λόγω φθορισμού. Εκτός από αυτά, παρατηρούνται και άλλες κορυφές με διαφορετική προέλευση και εμφανίζονται στην άκρη του φάσματος. Τέτοιες κορυφές είναι:

- Κορυφές ελαστικής σκέδασης: Πρόκειται για πραγματικές κορυφές που οφείλονται στην ελαστική σκέδαση που υφίστανται στο δείγμα. Οι ακτίνες Χ σκεδάζονται κυρίως από τα εξωτερικά ηλεκτρόνια ενός ατόμου όπου οι δεσμοί μεταξύ τους είναι χαλαροί. Σε αυτή τη περίπτωση δεν προκαλείται φθορισμός. Η ενέργειά των ακτίνων Χ διατηρείται και αλλάζει μόνον η διεύθυνσή τους
- Αιχμές ανελαστικής σκέδασης: Πρόκειται για αιχμές που οφείλονται στη μηελαστική σκέδαση που υφίστανται στο δείγμα. Η ενέργειά των ακτίνων Χ μειώνεται, ενώ αλλάζει και η διεύθυνσή τους. Η σχετική θέση και η σχετική ένταση των δύο αιχμών εξαρτάται πρωτίστως από τη γεωμετρία πηγήςδείγματος-ανιχνευτή.
- Αιχμές διαφυγής: Οι κορυφές διαφυγής παρουσιάζονται όταν κατά την αλληλεπίδραση ενός φωτονίου με τον ανιχνευτή, παράγεται ακτίνα Χ χαρακτηριστική του υλικού του ανιχνευτή, η οποία διαφεύγει από αυτόν. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση μιας κορυφής στο φάσμα[13].

#### 4.5 Τομογραφία micro – CT

Η αξονική τομογραφία εισήχθη πρόσφατα στον τομέα της διάγνωσης της Πολιτιστικής Κληρονομιάς, όπου μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη διερεύνηση διαφορετικών έργων τέχνης, καθώς διατηρεί την ακεραιότητα του αντικειμένου και δίνει μορφολογικές και φυσικές πληροφορίες για την εσωτερική του δομή.[14]

To micro-CT είναι μια τεχνική τρισδιάστατης απεικόνισης που χρησιμοποιεί ακτίνες Χ για να δει μέσα σε ένα αντικείμενο, φέτα-φέτα. Το micro-CT, που ονομάζεται επίσης μικροτομογραφία ή μικροαξονική τομογραφία, είναι παρόμοια με τη νοσοκομειακή αξονική τομογραφία, αλλά σε μικρή κλίμακα με πολύ αυξημένη ανάλυση. Τα δείγματα μπορούν να απεικονιστούν με μεγέθη pixel τόσο μικρά όσο 100 νανόμετρα και τα αντικείμενα μπορούν να σαρωθούν με διάμετρο έως 200 χιλιοστά.

Οι σαρωτές μικρο-CT καταγράφουν μια σειρά από 2D επίπεδες εικόνες ακτίνων X και ανασυνθέτουν τα δεδομένα σε τομές διατομής 2D. Αυτές οι φέτες μπορούν να υποστούν περαιτέρω επεξεργασία σε τρισδιάστατα μοντέλα και ακόμη και να εκτυπωθούν ως τρισδιάστατα φυσικά αντικείμενα για ανάλυση. Με τα συστήματα 2D ακτίνων Χ παρέχεται οπτική εικόνα μέσα από ένα αντικείμενο, αλλά με τη δύναμη των συστημάτων 3D micro-CT μπορείτε να δείτε μέσα στο αντικείμενο και να αποκαλύψετε τα εσωτερικά του χαρακτηριστικά. Παρέχει ογκομετρικές πληροφορίες για τη μικροδομή, μη καταστροφικά.

Οι ακτίνες Χ παράγονται σε μια πηγή ακτίνων Χ, μεταδίδονται μέσω του δείγματος και καταγράφονται από τον ανιχνευτή ακτίνων Χ ως εικόνα προβολής 2D. Στη συνέχεια, το δείγμα περιστρέφεται κατά ένα κλάσμα μιας μοίρας στο στάδιο περιστροφής και λαμβάνεται μια άλλη εικόνα προβολής ακτίνων Χ. Αυτό το βήμα επαναλαμβάνεται με στροφή 180 ή 360 μοίρες ανάλογα με το δείγμα. Η σειρά εικόνων προβολής ακτίνων Χ στη συνέχεια υπολογίζεται σε εικόνες διατομής μέσω της υπολογιστικής διαδικασίας που ονομάζεται «ανακατασκευή». Αυτές οι φέτες μπορούν να αναλυθούν, να επεξεργαστούν περαιτέρω σε τρισδιάστατα μοντέλα, να γίνουν ταινίες, να εκτυπωθούν σε τρισδιάστατα φυσικά αντικείμενα και πολλά άλλα.

Το μεγαλύτερο πλεονέκτημα αυτού του οργάνου είναι ότι παρέχει πληροφορίες τρισδιάστατης απεικόνισης υψηλής ανάλυσης που δεν μπορούν να ληφθούν από καμία άλλη μη καταστροφική τεχνική ελέγχου. [16]Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μελέτη της εσωτερικής δομής τόσο των υλικών όσο και των βιολογικών δειγμάτων χωρίς να χρειάζεται να κοπεί το δείγμα.

[29]

## Κεφάλαιο 5. Προετοιμασία Δειγμάτων και όργανα μελέτης

Η μικρο τομογραφία ακτίνων – X (micro – CT), η φασματοσκοπία Raman, Υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR) και φθορισμού ακτίνων – X πραγματοποιήθηκαν στα εργαστήρια του τομέα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών στο πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, ενώ η περιθλασομετρία ακτίνων – X πραγματοποιήθηκε σε εργαστήριο του τομέα φυσικής Ιωαννίνων.

Τα φάσματα περίθλασης ακτίνων Χ συλλέχθηκαν σε περιθλασίμετρο D8 Advance Bruker χρησιμοποιώντας ακτινοβολία Cu Ka (40 kV, 40 mA, λ = 1,541 78 Å) και δευτερεύοντα μονοχρωμάτορα γραφίτη δέσμης (συνθήκες μέτρησης: 2θ = 10–80 μοίρες, σε βήματα των 0,02 μοιρών και χρόνο μέτρησης 2s ανά βήμα).

Η φασματοσκοπία Raman έγινε με τη χρήση confocal μικροσκοπίου Raman Labram HR – Horiba. Χρησιμοποιήθηκε λέιζερ διόδου που λειτουργεί στα 784 nm για τη διέγερση της δέσμης με 1 mW στο εστιακό επίπεδο. Ένα οπτικό μικροσκόπιο με μεγεθυντικό φακό 50 × χρησιμοποιήθηκε τόσο για την παροχή λέιζερ όσο και για τη συλλογή του φωτός Raman που σκεδάζεται πίσω. Τα φάσματα Raman αποκτήθηκαν στην περιοχή 100-3500 cm<sup>-1</sup>.

Για τη φασματοσκοπία υπερύθρου (FT-IR) κατασκευάστηκαν δισκία από σκόνη των δειγμάτων με ελάχιστη σκόνη βρωμιούχου καλίου σε φασματόμετρο JASCO FT/IR-6000 Fourier Transform. Τα φάσματα υπολογίστηκαν κατά μέσο όρο σε 32 σαρώσεις σε ανάλυση 4 cm-1 στο εύρος αριθμών κυμάτων 400–4000 cm-1.

Η μικροϋπολογιστική τομογραφία ακτίνων - Χ χρησιμοποιήθηκε για την εξέταση της εσωτερικής δομής των δύο πινάκων. Χρησιμοποιήθηκε τρισδιάστατο μικροσκόπιο ακτίνων - Χ SKYSCAN 1275 της Bruker SA. Η πηγή ακτίνων - Χ είχε εμβέλεια 40-100 kV. Η ανακατασκευή και ανάλυση των πινάκων έγινε στο κατάλληλο λογισμικό από την Bruker SA.

[30]

#### Κεφάλαιο 6. Αποτελέσματα

Ο χαρακτηρισμός των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν στις τοιχογραφίες που μελετήθηκαν έγιναν μέσω τεχνικών μη καταστροφικού ελέγχου. Σε αυτό το κεφάλαιο παρατίθενται τα πειραματικά αποτελέσματα των μεθόδων που αναλύθηκαν παραπάνω. Η αποτίμηση των αποτελεσμάτων γίνεται συγκριτικά μεταξύ των δύο τοιχογραφιών για κάθε υπόστρωμα, ώστε να αναδειχθεί η συνδυαστική μελέτη των παραπάνω μεθόδων μελέτης και χαρακτηρισμού.

Τα αποτελέσματα ομαδοποιήθηκαν ανά υπόστρωμα ώστε να δοθεί μια αποτελεσματικότερη συνολική εικόνα σχετικά με τα ιδίου τύπου υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για τα υποστρώματα αλλά και για την παρουσία οργανικού υλικού. Για το κάθε υπόστρωμα έγινε πρώτα το XRD για να γίνει η ανίχνευση των φάσεων των υλικών και έπειτα συλλέχθηκαν τα φάσματα FTIR, Raman και μ - XRF. Η ανάλυση των δειγμάτων έγινε συνδυαστικά και επιβεβαιώθηκαν τα αποτελέσματα μεταξύ τους. Τέλος, συλλέχθηκαν 2D και 3D εικόνες micro- CT με σκοπό την εξαγωγή πληροφοριών της μικροδομής των δειγμάτων.

#### 6.1 Δείγματα Ρ1k και Ρ2k

Παρακάτω φαίνονται συγκεντρωτικά όλες οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν για τα δείγματα των κονιαμάτων P1k και P2k με XRD, Raman, FTIR, και XRF.

XRD

Τα δύο φάσματα είναι πανομοιότυπα μεταξύ τους, στα οποία παρατηρούνται αρκετές ορυκτές φάσεις. Αρχικά ανιχνεύθηκε υψηλής συγκέντρωσης ασβεστίτης και στα δύο δείγματα, γεγονός που επιβεβαιώνει τη ασβεστιτική φύση των κονιαμάτων, ακολουθούμενος από χαλαζία και γύψο. Η εμφάνιση του χαλαζία δικαιολογείται, καθώς στα κονιάματα συχνά γίνεται προσθήκη χαλαζιακών αδρανών. Όμως οι περιεκτικότητες σε χαλαζία διαφοροποιούνται μεταξύ των δειγμάτων καθώς τα βαθιά υποστρώματα περιέχουν μεγαλύτερο ποσοστό χαλαζιακών αδρανών σε σύγκριση με τα πιο επιφανειακά[17]. Στο δείγμα P1k, ανιχνεύθηκε επίσης οξείδιο του αργύρου, ενώ στο δείγμα P2k παρατηρήθηκε μανγκανίτης και μια άλλη μορφή ανθρακικού ασβεστίου, ο αραγωνίτης.

[31]



Σχήμα 3. Φάσμα XRD των δειγμάτων P1k και P2k. C= Ασβεστίτης, D=Δολομίτης, Q= χαλαζίας, G=γυψος, M= Μαγγανίτης, Ag= Ag2O3, A=Αραγωνίτης



# • Φασματοσκοπία Raman

Σχήμα 4. Φάσμα Raman για τα δείγματα P1k και P2k.

Στο σχήμα 4 φαίνονται τα φάσματα Raman των δειγμάτων P1k και P2k. Και τα δύο δείγματα έδειξαν παρόμοια φασματικά χαρακτηριστικά μέχρι ορισμένες συχνότητες, οι οποίες μπορούν να αποδοθούν κυρίως στον ασβεστίτη [18]. Πιο συγκεκριμένα, και τα δύο φάσματα εμφανίζουν τις χαρακτηριστικές κορυφές Raman του ασβεστίτη, οι οποίες είναι 154 cm<sup>-1</sup>, 282 cm<sup>-1</sup>, 710 cm<sup>-1</sup> και 1085 cm<sup>-1</sup>. Πιο συγκεκριμένα, η κορυφή στα 154 cm<sup>-1</sup> οφείλεται σε μεταφορικούς και περιστροφικούς τρόπους πλέγματος, ενώ η κορυφή 282 cm<sup>-1</sup> αποδίδεται σε εξωτερική δόνηση των ομάδων CO<sub>3</sub>[18]. Τα επίπεδα κάμψης των ομάδων CO2 εμφανίζονται στα 710 cm-1, ενώ η κορυφή υψηλής έντασης του ασβεστίτη στα 1085 cm-1, οφείλεται στο συμμετρικό τρόπο δόνησης του ανθρακικού ιόντος. Μια ασθενής ζώνη στα 369 cm-1 για το φάσμα 1k φαίνεται να είναι πιο έντονη στο φάσμα του 2k και ίσως μπορεί να αποδοθεί στην ύπαρξη γύψου [T(H2O, Ca) ή v2(SO4)] [19], [20]. Ωστόσο, τα δύο φάσματα παρουσιάζουν ορισμένες διαφορές σε χαμηλότερες συχνότητες, όπως η χαμηλής έντασης κορυφή στα 206 cm-1 σε δείγμα 2k (εικόνα 1- μεγεθυνόμενη περιοχή εισαγωγής), λόγω των τρόπων δόνησης του αραγωνίτη[21]. Σε δείγμα 1k η ζώνη χαμηλής έντασης στα 466 cm-1 αποδίδεται στον χαλαζία [22], [23]. Είναι επίσης προφανές ότι ένας αριθμός έντονων ζωνών εμφανίζεται σε υψηλές συχνότητες για δείγμα 2k, στα 1264 cm<sup>-1</sup>, 1375 cm<sup>-1</sup>, 1463 cm<sup>-1</sup>, 1698 cm<sup>-1</sup>, 1757 cm<sup>-1</sup> και 1875 cm<sup>-1</sup>. Αυτές οι ζώνες μπορούν να αποδοθούν στο ασπράδι του αυγού, το οποίο σύμφωνα με τη βιβλιογραφία χρησιμοποιούνταν συνήθως ως συνδετικό [7]. Διαφορετικά, μπορεί να οφείλονται στην καζεΐνη, ένα συστατικό που εξάγεται από το γάλα αγελάδας[24].



Σχήμα 5. Φάσμα Raman για τα δείγματα P1k και P2k σε σύγκριση με τις κρυσταλλικές φάσεις

Τα αποτελέσματα ανάλυσης των φασμάτων Raman των P1k και P2k είναι σε συμφωνία με το XRD. Επιπλέον, στην εικόνα 3 παρουσιάζονται οι κρυσταλλικές φάσεις του ασβεστίτη, του αραγωνίτη, του χαλαζία, του γύψου και του μαγγανίτη μαζί με τα φάσματα P1K και P2K, για οπτική διερεύνηση. Είναι σαφές ότι οι χαρακτηριστικές κορυφές των φασμάτων αντιστοιχούν στις φάσεις που αναφέρθηκαν παραπάνω. Οι κύριες διαφορές των δύο δειγμάτων είναι:

- Μια κορυφή στα 206cm<sup>-1</sup> στο P2k, λόγω συμμετρικού μονού εκφυλισμού και αντιστοιχεί σε αραγωνίτη [25]
- Μια κορυφή στα 466 cm<sup>-1</sup> στο P1k, λόγω συμμετρικού stretching vibrations των δεσμών Si-O-Si και αντιστοιχεί σε χαλαζία[26], [27]
- Μια κορυφή στα 1264 cm<sup>-1</sup> στο P2k που αντιστοιχεί σε ασπράδι αυγού
- Μια κορυφή στα 1375 cm<sup>-1</sup> στο P2k, λόγω δονήσεων παραμόρφωσης της μεθυλομάδας-CH<sub>2</sub>, δ(CH<sub>3</sub>) και αντιστοιχεί σε ασπράδι αυγού

- Μια κορυφή στα 1463 cm<sup>-1</sup> στο P2k, λόγω δονήσεων παραμόρφωσης της μεθυλομάδας-CH<sub>2</sub>, δ(CH<sub>2</sub>) και αντιστοιχεί σε ασπράδι αυγού [28].
- Μια κορυφή στα 1588 cm<sup>-1</sup> στο P1k, λόγω συμμετρικού stretching vibrations και αντιστοιχεί ασπράδι αυγού.
- Μια κορυφή στα 1698 cm<sup>-1</sup> στο P1k, λόγω stretching vibrations πεπτιδικού δεσμου (C=O) και αντιστοιχεί ασπράδι αυγού [28] [29].
- Μια κορυφή στα 1757 cm<sup>-1</sup> στο P1k, λόγω δονήσεων έκτασης(C=O) από εστέρες λιπαρών οξέων και αντιστοιχεί ασπράδι αυγού [28].

Συγκεντρωτικά φαίνονται στο πίνακα 2 οι διαφορές των δειγμάτων:

Raman Shift	D11/	אנים	
(cm⁻¹)	PIK	PZK	
206	-	$\checkmark$	Αραγωνίτης
466	$\checkmark$	-	Χαλαζίας
1264	-	$\checkmark$	Ασπράδι αυγού
1375	-	$\checkmark$	Ασπράδι αυγού
1463	-	$\checkmark$	Ασπράδι αυγού
1588	-	$\checkmark$	Ασπράδι αυγού
1609			Ασπράδι αυγού ή
1098	-	v	Καζεΐνη
1757	-	$\checkmark$	Ασπράδι αυγού

Πίνακας 2. Διαφορές Ανάλυσης Κορυφών Raman των P1k και P2k.

#### Φασματοσκοπία FTIR



#### Σχήμα 6. Φάσμα FTIR για τα δείγματα P1k και P2k.

Τα φάσματα mid- IR δειγμάτων 1k και 2k δείχνουν αρκετές κορυφές που εμφανίζονται και στα δύο δείγματα. Οι χαρακτηριστικές κορυφές του ασβεστίτη είναι παρούσες, σε καλή συμφωνία με τα φάσματα Raman. Πιο συγκεκριμένα, η κορυφή απορρόφησης στα 713 cm-1 μπορεί να αποδοθεί σε ασύμμετρες δονήσεις τάνυσης του O-C-O, ενώ η κορυφή με κέντρο στα 872 cm<sup>-1</sup> αντιστοιχεί σε τρόπους κάμψης C-O του ανθρακικού [30]. Οι πιο έντονες ζώνες και στα δύο φάσματα παρατηρούνται στα 1435 cm-1 και αποδίδονται σε τρόπους κάμψης εκτός επιπέδου του O-C-O, ενώ οι κορυφές στα 1793 cm<sup>-1</sup> και 2511 cm<sup>-1</sup> οφείλονται σε τρόπους διάτασης C=O. Επίσης, και τα δύο δείγματα εμφανίζουν ζώνες χαμηλής έντασης στα 1027 cm<sup>-1</sup> και 1631 cm<sup>-1</sup>, και μια ευρεία κορυφή στα 3434 cm<sup>-1</sup> και στα δύο δείγματα που αποδίδονται σε γύψο [31]. Το δείγμα 2k εμφανίζει μια πρόσθετη αιχμηρή ζώνη χαμηλής έντασης στα 852 cm<sup>-1</sup>, η οποία πιθανώς οφείλεται στους τρόπους κάμψης ν2 εκτός επιπέδου μιας πρόσθετης μορφής ανθρακικού ασβεστίου, αραγωνίτη [32] και ενός μικρού ώμου που
παρατηρήθηκε στα 1489 cm<sup>-1</sup>, λόγω στον αραγωνίτη επίσης. Τέλος, τα μέγιστα απορρόφησης στα 2847 cm<sup>-1</sup> και 2922 cm<sup>-1</sup> αποδίδονται στις δονήσεις τάνυσης C-H [33]

Οι χαρακτηριστικές ζώνες του ασβεστίτη είναι παρούσες, σε καλή συμφωνία με τα φάσματα Raman. Επίσης, και τα δύο δείγματα εμφανίζουν ζώνες χαμηλής έντασης στα 1027 cm<sup>-1</sup> και 1631 cm<sup>-1</sup> καθώς και μια ευρεία κορυφή στα 3434 cm<sup>-1</sup> και στα δύο δείγματα που αποδίδονται σε γύψο. Ωστόσο, τα δύο φάσματα παρουσίασαν ορισμένες διαφορές, όπως η πρόσθετη αιχμηρή ζώνη χαμηλής έντασης στα 852 cm-1 και ένας μικρός ώμος στα 1489 cm<sup>-1</sup>, που παρατηρήθηκαν στο δείγμα P2K, η οποία πιθανώς οφειλόταν σε μια πρόσθετη μορφή ανθρακικό ασβέστιο, αραγωνίτης [34]. Το Σχήμα 4(β) παρέχει μια σύγκριση μεταξύ των φασμάτων P1K και P2K με κρυσταλλικές φάσεις που ανιχνεύονται μέσω XRD.



Σχήμα 7. Φάσματα Mid-IR δειγμάτων 1k και 2k σε σύγκριση με κρυσταλλικές φάσεις ασβεστίτη, αραγωνίτη, χαλαζία, γύψου και μαγγανίτη που ανιχνεύθηκαν μέσω Περίθλασης Σκόνης ακτίνων Χ (XRD).

Το σχήμα 7 παρέχει μια σύγκριση μεταξύ των φασμάτων 1k και 2k με τις κρυσταλλικές φάσεις του ασβεστίτη, αραγωνίτη, χαλαζία, γύψου και μαγγανίτη που ανιχνεύθηκαν μέσω περίθλασης σκόνης ακτίνων X (XRD). Η ανάλυση που προηγήθηκε δικαιολογείται από τον προσδιορισμό των ζωνών απορρόφησης.

Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων – X (XRF)





Οι σκούρες περιοχές στα δείγματα είναι υπολείμματα του αργιλικού υποστρώματος. Σε όλα τα δείγματα ανιχνεύεται ρόδιο με Kα = 22,21 keV που οφείλεται στην πηγή ροδίου (ελαστική σκέδαση) και αργό με Kα = 2,96 keV που είναι το αργό της ατμόσφαιρας. Τα παραπάνω στοιχεία δεν λαμβάνονται υπόψιν στην ανάλυση των δειγμάτων[35].

Η κατανομή των στοιχείων πάνω στο δείγμα P1k διευκρινίζεται από τον χάρτη των στοιχείων. Τα στοιχεία που ανιχνεύονται σε όλο το δείγμα 1κ είναι ασβέστιο, θείο, φώσφορος, στρόντιο και μαγγάνιο, ενώ όλα τα υπόλοιπα στοιχεία που είναι συγκεντρωμένα στις σκούρες περιοχές είτε απουσιάζουν είτε είναι σε μικρότερη συγκέντρωση στο υπόλοιπο σώμα. Τα στοιχεία αυτά είναι σίδηρο , πυρίτιο , αλουμίνιο , κάλιο και τιτάνιο. Στην εικόνα 8 είναι συγκεντρωμένοι οι χάρτες των στοιχείων από τα αθροιστικά pixel του φάσματος.

[38]



Εικόνα 7. Χάρτης Στοιχείων του φάσματος XRF του δείγματος P1k.

Στο δείγμα P2k υπάρχουν ομοιόμορφα κατανεμημένα ασβέστιο, θείο, φώσφορος, στρόντιο, μαγγάνιο και τιτάνιο . Τα υπόλοιπα στοιχεία που ανιχνεύονται στις σκούρες περιοχές όπως σίδηρο, κάλιο, πυρίτιο, μόλυβδο, ψευδάργυρο και αλουμίνιο υπάρχουν σε μικρότερη συγκέντρωση στο υπόλοιπο σώμα. Ο χάρτης του καλίου είναι δυσανάγνωστος λόγω της βάσης που χρησιμοποιήθηκε για την μέτρηση.



Εικόνα 9. Χάρτης Στοιχείων του φάσματος XRF του δείγματος P2k.

Ενδιαφέρον έχει η κατανομή του θείου στο δείγμα P1k, καθώς φαίνονται τα άχυρα να έχουν μεγάλη συγκέντρωση σε θείο, γεγονός που μπορεί να οφείλεται στην ύπαρξη του γύψου όπως φαίνεται στην εικόνα 10(αριστερά). Τα άχυρα είναι φανερά στον χάρτη του δείγματος P1κ, διότι το beam spot της μέτρησης ήταν 50 μm, σε σχέση με τα υπόλοιπα στα 100 μm. Επιπλέον, στα δεξιά του δείγματος στο 2κ φαίνεται να υπάρχει μια περιοχή που συγκεντρώνει μόλυβδο (Pb) όπως φαίνεται και από το αθροιστικό φάσμα των pixel της περιοχής στη εικόνα 10(δεξιά), κάτι που δεν εμφανίζεται στο 1κ.



Εικόνα 10. Αθροιστικό φάσμα του δείγματος 2κ για το θείο (αριστερά), και για τον μόλυβδο (δεξιά).

## **6.2 Δείγματα Ρ1z και Ρ2z**

Παρακάτω φαίνονται συγκεντρωτικά όλες οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν για τα δείγματα των κονιαμάτων P1z και P2z με XRD, Raman, FTIR, και XRF.

## • XRD

Στο σχήμα 8 απεικονίζονται τα φάσματα XRD των P1z και P2z. Και τα δύο φάσματα XRD είναι πολύ παρόμοια με αρκετές ορυκτές φάσεις να παρατηρούνται. Όπως φαίνεται, οι κύριες κορυφές που παρατηρούνται είναι του ασβεστίτη πράγμα που είναι αναμενόμενο αφού ασβέστης είναι το κύριο συστατικό του κονιάματος. Επίσης ταυτοποιήθηκαν οι φάσεις του δολομίτη, γύψο και χαλαζία. Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώθηκαν από τα αποτελέσματα των φασματοσκοπιών Raman και FTIR που



στη

συνέχεια.



Σχήμα 8. Φάσμα XRD των δειγμάτων P1k και P2k. C= Ασβεστίτης, D=Δολομίτης, Q= χαλαζίας, G=γύψος, M= Μανγκανίτης, A=Αραγωνίτης

## • Φασματοσκοπία Raman



#### Σχήμα 9. Φάσμα Raman για τα δείγματα P1z και P2z.

Τα δείγματα 1z και 2z προέρχονται από το υπόστρωμα ζωγραφικής των τοιχογραφιών. Είναι προφανές ότι τα δύο φάσματα είναι παρόμοια, εκτός από κάποιες μικρές διαφορές. Οι κορυφές ασβεστίτη υπάρχουν και σε αυτά τα δείγματα, στα 154 cm<sup>-1</sup>, 280 cm<sup>-1</sup>, 712 cm<sup>-1</sup> και 1085 cm<sup>-1</sup>. Κορυφές που αντιστοιχούν στον δολομίτη εμφανίζονται επίσης σε αυτά τα δείγματα, στα 206 cm<sup>-1</sup> για το δείγμα 1z και ελαφρώς μετατοπισμένα στα 220 cm<sup>-1</sup> για το δείγμα 2z αντίστοιχα. Μια ευρεία ζώνη στο φάσμα 1436

cm<sup>-1</sup> μπορεί πιθανώς να αποδοθεί σε ασύμμετρους τρόπους άνυσης (CO3)2, λόγω του δολομίτη.[36]



Σχήμα 10. Φάσματα Raman δειγμάτων 1z και 2z σε σύγκριση με τις κρυσταλλικές φάσεις του ασβεστίτη, αραγωνίτη, δολομίτη, γύψου και χαλαζία που ανιχνεύθηκαν μέσω περίθλασης σκόνης ακτίνων - X(XRD).

Η ανάλυση Raman των δειγμάτων 1z και 2z συμφωνεί καλά με την περίθλαση σκόνης ακτίνων X (XRD) και σε αυτή την περίπτωση. Στο σχήμα 12 παρουσιάζει τις κρυσταλλικές φάσεις ασβεστίτη, αραγωνίτη, δολομίτη, γύψου και χαλαζία για σύγκριση με τα δείγματα 1z και 2z. Οι κύριες διαφορές των δύο δειγμάτων είναι

- Μια κορυφή στα 1436cm<sup>-1</sup> στο P2z, λόγω των ασύμμετρων δονήσεων έκτασης των ιόντων του (CO<sub>3</sub>)<sup>2-</sup> [37] που αντιστοιχεί στον δολομίτη.
- Μια κορυφή στα 1446cm<sup>-1</sup> στο P1z, λόγω των ασύμμετρων δονήσεων έκτασης των ιόντων του (CO<sub>3</sub>)<sup>2-</sup> [37] που αντιστοιχεί στον ασβεστίτη.

Raman Shift	D1-	D2-	
(cm⁻¹)	P12	P22	
1436	-	✓	Δολομίτης
1446	✓	-	Ασβεστίτης

Πίνακας 3: Διαφορές Ανάλυσης Κορυφών Raman των P1z και P2z.

### Φασματοσκοπία FTIR



Σχήμα 11. Φάσμα FTIR για τα δείγματα P1z και P2z.

Τα δείγματα 1z και 2z που προέρχονται από ζωγραφικό υπόστρωμα των τοιχογραφιών παρουσιάζουν επίσης κορυφές που αποδίδονται στον ασβεστίτη και τον αραγωνίτη, όπως προηγουμένως, σε δείγματα 1k και 2k. Οι ζώνες απορρόφησης στα 713 cm<sup>-1</sup>, 1793 cm<sup>-1</sup> και 2515 cm<sup>-1</sup> αντιστοιχούν στον ασβεστίτη, ενώ οι κορυφές με κέντρο στα 871 cm<sup>-1</sup> και 1443 cm<sup>-1</sup> στον αραγωνίτη αντίστοιχα. Είναι πιθανό σε ορισμένες περιπτώσεις όπως η πιο έντονη κορυφή στα 1443 cm<sup>-1</sup> να συνυπάρχουν

αυτές οι φάσεις. Η μόνη διαφορά που παρουσιάζουν τα δύο φάσματα είναι η χαμηλής έντασης ζώνη στα 852 cm<sup>-1</sup> στο φάσμα 2z, η οποία οφείλεται στην ύπαρξη του αραγωνίτη[38].



Σχήμα 12. Φάσματα FTIR δειγμάτων 1z και 2z σε σύγκριση με τις κρυσταλλικές φάσεις του ασβεστίτη, αραγωνίτη, δολομίτη, γύψου και χαλαζία που ανιχνεύθηκαν μέσω περίθλασης σκόνης ακτίνων - X(XRD).

# • Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων – X (XRF)

Οι σκούρες περιοχές στα δείγματα είναι υπολείμματα του αργιλικού υποστρώματος. Σε όλα τα δείγματα ανιχνεύεται ρόδιο με Kα = 22,21 keV που οφείλεται στην πηγή ροδίου (ελαστική σκέδαση) και αργό με Kα = 2,96 keV που είναι το αργό της ατμόσφαιρας. Τα παραπάνω στοιχεία δεν λαμβάνονται υπόψιν στην ανάλυση των δειγμάτων.

#### Μεταπτυχιακή Εργασία







Εικόνα 12.Χάρτης Στοιχείων του φάσματος XRF του δείγματος P1z.

Στο δείγμα P1z ανιχνεύεται ομοιόμορφα κατανεμημένο ασβέστιο, μαγγάνιο, φώσφορος, και στρόντιο. Τα υπόλοιπα στοιχεία που ανιχνεύονται στις σκούρες περιοχές όπως σίδηρο, κάλιο, πυρίτιο, χρώμιο και αλουμίνιο υπάρχουν σε μικρότερη συγκέντρωση στο υπόλοιπο σώμα. Ο χάρτης του τιτανίου είναι δυσανάγνωστος, διότι ο δειγματοφορέας περιέχει σημαντικά μεγαλύτερη συγκέντρωση τιτανίου και επεμβαίνει με το τελικό αποτέλεσμα.



Εικόνα 13 .Χάρτης Στοιχείων του φάσματος XRF του δείγματος P2z.

Στο δείγμα P2z υπάρχουν ομοιόμορφα κατανεμημένα ασβέστιο, θείο, φώσφορος, στρόντιο και μαγγάνιο. Τα υπόλοιπα στοιχεία που ανιχνεύονται στις σκούρες περιοχές όπως σίδηρο, κάλιο, πυρίτιο, χρώμιο και αλουμίνιο υπάρχουν σε μικρότερη συγκέντρωση στο υπόλοιπο σώμα.

Συγκεκριμένα στο δείγμα P2z υπήρχε μια περιοχή που ξεχώριζε από το υπόλοιπο δείγμα καθώς ήταν πιο λευκή. Γι αυτό τον λόγο ακτινοβολήθηκε ξεχωριστά εκείνο το σημείο και έγινε σύγκριση των φασμάτων τους όπως φαίνεται παρακάτω σε σχέση με

το υπόλοιπο δείγμα. Παρόλα αυτά, δεν παρατηρήθηκε κάποια αλλαγή στη συγκέντρωση των στοιχείων. Η διαφορά στο χρώμα του δείγματος θα μπορούσε να ισχύει λόγω της κακής διασποράς του κονιάματος.



Σχήμα 13. Σύγκριση φασμάτων XRF του δείγματος P2z σε δύο διαφορετικές περιοχές.

## 6.1 Δείγματα Ρ1Α και Ρ2Α

### • XRD

Στο σχήμα απεικονίζονται τα φάσματα XRD των P1A και P2A. Και τα δύο φάσματα XRD είναι πολύ παρόμοια με αρκετές αργιλικές ορυκτές φάσεις να παρατηρούνται. Όπως φαίνεται, οι κύριες κορυφές που παρατηρούνται είναι του καολινίτη [39], [40]. Επίσης ταυτοποιήθηκαν οι φάσεις του ιλλίτη και χαλαζία [41]. Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώθηκαν από τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας FTIR που αναλύεται σε επόμενη ενότητα.



Σχήμα 14. Φάσμα XRD για τα δείγματα P1A και P2A. Κ= Καολίνης, Ι= Ιλλίτης, Q = χαλαζίας

## • Φασματοσκοπία Raman



Σχήμα 15. Φάσμα Raman των δειγμάτων Ρ1Α και Ρ2Α.

Με την φασματοσκοπία Raman για τα δείγματα P1A και P2A δεν ήταν εφικτή η ανίχνευση κορυφών λόγω φθορισμού ούτε με το πράσινο λέιζερ, ούτε με το κόκκινο λέιζερ. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στο γεγονός ότι στο αργιλικό υπόστρωμα χρησιμοποιούνταν πολλές λιπαρές ουσίες και λάδια.

### • Φασματοσκοπία FTIR



Σχήμα 16. Φάσμα FTIR των δειγμάτων Ρ1Α και Ρ2Α.

Η πλειοψηφία των κορυφών στα φάσματα P1A και P2A που εμφανίζονται και στα δύο δείγματα είναι ίδιες. Αναλυτικά παρατηρείται ότι οι κορυφές 3693, 3615, 3417cm<sup>-1</sup> στο δείγμα P2A και οι 3417,3615cm<sup>-1</sup> στο δείγμα P1A αντιστοιχούν σε φυσικό άργυλο. Επίσης χαρακτηριστικές κορυφές αργιλικών ορυκτών είναι οι 1016, 1086, 1640, 525cm-1 [42]. Οι κορυφές 788, 1016, 3615 και 3693cm <sup>-1</sup> είναι χαρακτηριστικές κορυφές του καολίνη[43]. Η κορυφή στα 788 cm<sup>-1</sup> αποδίδεται στον εκτατικό δεσμό του Si-O-Si, που αντιστοιχεί στον χαλαζία από τον καολίνη, ενώ η κορυφή στα 1016 cm–1 αντιστοιχεί σε έκταση Si-O ή Al-O. Οι κορυφές στα 3693 cm<sup>-1</sup> και 3615 cm<sup>-1</sup> αποδίδονται στη δόνηση O-H των μορίων του νερού λόγω της παρουσίας νερού στον καολίνη. Η κορυφή στα 696cm<sup>-1</sup> μπορεί να αποδοθεί σε έκταση Mg/Al – OH [44].

Επιβεβαιώνεται, έτσι, η ύπαρξη αργιλικών ορυκτών στο τρίτο υπόστρωμα. Τα αργιλικά ορυκτά χρησιμοποιούνται ευρέως για την βελτίωση των εδαφών, καθώς αυξάνουν τη διαβροχή, έχουν την ικανότητα ανταλλαγής ιόντων και ρυθμίζουν το ph του εδάφους [45].

## • Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων – X (XRF)

Οι σκούρες περιοχές στα δείγματα είναι υπολείμματα του αργιλικού υποστρώματος. Σε όλα τα δείγματα ανιχνεύεται ρόδιο με Kα = 22,21 keV που οφείλεται στην πηγή ροδίου (ελαστική σκέδαση) και αργό με Kα = 2,96 keV που είναι το αργό της ατμόσφαιρας. Τα παραπάνω στοιχεία δεν λαμβάνονται υπόψιν στην ανάλυση των δειγμάτων.



Εικόνα 14. Αριστερά το δείγμα Ρ1Α και δεξιά το Ρ2Α.



Εικόνα 8. Χάρτης του φάσματος XRF του δείγματος P1A.



Εικόνα 16. Χάρτης Στοιχείων του φάσματος του δείγματος Ρ2Α.

Στο δείγμα P1A και P2A τα στοιχεία που ανιχνεύονται υπάρχουν παντού στο δείγμα. Στο δείγμα P1A ανιχνευθήκαν 17 στοιχεία , ενώ στο P2A 18 στοιχεία και φαίνονται συγκεντρωτικά στο παρακάτω πίνακα.

Στοιχεία	P1A	P2A	Στοιχεία	P1A	P2A	Στοιχεία	P1A	P2A
Fe	√	✓	Pb	√	√	Р	√	✓
Mn	√	✓	Cr	√	~	К	✓	✓
Cu	$\checkmark$	✓	Са	√	~	Со	$\checkmark$	√
Zn	√	✓	Ti	√	~	Ga	-	✓
Rb	$\checkmark$	~	Ва	√	~	Zr	$\checkmark$	√
Sr	√	~	Al	√	~	Si	$\checkmark$	~

Πίνακας 4. Στοιχειακή Ανάλυση των Ρ1Α και Ρ2Α από το XRF.

Παρατηρείται ότι το μοναδικό στοιχείο που διαφορά είναι η ύπαρξη του γαλλίου στο P2A αλλά σε μικρή συγκέντρωση. Η σύγκριση των δύο φασμάτων φαίνεται στο σχήμα 17.



Σχήμα 17. Σύγκριση Φασμάτων XRF των δύο δειγμάτων Ρ1Α και Ρ2Α



### 6.4 Micro - CT scan των τοιχογραφιών P1 και P2

Εικόνα 179. α) εικόνα "φέτα" μCT για την τοιχογραφία P1, b) εικόνα "φέτα" μCT για την τοιχογραφία P2.

Μια αντιπροσωπευτική περιοχή επιλέχθηκε και για τα δύο δείγματα λόγω της γεωμετρικής ανισοτροπίας τους όπως φαίνεται στην εικόνα 18. Το πορώδες κάθε δείγματος μετρήθηκε ανά φέτα CT και για τον επιλεγμένο όγκο ενδιαφέροντος ως σύνολο. Το δείγμα P2 είχε συνολικό πορώδες 7 % σε σύγκριση με το 22 % του P1. Η δομή των δύο τοιχογραφιών διαφέρει λόγω της συμπερίληψης φυσικών ινών ως ενισχυτικού παράγοντα στο P1 [46].

Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας συντήρησης, στο τρίτο βήμα, εφαρμόστηκε επίστρωση ακρυλικού χρώματος Primal και στη συνέχεια μείγμα Vinavil και κονιάματος για την ενοποίηση και ενίσχυση του αρχικού υποστρώματος της βαφής. Η εφαρμοζόμενη πρόσφυση στο P1 ήταν επιτυχής λόγω του υψηλότερου πορώδους αφού το μείγμα ήταν σε θέση να διαχέεται στους πόρους της δομής ομοιόμορφα. Όπως παρατηρήθηκε από άλλους ερευνητές, η προσθήκη ινών στα κονιάματα απορροφά μέρος της ενέργειας μετασχηματισμού και συμβάλλει στη σταθερότητα του όγκου καθώς δεν επιτρέπουν την κατάρρευση της κατασκευής μετά την εφαρμογή του φορτίου [47]. Άλλοι ερευνητές αναφέρουν ότι οι ίνες αυξάνουν την αντοχή στην κάμψη από τις δοκιμές κάμψης έως και 100% σε σύγκριση με τα απλά κονιάματα [46].

Αντίθετα, το P2 είχε χαμηλό πορώδες λόγω της διαφορετικής μικροδομής του. Η απουσία ινών θα μπορούσε επίσης να επηρεάσει την ακαμψία του υλικού. Όπως παρατήρησε από την ομάδα συντήρησης, το στερεωτικό δεν διαχέεται ομοιόμορφα στο υπόστρωμα. Κατά την ενυδάτωση του μίγματος κονιάματος/Vinavil, η

[57]

ανομοιόμορφη κατανομή προκάλεσε διαφορικές καταπονήσεις σε τυχαίες θέσεις και τελικά κάμψη και ρωγμές στην επιφάνεια.

## Κεφάλαιο 7. Συντήρηση Τοιχογραφιών

## 7.1 Δημιουργία Κονιάματος

Σε επόμενο βήμα, έγινε προσπάθεια αναπαράστασης της δημιουργίας και συντήρησης των δύο τοιχογραφιών σε συνθήκες εργαστηρίου, ώστε να κατανοηθεί πλήρως γιατί σπάει η τοιχογραφία P2, καθώς και να διευκρινιστεί αν μπορεί να λυθεί. Σύμφωνα με την ανάλυση που έγινε παραπάνω και σε συνεργασία με την εφορία νεότερών μνημείων, η σύσταση των κονιαμάτων που χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα καθορίστηκε ως εξής:

Συστατικά	P1k	P2k
Υδραυλική Ασβέστη	50 gr	50 gr
Στεγνή Άμμος	100 gr	100 gr
Γύψος	35 gr	75 gr
Άχυρα	$\checkmark$	-
Τρίχες Κατσίκας	$\checkmark$	$\checkmark$
Ασπράδι Αυγού	-	1 τμχ
Νερό	25-30 ml	25-30 ml

#### Πίνακας 5. Συστατικά κονιαμάτων των τοιχογραφιών Ρ1 και Ρ2.

Για την τοιχογραφία P1 αναμείχθηκαν τας συστατικά με το νερό ώστε να επιτευχθεί ομοιόμορφη κατανομή των συνδετικών υλικών στο δείγμα (τρίχες, άχυρα), ενώ για την P2 οι τρίχες κατσίκας τοποθετήθηκαν με κακή διασπορά στο δείγμα σε προσπάθεια αναπαράστασης της εικόνας που πήραμε από το micro- CT. Τα κονιάματα μπήκαν σε καλούπια με διαστάσεις 6x13x1 και 6x16x1 και έμειναν 24 ώρες για να στεγνώσουν.



Εικόνα 18. Δείγματα τοιχογραφιών με διαστάσεις

Παρόλα αυτά σε αυτές τις διαστάσεις παρατηρήθηκε ότι τα δείγματα είναι πολύ συμπαγή για να γίνει σωστά η διαδικασία της συντήρησης και να γίνει εφικτό το φαινόμενο της κάμψης στη δεύτερη τοιχογραφία. Στη πραγματικότητα, το κονίαμα των τοιχογραφιών είναι μερικά χιλιοστά. Γι' αυτό στη συνέχεια, τα κονιάματα έγιναν μία λεπτή στρώση, παρόμοια με αυτή των τοιχογραφιών σε διαστάσεις τάδε με την ίδια σύσταση. Έπειτα από 24 ώρες, παρατηρήθηκε ότι το δείγμα που αντιστοιχούσε στην τοιχογραφία P2 ήταν ιδιαίτερα εύθραυστη, πριν ακόμα ξεκινήσει η διαδικασία της συντήρησης, γεγονός που συμφωνεί και με τα χαρακτηριστικά της τοιχογραφίας P2.



Εικόνα 19. Δείγματα τοιχογραφιών Ρ1 (αριστερά) και Ρ2 (δεξιά)

# 7.2 Διαδικασία Συντήρησης

Στη συνέχεια, ξεκίνησε η διαδικασία της συντήρησης, εγκεκριμένη από την εφορία νεοτέρων μνημείων. Τα βήματα που πρέπει να ακολουθηθούν όταν ξεκινάει η συντήρηση μιας τοιχογραφίας είναι η εξής :

- 1. Τρίψιμο με γυαλόχαρτο μέχρι να γίνει λεία η επιφάνεια.
- Εκπλυση της επιφάνεια του κονιάματος από τυχόν υπολείμματα με διάλυμα αιθανόλης με νερό σε αναλογία 1/3.
- Επίστρωση ακρυλικής κόλλας primal με νερό σε αναλογία 0.05 για 24 h μέχρι να στεγνώσει.
- Μια λεπτή στρώση περνιέται με κόλλα vinavyl, νερό και υδραυλική ασβέστη.
  Συγκεκριμένα η αναλογία ήταν 50 gr υδραυλική ασβέστη 25 ml νερό και ελάχιστη vinavyl μέχρι να γινεί η υφή της πάστα.
- Την ίδια στιγμή με το βήμα 4 σταθεροποιείται ένα τουλπάνι κάτω από τη πάστα ως ενισχυτικό μέσο, αφού έχει πλυθεί πρώτα σε καυτό νερό 3 φορές. Το ύφασμα πρέπει να είναι καλά τεντωμένο, ώστε να μην διπλώσει όσο στεγνώνει η πάστα.
  Η διαδικασία αυτή απαιτεί 24 h για να στεγνώσει πλήρως.

Σε αυτό το βήμα της συντήρησης η τοιχογραφία P2 εμφάνιζε τα φαινόμενα κάμψης και σπασίματος. Ακολουθήσαμε αυτή τη διαδικασία για τα δείγματα μας και παρατηρήθηκαν τα εξής :

- Το δείγμα που αντιστοιχεί στην τοιχογραφία P1 ήταν πιο σταθερό ως προς τη δομή του εξ αρχής και κατά τη διάρκεια της συντήρησης έμεινε άθικτο και χωρίς φαινόμενα κάμψης
- Το δείγμα που αντιστοιχεί στην τοιχογραφία P2 ήταν εύθραυστη ως προς τη δομή
  του και μετά τη συντήρηση υπήρχαν ρωγμές σε όλη την επιφάνεια και φαινόμενα
  κάμψης στις άκρες.



Παρακάτω φαίνονται οι φωτογραφίες μετά τη συντήρηση των δειγμάτων:

Εικόνα 100. Δείγματα Ρ1 (αριστερά) και Ρ2 (δεξιά) μετά τη συντήρηση.

Σε προσπάθεια επίλυσης της κάμψης έγινε η επανάληψη της συντήρησης σε τρία νέα δείγματα της P2 με μικρές διαφοροποιήσεις στο βήμα 5. Συγκεκριμένα, αμέσως μετά το βήμα 5 πριν στεγνώσουν τα δείγματα χρησιμοποιήθηκε i) βαρίδιο 10 kg πάνω από το δείγμα P2a για 24 h, ii) το δείγμα P2b σε φούρνο 40° C για 24 h, iii) βαρίδιο 10 kg πάνω από το δείγμα P2c και τοποθέτηση στον φούρνο για 24h. Παρατηρήθηκε ότι:

 Το δείγμα P2a με το βαρίδιο δεν είχε καμία αλλαγή στο αποτέλεσμα σε σχέση με την γνωστή διαδικασία συντήρησης τοιχογραφιών, το δείγμα έσπασε.



Εικόνα 21. Αποτέλεσμα συντήρησης με βαρίδιο 10 kg πάνω σ το δείγμα Ρ2α για 24 h.

Το δείγμα P2b στον φούρνο εμφάνισε φαινόμενα ρωγμών, αλλά ήταν εμφανώς
 σε βελτιωμένη κατάσταση σε σχέση με την γνωστή διαδικασία. Μαζί με το δείγμα
 P2b μπήκε στον φούρνο και ένα δείγμα P1 για καλύτερη σύγκριση.



Εικόνα 11. Αποτέλεσμα συντήρησης από τα δείγματα P1 και P2b σε φούρνο 40° C για 24 h.

iii. Το δείγμα P2c με το βαρίδιο στον φούρνο εμφάνισε τα χειρότερα αποτελέσματα, καθώς το βαρίδιο "παγίδευσε" την υγρασία στο δείγμα και δεν το επέτρεψε να στεγνώσει κατάλληλα και έσπασε σε πολλά σημεία.



Εικόνα 2312. Αποτέλεσμα συντήρησης από το δείγμα P2c σε φούρνο 40° C με βαρίδιο για 24 h.

## Κεφάλαιο 8. Συμπεράσματα

Στα πλαίσια αυτής της διπλωματικής συγκρίθηκαν δύο τοιχογραφίες ως προς τη δομή και τα υλικά τους, αφού η μία από αυτές υπέστη ζημιές κατά τη διαδικασία συντήρησης. Ο πρώτος πίνακας χρησιμοποιήθηκε ως αναφορά αφού δεν επηρεάστηκε από τη διαδικασία συντήρησης. Η τοιχογραφία που παρουσίασε φαινόμενα κάμψης κατά τη συντήρηση είναι από το αρχοντικό του Πλακίδα στο Κουκούλι Ζαγορίου στην Ήπειρο. Η ανάλυση αυτή έγινε στα πλαίσια αναστήλωσης της οικίας και αποκατάστασης των εσωτερικών της χώρων.

Πραγματοποιήθηκε πλήρης χαρακτηρισμός των υλικών που περιλαμβάνονται στο υποστρώματα της τοιχογραφίας χρησιμοποιώντας μια ποικιλία τεχνικών μη καταστροφικού ελέγχου (NDT) για τον εντοπισμό τυχόν διαφορών στη δομή τους. Επίσης, χρησιμοποιήθηκε Micro-CT (μCT) για την αξιολόγηση της εσωτερικής δομής και του πορώδους των δειγμάτων. Στη συνέχεια έγινε προσπάθεια αναπαράστασης της συντήρησης σε συνθήκες εργαστηρίου.

Οι πληροφορίες που εξήχθησαν μέσω φασματοσκοπιών δόνησης παρείχαν μια σαφή εικόνα των υλικών που περιλαμβάνονται στα δύο δείγματα. Φασματοσκοπίες Raman, FTIR και XRD αποκάλυψαν σχεδόν πανομοιότυπα φάσματα, με ορισμένες διαφορές σε ορισμένα από τα υλικά που περιλαμβάνονται, όπως η ύπαρξη ασπραδιού αυγού στη P2. Επιπλέον η P2 περιείχε περισσότερο γύψο στη δομή του όπως επιβεβαιώθηκε από τα FTIR, Raman και XRD. Αυτές οι διαφορές πιθανόν να επηρέασαν την ακαμψία του υλικού καθώς και την αντοχή του.

Μετά τον χαρακτηρισμό μCT των δύο δειγμάτων, παρατηρήθηκε ότι η P2 που ήταν κατεστραμμένη, δεν είχε ενισχυτικά υλικά (φυσικές ίνες, τρίχες, άχυρα κ.λπ.) στη δομή του, όπως η P1. Η ύπαρξη των ενισχυτικών υλικών ήταν εμφανής και στον χάρτη XRF που πήραμε. Η απουσία οποιουδήποτε ενισχυτικού υλικού οδήγησε σε κάμψη και θρυμματισμό, εφόσον η τοιχογραφία δεν μπορούσε να αντέξει το φορτίο από τη διαδικασία πλαισίωσης και συντήρησης του έργου.

Δημιουργώντας εξ ολοκλήρου από την αρχή το υπόστρωμα των δύο τοιχογραφιών και ακολουθώντας τη διαδικασία συντήρησης, αποδείχθηκε ότι τα δείγματα της P1 που είχαν έλλειψη ενισχυτικών υλικών, όπως άχυρα, ήταν εύθραυστα και εμφάνιζαν φαινόμενα κάμψης σε όλη την επιφάνεια. Έγιναν, στη συνέχεια, προσπάθειες επίλυσης του προβλήματος με στόχο τη αποφυγή τέτοιων φαινομένων στις υπόλοιπες τοιχογραφίες του αρχοντικού Πλακίδα. Δυστυχώς, δεν βρέθηκε κάποια λύση που να είναι απολύτως ικανοποιητική. Παρατηρήθηκε, όμως, ότι όταν το δείγμα μπήκε σε φούρνο σε σταθερή θερμοκρασία μείωσε σημαντικά το πρόβλημα της κάμψης και των ρωγμών.

# Κεφάλαιο 9. Συνέδρια και Δημοσιεύσεις

# 9.1 Συνέδρια

Angelos Ntaflos, Maria-Elissavet Kouli, Alexandra Papapavlou, Christina Gioti, Maria Kosarli, Alkiviadis S. Paipetis, "Protection of our cultural heritage: Examination of bending issues during the preservation of wall-paintings", TMM-CH 2023

Μαρία Κοσαρλή, Αλεξάνδρα Παπαπαύλου, Χριστίνα Γιώτη, Άγγελος Ντάφλος, Αλκιβιάδης Παϊπέτης, "Ανάλυση υποστρωμάτων τοιχογραφιών του 19ου αιώνα για την αντιμετώπιση προβλημάτων κατά την συντήρησή τους", Ημερίδα ΚΕ – ΥΠΚ

# 9.1 Δημοσιέυσεις

Angelos Ntaflos, Maria-Elissavet Kouli, **Alexandra Papapavlou**, Christina Gioti, Maria Kosarli, Alkiviadis S. Paipetis, "Protection of our cultural heritage: Examination of bending issues during the preservation of wall-paintings", land

### Βιβλιογραφία

- L. Rampazzi, C. Corti, L. Geminiani, and S. Recchia, "Unexpected findings in 16th century wall paintings: Identification of aragonite and unusual pigments," *Heritage*, vol. 4, no. 3, pp. 2431–2448, Sep. 2021, doi: 10.3390/heritage4030137.
- [2] Sodini N, Dreossi D, Chen R, Fioravanti M, Giordano A, and et al. Herrestal P, "Non-invasive microstructural analysis of bowed stringed instruments with synchrotron radiation X-ray microtomography. ," J Cult Herit. 2012;13(3 SUPPL.):S44–9.
- [3] Zuccari *et al.*, "Art conservation and restoration," *Encyclopedia Britannica*, 10 *Feb. 2023*, *https://www.britannica.com/art/art-conservation-and-restoration*.
- [4] P. Vandernabeele, *Practical Raman spectroscopy, an introduction.* West Sussex : Wiley, 2013.
- [5] G. Bauer and W. Richter, *Optical characterization of epitaxial semiconductor layers.* . Springer, 1996.
- [6] "Raman spectroscopy in cultural heritage," *Analytical Methods*, vol. 7, no. 12, pp. 4844–4847, Jun. 2015, doi: 10.1039/c5ay90036k.
- [7] D.C. Harris and M.D. Bertolucci, Symmetry and Spectroscopy: An Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy. . INC, New York: Dover Publications, , 1978.
- [8] Smith. B., Infrared Spectral Interpretation, a systematic approach. 1999.
- [9] A. B. D. Nandiyanto, R. Oktiani, and R. Ragadhita, "How to read and interpret ftir spectroscope of organic material," *Indonesian Journal of Science and Technology*, vol. 4, no. 1, pp. 97–118, 2019, doi: 10.17509/ijost.v4i1.15806.
- [10] T. Theophanides, Introduction to Infrared Spectroscopy. Infrared Spectroscopy - Materials Science, Engineering and Technology., InTech,,.
- [11] S. Fitzgerald, "NON-DESTRUCTIVE MICRO-ANALYSIS OF ART AND ARCHAEOLOGICAL OBJECTS USING MICRO-XRF."
- [12] Peter Brouwer, *Theory of XRF*. PANalytical, 2003.
- [13] Μ. Κουή, Ν. Αβδελίδης, Π. Θεοδωρακέας, and Ε. Χειλάκου, Μη καταστρεπτικές και φασματοσκοπικές μέθοδοι εξέτασης των υλικών.
  Κάλλιπος, Ανοικτές Ακαδημαϊκές Εκδόσεις, 2015.
- [14] F. Casali, "X-ray and Neutron Digital Radiography and Computed Tomography for Cultural Heritage." [Online]. Available: www.xraytomography.com
- [15] X. Ying, N. J. Barlow, and M. H. Feuston, "Micro-Computed tomography and volumetric imaging in developmental toxicology," in *Reproductive and*

*Developmental Toxicology*, Elsevier, 2017, pp. 1183–1205. doi: 10.1016/B978-0-12-804239-7.00063-9.

- [16] M. Bettuzzi *et al.*, "Computed tomography of a medium size Roman bronze statue of Cupid," *Appl Phys A Mater Sci Process*, vol. 118, no. 4, pp. 1161– 1169, Mar. 2015, doi: 10.1007/s00339-014-8799-z.
- [17] I. M. Cortea, L. Ratoiu, L. Ghervase, O. Ţentea, and M. Dinu, "Investigation of ancient wall painting fragments discovered in the roman baths from alburnus maior by complementary non-destructive techniques," *Applied Sciences* (*Switzerland*), vol. 11, no. 21, Nov. 2021, doi: 10.3390/app112110049.
- [18] N. Buzgar and A. I. Apopei, "The Raman study of certain carbonates," 2009. [Online]. Available: https://www.researchgate.net/publication/210110408
- [19] L. P. Sarma, P. S. R. Prasad, and N. Ravikumar, "Raman Spectroscopic Study of Phase Transitions in Natural Gypsum," 1998.
- [20] N. Prieto-Taboada, O. Gómez-Laserna, I. Martínez-Arkarazo, M. Á. Olazabal, and J. M. Madariaga, "Raman spectra of the different phases in the CaSO4-H2O system," *Anal Chem*, vol. 86, no. 20, pp. 10131–10137, Oct. 2014, doi: 10.1021/ac501932f.
- [21] M. de La Pierre, C. Carteret, L. Maschio, E. André, R. Orlando, and R. Dovesi, "The Raman spectrum of CaCO3 polymorphs calcite and aragonite: A combined experimental and computational study," *Journal of Chemical Physics*, vol. 140, no. 16, Apr. 2014, doi: 10.1063/1.4871900.
- [22] S. K. Sharma, K. Sharma, A. K. Misra, S. Ismail, and U. N. Singh, "Remote Raman Spectroscopy of Various Mixed and Composite Mineral Phases at 7.2 m Distance Marine corrosion," 2006.
- [23] Bowden, Moore, and Tabor, "Raman Spectrum of Quartz, Nature," 1945.
- [24] S. Hajji, T. Turki, A. Boubakri, M. ben Amor, and N. Mzoughi, "Study of cadmium adsorption onto calcite using full factorial experiment design," *Desalination Water Treat*, vol. 83, pp. 222–233, Jul. 2017, doi: 10.5004/dwt.2017.21079.
- [25] M. De La Pierre, C. Carteret, L. Maschio, E. André, R. Orlando, and R. Dovesi, "The Raman spectrum of CaCO3 polymorphs calcite and aragonite: a combined experimental and computational study," *J Chem Phys*, vol. 140, no. 16, p. 164509, 2014.
- [26] S. Sharma, A. Misra, S. Ismail, and U. Singh, "Remote Raman Spectroscopy of Various Mixed and Composite Mineral Phases at 7.2 m Distance," 2006.
- [27] R. S. KRISHNAN, "Raman Spectrum of Quartz," *Nature*, vol. 155, no. 3937, p. 452, 1945, doi: 10.1038/155452a0.
- [28] I. Osticioli *et al.*, "Micro-Raman and fluorescence spectroscopy for the assessment of the effects of the exposure to light on films of egg white and egg yolk," *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 39, pp. 307–313, 2008, doi: 10.1002/jrs.1915.

- [29] J. Wang, Y. Su, F. Jia, and H. Jin, "Characterization of casein hydrolysates derived from enzymatic hydrolysis," *Chem Cent J*, vol. 7, no. 1, pp. 1–8, 2013.
- [30] M. Al Dabbas, M. Y. Eisa, and W. H. Kadhim, "Estimation of gypsum-calcite percentages using a Fourier transform infrared spectrophotometer (FTIR), in Alexandria Gypsiferous Soil-Iraq".
- [31] G. Anbalagan, S. Mukundakumari, K. S. Murugesan, and S. Gunasekaran, "Infrared, optical absorption, and EPR spectroscopic studies on natural gypsum," *Vib Spectrosc*, vol. 50, no. 2, pp. 226–230, Jul. 2009, doi: 10.1016/j.vibspec.2008.12.004.
- [32] D. Chakrabarty and S. Mahapatra, "Aragonite crystals with unconventional morphologies," J Mater Chem, vol. 9, no. 11, pp. 2953–2957, 1999, doi: 10.1039/a905407c.
- B. K. Shahraki, B. Mehrabi, and R. Dabiri, "Thermal behavior of Zefreh dolomite mine (Centeral Iran)," *Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy*, vol. 45, no. 1, pp. 35–44, 2009, doi: 10.2298/JMMB0901035S.
- [34] B. Karimi Shahraki, R. Dabiri, and B. Mehrabi, " 'Thermal behavior of Zefreh dolomite mine (Central Iran),' J. Min. Metall. Sect. B Metall., vol. 45, 2009".
- [35] P. Kaskes, T. Déhais, S. J. de Graaff, S. Goderis, and P. Claeys, "Micro–X-ray fluorescence (μXRF) analysis of proximal impactites: High-resolution element mapping, digital image analysis, and quantifications," in *Special Paper of the Geological Society of America*, Geological Society of America, 2021, pp. 171– 206. doi: 10.1130/2021.2550(07).
- [36] S. Gunasekaran and G. Anbalagan, "Thermal decomposition of natural dolomite, Indian Academy of Sciences," 2007.
- [37] S. Gunasekaran and G. Anbalagan, "Thermal decomposition of natural dolomite," *Bulletin of Materials Science*, vol. 30, no. 4, pp. 339–344, 2007, doi: 10.1007/s12034-007-0056-z.
- [38] M. B. Toffolo, L. Regev, S. Dubernet, Y. Lefrais, and E. Boaretto, "FTIR-Based crystallinity assessment of aragonite-calcite mixtures in archaeological lime binders altered by diagenesis," *Minerals*, vol. 9, no. 2, Feb. 2019, doi: 10.3390/min9020121.
- [39] K. A. Saeed, K. A. Kassim, and H. Nur, " Physicochemical characterization of cement treated kaolin clay.," *Gradjevinar 2014, 66, 513–521*.
- [40] M. Naghsh and K. Shams, "Synthesis of a kaolin-based geopolymer using a novel fusion method and its application in effective water softening.," Appl. Clay Sci. 2017, 146, 238–245.
- [41] A. Tironi, M. A. Trezza, E. F. Irassar, and A. N. Scian, "Thermal Treatment of Kaolin: Effect on the Pozzolanic Activity," *Procedia Materials Science*, vol. 1, pp. 343–350, 2012, doi: 10.1016/j.mspro.2012.06.046.
- [42] B. Fan, G. Wei, H. Hao, A. Guo, and J. Li, "Preparation of a ceramic membrane from prevalent natural clay for the purification of phosphate wastewater,"

*Desalination Water Treat*, vol. 57, no. 37, pp. 17308–17321, Aug. 2016, doi: 10.1080/19443994.2015.1084598.

- [43] N. Ariffin *et al.*, "Effect of aluminium powder on kaolin-based geopolymer characteristic and removal of Cu2+," *Materials*, vol. 14, no. 4, pp. 1–19, Feb. 2021, doi: 10.3390/ma14040814.
- [44] A. Tironi, M. A. Trezza, E. F. Irassar, and A. N. Scian, "Thermal Treatment of Kaolin: Effect on the Pozzolanic Activity," *Procedia Materials Science*, vol. 1, pp. 343–350, 2012, doi: 10.1016/j.mspro.2012.06.046.
- [45] "ΑΡΓΙΛΙΚΑ ΟΡΥΚΤΑ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ."
- [46] D. MICHOINOVA. DRDACKY MF, "LIME MORTARS WITH NATURAL FIBRES. ," Brittle Matrix Composites 7. 2003;515–21. .
- [47] Stefanidou M, Papachristoforou M, and Kesikidou F., "Fiber-reinforced lime mortars," in *Conference: HMC*, 2016.