



**ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ**

**ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΠΟΛΛΑΠΛΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ ΜΕ ΣΚΟΠΟ ΤΟ
ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟ ΚΑΙ ΤΗΝ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΗΣ
ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΔΙΑΤΗΡΗΣΗΣ ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΩΝ
ΠΟΛΙΤΙΣΤΙΚΗΣ ΚΛΗΡΟΝΟΜΙΑΣ**

ΓΕΩΡΓΙΑ Τ. ΒΑΡΦΗ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ, 2026



**ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ**

**ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΠΟΛΛΑΠΛΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ ΜΕ ΣΚΟΠΟ ΤΟ
ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟ ΚΑΙ ΤΗΝ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΗΣ
ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΔΙΑΤΗΡΗΣΗΣ ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΩΝ
ΠΟΛΙΤΙΣΤΙΚΗΣ ΚΛΗΡΟΝΟΜΙΑΣ**

ΓΕΩΡΓΙΑ Τ. ΒΑΡΦΗ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ, 2026

«Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από το Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνώμων του συγγραφέα».

Ημερομηνία αίτησης της κ. Γεωργίας Βάρφη: 15/10/2019

Ημερομηνία ορισμού Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής: 20/11/2019

Μέλη Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής:

Επιβλέπων: Θεόδωρος Ματίκας, Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Μέλη: Δημήτριος Αναγνωστόπουλος, Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Γεώργιος Σμύρης, Αφυπηρετήσας Αναπληρωτής καθηγητής του Τμήματος Αρχιτεκτόνων Μηχανικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

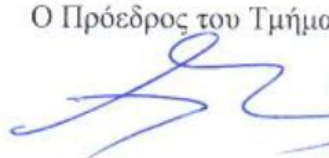
Ημερομηνία ορισμού θέματος: 20/11/2019

«Μεθοδολογία πολλαπλών τεχνικών με σκοπό το χαρακτηρισμό και την αξιολόγηση της κατάστασης διατήρησης αντικειμένων πολιτιστικής κληρονομιάς.»

Διορισμός Επταμελούς Εξεταστικής Επιτροπής: 2/4/2026

1. Θεόδωρος Ματίκας, Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.
2. Δημήτριος Αναγνωστόπουλος, Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.
3. Γεώργιος Σμύρης, Αφυπηρετήσας Αναπληρωτής Καθηγητής του Τμήματος Αρχιτεκτόνων Μηχανικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.
4. Αλέξανδρος Καραντζαλής, Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.
5. Αλκιβιάδης Παϊπέτης, Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.
6. Αικατερίνη Δελέγκου, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.
7. Νικόλαος Πατσαβός, Αναπληρωτής Καθηγητής του Τμήματος Αρχιτεκτόνων Μηχανικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Έγκριση Διδακτορικής Διατριβής με βαθμό «**ΑΡΙΣΤΑ**» στις 29/9/2026.

Ο Πρόεδρος του Τμήματος

Συμεών Αγαθόπουλος
Καθηγητής

Η Γραμματέας του Τμήματος

Μαρία Κόντου



ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ ΣΤΟ ΠΛΑΙΣΙΟ ΤΗΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

1. **Varfi, G. T.**, Farmaki, S., Mastrotheodoros, G. P., Exarchos, D. A., Asvestas, A., Anagnostopoulos, D. F., & Matikas, T. E. (2025). A Multidisciplinary Non-Invasive Approach for the Examination of a Wooden Panel Painting. *Heritage*, 8(7), 271.
2. **Varfi, G. T.**, Farmaki, S., Gerodimos, T., Exarchos, D. A., Mastrotheodoros, G., Anagnostopoulos, D. F., & Matikas, T. E. (2023, March). Nondestructive Assessment of Hidden Information in a Post-byzantine Icon. In *International Conference on the Theory of Machines and Mechanisms* (pp. 105-115). Cham: Springer Nature Switzerland.
3. **Varfi, G. T.**, Farmaki, S., Gerodimos, T., Exarchos, D. A., Mastrotheodoros, G., Anagnostopoulos, D. F., & Matikas, T. E. (2023). Information in a Post-byzantine Icon. *Advanced Nondestructive and Structural Techniques for Diagnosis, Redesign and Health Monitoring for the Preservation of Cultural Heritage: Selected Works from the TMM-CH 2023*, 33, 105.
4. **Varfi, G. T.**, Farmaki, S., Moschovas, D., Exarchos, D. A., & Matikas, T. E. (2023, March). Evaluation of Materials and Techniques of a Nineteenth Century Hieratic Manuscript. In *International Conference on the Theory of Machines and Mechanisms* (pp. 91-103). Cham: Springer Nature Switzerland.
5. **Varfi, G. T.**, Asvestas, A., Exarchos, D. A., Farmaki, S., Mastrotheodoros, G., Anagnostopoulos, D. F., & Matikas, T. E. (2022). Nondestructive Assessment of Post-Byzantine Icon. In *Advanced Nondestructive and Structural Techniques for Diagnosis, Redesign and Health Monitoring for the Preservation of Cultural Heritage: Selected work from the TMM-CH 2021* (pp. 16-27). Cham: Springer International Publishing.

Στην οικογένειά μου,
τους γονείς μου, τον σύζυγό μου και τον γιο μου.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Για την περάτωση της παρούσας διδακτορικής διατριβής, συνετέλεσαν πολλοί παράγοντες, όμως πάντα ο πιο σημαντικός είναι ο ανθρώπινος. Θα ήθελα λοιπόν, να ευχαριστήσω μια σειρά ανθρώπων που είτε συνεργαστήκαμε έμπρακτα σε αυτό το διάστημα, είτε η παρουσία τους και η αρωγή τους αποτέλεσαν τον “ακρογωνιαίο λίθο”.

“Εν αρχή ην ο λόγος”, συνεπώς πρώτον θα πρέπει να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή της διατριβής μου, τον κύριο Θεόδωρο Ματίκα, Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, για την ανάθεση του θέματος, την βοήθειά του όλα αυτά τα χρόνια, καθώς και την παροχή του υλικοτεχνικού εξοπλισμού για την περάτωση των πειραμάτων στο εργαστήριο Μη-Καταστροφικής Αξιολόγησης και Ευφώνων Αισθητήρων.

Εν συνεχεία, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα υπόλοιπα μέλη της τριμελούς επιτροπής, τον κύριο Δημήτριο Αναγνωστόπουλο, Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, με τον οποίο είχαμε συνεχή συνεργασία καθ’ όλη τη διάρκεια και τον κύριο Γεώργιο Σμύρη, Αμφιυπηρετήσαντα Αναπληρωτή καθηγητή του Τμήματος Αρχιτεκτόνων Μηχανικών.

Επιπροσθέτως, δε θα έπρεπε να παραλείψω τους φίλους Διδάκτορες και Υποψήφιους Διδάκτορες του εργαστηρίου Μηχανικής, Μη-Καταστροφικής Αξιολόγησης και Ευφώνων Αισθητήρων, Δημήτριο Έξαρχο, Παναγιώτα-Αικατερίνη Δάλλα, Σπυριδούλα Φαρμάκη, Θεοδότη Κορδάτου, Ηλία Τραγαζίκη, Άρτεμις-Δήμητρα Σίμα, και Ηλία Ανανιάδη, για την συμπόρευση και συνεργασία όλα αυτά τα χρόνια.

Ακόμη, οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ στον Διδάκτορα, Δημήτριο Μοσχόβα και στον Επίκουρο καθηγητή Γεώργιο Μαστροθεόδωρο, για την αμέριστη βοήθειά τους στην έκβαση των πειραμάτων, αλλά και στην αξιολόγηση των αποτελεσμάτων, καθώς και στην Αναπληρώτρια καθηγήτρια Αικατερίνη Δελέγκου για την έμπρακτη βοήθεια και υποστήριξη.

Κλείνοντας, το πιο μεγάλο ευχαριστώ οφείλω να εκφράσω στην οικογένειά μου, τους γονείς μου, τον σύζυγό μου και τον γιο μου για την υλική, αλλά κυρίως την έμπρακτη και ηθική υποστήριξη όλο αυτό το διάστημα.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η ολοκληρωμένη μελέτη των αντικειμένων πολιτιστικής κληρονομιάς διέπεται από έντονο διεπιστημονικό χαρακτήρα, λόγω της πολυπλοκότητας των αντικειμένων σε ότι αφορά τα υλικά κατασκευής τους, τη διαστρωμάτωση/σύνθεση των υλικών αυτών, καθώς και την τελική μορφολογία/σχήμα των αντικειμένων, παράμετροι που αντικατοπτρίζουν την καλλιτεχνική δεξιότητα του δημιουργού τους, αλλά και καθορίζουν την ανθεκτικότητά τους στον χρόνο.

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή, εφαρμόστηκε μια σειρά τεχνικών μη καταστροφικού ελέγχου για τον χαρακτηρισμό των υλικών κατασκευής και την αξιολόγηση της κατάστασης διατήρησης φορητών αντικειμένων πολιτιστικής κληρονομιάς. Παράλληλα, βάσει των αποτελεσμάτων διαμορφώθηκε και παρουσιάζεται μεθοδολογία μη καταστροφικού ελέγχου για τη μελέτη φορητών αντικειμένων πολιτιστικής κληρονομιάς. Τα αντικείμενα που εξετάστηκαν διαχωρίζονται σε τρεις βασικές κατηγορίες:

- Φορητές εικόνες
- Έντυπα βιβλία
- Μεταλλικά νομίσματα.

Αρχικά, την πρώτη υπό μελέτη κατηγορία αποτέλεσαν δύο φορητές εικόνες. Πρόκειται για αγιογραφημένες εικόνες πάνω σε ξύλινο φορέα (υπόστρωμα). Στην πρώτη εικόνα, απεικονίζονται έντεκα μορφές αγίων σε τρεις ζώνες. Στην επάνω ζώνη φέρεται η εικόνα της Δέησης, δηλαδή η Παναγία, ο Ευλογών Χριστός και ο Άγιος Ιωάννης ο Πρόδρομος. Στην μεσαία ζώνη, αναπαρίστανται τέσσερις άλλοι Άγιοι (Παντελεήμων, Τρύφων, Αικατερίνη, Άγνωστη Αγία), ενώ στην κάτω ζώνη απεικονίζονται οι Άγιοι Κωνσταντίνος και Ελένη, εκατέρωθεν των οποίων οι έφιπποι Άγιοι Γεώργιος και Δημήτριος.

Η δεύτερη υπό μελέτη εικόνα, χωρίζεται σε δύο ζώνες, ενώ περιβάλλεται από ξύλινο διακοσμημένο καρφωτό πλαίσιο. Στην επάνω ζώνη απεικονίζεται η Αγία Τριάδα, η Παναγία, ο Άγιος Ιωάννης ο Πρόδρομος και μορφές αγγέλων. Στην κάτω ζώνη αναπαρίστανται οι έφιπποι Άγιοι Γεώργιος και Δημήτριος και ανάμεσά τους ο Άγιος Νικόλαος.

Στο πλαίσιο της μελέτης τους χρησιμοποιήθηκαν οι μη καταστροφικές τεχνικές αξιολόγησης της Lock-in Υπέρυθρης Θερμογραφίας (IRT), της Φασματοσκοπίας Φθορισμού Ακτίνων-X (XRF) και της Πολυφασματικής Απεικόνισης (MSI).

Με τη Lock-in Υπέρυθρη Θερμογραφία διερευνήθηκαν οι υποεπιφανειακές ατέλειες του υποστρώματος, τόσο κάτω από τα ζωγραφικά στρώματα, όσο και στον ξύλινο φορέα (κατάστασης διατήρησης ξύλου). Αποκαλύφθηκαν, σημαντικές πληροφορίες όπως, η κατά τόπους παρουσία υγρασίας, το προσχέδιο – σκαρίφημα της εικόνας, εντοπίστηκαν υποεπιφανειακές οπές, καθώς και περιοχές επιζωγραφίσεων.

Η μελέτη της ζωγραφικής επιφάνειας και του στρώματος προετοιμασίας των φορητών εικόνων πραγματοποιήθηκε με την εφαρμογή δύο τύπων Φασματοσκοπίας Φθορισμού Ακτίνων-X (XRF), του φορητού pXRF, καθώς και του μακροσκοπικού με σάρωση MA-XRF. Στην πρώτη περίπτωση, έλαβε χώρα η σημειακή στοιχειακή ανάλυση των ανόργανων χρωστικών στις επιμέρους χρωματικές περιοχές των εικόνων, ενώ στη δεύτερη περίπτωση πραγματοποιήθηκε στοιχειακή χαρτογράφηση ολόκληρης της ζωγραφικής επιφάνειας, αλλά και μέρους του πλαισίου που βρίσκεται περιμετρικά. Οι κύριες χρωστικές που ανιχνεύθηκαν και στις δύο εικόνες είναι: κίτρινο του χρωμίου, κιννάβαρη, κόκκινο του μολύβδου, λευκό του μολύβδου, γαιώδεις χρωστικές (όμπρα, σιέννα, όχρα) και θειϊκό βάριο (χρωστική πλήρωσης - extender pigment).

Στην πρώτη εικόνα, ανιχνεύθηκε επιπλέον πρωσικό μπλε και μπρουτζίνα (false gilding) στον κάμπο (φόντο), ενώ στη δεύτερη εικόνα ανιχνεύθηκαν χρυσός, μπλε χρωστική με βάση τον χαλκό, κίτρινο της Νάπολης και orpiment (σανδαράχη, As_2S_3).

Σημαντικό εύρημα στη χαρτογράφηση του χρυσού, στη δεύτερη υπό εξέταση εικόνα, ήταν η αποκάλυψη δύο διαφορετικών τεχνικών, αυτή του χρυσώματος με φύλλα χρυσού στον κάμπο της εικόνας, αλλά και η χρήση χρυσής χρωστικής πάνω στο χρωματικό στρώμα.

Μέσω της Πολυφασματικής Απεικόνισης (MSI), μελετήθηκε η δεύτερη υπό εξέταση εικόνα, σε εύρος φάσματος από το Υπεριώδες (UV) έως και το κοντινό υπέρυθρο (NIR), αποκαλύπτοντας σημαντικά στοιχεία και λεπτομέρειες της ζωγραφικής επιφάνειας. Πιο συγκεκριμένα, αποκαλύφθηκε το ακάνθινο στεφάνι πάνω στον σταυρό (όπως επιβεβαιώθηκε και μέσω του στοιχειακού χάρτη του σιδήρου, MA-XRF), καθώς επίσης βελτιώθηκε και η αναγνωσιμότητα του ειληταρίου του Αγίου

Ιωάννη του Προδρόμου, το οποίο ήταν γραμμένο με μαύρη οργανική χρωστική, μη ανιχνεύσιμη στο XRF.

Ο συνδυασμός, λοιπόν, αυτών των τριών μη καταστροφικών τεχνικών, της Lock-in Υπέρυθρης Θερμογραφίας (IRT) όσον αφορά στη μελέτη του υποστρώματος, της Φασματοσκοπίας Φθορισμού Ακτίνων-X (XRF) και της Πολυφασματικής Απεικόνισης (MSI) όσον αφορά στη ζωγραφική επιφάνεια, έδωσε μια ολοκληρωμένη διεπιστημονική προσέγγιση στη μη καταστροφική αξιολόγηση της κατάστασης διατήρησης των εικόνων.

Εν συνεχεία, η δεύτερη κατηγορία αντικειμένων που εξετάστηκαν ήταν τα έντυπα βιβλία. Μελετήθηκαν τρία βιβλία, εκ των οποίων τα δύο είναι εκκλησιαστικά και προέρχονται από ελληνικά τυπογραφεία της Βενετίας του 18^{ου} και 19^{ου} αιώνα (μία Παρακλητική και ένα Ευαγγέλιο). Το τρίτο βιβλίο που επιλέχθηκε προς μελέτη, είχε στο εξώφυλλό του κάλυμμα από περγαμηνή, το οποίο ήταν μεταγενέστερη παρέμβαση στη βιβλιοδεσία.

Σε αυτή λοιπόν την περίπτωση, για τον μη καταστροφικό έλεγχο, εφαρμόστηκε η Lock-in Υπέρυθρη Θερμογραφία (IRT), για τη μελέτη της βιβλιοδεσίας και των τριών βιβλίων. Αρχικά, αποκαλύφθηκαν στην Παρακλητική πληροφορίες, οι οποίες αποτελούν υποεπιφανειακά στοιχεία της βιβλιοδεσίας, όπως τα εσωτερικά όρια της δερματόδετης ράχης του βιβλίου, πιθανά σημεία σύνδεσης-κόλλησης του σώματος του βιβλίου με τις πινακίδες, καθώς επίσης οπές από προσβολή εντόμων, περιοχές με υγρασία και αποκολλήσεις και ύπαρξη λιπαρών λεκέδων (κερί, λάδι, ανθρώπινος παράγοντας).

Στο Ευαγγέλιο εν συνεχεία, παρατηρήθηκαν λιπαροί λεκέδες, οπές από προσβολή εντόμων, κατά τόπους υγρασία, αποκαλύφθηκαν τα όρια των κλείστρων, τα οποία έχουν τριγωνικό σχήμα εκτός από το πάνω κλείστρο της πίσω όψης, όπου έχει σχήμα ορθογώνιο, αποκαλύφθηκαν στοιχεία της βιβλιοδεσίας, όπως τα όρια των καλυμμάτων, τα νεύρα στη ράχη του βιβλίου και τα εσώφυλλα των πινακίδων που είχαν ληφθεί πιθανώς από κάποιο άλλο βιβλίο, καθώς παρουσίαζαν διάκοσμο και στηλοθετημένο κείμενο με γραμματοσειρά μη αντίστοιχη του υπόλοιπου βιβλίου. Στο τρίτο υπό εξέταση βιβλίο, αποκαλύφθηκαν τα όρια των νEURων κάτω από την περγαμηνή, καθώς επίσης και τα όρια ενός υφάσματος ενίσχυσης της ράχης υποεπιφανειακά.

Ακόμη η Πολυφασματική Απεικόνιση (MSI), εφαρμόστηκε για τη μελέτη των διακοσμητικών στοιχείων της μπροστινής και πίσω όψης του δερματόδετου Ευαγγελίου. Ως αποτέλεσμα εντοπίστηκαν λιπαροί λεκέδες στις σελίδες του βιβλίου, καθώς και τα όρια των κλείστρων. Στο τρίτο υπό εξέταση βιβλίο, η MSI παρέχει τη δυνατότητα ευκρινέστερης αναγνώρισης των γραμμάτων στο κάλυμμα από περγαμινή και, συνεπώς, βελτιώνει την αναγνωσιμότητα του κειμένου. Επίσης, κατά την προοδευτική μετάβαση της μελέτης από το ορατό (στην περιοχή του κόκκινου χρώματος) προς το υπέρυθρο, παρατηρείται ο σταδιακός αποχρωματισμός του μελανιού, γεγονός που παραπέμπει στην πιθανή παρουσία μεταλλογαλλικού μελανιού (ποιοτική εκτίμηση του μαύρου μελανιού). Τέλος, στις τελευταίες τέσσερις εικόνες που ανήκουν στην υπέρυθη περιοχή, πέραν από τον αποχρωματισμό του μελανιού, παρατηρούνται και οι εγχάρακτες γραμμές πάνω στις οποίες έχει γραφτεί και οριοθετηθεί το κείμενο, οι οποίες φαίνεται ότι έχουν χαραχθεί χειροκίνητα με τη χρήση ειδικών οργάνων και όχι με μηχανικό πιεστήριο (ύπαρξη μικρών «ατελειών»).

Επιπροσθέτως, το MA-XRF χρησιμοποιήθηκε για τη στοιχειακή χαρτογράφηση των μελανιών στο τρίτο βιβλίο, επιβεβαιώνοντας την ύπαρξη μεταλλογαλλικού μελανιού, καθώς ταυτοποιείται μελάνι με βάση τον σίδηρο (Fe). Ακόμη, ανιχνεύεται υδράργυρος (Hg) στο κόκκινο μελάνι, γεγονός που υποδηλώνει τη χρήση κιννάβαρης σε κείμενο στο εσωτερικό του βιβλίου, καθώς και σε αρχικά και κεφαλαία γράμματα. Επίσης, ανιχνεύεται ασβέστιο (Ca) σε όλη την έκταση του καλύμματος, το οποίο πιθανώς προέρχεται από την επεξεργασία του δέρματος, προκειμένου να αφαιρεθεί το τριχωτό μέρος, καθώς και να αποκτήσει το δέρμα πιο ανοιχτόχρωμο τόνο.

Τέλος, η Οπτική Μικροσκοπία (OM) και η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη των μορφολογικών χαρακτηριστικών των ινών του χαρτιού των βιβλίων αποκαλύπτοντας ίνες λινού, βαμβακιού και πιθανώς κάνναβης, ενώ συνδυαστικά με Ενεργειακή Διασπορά Ακτίνων-X (SEM-EDX), πραγματοποιήθηκε στοιχειακή ανάλυση/χαρτογράφηση και ποιοτικός έλεγχος των μελανιών αποκαλύπτοντας την οργανική προέλευση του μαύρου μελανιού (C), ενώ στο κόκκινο μελάνι υπάρχει θειούχος υδράργυρος, καθώς στο φάσμα παρατηρείται έντονη κορυφή υδραργύρου (Hg) και θείου (S), και, συνεπώς, τεκμηριώνεται η χρήση κιννάβαρης (HgS).

Ο συνδυασμός λοιπόν, των προαναφερθέντων μη καταστροφικών τεχνικών έδωσε μια ολοκληρωμένη διεπιστημονική προσέγγιση της κατάστασης διατήρησης των βιβλίων. Μέσω της Lock-in Υπέρυθρης Θερμογραφίας (IRT), πραγματοποιήθηκε μελέτη των στοιχείων της βιβλιοδεσίας, ανιχνεύθηκαν περιοχές που παρουσίαζαν υγρασία, οπές από προσβολή εντόμων ή λιπαροί λεκέδες. Μέσω του MA-XRF, έγινε η στοιχειακή χαρτογράφηση των μελανιών στο τρίτο βιβλίο, αποδεικνύοντας τη χρήση μεταλλογαλλικού μελανιού με βάση τον σίδηρο, ενώ για το κόκκινο μελάνι διαπιστώθηκε η χρήση κιννάβαρης (HgS). Η Πολυφασματική Απεικόνιση (MSI) παρείχε εικόνες βελτιωμένης ευκρίνειας των διακοσμητικών στοιχείων στο Ευαγγέλιο και επέτρεψε την αναγνωσιμότητα των γραμμάτων στο τρίτο βιβλίο, καθώς και την ποιοτική εκτίμηση του μελανιού. Η Οπτική Μικροσκοπία (OM) και η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης χρησιμοποιήθηκαν στην Παρακλητική και το Ευαγγέλιο, για τη μελέτη των μορφολογικών χαρακτηριστικών των ινών του χαρτιού των βιβλίων αποκαλύπτοντας ίνες λινού, βαμβακιού και πιθανώς κάνναβης, ενώ συνδυαστικά με την Ενεργειακή Διασπορά Ακτίνων-X (SEM-EDX), πραγματοποιήθηκε ποιοτικός έλεγχος των μελανιών αποκαλύπτοντας την οργανική προέλευση του μαύρου μελανιού (C), και τη σύσταση θειούχου υδραργύρου στο κόκκινο μελάνι (χρήση κιννάβαρης - HgS).

Κλείνοντας, η τελευταία κατηγορία αντικειμένων που διερευνήθηκε στο πλαίσιο της παρούσας διδακτορικής διατριβής αφορά στην αποτελεσματικότητα της επέμβασης καθαρισμού σε έξι μεταλλικά νομίσματα. Οι επεμβάσεις αυτές πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση γελών φυσικών πολυσακχαριτών, βασισμένων στον πολυσακχαρίτη άγαρ (agar gels) σε συγκεντρώσεις 1% και 5% w/v με διαλύτη το νερό, σύμφωνα με τη διεθνή βιβλιογραφία, αποσκοπώντας στην απομάκρυνση των επιφανειακών επικαθίσεων και αλάτων. Η γέλη εφαρμόστηκε τέσσερις φορές σε κάθε νόμισμα, με διάρκεια περίπου μίας ώρας ανά εφαρμογή, ενώ η απομάκρυνσή της πραγματοποιήθηκε εύκολα με τη χρήση λαβίδας και στυλεών βάμβακος (μπατονέτες) για την εξάλειψη τυχόν υπολειμμάτων.

Για την αποτίμηση της επιφανειακής κατάστασης των νομισμάτων πριν και μετά τις επεμβάσεις καθαρισμού, επιστρατεύτηκε ένας συνδυασμός τεχνικών μη καταστροφικής αξιολόγησης (NDE). Συγκεκριμένα, η Πολυφασματική Απεικόνιση (MSI), εφαρμόστηκε με σκοπό την τεκμηρίωση της χωρικής κατανομής των προϊόντων διάβρωσης και των επικαθίσεων στο σύνολο της επιφάνειας των αντικειμένων, καθώς

και για την εκτίμηση της επιτυχούς απομάκρυνσής τους μετά τον καθαρισμό. Η αξιολόγηση βασίστηκε τόσο σε συμβατικές εικόνες RGB όσο και σε επιλεγμένες φασματικές ζώνες, οι οποίες επέτρεψαν την ευκρινέστερη ανάδειξη των περιοχών αλλοίωσης και των επιφανειακών σχηματισμών, καθώς και την αποτύπωση της απομάκρυνσής τους μετά την επέμβαση.

Συμπληρωματικά, η Οπτική Μικροσκοπία (ΟΜ) και η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)—με λήψη εικόνων δευτερογενών (SE) και οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BEC/BSE)—εφαρμόστηκαν σε επιλεγμένες θέσεις αυξημένης διάβρωσης, επιτρέποντας τη λεπτομερή μορφολογική διερεύνηση των επιφανειακών φθορών και την επαλήθευση της επιτυχούς αφαίρεσης των στρωμάτων διάβρωσης, καθώς και την αποκάλυψη υποκείμενων μορφολογικών χαρακτηριστικών, όπως αριθμητικοί και αλφαριθμητικοί χαρακτήρες. Μέσω της Φασματοσκοπίας Ενεργειακής Διασποράς Ακτίνων Χ (EDX), κατέστη δυνατός ο στοιχειακός χαρακτηρισμός τόσο του μεταλλικού υποστρώματος (το οποίο προσδιορίστηκε ως κράμα χαλκού-νικελίου), όσο και των προϊόντων διάβρωσης και των επιφανειακών αλάτων που απομακρύνθηκαν.

Τέλος, η Προφίλομετρία (Profilometry) αξιοποιήθηκε για τη συγκριτική αξιολόγηση της μικροτοπογραφίας και των μεταβολών της επιφανειακής τραχύτητας πριν και μετά τον καθαρισμό. Η υψηλή χωρική διακριτική ικανότητα επέτρεψε τη διερεύνηση της επιφάνειας σε τοπική κλίμακα, μέσω μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν στις ίδιες ακριβώς περιοχές αριθμητικών και αλφαριθμητικών χαρακτήρων που είχαν προηγουμένως εξεταστεί με ΟΜ και SEM. Με τον τρόπο αυτό κατέστη δυνατή η αποτίμηση της μεταβολής των υπερκείμενων επιφανειακών σχηματισμών και η άμεση συσχέτιση των μορφολογικών παρατηρήσεων με τις μεταβολές της τραχύτητας και τη σαφέστερη αποκάλυψη του μορφολογικού αναγλύφου.

Η ολοκληρωμένη αυτή προσέγγιση μελέτης των νομισμάτων, πριν και μετά την επέμβαση καθαρισμού, μέσω της συνδυαστικής εφαρμογής τεχνικών μη καταστροφικής αξιολόγησης, επιβεβαίωσε με συνέπεια την αποτελεσματική απομάκρυνση των προϊόντων διάβρωσης και των επιφανειακών επικαθίσεων σε όλες τις εξεταζόμενες περιπτώσεις. Παράλληλα, τα αποτελέσματα τεκμηρίωσαν ότι η εφαρμογή των φυσικών γελών με βάση τον πολυσακχαρίτη άγαρ (agar gels) συνιστά

μία ασφαλή, ελεγχόμενη και αποτελεσματική μέθοδο καθαρισμού για μεταλλικά αντικείμενα πολιτιστικής κληρονομιάς.

ABSTRACT

The comprehensive study of cultural heritage objects is inherently interdisciplinary, owing to the complexity of these objects in terms of their constituent materials, the stratigraphy and composition of those materials, as well as their morphology and structural characteristics. These parameters not only reflect the craftsmanship and artistic expertise of their creators, but also play a decisive role in their long-term stability and state of preservation.

In the present doctoral dissertation, a combination of Non-Destructive Evaluation (NDE) techniques was employed to characterize the constituent materials, investigate the internal structure, and assess the conservation state of portable cultural heritage objects. Furthermore, based on the obtained results, a comprehensive non-destructive evaluation methodology is proposed for the systematic study of portable cultural heritage objects.

The proposed methodology was applied to three distinct categories of cultural heritage objects:

- Portable icons
- Printed books
- Metallic coins

The first category of cultural heritage objects investigated in this study comprised two portable icons painted on wooden panel supports.

The first icon depicts eleven holy figures arranged in three horizontal registers. The upper register features the Deesis composition, consisting of the Virgin Mary, Christ Pantocrator in blessing, and Saint John the Baptist. The middle register portrays four additional saints (Saint Panteleimon, Saint Tryphon, Saint Catherine, and an unidentified female saint), while the lower register depicts Saints Constantine and Helen, flanked by the mounted Saints George and Demetrius.

The second icon is divided into two horizontal registers and is enclosed within a decorated wooden nailed frame. The upper register depicts the Holy Trinity, the Virgin Mary, Saint John the Baptist, and angelic figures. The lower register portrays the mounted Saints George and Demetrius, with Saint Nicholas positioned between them.

Within the framework of their investigation, three non-destructive evaluation (NDE) techniques were employed: Lock-in Infrared Thermography (IRT), X-ray Fluorescence Spectroscopy (XRF), and Multispectral Imaging (MSI).

Lock-in Infrared Thermography was used to investigate subsurface features beneath the paint layers, as well as the condition of the wooden support. The technique provided valuable information regarding the localized presence of moisture, revealed the preparatory underdrawing of the icon, identified subsurface cavities, and detected areas of overpainting.

The pictorial layer and ground preparation of the portable icons were investigated using two complementary X-ray Fluorescence (XRF) techniques: portable XRF (pXRF) and Macro X-ray Fluorescence (MA-XRF). Portable XRF enabled point-based elemental analysis of inorganic pigments in selected coloured regions, whereas MA-XRF provided elemental mapping of the entire painted surface as well as part of the surrounding wooden frame. The principal pigments identified in both icons included chrome yellow, cinnabar, red lead, lead white, earth pigments (umber, sienna, and ochre), and barium sulfate, used as an extender pigment.

In addition, Prussian blue and bronze powder (false gilding) were identified in the background of the first icon. In the second icon, the analyses revealed the presence of gold, a copper-based blue pigment, Naples yellow, and orpiment (As_2S_3).

A particularly significant finding from the MA-XRF elemental mapping of gold in the second icon was the identification of two distinct gilding techniques: traditional gold leaf gilding applied to the background and the use of a gold-based paint applied directly onto the pictorial layer.

Multispectral Imaging (MSI) was applied to the second icon over the spectral range extending from the ultraviolet (UV) to the near-infrared (NIR) region, revealing important details of the painted surface. Specifically, MSI enabled the visualization of the Crown of Thorns above the Cross—an observation that was independently confirmed by the iron elemental map obtained through MA-XRF. Furthermore, MSI significantly improved the legibility of the scroll held by Saint John the Baptist, whose inscription had been executed using a black organic pigment that could not be detected by XRF analysis.

The combined application of these three non-destructive evaluation techniques—Lock-in Infrared Thermography (IRT) for the investigation of the substrate and support, together with X-ray Fluorescence Spectroscopy (XRF) and Multispectral Imaging (MSI) for the examination of the pictorial surface—provided a comprehensive interdisciplinary approach for the non-destructive assessment of the preservation state of the icons.

The second category of objects investigated comprised three printed books. Two of these were ecclesiastical publications originating from Greek printing houses in Venice during the eighteenth and nineteenth centuries, namely a *Paraklitiki* and a *Gospel*. The third book was selected because its binding had undergone a later conservation intervention, consisting of a parchment cover applied over the original binding.

For the non-destructive investigation of these books, Lock-in Infrared Thermography (IRT) was employed to examine the structure and condition of their bindings.

In the *Paraklitiki*, IRT revealed valuable subsurface information related to the binding structure, including the internal boundaries of the leather spine, possible attachment points between the book block and the wooden boards, insect exit holes, localized moisture, delamination areas, and greasy stains attributable to wax, oil, or prolonged human handling.

The examination of the *Gospel* revealed grease stains, insect damage, and localized moisture, while also providing detailed information on the binding structure. The technique disclosed the outlines of the metal clasps, which were predominantly triangular in shape, except for the upper clasp on the rear cover, which exhibited a rectangular form. Furthermore, IRT revealed the boundaries of the book boards, the raised sewing supports beneath the spine covering, and the pastedowns attached to the inner surfaces of the boards. These pastedowns appear to have originated from another volume, as evidenced by their decorative motifs and typeset text, which differ from those of the main body of the book.

In the third book, Lock-in IRT successfully revealed the boundaries of the raised supports beneath the parchment covering, as well as the subsurface outline of a textile reinforcement layer applied along the spine.

Furthermore, Multispectral Imaging (MSI) was applied to investigate the decorative features on both the front and back covers of the leather-bound *Gospel*. The technique enabled the identification of grease stains on the pages and the visualization of the outlines of the metal clasps. In the third book, MSI significantly enhanced the legibility of the inscription on the parchment cover, thereby improving the readability of the text.

Moreover, as the spectral range progressively shifted from the visible region (particularly the red wavelengths) towards the near-infrared (NIR), the black ink exhibited gradual fading. This spectral behaviour is characteristic of iron gall ink, providing qualitative evidence for its presence. In the final infrared images, in addition to the fading of the ink, the ruled guidelines used to define the writing area became clearly visible. These incised lines, displaying slight irregularities, indicate that they were manually produced using ruling instruments rather than by mechanical printing.

In addition, Macro X-ray Fluorescence (MA-XRF) was employed for the elemental mapping of the inks in the third book. The elemental distribution confirmed the presence of iron gall ink, through the identification of iron (Fe) associated with the black writing. Mercury (Hg) was detected in the red ink used for headings, initials, and capital letters within the manuscript, indicating the use of cinnabar (HgS). Calcium (Ca) was also detected throughout the parchment cover and is most likely associated with the traditional lime-processing of animal skin during parchment manufacture, a treatment intended to remove hair and produce a lighter-coloured writing surface.

Finally, Optical Microscopy (OM) and Scanning Electron Microscopy (SEM) were employed to investigate the morphological characteristics of the paper fibres, revealing the presence of linen, cotton, and possibly hemp fibres. In combination with Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (SEM-EDX), elemental analysis and mapping of the inks were performed. The analyses indicated that the black ink is predominantly of organic (carbon-based) origin, whereas the red ink exhibited strong mercury (Hg) and sulfur (S) peaks, confirming the presence of cinnabar (HgS) as the red pigment.

The combined application of the aforementioned non-destructive evaluation techniques provided a comprehensive interdisciplinary approach to the assessment of the preservation state of the books. Lock-in Infrared Thermography (IRT) enabled the investigation of the binding structure, revealing areas affected by moisture, insect damage, and grease stains. Macro X-ray Fluorescence (MA-XRF) was employed for

the elemental mapping of the inks in the third book, confirming the use of iron gall ink through the detection of iron (Fe), while the red ink was identified as cinnabar (HgS) based on the presence of mercury (Hg).

Multispectral Imaging (MSI) provided enhanced visualization of the decorative elements of the *Gospel* and significantly improved the legibility of the inscription on the parchment cover of the third book, while also allowing the qualitative assessment of the black ink through its spectral behaviour.

Finally, Optical Microscopy (OM) and Scanning Electron Microscopy (SEM) were applied to the *Paraklitiki* and the *Gospel* to investigate the morphological characteristics of the paper fibres, revealing the presence of linen, cotton, and possibly hemp fibres. In combination with Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (SEM-EDX), qualitative elemental analysis of the inks demonstrated the organic (carbon-based) nature of the black ink and confirmed the presence of mercury sulfide (HgS) in the red ink, indicating the use of cinnabar.

Finally, the last category of objects investigated in the present doctoral dissertation focused on evaluating the effectiveness of a conservation cleaning treatment applied to six metallic coins. The cleaning procedure was carried out using agar-based polysaccharide gels (agar gels) prepared at concentrations of 1% and 5% (w/v) with distilled water as the solvent, following protocols reported in the conservation literature. The treatment aimed to remove surface corrosion products and salt deposits. The gel was applied four consecutive times to each coin, with an application time of approximately one hour per cycle. After each application, the gel was easily removed using tweezers, while any remaining residues were eliminated with cotton swabs.

To evaluate the surface condition of the coins before and after cleaning, a complementary set of Non-Destructive Evaluation (NDE) techniques was employed. Multispectral Imaging (MSI) was used to document the spatial distribution of corrosion products and surface deposits across the entire surface of the coins and to assess their removal following the cleaning treatment. The evaluation was based on both conventional RGB images and selected spectral bands, which enhanced the visualization of corrosion features, surface encrustations, and their progressive removal after treatment.

Complementary analyses were performed using Optical Microscopy (OM) and Scanning Electron Microscopy (SEM), including both secondary electron (SE) and backscattered electron (BSE) imaging. These techniques were applied to selected areas exhibiting extensive corrosion, enabling detailed morphological investigation of the surface deterioration, verification of the successful removal of corrosion layers, and visualization of underlying morphological features, including numerical and alphabetical inscriptions. Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX) further enabled the elemental characterization of both the metallic substrate, identified as a copper–nickel alloy, and the corrosion products and surface salts removed during the cleaning process.

Finally, Optical Profilometry (Profilometry) was employed to compare the surface microtopography and roughness before and after cleaning. Owing to its high spatial resolution, measurements were performed on exactly the same numerical and alphabetical features previously examined by OM and SEM. This approach enabled quantitative evaluation of changes in the surface deposits and direct correlation between the observed morphological modifications and variations in surface roughness, providing a more accurate representation of the underlying surface relief.

The integrated study of the coins before and after conservation treatment, based on the combined application of complementary non-destructive evaluation techniques, consistently confirmed the effective removal of corrosion products and surface deposits in all examined cases. Furthermore, the results demonstrated that agar-based polysaccharide gels constitute a safe, controlled, and effective cleaning methodology for the conservation of metallic cultural heritage objects.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ ΣΤΟ ΠΛΑΙΣΙΟ ΤΗΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ.....	6
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	10
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	1
ABSTRACT	9
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ	17
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ.....	25
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 – ΕΙΣΑΓΩΓΗ	27
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 – ΕΙΣΑΓΩΓΗ	29
1.1 Εισαγωγή – Σκοπός.....	29
1.2 Μέθοδοι μη καταστροφικής αξιολόγησης (NDE)	33
1.2.1 Υπέρυθρη Θερμογραφία (IRT)	33
1.2.2 Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων-X (XRF).....	37
1.2.3 Οπτική Μικροσκοπία (Optical Microscopy, OM) / Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης – Φασματοσκοπία Ενεργειακής Διασποράς Ακτίνων-X (Scanning Electron Microscopy - Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, SEM- EDX)	41
1.2.4 Πολυφασματική απεικόνιση (Multispectral Imaging, MSI)	47
1.2.5 Προφίλομετρία (Profilometry)	49
BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 1- ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	51
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 – ΦΟΡΗΤΕΣ ΕΙΚΟΝΕΣ	55
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 – ΦΟΡΗΤΕΣ ΕΙΚΟΝΕΣ	57
2.1 Θεωρητική προσέγγιση	57
2.2 Πειραματική προσέγγιση - Μελέτη περιπτώσεων	66
2.2.1 Τρίζωνη μεταβυζαντινή εικόνα.....	66
2.2.2 Δίζωνη μεταβυζαντινή εικόνα σε ξύλινο καρφωτό πλαίσιο	84
2.3 Μερικά συμπεράσματα κεφαλαίου	110
BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 2- ΦΟΡΗΤΕΣ ΕΙΚΟΝΕΣ.....	113
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 – ΒΙΒΛΙΑ (ΚΩΔΙΚΕΣ).....	121
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 – ΒΙΒΛΙΑ (ΚΩΔΙΚΕΣ).....	123
3.1 Υλικά γραφής – Βιβλιοδεσία – Φθορές / Συνθήκες αποθήκευσης / Συντήρηση	123
3.1.1 Υλικά γραφής	123
3.1.2 Βιβλιοδεσία	130

3.1.3 Φθορές / Συνθήκες αποθήκευσης / Συντήρηση	135
3.2 Πειραματική προσέγγιση - Μελέτη περιπτώσεων	137
3.2.1 Παρακλητική	137
3.2.2 Ευαγγέλιο	152
3.2.3 Μελέτη βιβλίου με κάλυμμα από περγαμηνή	175
3.3 Μερικά συμπεράσματα κεφαλαίου	183
BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 3- ΒΙΒΛΙΑ (ΚΩΔΙΚΕΣ)	186
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 – ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΑ	193
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 – ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΑ	195
4.1 Σκοπός του κεφαλαίου	195
4.2 Physical Gels	196
4.3 Διερεύνηση μέσω μη καταστροφικών τεχνικών της αποτελεσματικότητας του καθαρισμού νομισμάτων με χρήση γελών	198
4.4 Μερικά συμπεράσματα κεφαλαίου	243
BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 4 - ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΑ	245
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 – ΣΥΝΟΨΗ – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ- ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΟΙ ΣΤΟΧΟΙ	251
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 – ΣΥΝΟΨΗ – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ- ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΟΙ ΣΤΟΧΟΙ	253

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1. Ηλεκτρομαγνητικό φάσμα/ Επιμέρους διαχωρισμός ζωνών υπέρυθρου φάσματος.....	34
Εικόνα 2. Αρχή λειτουργίας της Θερμογραφίας για την ανίχνευση υποεπιφανειακών ατελειών	36
Εικόνα 3. Αρχή λειτουργίας XRF - Παραγωγή χαρακτηριστικής φθορίζουσας ακτινοβολίας	39
Εικόνα 4. Ηλεκτρομαγνητικό φάσμα. Ακτίνες-γ, ακτίνες-X και υπεριώδης ακτινοβολία.....	39
Εικόνα 5. Αλληλεπιδράσεις Ακτίνων-X με την ύλη	40
Εικόνα 6. Σχηματική απεικόνιση των διαφορών της διάταξης οπτικής μικροσκοπίας και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης.....	42
Εικόνα 7. Σχηματική απεικόνιση αρχής λειτουργίας προφίλομετρίας	50
Εικόνα 8. Στρωματογραφική τομή εικόνας	58
Εικόνα 9. Αυτόξυλη κορνίζα	59
Εικόνα 10. Σημεία τοποθέτησης τρέσων στην οπίσθια επιφάνεια	60
Εικόνα 11. Καρφωτά τρέσα α) από την επιφάνεια προς τον ξύλινο φορέα β) από το ξύλινο φορέα προς την επιφάνεια	60
Εικόνα 12. Συρταρωτά τρέσα	60
Εικόνα 13. Απολέπιση βερνικιού	61
Εικόνα 14. Αποκόλληση ζωγραφικού στρώματος και βερνικιού	61
Εικόνα 15. Απώλεια προετοιμασίας και χρωματικού στρώματος	62
Εικόνα 16. Σχηματική απεικόνιση ακτινοβολίας πρόσπτωσης, διάθλασης-απορρόφησης και ανάκλασης	63
Εικόνα 17. Σχηματική απεικόνιση παραγόντων που προκαλούν φθορά στα έργα τέχνης.....	64
Εικόνα 18. Τρίζωνη μεταβυζαντινή εικόνα	67
Εικόνα 19. Η μεταβυζαντινή εικόνα πριν τη συντήρηση, μετά την αφαίρεση του βερνικιού και μετά την συντήρηση.....	68
Εικόνα 20. Οργανολογία Υπέρυθρης Θερμογραφίας	71
Εικόνα 21. Οργανολογία Φασματοσκοπίας Φθορισμού Ακτίνων- X.....	72
Εικόνα 22. (α) ψηφιακή φωτογραφία, (β) θερμογράφημα, (γ) μεγέθυνση περιοχής θερμογραφήματος "MP".....	73
Εικόνα 23. (α) ψηφιακή εικόνα, (β) θερμογράφημα 0,01 Hz, (γ) θερμογράφημα 0,1 Hz.....	74
Εικόνα 24. (α) ψηφιακή εικόνα και (β) θερμογράφημα 0.1 Hz	75

Εικόνα 25. (α)ψηφιακή φωτογραφία και (β) θερμογράφημα στα 0,1 Hz που αναπαρίσταται ο Άγιος Δημήτριος	76
Εικόνα 26. (α) ψηφιακή φωτογραφία Αγίου Παντελεήμονα και (β) θερμογράφημα 0,1 Hz.....	77
Εικόνα 27. (α) ψηφιακή εικόνα, (β) θερμογράφημα 0,1 Hz, (γ) θερμογράφημα μετά τη συντήρηση.....	78
Εικόνα 28. (α)ψηφιακή εικόνα Αγίου Γεωργίου, (β) ψηφιακή εικόνα Αγίου Κωνσταντίνου, (γ) θερμογράφημα.	79
Εικόνα 29. Φάσμα Ακτίνων-X.....	80
Εικόνα 30. Φάσμα Ακτίνων-X.....	81
Εικόνα 31. Φάσμα Ακτίνων-X.....	82
Εικόνα 32. Φάσμα Ακτίνων-X.....	83
Εικόνα 33. Δίζωνη μεταβυζαντινή εικόνα και η επιγραφή που φέρει	85
Εικόνα 34. Δίζωνη εικόνα πριν και μετά την συντήρηση.....	86
Εικόνα 35. Πειραματική διάταξη υπέρυθρης θερμογραφίας	90
Εικόνα 36. Πειραματική διάταξη πολυφασματικής απεικόνισης	91
Εικόνα 37. Πειραματική διαάταξη MA-XRF	92
Εικόνα 38. Θερμογράφημα μπροστινής όψης - Απώλεια ζωγραφικής και προετοιμασίας.....	94
Εικόνα 39. Θερμογράφημα μπροστινής όψης - Σημεία με προσροφημένη υγρασία	94
Εικόνα 40. Θερμογράφημα και φωτογραφία πίσω όψης.....	94
Εικόνα 41. (α) Μεταβυζαντινή εικόνα, (β) Όρια- περιθώρια γραμμάτων, (γ) επιγραφή	95
Εικόνα 42. Βελτίωση αναγνωσιμότητας ειληταρίου Αγίου Ιωάννη.....	96
Εικόνα 43. (α) ακάνθινο στεφάνι πάνω στο σταυρό, (β) αποκάλυψη γραμμάτων ΟΩΝ στο φωτοστέφανο του Πατρός.....	97
Εικόνα 44. Πολυφασματικές εικόνες - απώλεια ζωγραφικής και προετοιμασίας (α)στην κάτω δεξιά γωνία, (β) κεντρικά στη βάση της εικόνας	97
Εικόνα 45. (α) πραγματική εικόνα (β) πολυφασματική εικόνα - αποκάλυψη του διάκοσμου της κορνίζας.....	98
Εικόνα 46. Η σκαναρισμένη ζωγραφική επιφάνεια της εικόνας και οι στοιχειακοί χάρτες.....	99
Εικόνα 47. Στοιχειακή χαρτογράφηση χρυσού.....	100
Εικόνα 48. Στοιχειακή χαρτογράφηση υδραργύρου	101
Εικόνα 49. Στοιχειακή χαρτογράφηση βαρίου	101

Εικόνα 50. Στοιχειακή χαρτογράφηση μολύβδου.....	102
Εικόνα 51. Στοιχειακή χαρτογράφηση χαλκού.....	103
Εικόνα 52. Στοιχειακή χαρτογράφηση χρωμίου.....	103
Εικόνα 53. Στοιχειακή χαρτογράφηση σιδήρου.....	104
Εικόνα 54. Αποκάλυψη ακάνθινου στεφάνου στο χάρτη του σιδήρου.....	104
Εικόνα 55. Στοιχειακή χαρτογράφηση μαγγανίου.....	105
Εικόνα 56. Στοιχειακή χαρτογράφηση αντιμονίου και ασβεστίου. Αντιμόνιο στις λόγχες των αγίων. Φάσμα XRF αντιμονίου και ασβεστίου.....	106
Εικόνα 57. Στοιχειακή χαρτογράφηση ασβεστίου.....	107
Εικόνα 58. Στοιχειακή χαρτογράφηση αρσενικού.....	107
Εικόνα 59. Στοιχειακή χαρτογράφηση πλαισίου.....	108
Εικόνα 60. Το φυτό πάπυρος.....	124
Εικόνα 61. Αριστερά σελίδα παπύρου. Δεξιά πάπυρος τυλιγμένος σε ειλητάριο.....	124
Εικόνα 62. Δέρμα τεντωμένο για κατασκευή περγαμηνής.....	125
Εικόνα 63. Παλίμψηστο.....	127
Εικόνα 64. Σκίτσα από παραγωγή χαρτιού στην Κίνα.....	128
Εικόνα 65. Βασική διαδικασία παραγωγής μεταλλογαλλικού μελανιού.....	129
Εικόνα 66. Βασικά στοιχεία βιβλιοδεσίας.....	131
Εικόνα 67. Μια συνηθισμένη μορφή διπλώματος σε οκτώ φύλλα.....	132
Εικόνα 68. Σχέδια χαράκωσης.....	132
Εικόνα 69. Στοιχεία Βιβλιοδεσίας.....	133
Εικόνα 70. Ένωση των νεύρων του σώματος του βιβλίου με τις πινακίδες.....	134
Εικόνα 71. Νεύρα στη ράχη.....	134
Εικόνα 72. Μεταβυζαντινή δερματόδετη στάχωση, με έντυπες σφραγίδες και με κλείστρα (δερμάτινος μιάντας - υπάρχει πλέον μόνο το ένα).....	134
Εικόνα 73.Μεταλλικές γωνίες και μεταλλικά κλείστρα (πόρπες) - δερματόδετη στάχωση.....	135
Εικόνα 74.Οργανολογία Υπέρυθρης Θερμογραφίας.....	140
Εικόνα 75. Οπτικό μικροσκόπιο.....	141
Εικόνα 76.Οργανολογία SEM-EDX.....	141
Εικόνα 77. Θερμογραφήματα.....	142
Εικόνα 78. Θερμογραφήματα εμπρόσθιας και οπίσθιας πινακίδας.....	143
Εικόνα 79. Προσβολή από έντομα και αποκολλήσεις λόγω προσροφημένης υγρασίας.....	144

Εικόνα 80. Λιπαροί λεκέδες.....	144
Εικόνα 81. Ίνα λινού	145
Εικόνα 82. Ίνα λινού σε μεγαλύτερη μεγέθυνση	145
Εικόνα 83. Ίνα βαμβακιού	145
Εικόνα 84. Εικόνα SEM - ίνα λινού βαμβακιού	146
Εικόνα 85. Εικόνα SEM - ίνα βαμβακιού	146
Εικόνα 86. Εικόνα SEM από ίνες βαμβακιού, λινού και κάνναβης	147
Εικόνα 87. Εικόνα SEM μαύρου μελανιού χαρτογράφησης.....	148
Εικόνα 88. Εικόνα στοιχειακής χαρτογράφησης.....	148
Εικόνα 89. Φάσμα EDX - στοιχειακή ανάλυση.....	148
Εικόνα 90. Εικόνα SEM κόκκινου μελανιού χαρτογράφησης.....	149
Εικόνα 91. Εικόνα στοιχειακής χαρτογράφησης.....	149
Εικόνα 92. Φάσμα EDX κόκκινου μελανιού	149
Εικόνα 93. Εμπρόσθια όψη, οπίσθια όψη και η ράχη του ευαγγελίου	153
Εικόνα 94. Μπροστινό εσώφυλλο και πίσω εσώφυλλο	153
Εικόνα 95. Οργανολογία Lock - In Θερμογραφίας	154
Εικόνα 96. Οργανολογία Πολυφασματικής Απεικόνισης.....	155
Εικόνα 97. Ύπαρξη λιπαρού λεκέ (κερί)	156
Εικόνα 98. Μεταλλικό κλείστρο – προσβολή από έντομα	156
Εικόνα 99. Μεταλλικό κλείστρο - προσβολή από έντομα	157
Εικόνα 100. Προσροφημένη υγρασία, λιπαροί λεκέδες, οπές από έντομα.....	157
Εικόνα 101. Πάνω αριστερή γωνία μπροστινής όψης	158
Εικόνα 102. Κλείστρο, οπές από έντομα	158
Εικόνα 103. Πίσω όψη κάτω αριστερά και δεξιά αντίστοιχα	159
Εικόνα 104. Πίσω όψη πάνω αριστερά - κλείστρο	159
Εικόνα 105. Πίσω εσώφυλλο	160
Εικόνα 106. Οπίσθια πλευρά πίσω εσώφυλλου	161
Εικόνα 107. Οπίσθια πλευρά μπροστινού εσώφυλλου	161
Εικόνα 108. Πάνω, μέση και κάτω μέρος μπροστινού εσώφυλλου	162
Εικόνα 109. Εικόνα νεύρου στη ράχη.....	163
Εικόνα 110. Μέτρηση με long wave camera	163
Εικόνα 111. Θερμογραφήματα Ευαγγελίου (LWIR).....	164
Εικόνα 112. Πολυφασματική εικόνα μπροστινής όψης.....	165
Εικόνα 113. Πολυφασματική εικόνα ευαγγελίου RGB	165

Εικόνα 114. Εικόνες στα 780 nm και στα 850 nm (NIR)	166
Εικόνα 115. Εικόνες στα 780nm και 850 nm (NIR).....	166
Εικόνα 116. Πίσω όψη στα 780 nm (NIR)	167
Εικόνα 117. Πολυφασματική εικόνα πίσω όψης (RGB)	168
Εικόνα 118. Πολυφασματικές εικόνες 780 nm, 850nm και RGB	168
Εικόνα 119. Εικόνες RGB, 365nm (UVA), 405nm (Violet)	169
Εικόνα 120. Ίνα λινού	170
Εικόνα 121. Ίνα βαμβακιού	170
Εικόνα 122. Ίνα λινού, κάνναβης και βαμβακιού	171
Εικόνα 123. Χαρτογράφηση και φάσμα δείγματος μαύρου μελανιού	172
Εικόνα 124. Χαρτογράφηση και φάσμα δείγματος κόκκινου μελανιού	173
Εικόνα 125. Βιβλίο.....	176
Εικόνα 126. Θερμογραφήματα μπροστινής όψης.....	177
Εικόνα 127. Θερμογραφήματα πίσω όψης	177
Εικόνα 128. Μήκη κύματος MSI	178
Εικόνα 129. Πολυφασματικές εικόνες UVA 365nm - NIR 970nm.....	179
Εικόνα 130. Στοιχειακοί χάρτες MA-XRF	181
Εικόνα 131. Μεταλλικά νομίσματα	200
Εικόνα 132. Παρασκευή Agar gel	201
Εικόνα 133. Παρασκευή των gels	201
Εικόνα 134. Gels	201
Εικόνα 135. Αφαίρεση gel με χρήση λαβίδας.....	202
Εικόνα 136. Εφαρμογή των gels στα νομίσματα	203
Εικόνα 137. Πολυφασματικές εικόνες RGB πριν (πρώτη στήλη) και μετά (δεύτερη στήλη) τον καθαρισμό με gels	204
Εικόνα 138. Πολυφασματικές εικόνες σε διάφορα μήκη κύματος πριν (πρώτη στήλη) και μετά τον καθαρισμό (δεύτερη στήλη)	206
Εικόνα 139. Εικόνες νομισμάτων (πρώτη στήλη) και εικόνες Οπτικής Μικροσκοπίας πριν (δεύτερη στήλη) και μετά τον καθαρισμό (τρίτη στήλη). Τα βελάκια υποδεικνύουν την ακριβή θέση εξέτασης.	209
Εικόνα 140. Εικόνα πρώτου νομίσματος και εικόνες SEM δευτερογενών και οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων πριν τον καθαρισμό. Το κίτρινο πλαίσιο δείχνει την περιοχή εξέτασης	211
Εικόνα 141. Στοιχειακή χαρτογράφηση και φάσμα EDX	212

Εικόνα 142. Εικόνες SEM δευτερογενών και οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων μετά τον καθαρισμό	213
Εικόνα 143. Εικόνα δεύτερου νομίσματος και εικόνες SEM δευτερογενών και οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων πριν τον καθαρισμό. Το κίτρινο πλαίσιο δείχνει την περιοχή εξέτασης	214
Εικόνα 144. Στοιχειακή χαρτογράφηση και φάσμα EDX	216
Εικόνα 145. Εικόνες SEM δευτερογενών και οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων μετά τον καθαρισμό	216
Εικόνα 146. Εικόνα τρίτου νομίσματος και εικόνες SEM δευτερογενών και οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων πριν τον καθαρισμό. Το κίτρινο πλαίσιο δείχνει την περιοχή εξέτασης	217
Εικόνα 147. Στοιχειακή χαρτογράφηση και φάσμα EDX	218
Εικόνα 148. Εικόνες SEM δευτερογενών και οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων μετά τον καθαρισμό	219
Εικόνα 149. Εικόνα τέταρτου νομίσματος και εικόνες SEM δευτερογενών και οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων πριν τον καθαρισμό. Το κίτρινο πλαίσιο δείχνει την περιοχή εξέτασης	220
Εικόνα 150. Στοιχειακή χαρτογράφηση και φάσμα EDX	221
Εικόνα 151. Εικόνες SEM δευτερογενών και οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων μετά τον καθαρισμό	222
Εικόνα 152. Εικόνα πέμπτου νομίσματος και εικόνες SEM δευτερογενών και οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων πριν τον καθαρισμό. Το κίτρινο πλαίσιο δείχνει την περιοχή εξέτασης	223
Εικόνα 153. Στοιχειακή χαρτογράφηση και φάσμα EDX	224
Εικόνα 154. Εικόνες SEM δευτερογενών και οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων μετά τον καθαρισμό	225
Εικόνα 155. Εικόνα έκτου νομίσματος και εικόνες SEM δευτερογενών και οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων πριν τον καθαρισμό. Το κίτρινο πλαίσιο δείχνει την περιοχή εξέτασης.	226
Εικόνα 156. Στοιχειακή χαρτογράφηση και φάσμα EDX	227
Εικόνα 157. Εικόνες SEM δευτερογενών και οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων μετά τον καθαρισμό	228
Εικόνα 158. Υπό μελέτη περιοχή νομίσματος	230
Εικόνα 159. Προφίλομετρία πριν τον καθαρισμό	230
Εικόνα 160. Προφίλομετρία μετά τον καθαρισμό	230
Εικόνα 161. Υπό μελέτη περιοχή νομίσματος	232
Εικόνα 162. Προφίλομετρία πριν τον καθαρισμό	232
Εικόνα 163. Προφίλομετρία μετά τον καθαρισμό	233

Εικόνα 164. Υπό μελέτη περιοχή νομίσματος	234
Εικόνα 165. Προφίλομετρία πριν τον καθαρισμό	234
Εικόνα 166. Προφίλομετρία μετά τον καθαρισμό	235
Εικόνα 167. Υπό μελέτη περιοχή νομίσματος	236
Εικόνα 168. Προφίλομετρία πριν τον καθαρισμό	236
Εικόνα 169. Προφίλομετρία μετά τον καθαρισμό	237
Εικόνα 170. Υπό μελέτη περιοχή νομίσματος	238
Εικόνα 171. Προφίλομετρία πριν τον καθαρισμό	238
Εικόνα 172. Προφίλομετρία μετά τον καθαρισμό	239
Εικόνα 173. Υπό μελέτη περιοχή νομίσματος	241
Εικόνα 174. Προφίλομετρία πριν τον καθαρισμό	241
Εικόνα 175. Προφίλομετρία μετά τον καθαρισμό	241

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1. Συγκεντρωτικός πίνακας διαφορών οπτικού και ηλεκτρονικού μικροσκοπίου	43
Πίνακας 2. Πίνακας χρωστικών	79

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 – ΕΙΣΑΓΩΓΗ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 – ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Εισαγωγή – Σκοπός

Σκοπός της παρούσας διατριβής είναι η μελέτη και αξιολόγηση αντικειμένων που ανήκουν στην πολιτιστική κληρονομιά, μέσω πολλαπλών μη καταστρεπτικών τεχνικών. Τα τελευταία χρόνια, η συστηματική μελέτη της πολιτιστικής κληρονομιάς έχει οδηγήσει στην ανάδυση της επιστήμης της συντήρησης, ως ενός πεδίου με έντονα διεπιστημονικό χαρακτήρα[1]. Στο πλαίσιο αυτό, το ενδιαφέρον των ερευνητών στρέφεται όλο και περισσότερο στην ανάπτυξη πιο αποτελεσματικών διαδικασιών για τη συνολική μελέτη του εκάστοτε αντικειμένου, καθώς και στη συνδυαστική ανάλυση των δεδομένων που συλλέγονται, με στόχο την εξαγωγή σαφών και αξιόπιστων συμπερασμάτων[2].

Αρχικά, το πρώτο μέρος της εν λόγω διατριβής αφορά τη μελέτη δύο μεταβυζαντινών εικόνων, που ανήκουν στο πρώτο μισό του 19^{ου} (1836) και στο δεύτερο μισό του 19^{ου} αιώνα (1867). Και στις δύο εικόνες, εφαρμόστηκε η τεχνική της Υπέρυθρης Θερμογραφίας (Infrared Thermography - IRT), με σκοπό την διερεύνηση του υποστρώματος της εικόνας και την πραγματοποίηση στρωματογραφικής ανάλυσης μέσω παρακολούθησης της θερμικής διάχυσης στο δείγμα, μετά από θερμική διέγερση. Ακόμη, πιο συγκεκριμένα, μέσω της Lock-in Υπέρυθρης Θερμογραφίας, η οποία εφαρμόστηκε, παρέχονται χρήσιμες πληροφορίες σχετικά με το προσχέδιο (σκαρίφημα), κάτω από τη ζωγραφική επιφάνεια, το οποίο ακολούθησε ο αγιογράφος για να φιλοτεχνήσει την εικόνα, καθώς επίσης, μέσω των θερμογραφημάτων, αποκαλύφθηκε και ένα πιθανό στρώμα επιζωγράφισης[3]. Τέλος, η Υπέρυθρη Θερμογραφία (Infrared Thermography – IRT), χρησιμοποιήθηκε για την εξέταση του ξύλινου φορέα της εικόνας και την ανίχνευση ρόζων (knots), οι οποίοι προκάλεσαν μηχανικές καταπονήσεις, καθώς και την προσροφημένη υγρασία που οδήγησε σε απώλειες ζωγραφικής επιφάνειας[4, 5].

Επιπροσθέτως, για την ποιοτική ανάλυση που αφορά κυρίως τη μελέτη των ανόργανων χημικών στοιχείων, τα οποία δίνουν σημαντικές πληροφορίες, όπως τις χρωστικές που χρησιμοποιήθηκαν για την εκάστοτε φορητή εικόνα, εφαρμόστηκε η τεχνική του Φθορισμού Ακτίνων-X (X-Ray Fluorescence spectrometry -XRF). Στην

μία περίπτωση εφαρμόστηκε το φορητό όργανο XRF (pXRF), καθώς στις μέρες μας, η φασματομετρία pXRF (Φορητή Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων-X), είναι μία ευρέως χρησιμοποιούμενη φορητή αναλυτική τεχνική, στο πλαίσιο της μελέτης της πολιτιστικής κληρονομιάς, καθώς επιτρέπει επιτόπου, μη καταστροφική ανάλυση και παράγει μεγάλο όγκο δεδομένων σε σχετικά σύντομο χρόνο μέτρησης[6]. Στη δεύτερη περίπτωση, πραγματοποιήθηκε στοιχειακή μελέτη της εικόνας μέσω της Μακροσκοπικής Φασματοσκοπίας Φθορισμού Ακτίνων-X (MA-XRF), που έχει εδραιωθεί ως μία από τις πλέον διαδεδομένες και αξιόπιστες αναλυτικές τεχνικές στον τομέα της μελέτης της πολιτιστικής κληρονομιάς, με ιδιαίτερη εφαρμογή στη διερεύνηση ζωγραφικών έργων και στη στοιχειακή ταυτοποίηση των υλικών της εικόνας. Μέσω της δυνατότητας απεικόνισης της κατανομής των διαφόρων χημικών στοιχείων στην επιφάνεια των έργων («στοιχειακή χαρτογράφηση»), παράλληλα με την απόδοση φασματικών δεδομένων, παρέχεται πολύτιμη πληροφορία αναφορικά με τα χρησιμοποιούμενα υλικά (όπως χρωστικές), καθώς και τις τεχνικές που εφαρμόστηκαν κατά την εκτέλεση των έργων[7-9].

Συμπληρωματικά με τις προηγούμενες τεχνικές, χρησιμοποιήθηκε και η Πολυφασματική Απεικόνιση (Multispectral Imaging - MSI), στην περίπτωση της εικόνας του 1836. Αποτελεί επίσης μια μη επεμβατική, υψηλής απόδοσης φασματική τεχνική απεικόνισης, επιτρέποντας την ταυτοποίηση χαρακτηριστικών που δεν είναι αντιληπτά με την πρώτη ματιά. Έτσι, η Πολυφασματική Απεικόνιση (MSI) είναι ικανή να αντιμετωπίσει ζητήματα και να αποκαλύψει λεπτομέρειες, που δεν ανιχνεύονται από τις προαναφερθείσες τεχνικές, όπως «κρυμμένες» λεπτομέρειες της ζωγραφικής επιφάνειας ή επιγραφές με οργανική χρωστική, που δεν είναι ανιχνεύσιμα μέσω XRF, οδηγώντας σε μια καλύτερη συνολική κατανόηση του έργου τέχνης[5, 10-12].

Το δεύτερο μέρος της διατριβής αφορά τη μελέτη τριών έντυπων βιβλίων (κώδικες), εκ των οποίων τα δύο είναι εκκλησιαστικά. Στο κεφάλαιο αυτό διερευνώνται, μία Παρακλητική του 19^{ου} αιώνα, ένα Ευαγγέλιο του 18^{ου} αιώνα, καθώς και ένα βιβλίο το οποίο είχε υποστεί προγενέστερη παρέμβαση στο εξωτερικό του κάλυμμα (εξωτερικό κάλυμμα από περγαμηνή). Η Lock-in Υπέρυθρη Θερμογραφία (IRT) εφαρμόστηκε και στις τρεις περιπτώσεις έχοντας ως κύριο στόχο, τη μελέτη της βιβλιοδεσίας, την πιθανή προσβολή από βιολογικούς παράγοντες (π.χ. οπές από έντομα, μούχλα), την ύπαρξη προσροφημένης υγρασίας, καθώς επίσης και την ανάδειξη λιπαρών λεκέδων από κεριά, έλαια ή ακόμη και την ανθρώπινη παρέμβαση[13].

Οπτική μικροσκοπία (OM) και Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη της μορφολογίας των ινών του χαρτιού, και συνδυαστικά με τη στοιχειακή ανάλυση μέσω της Φασματοσκοπίας Διασποράς Ενέργειας Ακτίνων-X (SEM-EDX), πραγματοποιήθηκε ποιοτική ανάλυση των μελανιών[14]. Σημειώνεται ότι, δεδομένου ότι λήφθηκαν μικρά δείγματα από τις σελίδες των βιβλίων για αυτές τις δύο τεχνικές, τα δείγματα αυτά αρχειοθετήθηκαν και δεν καταστράφηκαν με την εφαρμογή των τεχνικών. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνει τη μη καταστροφική φύση των τεχνικών που επιλέχθηκαν, τόσο ως προς το ίδιο το αντικείμενο όσο και ως προς το δείγμα. Ακόμη, όσον αφορά την περίπτωση της ποιοτικής ανάλυσης των μελανιών (EDX), πραγματοποιήθηκε «στοιχειακή χαρτογράφηση» των χημικών στοιχείων στην επιφάνεια των ινών, καθώς και απόδοση των φασματικών τους δεδομένων.

Επιπροσθέτως, στο κεφάλαιο αυτό, μελετήθηκαν το Ευαγγέλιο του 18^{ου} αιώνα, και το βιβλίο με το κάλυμμα από περγαμηνή, μέσω της Πολυφασματικής Απεικόνισης (MSI). Η εν λόγω τεχνική προσφέρει βελτίωση των λεπτομερειών της επιφάνειας, καθώς μας επιτρέπει να μελετήσουμε το αντικείμενο υπό το πρίσμα εύρους ακτινοβολιών, με διάφορα μήκη κύματος, από το υπεριώδες έως και το εγγύς υπέρυθρο[15]. Στην περίπτωση του Ευαγγελίου του 18^{ου} αιώνα, αποκαλύφθηκαν λεπτομέρειες του ανάγλυφου δερματόδετου εξωφύλλου, καθώς και στοιχεία της βιβλιοδεσίας όπως τα κλείστρα. Ακόμη, αποκαλύφθηκαν λιπαροί λεκέδες τόσο στο εξώφυλλο, όσο και στην πρώτη σελίδα του βιβλίου, τα οποία δεν είναι στον ίδιο βαθμό ευδιάκριτα με απλή παρατήρηση. Επίσης, μέσω του φασματικού εύρους που προσφέρει η τεχνική, είναι δυνατόν να γίνει μία εκτίμηση της ποιότητας του μελανιού, αν είναι δηλαδή οργανικό ή ανόργανο. Όσον αφορά το βιβλίο με το κάλυμμα από περγαμηνή, η Πολυφασματική Απεικόνιση (MSI), χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη των χαρακτηριστικών του εξωτερικού καλύμματος, καθώς και την εκτίμηση της ποιότητας των μελανιών τόσο στο εξώφυλλο του βιβλίου, όσο και στο εσωτερικό, δηλαδή σε σελίδα που ανήκει στο σώμα του βιβλίου.

Τέλος, η Μακροσκοπική Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων-X (MA-XRF), εφαρμόστηκε στο βιβλίο με το κάλυμμα περγαμηνής για στοιχειακή ανάλυση των μελανιών[16].

Κλείνοντας, το τρίτο μέρος της διατριβής πραγματεύεται τη μελέτη μεταλλικών αντικειμένων και συγκεκριμένα νομισμάτων, μέσω μη καταστροφικού ελέγχου (Non-Destructive Evaluation - NDE). Τα νομίσματα διερευνήθηκαν με Οπτική μικροσκοπία (OM) και Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM), για τη μελέτη της μορφολογίας των επικαθίσεων των αλάτων στην επιφάνειά τους, και συνδυαστικά με τη στοιχειακή ανάλυση μέσω της Φασματοσκοπίας Διασποράς Ενέργειας Ακτίνων-X (SEM-EDX), πραγματοποιήθηκε «στοιχειακή χαρτογράφηση» (mapping), όπου προκύπτουν αποτελέσματα, όπως η στοιχειακή καταγραφή των αλάτων στην επιφάνεια, αλλά και φασματικά δεδομένα για τη σύσταση τόσο του κράματος του μετάλλου, όσο και των αλάτων που φέρουν τα νομίσματα στην επιφάνειά τους. Ακόμη, χρησιμοποιήθηκαν η Πολυφασματική Απεικόνιση (MSI), καθώς και η Προφίλομετρία (Profilometry), συμπληρωματικά των προηγούμενων τεχνικών, με σκοπό τη μελέτη της επιφάνειας των νομισμάτων.

Στο επόμενο στάδιο, μετά την αρχική μελέτη, παρασκευάστηκαν γέλες (gels) για τον καθαρισμό των νομισμάτων, οι οποίες αποτελούνται από τους πολυσακχαρίτες Αγάρ (Agar) και Nevek, που έχουν χρησιμοποιηθεί τα τελευταία χρόνια ως σχετικά «καινούργια» μέθοδος καθαρισμού [17, 18]. Οι γέλες αυτές παρασκευάστηκαν σε διαφορετικές αναλογίες και με διαφορετικούς διαλύτες, και επιλέχθηκαν όσες είχαν την καλύτερη εργασιμότητα και εφαρμογή, για την διεξαγωγή των πειραμάτων.

Στο τελευταίο στάδιο, μετά τον καθαρισμό των επικαθίσεων με τη χρήση των γελών, μελετήθηκαν εκ νέου τα νομίσματα, με όλες τις μη-καταστροφικές τεχνικές που προαναφέρθηκαν (OM, SEM-EDX, MSI, Profilometry), με σκοπό την επιβεβαίωση του επαρκούς καθαρισμού των αλάτων από τα νομίσματα, μετά τη χρήση των γελών και της μη-καταστροφικής φύσης που διέπει την όλη διαδικασία.

1.2 Μέθοδοι μη καταστροφικής αξιολόγησης (NDE)

1.2.1 Υπέρυθρη Θερμογραφία (IRT)

Η Υπέρυθρη Θερμογραφία (Infrared Thermography – IRT) αποτελεί μία μη καταστρεπτική διαγνωστική τεχνική, η οποία βασίζεται στην ανίχνευση της υπέρυθρης ακτινοβολίας που εκπέμπεται από την επιφάνεια ενός σώματος, ως αποτέλεσμα της θερμικής του κατάστασης. Η καταγεγραμμένη ακτινοβολία μετατρέπεται σε αντίστοιχες τιμές θερμοκρασίας και αποδίδεται οπτικά υπό τη μορφή θερμικής απεικόνισης, γνωστής ως θερμογράφημα.

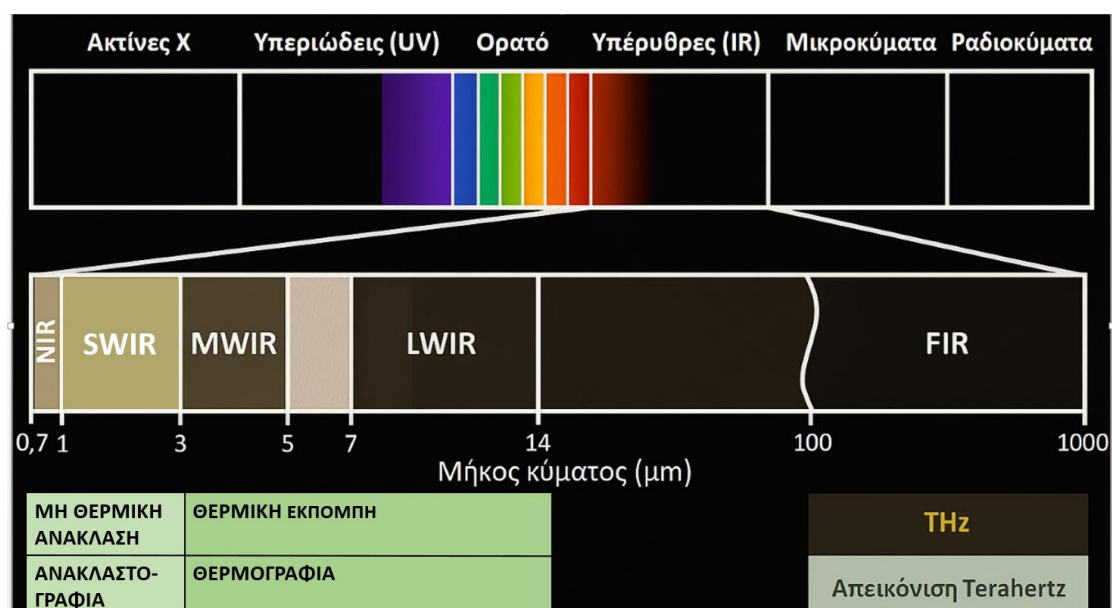
Η θερμογραφία αξιοποιεί την υπέρυθρη (IR) περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος, προκειμένου να ανιχνεύσει και να αποτυπώσει θερμικές μεταβολές στην επιφάνεια αντικειμένων. Στο άκρο των μικρότερων μηκών κύματος, δίπλα στη ζώνη των υπερύθρων βρίσκεται το ορατό φάσμα, συγκεκριμένα το βαθύ κόκκινο (περίπου στα 0,7 μm), ενώ στο άκρο των μεγαλύτερων μηκών κύματος, η ζώνη των υπερύθρων συγχωνεύεται σταδιακά με τη ζώνη των μικροκυμάτων, φτάνοντας σε μήκη κύματος της τάξης του χιλιοστού (1000 μm). Η υπέρυθρη περιοχή, υποδιαιρείται σε πέντε μικρότερες, την περιοχή των εγγύς υπερύθρων (Near Infrared – NIR) με μήκη κύματος 0,7–1 μm , του βραχέος μήκους κύματος (Short Wave Infrared – SWIR) με μήκη κύματος 1–3 μm , του μεσαίου μήκους κύματος (Medium Wave Infrared – MWIR) με μήκη κύματος 3–5 μm , του μακρού μήκους κύματος (Long Wave Infrared – LWIR) με μήκη κύματος 7–14 μm , και των μακρινών υπερύθρων (Far Infrared – FIR) με μήκη κύματος 100–1000 μm .

Οι ζώνες NIR (Near Infrared) και SWIR (Short Wave Infrared), περιλαμβάνουν κυρίως μη θερμική υπέρυθρη ακτινοβολία, δηλαδή η ακτινοβολία προέρχεται από την ανάκλαση του φωτός και όχι από τη θερμική εκπομπή του αντικειμένου. Σε αυτές τις περιοχές βασίζεται η τεχνική της υπέρυθρης ανακλαστογραφίας, η οποία καταγράφει την ανακλώμενη μη θερμική ακτινοβολία και χρησιμοποιείται κυρίως για εφαρμογές όπου απαιτείται λεπτομερής οπτική ανάλυση επιφανειών ή υλικών, όπως στην τέχνη και την συντήρηση έργων πολιτιστικής κληρονομιάς[19].

Αντιθέτως, στη ζώνη FIR (Far Infrared) τα μήκη κύματος κυμαίνονται στην περιοχή των Terahertz (THz), και η απεικόνιση Terahertz αποτελεί τεχνολογία αιχμής που

εκμεταλλεύεται αυτά τα μήκη κύματος. Τέλος, η κλασική θερμογραφία υπέρυθρου επικεντρώνεται στις θερμικές εκπομπές που καταγράφονται κυρίως στις ζώνες MWIR (Medium Wave Infrared, 3–5 μm) και LWIR (Long Wave Infrared, 7–14 μm). Οι περιοχές αυτές περιλαμβάνουν την εκπομπή θερμικής ακτινοβολίας από τα εξεταζόμενα αντικείμενα και αποτελούν τη βάση για την πλειονότητα των εφαρμογών θερμογραφίας σε βιομηχανικά, ιατρικά και ερευνητικά πεδία (όπως και στη μελέτη της πολιτιστικής κληρονομιάς).

Ακόμη, η υπέρυθρη ακτινοβολία απορροφάται σε σημαντικό βαθμό από υδρατμούς και διοξείδιο του άνθρακα στην ατμόσφαιρα της Γης, με την απορρόφηση αυτή να εμφανίζεται σε συγκεκριμένες ζώνες μηκών κύματος. Η φασματική περιοχή μεταξύ 5–7 μm , χαρακτηρίζεται από αυξημένη ατμοσφαιρική απορρόφηση, με αποτέλεσμα να παρουσιάζει χαμηλή διαπερατότητα στην υπέρυθρη ακτινοβολία (περιοχή μεταξύ μεσαίου μήκους κύματος Medium Wave Infrared – MWIR με μήκη κύματος 3–5 μm και μακρού μήκους κύματος Long Wave Infrared – LWIR)[19, 20].

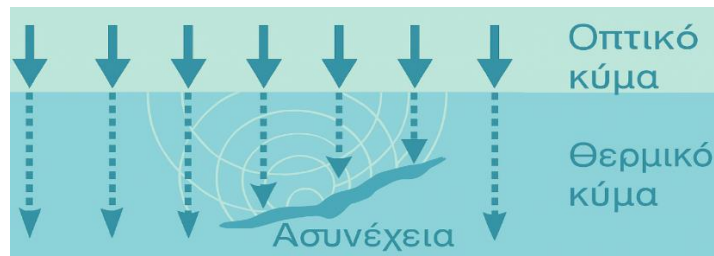


Εικόνα 1. Ηλεκτρομαγνητικό φάσμα/ Επιμέρους διαχωρισμός ζωνών υπέρυθρου φάσματος

Επίσης, η κατανόηση των μηχανισμών διάδοσης της θερμότητας αποτελεί θεμελιώδη προϋπόθεση για την ερμηνεία και εφαρμογή της θερμογραφίας. Η θερμότητα μπορεί να μεταφερθεί από ένα θερμό σε ένα ψυχρό σώμα, μέσω τριών

βασικών μηχανισμών: με αγωγή (conduction), με θερμική μεταβίβαση (convection) και με ακτινοβολία (radiation). Προφανώς, στην περίπτωση της θερμογραφίας, ισχύει ο τρίτος τρόπος διάδοσης της θερμότητας. Όλα τα σώματα εκπέμπουν ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, η ποσότητα της οποίας, εξαρτάται κυρίως, από τη θερμοκρασία τους, τον συντελεστή εκπομπής και άλλες φυσικές παραμέτρους. Η ηλιακή ενέργεια μεταδίδεται στη Γη αποκλειστικά μέσω αυτής της μορφής μεταφοράς ενέργειας. Η μεταφορά θερμότητας μέσω ακτινοβολίας πραγματοποιείται με τη διάδοση ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων και η θερμική ακτινοβολία που προσπίπτει σε μια επιφάνεια, μπορεί να απορροφηθεί, ανακλαστεί ή διαπεράσει το υλικό. Η απορροφημένη ενέργεια εκδηλώνεται ως αύξηση της θερμοκρασίας του σώματος. Ο όρος θερμική ακτινοβολία αναφέρεται στον ρυθμό με τον οποίο η ενέργεια εκπέμπεται από ένα σώμα ως αποτέλεσμα της θερμοκρασίας του. Όλα τα σώματα που βρίσκονται σε θερμοκρασίες άνω του απόλυτου μηδενός (0 K) εκπέμπουν θερμική ακτινοβολία. Όσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία ενός σώματος, τόσο μεγαλύτερη είναι η ενέργεια που εκπέμπεται υπό μορφή ακτινοβολίας. Για την περιγραφή και την ποσοτική εκτίμηση της θερμικής ακτινοβολίας από πραγματικές επιφάνειες, χρησιμοποιείται ως πρότυπο το μέλαν σώμα (black body). Το μέλαν σώμα είναι μια ιδανική επιφάνεια, που απορροφά το σύνολο της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και κατά συνέπεια εκπέμπει τη μέγιστη θερμική ακτινοβολία[20, 21].

Επιπροσθέτως, η υπέρυθρη θερμογραφία βασίζεται στην αρχή ότι οι υποεπιφανειακές ασυνέχειες ή ατέλειες σε ένα υλικό προκαλούν τοπικές μεταβολές στη θερμοκρασία της επιφάνειάς του. Οι ατέλειες επηρεάζουν τη ροή θερμότητας, προκαλώντας τοπικές διαφορές στη θερμοκρασία της επιφάνειας. Η ανίχνευση της θερμικής ακτινοβολίας που εκπέμπεται από την επιφάνεια του δοκιμίου, γίνεται μέσω ειδικών θερμογραφικών καμερών, και η απόδοσή της σε μορφή θερμικής εικόνας (θερμογραφήματος), μπορεί να αξιοποιηθεί για την εκτίμηση της θέσης, του μεγέθους και της φύσης των εσωτερικών ατελειών. Το μήκος κύματος της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας εξαρτάται από τη θερμοκρασία του σώματος. Καθώς, η θερμοκρασία αυξάνεται, το αντίστοιχο μήκος κύματος της εκπομπής μειώνεται. Για παράδειγμα, σε ιδιαίτερα υψηλές θερμοκρασίες, η εκπομπή μετατοπίζεται προς το ορατό φάσμα – χαρακτηριστικό φαινόμενο στην περίπτωση πυρακτωμένων μετάλλων.



Εικόνα 2. Αρχή λειτουργίας της Θερμογραφίας για την ανίχνευση υποεπιφανειακών ατελειών

Μία παράμετρος καθοριστικής σημασίας για τη διάδοση της θερμότητας και άρρηκτα συνδεδεμένη με τις ιδιότητες του υλικού είναι ο συντελεστής εκπομπής (emissivity, ϵ) του δοκιμίου. Ο συντελεστής εκπομπής εκφράζει την ικανότητα μιας επιφάνειας να εκπέμπει θερμική ακτινοβολία, σε σύγκριση με ένα ιδανικό μέλαν σώμα. Συγκεκριμένα, αναπαριστά την αποδοτικότητα της επιφάνειας ως θερμαντικού σώματος υπό την επίδραση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Το ιδανικό μέλαν σώμα, το οποίο θεωρείται ότι απορροφά και εκπέμπει τη μέγιστη δυνατή ποσότητα ακτινοβολίας σε κάθε μήκος κύματος, έχει συντελεστή εκπομπής ίσο με 1.0. Αντιθέτως, όλα τα πραγματικά υλικά εμφανίζουν τιμές μικρότερες της μονάδας, γεγονός που υποδηλώνει μειωμένη ικανότητα εκπομπής θερμικής ακτινοβολίας σε σύγκριση με το μέλαν σώμα. Ο συντελεστής εκπομπής, συνεπώς, αποτελεί μέτρο της ικανότητας ενός αντικειμένου να εκπέμπει υπέρυθη ακτινοβολία[22].

Η θερμογραφία υπέρυθρου μπορεί να διαιρεθεί σε δύο κατηγορίες, την παθητική και την ενεργητική. Η παθητική θερμογραφία (passive thermography) αναφέρεται στην τεχνική της θερμογραφίας για τον έλεγχο των υλικών και δομών χωρίς τη χρήση εξωτερικής πηγής θερμικής διέγερσης, ενώ η ενεργητική θερμογραφία (active thermography) βασίζεται στην ύπαρξη εξωτερικής πηγής διέγερσης, ώστε να προκύψουν θερμικές αντιθέσεις, και στη συνέχεια να μετρηθούν, οι σχετικές θερμικές διακυμάνσεις.

Όσον αφορά την ενεργητική θερμογραφία, μπορεί να χωριστεί σε διάφορα είδη και ένα από αυτά είναι η θερμογραφία Lock-in (Lock-in Thermography – LT), που βασίζεται στην δημιουργία θερμικών κυμάτων, τα οποία παράγονται από μια περιοδική θερμική διέγερση. Η περιοδική διέγερση είναι συνήθως ημιτονοειδής και κατά την περιοδικά διαμορφωμένη θερμική διέγερση, θερμικά κύματα διαδίδονται στο υλικό. Τα θερμικά κύματα μπορούν να παραχθούν με διάφορους τρόπους (π.χ. με περιοδική

εναπόθεση θερμότητας στην επιφάνεια του δοκιμίου με οπτικό τρόπο) και να ανιχνευθούν από απόσταση με τη βοήθεια θερμικής κάμερας. Ο όρος lock-in αναφέρεται στην ανάγκη να ελεγχθεί η ακριβής χρονική εξάρτηση μεταξύ του σήματος εξόδου και του σήματος εισόδου. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με έναν ενισχυτή lock-in. Οι εσωτερικές ατέλειες ενεργούν ως εμπόδια στη διάδοση της θερμότητας, και προκαλούν μεταβολές στο πλάτος και καθυστέρηση φάσης του σήματος απόκρισης στην επιφάνεια. Συνεπώς, έχουμε ίδια ημιτονοειδή συχνότητα, αλλά διαφορετικό πλάτος και φάση στο σήμα εξόδου[23, 24].

1.2.2 Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων-X (XRF)

Η φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων-X (X-ray Fluorescence Spectroscopy, XRF) αποτελεί μία από τις πλέον καθιερωμένες και αξιόπιστες τεχνικές ενόργανης ανάλυσης για τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό της στοιχειακής σύστασης στερεών, υγρών και σκόνων. Η βασική αρχή της μεθόδου βασίζεται στην αλληλεπίδραση της ακτινοβολίας X με την ύλη. Όταν ένα δείγμα ακτινοβολείται με πρωτογενείς ακτίνες -X υψηλής ενέργειας, προκαλείται διέγερση των ηλεκτρονίων των εσωτερικών στιβάδων (συνήθως K ή L). Η αναπλήρωση των κενών θέσεων από ηλεκτρόνια εξωτερικών στιβάδων, οδηγεί στην εκπομπή δευτερογενών ακτίνων -X, οι οποίες έχουν χαρακτηριστική ενέργεια για κάθε στοιχείο, επιτρέποντας την ακριβή ταυτοποίησή του.

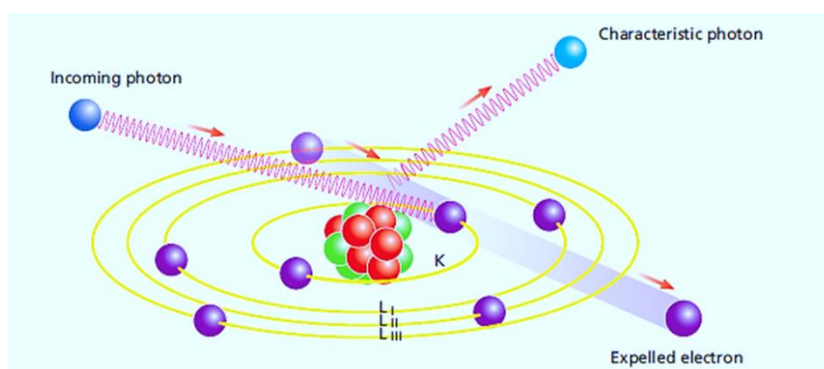
Η μέθοδος XRF παρουσιάζει πλήθος πλεονεκτημάτων, καθώς είναι μη καταστροφική, απαιτεί ελάχιστη ή καθόλου προετοιμασία δείγματος και προσφέρει δυνατότητα ταχείας ανάλυσης ενός μεγάλου αριθμού στοιχείων. Η ευελιξία της ενισχύεται με την ανάπτυξη φορητών οργάνων XRF, τα οποία χρησιμοποιούνται σε αρχαιολογικούς χώρους και μουσεία για επιτόπιες μετρήσεις χωρίς μετακίνηση ή δειγματοληψία αντικειμένων. Ωστόσο, το XRF έχει ορισμένους περιορισμούς, η ανίχνευση στοιχείων με χαμηλό ατομικό αριθμό ($Z < 11$), είναι λιγότερο αποδοτική λόγω χαμηλής ενέργειας φθορισμού, ενώ η ακρίβεια της ποσοτικής ανάλυσης εξαρτάται από τη σωστή βαθμονόμηση και την ομοιογένεια του δείγματος. Επιπλέον, η επιφανειακή κατάσταση του δείγματος (π.χ. τραχύτητα ή επικαλύψεις) μπορεί να επηρεάσει τα αποτελέσματα. Συνολικά, όμως το XRF συνιστά μία πολυδιάστατη και αξιόπιστη τεχνική, η οποία χρησιμοποιείται ευρέως στη βιομηχανία, στην έρευνα,

καθώς και στα έργα τέχνης με σκοπό τη μελέτη των υλικών της πολιτιστικής κληρονομιάς [25, 26].

Στη φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων-X (XRF), οι ακτίνες- X παράγονται από μια πηγή με σκοπό την ακτινοβολήση του δείγματος, και συνήθως, η πηγή είναι ένας σωλήνας παραγωγής ακτίνων-X. Ωστόσο, σε ορισμένες περιπτώσεις, μπορεί να χρησιμοποιηθεί σύγχροτρο ή κάποιο ραδιενεργό υλικό ως πηγή διέγερσης. Τα στοιχεία που περιέχονται στο δείγμα, εκπέμπουν φθορίζουσα ακτινοβολία-X, με διακριτές τιμές ενέργειας, οι οποίες είναι χαρακτηριστικές για κάθε στοιχείο. Η μέτρηση των ενεργειών αυτών επιτρέπει τον προσδιορισμό των στοιχείων που υπάρχουν στο δείγμα, διαδικασία γνωστή ως ποιοτική ανάλυση. Επιπλέον, μέσω της μέτρησης της έντασης της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας είναι δυνατός ο καθορισμός της ποσότητας κάθε στοιχείου, διαδικασία που ονομάζεται ποσοτική ανάλυση[8, 27].

Σύμφωνα με το κλασικό πρότυπο του ατόμου, ο πυρήνας αποτελείται από θετικά φορτισμένα πρωτόνια και ουδέτερα νετρόνια, ενώ περιβάλλεται από αρνητικά φορτισμένα ηλεκτρόνια, τα οποία κατανέμονται σε στιβάδες ή τροχιακά. Η εσωτερικότερη στιβάδα αποκαλείται K-στιβάδα και ακολουθούν οι L-, M-στιβάδες κ.ο.κ., καθώς απομακρυνόμαστε από τον πυρήνα. Η L-στιβάδα διακρίνεται σε τρεις υποστιβάδες (L_i , L_{ii} , L_{iii}), ενώ η M-στιβάδα περιλαμβάνει πέντε υποστιβάδες (M_i , M_{ii} , M_{iii} , M_{iv} , M_v). Η K-στιβάδα μπορεί να φιλοξενήσει έως δύο ηλεκτρόνια, η L-στιβάδα οκτώ και η M-στιβάδα δεκαοκτώ. Η ενέργεια που φέρει κάθε ηλεκτρόνιο εξαρτάται τόσο από τη στιβάδα στην οποία βρίσκεται, όσο και από το χημικό στοιχείο. Όταν το άτομο εκτεθεί σε σωματίδια υψηλής ενέργειας — όπως φωτόνια ακτίνων-X ή ηλεκτρόνια — είναι δυνατόν να αποβληθεί ένα ηλεκτρόνιο από τις εσωτερικές στιβάδες, δημιουργώντας έτσι μια «τρύπα», ή «αρχικό κενό». Η παρουσία αυτής της «τρύπας» καθιστά το άτομο ασταθές, καθώς βρίσκεται σε διεγερμένη κατάσταση με υψηλότερη ενέργεια. Για να αποκατασταθεί η αρχική ενεργειακή του κατάσταση, το άτομο μεταφέρει ένα ηλεκτρόνιο από εξωτερικότερη στιβάδα, όπως η L, προς τη θέση της τρύπας στη στιβάδα K. Δεδομένου ότι τα ηλεκτρόνια των εξωτερικών στιβάδων έχουν υψηλότερη ενέργεια σε σχέση με εκείνα των εσωτερικών, η διαφορά ενέργειας που προκύπτει από τη μετάπτωση αυτή, εκπέμπεται υπό τη μορφή φωτονίου ακτίνων-X. Στο φάσμα, αυτή η διαδικασία αποτυπώνεται ως χαρακτηριστική φασματική γραμμή. Η ενέργεια της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας εξαρτάται από τη διαφορά ενέργειας μεταξύ της στιβάδας με την αρχική τρύπα και της στιβάδας από την οποία

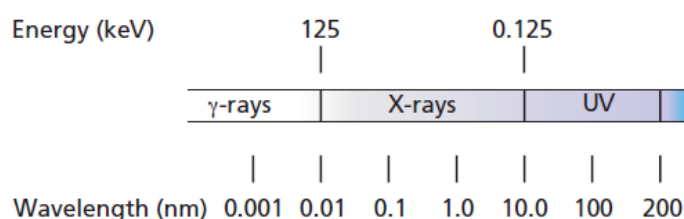
προήλθε το ηλεκτρόνιο. Καθώς κάθε χημικό στοιχείο διαθέτει μοναδικά επίπεδα ενέργειας, η φασματική ακτινοβολία που παράγεται είναι χαρακτηριστική του στοιχείου και λειτουργεί ως «δακτυλικό αποτύπωμα». Επιπλέον, επειδή μπορούν να δημιουργηθούν διαφορετικά κενά και να καλυφθούν από διαφορετικά ηλεκτρόνια, κάθε άτομο εκπέμπει πολλαπλές φασματικές γραμμές, συγκροτώντας έτσι ένα σύνολο χαρακτηριστικών εκπομπών που επιτρέπουν την αναγνώριση του στοιχείου[28].



Εικόνα 3. Αρχή λειτουργίας XRF - Παραγωγή χαρακτηριστικής φθορίζουσας ακτινοβολίας

Οι ακτίνες-X μπορούν να περιγραφούν είτε ως δέσμες φωτονίων που διαθέτουν συγκεκριμένη ενέργεια, είτε ως ηλεκτρομαγνητικά κύματα με καθορισμένα μήκη κύματος. Και οι δύο θεωρήσεις είναι αποδεκτές και ισοδύναμες, ωστόσο η επιλογή της μίας έναντι της άλλης εξαρτάται από το είδος του φαινομένου που επιθυμεί να αναλύσει ο ερευνητής (συστήματα ενεργειακής διασποράς-(EDXRF) και συστήματα διασποράς μήκους κύματος-(WDXRF))[29].

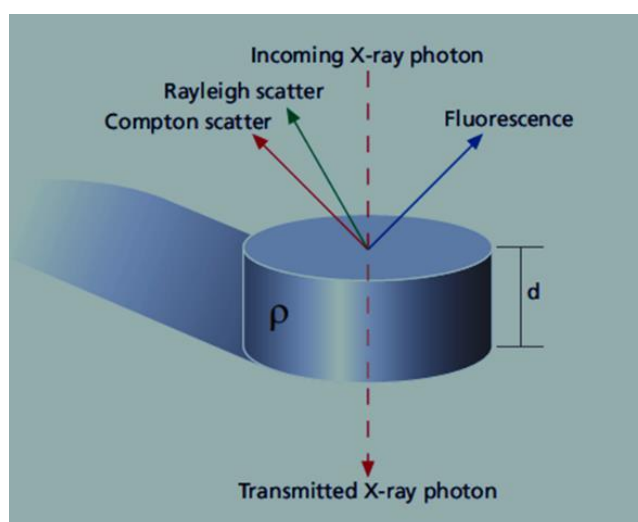
Στο φάσμα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, οι ακτίνες-X τοποθετούνται μεταξύ των ακτίνων-γ και της υπεριώδους ακτινοβολίας. Τα μήκη κύματος των ακτίνων-X, κυμαίνονται τυπικά από 0,01 έως 10 nm, αντιστοιχώντας σε ενεργειακές τιμές από 0,125 έως 125 keV.



Εικόνα 4. Ηλεκτρομαγνητικό φάσμα. Ακτίνες-γ, ακτίνες-X και υπεριώδης ακτινοβολία

Η σχέση μεταξύ μήκους κύματος και ενέργειας των ακτίνων-X, είναι αντιστρόφως ανάλογη και εκφράζεται μέσω της θεμελιώδους εξίσωσης $E=h*c/\lambda$, όπου E είναι η ενέργεια σε keV και λ το μήκος κύματος σε nm. Ο όρος hc αποτελεί το γινόμενο της σταθεράς του Planck και της ταχύτητας του φωτός και, για τις συγκεκριμένες μονάδες μέτρησης (keV και nm), έχει σταθερή τιμή 1,23985. Η μαθηματική αυτή σχέση είναι καίριας σημασίας για τεχνικές όπως η φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων-X (XRF), καθώς επιτρέπει τον άμεσο συσχετισμό των εκπεμπόμενων ενεργειών με τα χαρακτηριστικά μήκη κύματος, διευκολύνοντας την ταυτοποίηση και ποσοτικοποίηση των στοιχείων που περιέχονται σε ένα δείγμα.

Όταν οι ακτίνες-X αλληλεπιδρούν με την ύλη, παρατηρούνται τρεις κύριοι μηχανισμοί αλληλεπίδρασης: ο φθορισμός, η σκέδαση Compton και η σκέδαση Rayleigh. Όταν μία δέσμη ακτίνων-X προσπίπτει σε ένα υλικό, ένα μέρος της μπορεί να διαπεράσει το υλικό, ένα μέρος απορροφάται (παραγωγή φθορίζουσας ακτινοβολίας), ενώ ένα άλλο μέρος σκεδάζεται. Η σκέδαση ενδέχεται να συμβεί είτε με απώλεια ενέργειας, είτε χωρίς. Η πρώτη περίπτωση αναφέρεται ως σκέδαση Compton, ενώ η δεύτερη ως σκέδαση Rayleigh. Ακόμη, η σκέδαση εξαρτάται από το πάχος (d), την πυκνότητα (ρ) και τη σύσταση του υλικού, καθώς και από την ενέργεια των προσπιπτόντων ακτίνων-X[30].



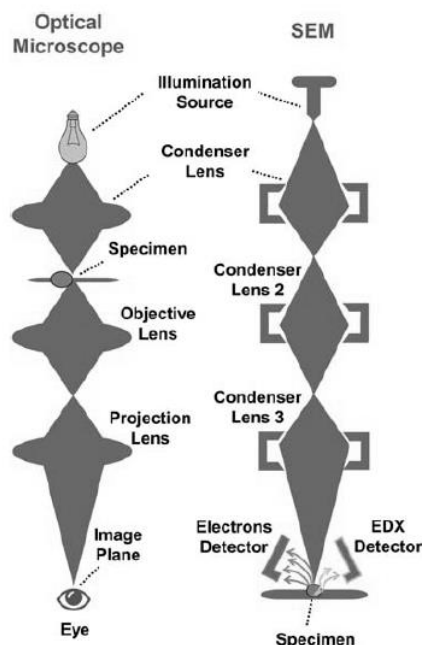
Εικόνα 5. Αλληλεπιδράσεις Ακτίνων-X με την ύλη

1.2.3 Οπτική Μικροσκοπία (Optical Microscopy, OM) / Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης – Φασματοσκοπία Ενεργειακής Διασποράς Ακτίνων-X (Scanning Electron Microscopy - Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, SEM-EDX)

Η μικροσκοπία γενικά, συνιστά μια θεμελιώδη απεικονιστική τεχνική και αποτελεί αναπόσπαστο εργαλείο στις επιστημονικές μελέτες των υλικών. Βασική λειτουργία του οπτικού μικροσκοπίου, είναι η μετατροπή ενός αντικειμένου σε είδωλο, διευρύνοντας κατ' αυτόν τον τρόπο τα όρια της ανθρώπινης όρασης. Η επιστημονική του αξία έγκειται κυρίως στην ικανότητα απεικόνισης δομών, οι οποίες βρίσκονται πέρα από το όριο διακριτικής ικανότητας του γυμνού οφθαλμού, μέσω της δημιουργίας μεγεθυμένων και ευκρινών εικόνων. Το μικροσκόπιο συνιστά ένα προηγμένο οπτικό όργανο, το οποίο χρησιμοποιείται για την παρατήρηση αντικειμένων μικρών διαστάσεων, υπό σημαντική μεγέθυνση που δύναται να φθάσει έως και 2000×. Το όργανο αυτό συγκροτείται από τέσσερα θεμελιώδη μέρη: (α) μία πηγή φωτός, (β) έναν συγκεντρωτικό φακό, (γ) έναν αντικειμενικό φακό, και (δ) έναν προσοφθάλμιο φακό. Σταθερή επιδίωξη αποτελεί η παρατήρηση ολοένα και μικρότερων αντικειμένων και η επίτευξη ακριβέστερων απεικονίσεων. Η επιδίωξη αυτή έχει οδηγήσει σε συνεχή και πολυάριθμη τεχνολογική πρόοδο, με αποτέλεσμα η σύγχρονη μικροσκοπία να χρησιμοποιείται σε ποικίλα επιστημονικά πεδία και να παρέχει θεμελιώδεις πληροφορίες για την κατανόηση αντικειμένων, υλικών ή φυσικών φαινομένων[31-33].

Για μεγάλο χρονικό διάστημα, η οπτική μικροσκοπία (Optical Microscopy, OM) αποτέλεσε το κυρίαρχο και πλέον διαδεδομένο απεικονιστικό εργαλείο στη μελέτη των θετικών επιστημών. Πρόκειται για ένα συγκριτικά απλό σύστημα, στο οποίο το υπό εξέταση αντικείμενο φωτίζεται μέσω πηγής διερχόμενου φωτός, όπως οι λυχνίες αλογόνου, οι δίοδοι εκπομπής φωτός (LEDs) ή οι πηγές λέιζερ. Παρά τη θεμελιώδη σημασία της, η οπτική μικροσκοπία (Optical Microscopy, OM) παρουσιάζει ορισμένους περιορισμούς, εκ των οποίων ο σημαντικότερος αφορά την απώλεια διακριτικής ικανότητας σε πολύ υψηλές μεγεθύνσεις[34]. Προκειμένου να ξεπεραστούν οι περιορισμοί αυτοί, αναπτύχθηκαν εναλλακτικές τεχνικές μικροσκοπίας, οι οποίες βασίζονται σε διαφορετικές αρχές με σκοπό την δημιουργία εικόνας. Εξ αυτών, η ηλεκτρονική μικροσκοπία (Electron Microscopy, EM) κατέχει εξέχουσα θέση, καθώς εφαρμόζεται ευρέως τόσο στην έρευνα των υλικών, όσο και σε άλλες επιστήμες. Η κύρια διαφοροποίησή της έγκειται στην πηγή φωτισμού, η οποία χρησιμοποιεί δέσμη υψηλής ενέργειας ηλεκτρονίων, προσδίδοντας σημαντικά βελτιωμένη διακριτική ικανότητα και δυνατότητες απεικόνισης[35].

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) παρουσιάζει υψηλότερο επίπεδο πολυπλοκότητας σε σχέση με το οπτικό μικροσκόπιο, όπως απεικονίζεται σχηματικά στην εικόνα 6.



Εικόνα 6. Σχηματική απεικόνιση των διαφορών της διάταξης οπτικής μικροσκοπίας και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης

Επιπροσθέτως, η ηλεκτρονική μικροσκοπία (Electron Microscopy, EM) συγκαταλέγεται στις ελάχιστες απεικονιστικές και αναλυτικές τεχνικές που μπορούν να ανταποκριθούν αποτελεσματικά στην επιτακτική ανάγκη για εις βάθος χαρακτηρισμό της ύλης σε μικρο- και νανοκλίμακα. Χάρη στην εξαιρετική διακριτική της ικανότητα και την ευελιξία της, η ηλεκτρονική μικροσκοπία παρέχει χρήσιμες πληροφορίες όχι μόνο για τη μορφολογία και τη δομή των υλικών, αλλά και για τη χημική τους σύσταση (SEM-EDX). Οι δυνατότητες αυτές την καθιστούν αναντικατάστατο εργαλείο σε ένα ευρύ φάσμα επιστημονικών και τεχνολογικών πεδίων. Ως εκ τούτου, η ηλεκτρονική μικροσκοπία έχει εξελιχθεί σε τεχνική-κλειδί, γεφυρώνοντας το χάσμα μεταξύ θεμελιώδους έρευνας και εφαρμοσμένης καινοτομίας.

Πίνακας 1. Συγκεντρωτικός πίνακας διαφορών οπτικού και ηλεκτρονικού μικροσκοπίου

Μικροσκοπία	Οπτικό Μικροσκόπιο (ΟΜ)	Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM)
Αρχή λειτουργίας	Χρήση φωτός (ορατό φάσμα) για τον φωτισμό και τη μεγέθυνση του δείγματος.	Χρήση δέσμης ηλεκτρονίων που αλληλεπιδρούν με την επιφάνεια του δείγματος.
Πηγή	Λυχνία (π.χ. LED, αλογόνου).	Πηγή ηλεκτρονίων (π.χ. νήμα βολφραμίου).
Φακοί	Γυάλινοι φακοί (συγκεντρωτικός, αντικειμενικοί, προσοφθάλμιοι).	Ηλεκτρομαγνητικοί φακοί που εστιάζουν και κατευθύνουν τη δέσμη ηλεκτρονίων.
Μεγέθυνση	Συνήθως έως $\sim 2000\times$ (σε ειδικές περιπτώσεις λίγο περισσότερο).	Μπορεί να φτάσει $>100.000\times$.
Ανάλυση	Περιορίζεται από το μήκος κύματος του φωτός.	Πολύ υψηλή ανάλυση.
Εικόνα	Παρατηρείται απευθείας από το μάτι μέσω του προσοφθάλμιου φακού ή σε κάμερα.	Δημιουργείται ηλεκτρονικό σήμα που μετατρέπεται σε εικόνα σε οθόνη.
Πληροφορίες	Μορφολογία, βασική δομή, χρώματα (χρωστικές).	Μορφολογία επιφάνειας, τοπογραφία, σύσταση υλικών (μέσω EDX).
Δείγμα	Ελάχιστη προετοιμασία.	Συνήθως απαιτείται ειδική προετοιμασία στα μη αγωγά υλικά.
Περιβάλλον	Μπορεί να λειτουργεί σε ατμοσφαιρική πίεση.	Λειτουργεί σε υψηλό κενό.
Χρήσεις	Βιολογία, εκπαίδευση, βασική ανάλυση κυττάρων και ιστών.	Υλικά, νανοτεχνολογία, γεωλογία, βιοϊατρική έρευνα.

Όπως προαναφέρθηκε, πέραν από την απεικόνιση της μορφολογίας της επιφάνειας, μέσω της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM), σε συνδυασμό με τη φασματοσκοπία διασποράς ενέργειας ακτίνων-X (Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy, EDX), που παρέχει πληροφορίες για την χημική σύσταση, αλλά και την κατανομή των χημικών στοιχείων στην επιφάνεια του εκάστοτε υλικού (mapping), υπάρχει η δυνατότητα, τόσο της ποιοτικής, όσο και της ποσοτικής ανάλυσης του υλικού. Έτσι, έχει καταστεί ένα θεμελιώδες εργαλείο για τον ολοκληρωμένο χαρακτηρισμό των υλικών.

Αναλυτικότερα, όσων αναφέρθηκαν ανωτέρω, η σάρωση με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (Scanning Electron Microscopy, SEM) βασίζεται στη χρήση μιας εστιασμένης δέσμης ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας, η οποία σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος. Κατά την αλληλεπίδραση της δέσμης με τα άτομα του δείγματος, προκύπτουν διάφορα φαινόμενα σκέδασης, τα οποία μπορούν να είναι είτε ελαστικά, είτε ανελαστικά. Η ελαστική σκέδαση μεταβάλλει την κατεύθυνση των ηλεκτρονίων χωρίς απώλεια ενέργειας, ενώ η ανελαστική συνοδεύεται από μεταφορά μέρους της ενέργειας στο δείγμα.

Οι αλληλεπιδράσεις αυτές οδηγούν στη δημιουργία δευτερογενών ηλεκτρονίων (secondary electrons, SE), οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (backscattered electrons, BSE) και χαρακτηριστικών ακτίνων-X. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια παράγονται όταν τα ηλεκτρόνια της δέσμης συγκρούονται με άτομα του δείγματος και προκαλούν εκπομπή ηλεκτρονίων χαμηλής ενέργειας. Λόγω της αφθονίας τους, τα δευτερογενή ηλεκτρόνια αποτελούν το κυριότερο σήμα απεικόνισης στη SEM και χρησιμοποιούνται για την ανάδειξη της τοπογραφίας της επιφάνειας.

Αντίθετα, τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια προκύπτουν από ελαστικές συγκρούσεις των πρωτογενών ηλεκτρονίων με τα άτομα του δείγματος, με αποτέλεσμα να ανακλώνται υπό μεγάλες γωνίες. Η ένταση αυτού του σήματος σχετίζεται άμεσα με τον ατομικό αριθμό των στοιχείων, με συνέπεια οι περιοχές που περιέχουν βαρύτερα στοιχεία να εμφανίζονται φωτεινότερες στην εικόνα. Το σήμα αυτό αξιοποιείται κυρίως για πληροφορίες σχετικά με τη χημική σύσταση.

Παράλληλα, η αποδιέγερση των ατόμων του δείγματος μετά την αλληλεπίδραση με τη δέσμη οδηγεί στην εκπομπή χαρακτηριστικών ακτίνων-X. Το σήμα αυτό έχει ιδιαίτερη σημασία για αναλυτικούς σκοπούς, καθώς επιτρέπει τη στοιχειακή

ταυτοποίηση και ποσοτική ανάλυση μέσω τεχνικών όπως η φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς (EDS/EDX).

Ένας καθοριστικός παράγοντας στην ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM), είναι ο όγκος αλληλεπίδρασης, δηλαδή η τρισδιάστατη περιοχή εντός του δείγματος στην οποία διεισδύει η δέσμη ηλεκτρονίων και συμβαίνουν οι αντίστοιχες αλληλεπιδράσεις. Το μέγεθος του όγκου αλληλεπίδρασης εξαρτάται, από την τάση επιτάχυνσης της δέσμης, τη φύση του δείγματος, καθώς και τις συνθήκες προετοιμασίας του. Υψηλότερη τάση επιτάχυνσης συνεπάγεται μεγαλύτερο βάθος διείσδυσης και, συνεπώς, μεγαλύτερο όγκο αλληλεπίδρασης.

Συνολικά, η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) παρέχει πολύτιμες πληροφορίες σχετικά με τη μορφολογία και τη χημική σύσταση, μέσω ανάλυσης ακτίνων-X. Η χρήση διαφορετικών σημάτων (δευτερογενών ηλεκτρονίων, οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων και ακτίνων-X), καθιστά την τεχνική εξαιρετικά ευέλικτη για ποιοτική και ποσοτική ανάλυση σε ευρύ φάσμα επιστημονικών εφαρμογών.

Συνεπώς, η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM), προσφέρει πλούτο πληροφοριών και υπερβαίνει τους περισσότερους περιορισμούς της οπτικής μικροσκοπίας. Ωστόσο, για δείγματα που είναι ιδιαίτερα ευαίσθητα στη δέσμη ηλεκτρονίων, όπως βιολογικά δείγματα ή συνθετικά οργανικά πολυμερή υλικά, έχουν αναπτυχθεί εναλλακτικές προσεγγίσεις σε σχέση με τη συμβατική SEM.

Δύο κύριες παραλλαγές περιλαμβάνουν το μικροσκόπιο χαμηλής τάσης (low-voltage SEM) και την περιβαλλοντική ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (ESEM). Η πρώτη μέθοδος επιτρέπει την απεικόνιση με τάσεις της τάξης μερικών δεκάδων βολτ, επιτυγχάνοντας ικανοποιητική ανάλυση. Η δυνατότητα αυτή καθιστά τη συγκεκριμένη τεχνική ιδιαίτερα χρήσιμη σε περιπτώσεις δειγμάτων που παρουσιάζουν προβλήματα φόρτισης ή αλλοιώνονται εύκολα υπό υψηλή ενέργεια ηλεκτρονίων.

Από την άλλη πλευρά, η χρήση χαμηλής τάσης και υψηλής έντασης δέσμης, η οποία είναι απαραίτητη για την ανάλυση μέσω φασματοσκοπίας ενεργειακής διασποράς (EDS) και για την ανίχνευση ορισμένων στοιχείων, παρουσιάζει μεγαλύτερες δυσκολίες. Η περιβαλλοντική ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (ESEM) αποτελεί μια παραλλαγή της συμβατικής SEM, η οποία μπορεί να λειτουργεί σε πιέσεις που

φτάνουν, τουλάχιστον, το επίπεδο που απαιτείται για την παρατήρηση απεσταγμένου νερού σε υγρή μορφή.

Το συγκεκριμένο μικροσκόπιο δίνει τη δυνατότητα απεικόνισης μη επιστρωμένων δειγμάτων, καθώς τα συσσωρευμένα ηλεκτρικά φορτία, αλλά και τα ηλεκτρόνια της δέσμης, διασκορπίζονται μέσω συγκρούσεων με τα μόρια αερίου που βρίσκονται εντός του θαλάμου του μικροσκοπίου[36, 37].

Επιπλέον, ο συνδυασμός της απεικόνισης μέσω SEM, με την ποιοτική και ποσοτική στοιχειακή ανάλυση, που παρέχεται από την τεχνική φασματοσκοπίας ενεργειακής διασποράς (EDS), έχει καταστήσει τη μέθοδο (SEM-EDS/SEM-EDX) αυτή ένα από τα πιο ισχυρά εργαλεία στη σύγχρονη επιστημονική έρευνα.

Οι ακτίνες-X είναι υψηλής ενέργειας φωτόνια που προκύπτουν από ηλεκτρονικές μεταπτώσεις στα άτομα ενός στερεού δείγματος, το οποίο βομβαρδίζεται από δέσμη επιταχυνόμενων ηλεκτρονίων. Τυπικά, το προσπίπτον ηλεκτρόνιο εκτινάσσει ένα ηλεκτρόνιο από τη στοιβάδα K ($n = 1$) του μετάλλου, αφήνοντας ένα κενό ή μια «οπή» στη συγκεκριμένη στοιβάδα. Εάν ένα ηλεκτρόνιο από άλλη στοιβάδα καταλάβει το κενό αυτό (ηλεκτρονική μετάπτωση), τότε εκπέμπονται ακτίνες-X. Οι μεταπτώσεις προς τη στοιβάδα K ($n = 1$) ονομάζονται K-ακτίνες-X, εκείνες προς τη στοιβάδα L ($n = 2$) ονομάζονται L-ακτίνες-X, ενώ οι μεταπτώσεις προς τη στοιβάδα M ($n = 3$) είναι οι M-ακτίνες-X. Οι μεταπτώσεις αυτές είναι χαρακτηριστικές για κάθε χημικό στοιχείο, γεγονός που αποτέλεσε τη βάση για την ανάπτυξη των συστημάτων ανίχνευσης EDS.

Όπως αναφέρθηκε, ο όγκος αλληλεπίδρασης και ο όγκος από τον οποίο παράγονται οι ακτίνες-X αποτελούν κρίσιμους παράγοντες για την ποιότητα του τελικού φάσματος EDS. Επιπλέον, η ένταση του παραγόμενου σήματος εξαρτάται άμεσα από την ενέργεια των ακτίνων-X και το ατομικό βάρος του κάθε στοιχείου - δείγματος.

Οι χαρακτηριστικές αυτές ακτίνες-X αποτελούν τα αναλυτικά σήματα που χρησιμοποιούνται για χημική ανάλυση. Το φάσμα των ακτίνων-X που εκπέμπεται από το δείγμα παρέχει τόσο ποιοτική όσο και ποσοτική πληροφορία, επιτρέποντας τον προσδιορισμό των στοιχείων που περιέχονται στο δείγμα, καθώς και την ποσοτική εκτίμηση της συγκέντρωσής τους. Εκτός από τις εκπεμπόμενες ακτίνες-X, μπορεί επίσης να παραχθεί και ένα μικρό ποσοστό δευτερογενών ακτίνων-X, οι οποίες

προκαλούνται όταν οι πρωτογενείς ακτίνες-X διέλθουν μέσα από το δείγμα και αλληλεπιδράσουν με τα άτομα του [36, 38-40].

Τέλος, η προετοιμασία των δειγμάτων για παρατήρηση στο SEM-EDX αποτελεί το σημαντικότερο βήμα για την αποτελεσματική λήψη εικόνας και την ακριβή αναλυτική αξιολόγηση. Η δέσμη ηλεκτρονίων είναι ιδιαίτερα υψηλής ενέργειας και ο αριθμός ηλεκτρονίων που προσπίπτουν στο δείγμα είναι μεγαλύτερος από εκείνον που εξέρχεται από αυτό. Κατά συνέπεια, συσσωρεύεται περίσσεια ηλεκτρονίων στην επιφάνεια του δείγματος, γεγονός που καθιστά αναγκαίο το δείγμα να είναι ηλεκτρικά αγωγίμο.

Συνεπώς, στην περίπτωση μη αγωγίμων δειγμάτων, όπως κεραμικά υλικά, πολυμερή ή βιολογικά δείγματα, είναι απαραίτητη η επικάλυψη της επιφάνειας με ένα πολύ λεπτό στρώμα αγωγίμου υλικού. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί είτε με εναπόθεση άνθρακα μέσω υψηλού κενού (high vacuum evaporation coating), είτε με τη χρήση λεπτού επιστρώματος χρυσού, κράματος χρυσού/παλλαδίου ή πλατίνας με τη μέθοδο sputtering, για την επίτευξη καλύτερης εικόνας και αποτελεσμάτων[41].

1.2.4 Πολυφασματική απεικόνιση (Multispectral Imaging, MSI)

Η πολυφασματική απεικόνιση (Multispectral Imaging, MSI), είναι μια μη επεμβατική τεχνική απεικόνισης κατά την οποία ένα αντικείμενο καταγράφεται υπό υπεριώδη, ορατή και υπέρυθη ακτινοβολία, επιτρέποντας τον εντοπισμό χαρακτηριστικών που παραμένουν αόρατα στο ανθρώπινο μάτι[10, 42].

Η μέθοδος αναπτύχθηκε αρχικά για εφαρμογές τηλεπισκόπησης, όπως η μελέτη και παρακολούθηση περιβαλλοντικών μεταβολών, αλλά στη συνέχεια βρήκε ευρεία χρήση σε ποικίλα επιστημονικά πεδία, μεταξύ των οποίων η ιατρική απεικόνιση, η γεωργία, η επιστήμη και τεχνολογία τροφίμων, η επιστήμη των υλικών, αντικείμενα πολιτιστικής κληρονομιάς κ.α[12, 43, 44].

Ένα από τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα της πολυφασματικής απεικόνισης για την έρευνα της πολιτιστικής κληρονομιάς είναι ότι δεν απαιτείται λήψη δειγμάτων από το αντικείμενο. Υλικά όπως τα μελάνια και η περγαμηνή, αλληλεπιδρούν με τα διαφορετικά μήκη κύματος του φωτός με ποικίλους τρόπους, για παράδειγμα, το μεταλλογαλλικό μελάνι (iron-gall ink) που έχει ως βάση τον σίδηρο, αντανακλά την

υπέρυθρη ακτινοβολία, ενώ το μελάνι με βάση τον άνθρακα την απορροφά. Ως εκ τούτου, η πολυφασματική απεικόνιση δύναται να διακρίνει διαφορετικά είδη μελανιών και χρωστικών, να αποκαλύψει κρυμμένα ή αποσβεσμένα χαρακτηριστικά, καθώς και να παρέχει χρήσιμες πληροφορίες για την τρέχουσα κατάσταση διατήρησης ενός αντικειμένου. Οι πληροφορίες αυτές είναι ιδιαιτέρως πολύτιμες για την συντήρηση του αντικειμένου και εν γένει, για την επιστήμη της συντήρησης[11, 45, 46].

Η πολυφασματική απεικόνιση ως τεχνική, και πιο συγκεκριμένα το VideometerLab που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διατριβή αποτελεί ένα υψηλών επιδόσεων σύστημα φασματικής απεικόνισης, με εφαρμογές σε ένα ευρύ φάσμα βιομηχανικών και ερευνητικών πεδίων. Η συσκευή χρησιμοποιείται για την απεικόνιση της χημικής σύστασης, των χρωμάτων ή των επιφανειακών δομών, παρέχοντας ακριβή και αξιόπιστα δεδομένα. Αποτελεί ένα εύχρηστο ολοκληρωμένο σύστημα, το οποίο συνδυάζει πηγή φωτισμού και κάμερα, τα οποία είναι συνδεδεμένα με υπολογιστή, γεγονός που υποδεικνύει τεχνολογία με προηγμένες μεθόδους ψηφιακής ανάλυσης εικόνας και στατιστικής επεξεργασίας[47].

Η συγκεκριμένη τεχνολογία είναι ιδιαίτερα χρήσιμη τόσο για ποσοτικές μετρήσεις των χημικών, όσο και των οπτικών ιδιοτήτων των δειγμάτων ή των επιφανειών. Η απεικόνιση καθίσταται σημαντική όταν απαιτείται προσομοίωση της ανθρώπινης όρασης και εξάλειψη της υποκειμενικής αξιολόγησης. Είναι επίσης ιδανική για περιπτώσεις όπου τα δείγματα είναι ανομοιογενή ή όταν είναι αναγκαία η εστίαση σε συγκεκριμένες περιοχές τους, καθώς και σε εφαρμογές όπου το σχήμα και η υφή του αντικειμένου παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον.

Με τη χρήση τεχνολογίας φωτισμού LED, το VideometerLab, συνδυάζει μετρήσεις έως και σε 20 διαφορετικά μήκη κύματος σε μία ενιαία, υψηλής ανάλυσης φασματική εικόνα. Κάθε pixel της εικόνας, αντιστοιχεί σε ένα πλήρες φάσμα, επιτρέποντας την εις βάθος φασματική ανάλυση. Το σύστημα καλύπτει μήκη κύματος από 365nm έως 970 nm, περιλαμβάνοντας επιλεγμένες φασματικές περιοχές που ανήκουν από το υπεριώδες, μέχρι το εγγύς υπέρυθρο (Near-Infrared, NIR).

Εκτενέστερα, το σύστημα φασματικής απεικόνισης παρέχει εξαιρετικά ομοιογενή και διάχυτο φωτισμό, διασφαλίζοντας την αξιοπιστία των μετρήσεων. Η διαδικασία ανάλυσης μιας φασματικής εικόνας ολοκληρώνεται σε περίπου δέκα δευτερόλεπτα, ενώ το όργανο υποστηρίζει έως και είκοσι διαφορετικά μήκη κύματος, αποδίδοντας

εικόνες υψηλής ανάλυσης της τάξης των 6 έως 12 megapixels ανά μήκος κύματος. Η ευκολία βαθμονόμησης του οργάνου, οι ακριβείς και σύντομες μετρήσεις, καθώς και η αυτόματη προσαρμογή της θέσης του φωτισμού σε σχέση με το δείγμα, βελτιστοποιεί τον φωτισμό ανάλογα με τις εκάστοτε συνθήκες. Ιδιαίτερη σημασία έχει η δυνατότητα λήψης δεδομένων στο εγγύς υπέρυθρο, που παρέχει πληροφορίες για τη χημική σύσταση των δειγμάτων, καθώς και η συλλογή δεδομένων από την υπεριώδη ανάκλαση, διευρύνοντας τις δυνατότητες φασματικής ανάλυσης. Σε σύγκριση με την παραδοσιακή τεχνολογία RGB, το σύστημα επιτυγχάνει ακριβέστερο προσδιορισμό χρώματος, ενώ η ανεξάρτητη και αυτοματοποιημένη ρύθμιση της έντασης φωτός σε κάθε φασματική ζώνη, βελτιώνει τον λόγο σήματος προς θόρυβο. Επιπρόσθετα, η μεγάλη διάρκεια ζωής των πηγών φωτός, που μπορεί να φτάσει έως και τις 100.000 ώρες, μειώνει σημαντικά την ανάγκη συντήρησης, ενώ η χρήση τεχνολογίας LED προσδίδει μεγαλύτερη σταθερότητα σε σχέση με τις συμβατικές πηγές.

Συνολικά, η πολυφασματική απεικόνιση ως τεχνική αποτελεί ένα σύγχρονο και αξιόπιστο εργαλείο για την ακριβή και αντικειμενική μέτρηση των χημικών και οπτικών ιδιοτήτων των δειγμάτων. Ο συνδυασμός τεχνολογικής καινοτομίας και ευκολίας χρήσης, καθιστά το σύστημα αυτό ιδιαίτερα χρήσιμο για επιστημονικές και βιομηχανικές εφαρμογές που απαιτούν υψηλή ακρίβεια και αντικειμενικά αποτελέσματα σε σύντομο χρονικό διάστημα.

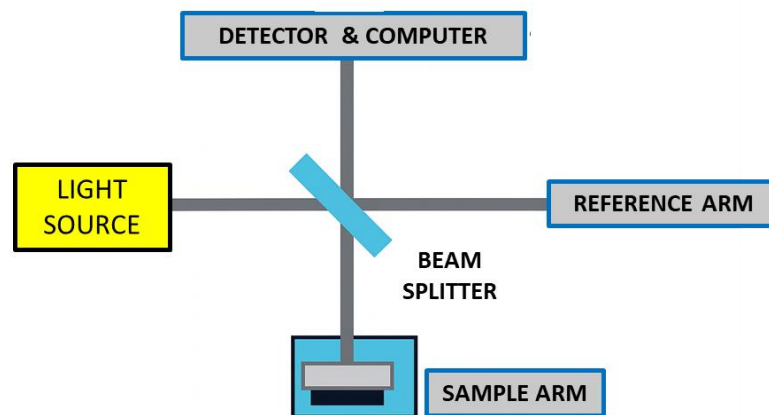
1.2.5 Προφίλομετρία (Profilometry)

Η Συμβολομετρία Λευκού Φωτός (WLI) ή προφίλομετρία (Profilometry) αποτελεί μια οπτική τεχνική υψηλής ακρίβειας, η οποία αξιοποιεί το φως ως εργαλείο για τη λήψη εικόνων μεγάλης ανάλυσης σε ευρύ φάσμα υλικών. Η βασική ιδέα της μεθόδου έγκειται στη μέτρηση της χρονικής καθυστέρησης του ανακλώμενου φωτός από το δείγμα, μέσω της ανάλυσης της έντασης συμβολής που προκύπτει όταν το σήμα από το δείγμα επικαλύπτεται με το σήμα που ανακλάται σε μια επιφάνεια αναφοράς. Το συμβολικό σήμα που εντοπίζεται επιτρέπει την ακριβή εξαγωγή τιμών απόστασης ή παραμέτρων όπως διαφορετικά βάθη του δείγματος (τραχύτητα επιφανειών)[48, 49].

Χάρη σε αυτή την ιδιότητα, η Συμβολομετρία Λευκού Φωτός (WLI) ή προφίλομετρία (Profilometry), μπορεί να εφαρμοστεί τόσο για μετρολογικές εφαρμογές (π.χ. μέτρηση πάχους λεπτών επιστρώσεων, χαρακτηρισμός επιφανειών),

όσο και για βιοϊατρικές απεικονίσεις υψηλής ανάλυσης (π.χ. οφθαλμολογία). Τα τελευταία είκοσι χρόνια, η μέθοδος έχει εντυπωσιακή ανάπτυξη, τόσο σε ερευνητικό όσο και σε εφαρμοσμένο επίπεδο. Οι τεχνολογικές αυτές εξελίξεις κατέστησαν εφικτή τη μετάβαση της μεθόδου από ένα εργαστηριακό εργαλείο, σε μια ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδο, σύμφωνα με την σύγχρονη οπτική τεχνολογία. Πρόκειται, επομένως, για μια τεχνική που συνδυάζει μη καταστροφικό χαρακτήρα και παρέχει αποτελέσματα με ακρίβεια μικρομέτρων στην καταγραφή τοπογραφικών δομών[50-52].

Τέλος, παρόμοιες τεχνικές έχουν χρησιμοποιηθεί και στη μελέτη αντικειμένων πολιτισμού, καθώς είναι μη- καταστροφική τεχνική, αφού δεν προϋποθέτει προετοιμασία δείγματος και ο φωτισμός του αντικειμένου δεν επιφέρει αλλοιώσεις[53, 54].



Εικόνα 7. Σχηματική απεικόνιση αρχής λειτουργίας προφίλομετρίας

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 1- ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1. Stratis, J.A., et al., *Enhancing the examination workflow for Byzantine icons: Implementation of information technology tools in a traditional context*. Journal of Cultural Heritage, 2014. **15**(1): p. 85-91.
2. Elias, M., N. Mas, and P. Cotte, *Review of several optical non-destructive analyses of an easel painting. Complementarity and crosschecking of the results*. Journal of Cultural Heritage, 2011. **12**(4): p. 335-345.
3. Varfi, G.T., et al. *Nondestructive Assessment of Post-Byzantine Icon*. in *Advanced Nondestructive and Structural Techniques for Diagnosis, Redesign and Health Monitoring for the Preservation of Cultural Heritage*. 2022. Cham: Springer International Publishing.
4. Varfi, G.T., et al. *Nondestructive Assessment of Hidden Information in a Post-byzantine Icon*. in *Advanced Nondestructive and Structural Techniques for Diagnosis, Redesign and Health Monitoring for the Preservation of Cultural Heritage*. 2024. Cham: Springer Nature Switzerland.
5. Varfi, G.T., et al. *A Multidisciplinary Non-Invasive Approach for the Examination of a Wooden Panel Painting*. Heritage, 2025. **8**, DOI: 10.3390/heritage8070271.
6. Andrić, V., et al., *Evaluation of pattern recognition techniques for the attribution of cultural heritage objects based on the qualitative XRF data*. Microchemical Journal, 2021. **167**: p. 106267.
7. Kokiasmenou, E., et al., *Macroscopic XRF imaging in unravelling polychromy on Mycenaean wall-paintings from the Palace of Nestor at Pylos*. Journal of Archaeological Science: Reports, 2020. **29**: p. 102079.
8. Hoffmann, P., et al., *MA-XRF investigation of the Altenberg Retable from 1330*. X-Ray Spectrometry, 2018. **47**(3): p. 215-222.
9. Mastrotheodoros, G.P., et al., *MA-XRF investigation of a 17th century icon by the renowned painter Theodoros Poulakis*. Journal of Archaeological Science: Reports, 2024. **53**: p. 104313.
10. Jones, C., et al., *Understanding multispectral imaging of cultural heritage: Determining best practice in MSI analysis of historical artefacts*. Journal of Cultural Heritage, 2020. **45**: p. 339-350.
11. Cosentino, A., *Identification of pigments by multispectral imaging; a flowchart method*. Heritage Science, 2014. **2**(1): p. 8.
12. Li, H., et al., *A high-efficiency acquisition method of LED-multispectral images based on frequency-division modulation and RGB camera*. Optics Communications, 2021. **480**: p. 126492.

13. Varfi, G.T., et al. *Evaluation of Materials and Techniques of a Nineteenth Century Hieratic Manuscript*. in *Advanced Nondestructive and Structural Techniques for Diagnosis, Redesign and Health Monitoring for the Preservation of Cultural Heritage*. 2024. Cham: Springer Nature Switzerland.
14. Chiappe, C., C.S. Pomelli, and S. Sartini, *Combined Use of Scanning Electron Microscopy–Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy and Fourier Transform Infrared Imaging Coupled with Principal Component Analysis in the Study of Ancient Egyptian Papyri*. ACS Omega, 2019. **4**(26): p. 22041-22047.
15. Rossi, C., et al. *Application of Multispectral Imaging and Portable Spectroscopic Instruments to the Analysis of an Ancient Persian Illuminated Manuscript*. Sensors, 2021. **21**, DOI: 10.3390/s21154998.
16. Luízar Obregón, C., et al., *XRF elemental analysis of inks in South American manuscripts from 1779 to 1825*. Heritage Science, 2021. **9**(1): p. 147.
17. Sansonetti, A., et al., *A review in using agar gels for cleaning art surfaces*. Journal of Cultural Heritage, 2020. **44**: p. 285-296.
18. Giraud, T., et al., *Use of gels for the cleaning of archaeological metals. Case study of silver-plated copper alloy coins*. Journal of Cultural Heritage, 2021. **52**: p. 73-83.
19. Θ.Ματίκας, Δ.Α., *Μη Καταστροφικοί Έλεγχοι*, Σ.Ε.Α. ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΩΝ, Editor. 2015.
20. Avdelidis, N.P. and A. Moropoulou, *Emissivity considerations in building thermography*. Energy and Buildings, 2003. **35**(7): p. 663-667.
21. Avdelidis, N.P. and A. Moropoulou, *Applications of infrared thermography for the investigation of historic structures*. Journal of Cultural Heritage, 2004. **5**(1): p. 119-127.
22. Avdelidis, N.P., A. Moropoulou, and E. Delegou, *A thermographic study for the assessment of historic structures*. 2004.
23. Kordatos, E.Z., et al., *Infrared thermographic inspection of murals and characterization of degradation in historic monuments*. Construction and Building Materials, 2013. **48**: p. 1261-1265.
24. Kordatos, E., et al., *Application of IR thermography to damage characterization of structures and the diagnosis of historic monuments*. 2012, Conference: 5th International Conference on Emerging Technologies in Non-Destructive Testing, NDT. 77-81.
25. Κουή, Μ., et al., *Μη Καταστρεπτικές και Φασματοσκοπικές Μέθοδοι Εξέτασης των Υλικών*. 2015.

26. Bonizzoni, L., *ED-XRF analysis for Cultural Heritage: Is quantitative evaluation always essential?* Journal of Physics: Conference Series, 2015. **630**.
27. Trentelman, K.e.a., *The Examination of Works of Art Using in Situ XRF Line and Area Scans.* "X-Ray Spectrometry. " 39.3 (2010): 159–166. Web., 2010.
28. Savin, S.L.P., et al., *The applications of X-ray absorption spectroscopy in the study of nanocrystalline materials and electrochemical systems.* Comptes Rendus Chimie, 2008. **11**(9): p. 948-963.
29. Marguá, E., I. Queralt, and E. de Almeida, *X-ray fluorescence spectrometry for environmental analysis: Basic principles, instrumentation, applications and recent trends.* Chemosphere, 2022. **303**: p. 135006.
30. Holmes, K., M. Elkington, and P. Harris, *Clark's Essential Physics in Imaging for Radiographers.* 2013. 1-177.
31. Girão, A., G. Caputo, and M. Ferro, *Application of Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (SEM-EDS).* 2017.
32. William J, C., *Under the microscope : a brief history of microscopy*, in *internetarchivebooks*;. 2006: Hackensack, NJ : World Scientific.
33. Haynes, R.R., 1927, *Optical microscopy of materials / R. Haynes.* Glasgow : International Textbook Co (1984).
34. Török, P. and F.-J. Kao, *Optical Imaging and Microscopy: Techniques and Advanced Systems.* Vol. 87. 2003.
35. Egerton, R., *Physical principles of electron microscopy: An introduction to TEM, SEM, and AEM.* 2005.
36. Goodhew, P., *Electron microscopy and analysis.* (2001)
37. Franziska, L.g., *Scanning electron microscopy: preparation and imaging for SEM.*, *Methods in molecular biology* (Clifton, N.J.), (2012).
38. Bell, D., Garratt-Reed, A., *Energy Dispersive X-ray Analysis in the Electron Microscope* ed. s. ed.). (2003). Garland Science.
39. Tillová, E., et al., *Scanning electron microscopy identification of intermetallic phases in Al-Si cast alloys.* Acta Metallurgica Slovaca - Conference, 2013. **3**.
40. Kazmiruk, V., *Scanning Electron Microscopy.* 2012, IntechOpen: Rijeka.
41. Echlin, P., *Handbook of Sample Preparation for Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis.* 2009.
42. Hain, M., J. Bartl, and V. Jacko, *Multispectral analysis of cultural heritage artefacts.* Measurement Science Review, 2003. **3**.

43. Simon Chane, C., et al., *Integration of 3D and multispectral data for cultural heritage applications: Survey and perspectives*. Image and Vision Computing, 2013. **31**(1): p. 91-102.
44. Kawakami, R., et al. *High-resolution hyperspectral imaging via matrix factorization*. in CVPR 2011. 2011.
45. Ricci, M., et al., *Surface and Interface Investigation of a 15th Century Wall Painting Using Multispectral Imaging and Pulse-Compression Infrared Thermography*. Coatings, 2021. **11**(5).
46. Havermans, J., H. Aziz, and H. Scholten, *Non Destructive Detection of Iron Gall Inks by Means of Multispectral Imaging Part 1: Development of the Detection System*. Restaurator-international Journal for The Preservation of Library and Archival Material - RESTAURATOR, 2003. **24**: p. 55-60.
47. Videometer, *Installation and Maintenance manual VideometerLab 4 – Spectral imaging made easy*. 2020.
48. Torga, J., *Spectral Low Coherence Interferometry: A Complete Analysis of the Detection System and the Signal Processing*. 2012.
49. Danielson, B.L. and C.Y. Boisrobert, *Absolute optical ranging using low coherence interferometry*. Applied Optics, 1991. **30**(21): p. 2975-2979.
50. Wiesauer, K., et al., *En-face scanning optical coherence tomography with ultra-high resolution for material investigation*. Optics Express, 2005. **13**(3): p. 1015-1024.
51. Wiesner, M., et al., *Optical coherence tomography for process control of laser micromachining*. Review of Scientific Instruments, 2010. **81**(3): p. 033705.
52. Leach, R., et al., *Open questions in surface topography measurement: a roadmap*. Surface Topography: Metrology and Properties, 2015. **3**: p. 013001.
53. Targowski, P. and M. Iwanicka, *Optical Coherence Tomography: its role in the non-invasive structural examination and conservation of cultural heritage objects—a review*. Applied Physics A, 2011. **106**.
54. Avdelidis, N.P., et al., *Surface roughness evaluation of marble by 3D laser profilometry and pulsed thermography*. NDT & E International, 2004. **37**(7): p. 571-575.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 – ΦΟΡΗΤΕΣ ΕΙΚΟΝΕΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 – ΦΟΡΗΤΕΣ ΕΙΚΟΝΕΣ

2.1 Θεωρητική προσέγγιση

Ο όρος *μεταβυζαντινές εικόνες* χρησιμοποιείται για την παραγωγή εικόνων, που χρονικά οριοθετούνται μετά την Άλωση της Κωνσταντινούπολεως (1453), έως και τους νεότερους χρόνους. Σημαντικά κέντρα υπήρξαν η Κρήτη υπό ενετική κυριαρχία, αλλά και περιοχές όπως η Ήπειρος (π.χ. Χιοναδίτες, Καπεσοβίτες), ή η Μακεδονία (π.χ. Γαλατσιάνοι)[1, 2]. Η μελέτη των έργων αυτών επικεντρώνεται σε ποικίλες θεματικές διαστάσεις, όπως οι τεχνικές και τα υλικά της κατασκευής (π.χ. αυγοτέμπερα σε ξύλινο φορέα), ή η εξέλιξη των εικονογραφικών στοιχείων και ο τρόπος με τον οποίο αποδίδονται στην εικόνα, καθώς και η διαφοροποίηση των στοιχείων με βάση τις επιρροές των εκάστοτε σχολών (π.χ. κρητική, ηπειρώτικη).

Παράλληλα, σημαντικό ερευνητικό ενδιαφέρον, παρουσιάζουν ζητήματα όπως η συντήρηση και η αποκατάσταση των φορητών εικόνων, όπου οι μελέτες περιπτώσεων προερχόμενες, είτε από μοναστήρια και ενορίες, είτε από ιδιωτικές συλλογές, αναδεικνύουν την πολυμορφία και το ενδιαφέρον που παρουσιάζει η μεταβυζαντινή εικονογραφική παραγωγή. Ακόμη, αξίζει να αναφερθεί ότι, επειδή οι εικόνες αποτελούσαν και αντικείμενα λατρείας, πέραν του πολιτιστικού ενδιαφέροντός τους, υπήρχαν περιπτώσεις όπου βαριές φθορές ή παραστάσεις που δεν διακρίνονταν εύκολα λόγω παλαιότητας, πολύ συχνά επιζωγραφίζονταν[3].

Οι εικόνες κατασκευάζονται από διάφορα είδη ξύλου ως *υπόστρωμα*, όπως κυπαρίσσι, καρυδιά, πεύκο και άλλα. Όταν έχουν μεγαλύτερες διαστάσεις, οι κάθετες σανίδες ενώνονται συνήθως με δύο οριζόντια ξύλα, τα τρέσσα. Συχνά οι εικόνες περιβάλλονται από λοξόπλευρο πλαίσιο, σκαλισμένο στο ίδιο το ξύλο ή καρφωμένο επάνω του, το οποίο αποτελεί αναπόσπαστο μέρος τους και πολλές φορές φιλοτεχνείται ως προέκταση του διακόσμου. Ο ξύλινος φορέας της εικόνας αποτελεί το θεμέλιο επάνω στο οποίο ο ζωγράφος αναπτύσσει το καλλιτεχνικό του έργο. Πριν επιλέξει μια σανίδα για να φιλοτεχνήσει την εικόνα, ο αγιογράφος έδινε ιδιαίτερη προσοχή στο είδος του ξύλου και στην κατάσταση διατήρησής του[3, 4].

Η πιο διαδεδομένη τεχνική στην αιογραφία είναι η αιοτέμπερα, όπου το χρώμα διαλύεται σε κρόκο αιοού και ζύδι, το οποίο εμποδίζει την ανάπτυξη μούχλας. Συνήθως, η παράσταση ζωγραφίζεται πάνω σε στρώμα προετοιμασίας, το οποίο στις περισσότερες περιπτώσεις αποτελείται από γύψο ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ή ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3) και οι οπτικές ιδιότητές του (π.χ. δείκτης διάθλασης, συντελεστής ανάκλασης), επιδρούν στην οπτική συμπεριφορά των υπερκείμενων στρωμάτων. Ακόμη, η προετοιμασία απλώνεται πάνω σε ύφασμα, με σκοπό την εξομάλυνση των παραμορφώσεων του υποστρώματος και την ενίσχυση της σταθερότητας. Πολύ συχνά όμως, υπάρχουν και εικόνες όπου λείπει το ύφασμα, ή δεν υπάρχει προετοιμασία. Στη συνέχεια, ο αιογράφος χαράζει πρώτα τη σύνθεση πάνω στην προετοιμασία, ενώ στις εικόνες που έχουν χρυσό κάμπο, ακολουθεί το χρύσωμα με φύλλα χρυσού, που εναποτίθενται πάνω στην προετοιμασία με το αμπόλι (μπόλο), μια «ειδική κόλλα» κόκκινου συνήθως χρώματος. Ακολουθούν τα στρώματα της ζωγραφικής επιφάνειας και στο τέλος το βερνίκι, που προστατεύει το χρώμα και συγχρόνως του δίνει στιλπνότητα και ζωντάνια[4, 5].

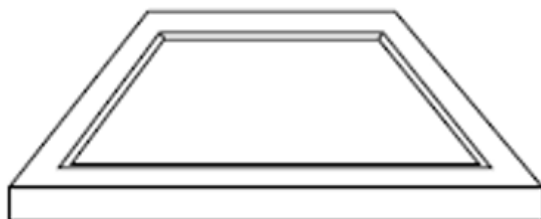
Συνεπώς, η φορητή εικόνα είναι ένα έργο τέχνης με σύνθετη δομή. Αποτελείται από πολυάριθμα υλικά και πολλαπλά διαφορετικά στρώματα. Το παρακάτω σχέδιο περιγράφει μια συνήθη και ολοκληρωμένη στρωματογραφία μιας εικόνας. Συχνά, σε αρκετές περιπτώσεις δεν συναντώνται όλα τα στρώματα, όμως πάντοτε υπάρχουν τουλάχιστον τα δύο απαραίτητα: ο ξύλινος φορέας και η ζωγραφική επιφάνεια[4, 6].



Εικόνα 8. Στρωματογραφική τομή εικόνας

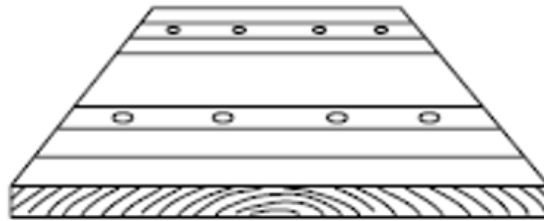
Με το πέρασμα όμως των χρόνων, οι φορητές εικόνες αποκτούν διάφορες φθορές λόγω παλαιότητας, η παθολογία των οποίων μπορεί να επηρεάσει όλα τα στρώματα, από τον ξύλινο φορέα έως και το βερνίκι. Συνεπώς, η καλή κατασκευή μιας εικόνας είναι σημαντική προϋπόθεση για την διατήρησή της στον χρόνο.

Αρχικά, ως ξύλινο υπόστρωμα, οι σανίδες που επιλέγονταν ήταν συνήθως μονοκόμματα και λεπτές. Με την πάροδο του χρόνου, ωστόσο, τα προβλήματα που ανέκυπταν —όπως η παραμόρφωση και το σκέβρωμα του ξύλου— οδήγησαν τους καλλιτέχνες στην επιλογή σανιδών μεγαλύτερου πάχους και αυξημένης αντοχής. Προκειμένου να περιοριστούν περαιτέρω οι φθορές, συνηθιζόταν η αφαίρεση ενός λεπτού στρώματος ξύλου από την πρόσθια επιφάνεια της σανίδας, διαδικασία που είχε ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μιας προστατευτικής, αυτόξυλης κορνίζας (εικόνα 9), η οποία συνέβαλλε στη σταθεροποίηση και τη διατήρηση του έργου.

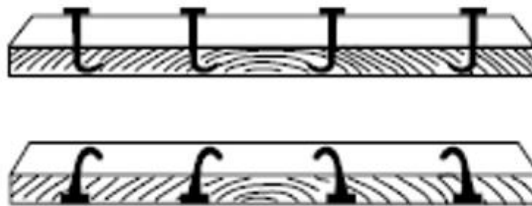


Εικόνα 9. Αυτόξυλη κορνίζα

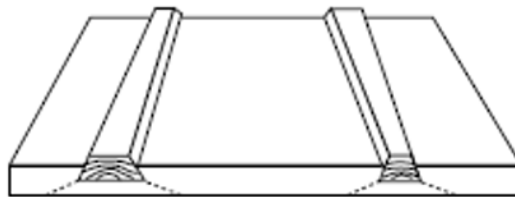
Για την ενίσχυση της σταθερότητας και την πρόσθετη προστασία του ξύλινου φορέα, στην οπίσθια επιφάνεια τοποθετούνταν τα λεγόμενα *τρέσα* (εικόνα 10). Η τοποθέτησή τους πραγματοποιούνταν κάθετα προς τα νερά του ξύλου, ενώ με βάση τον τρόπο στήριξής τους στον ξύλινο φορέα, διακρίνονται δύο κύριους τύπους: α) τα καρφωτά τρέσα (εικόνα 11), προσαρμοσμένα με σιδερένια καρφιά τοποθετημένα κάθετα στο πάχος του ξύλου, είτε από την πρόσθια προς την οπίσθια επιφάνεια της εικόνας είτε αντίστροφα, και β) τα συρταρωτά τρέσα (εικόνα 12), τα οποία εισάγονται και κινούνται μέσα σε αυλάκια λαξευμένα στον ξύλινο φορέα.



Εικόνα 10. Σημεία τοποθέτησης τρέσων στην οπίσθια επιφάνεια



Εικόνα 11. Καρφωτά τρέσα α) από την επιφάνεια προς τον ξύλινο φορέα β) από το ξύλινο φορέα προς την επιφάνεια



Εικόνα 12. Συρταρωτά τρέσα

Τέλος, οι βασικοί παράγοντες που συμβάλλουν στην αλλοίωση και τη φθορά του ξύλου ταξινομούνται σε δύο κύριες κατηγορίες: α) τους αβιοτικούς παράγοντες, οι οποίοι περιλαμβάνουν π.χ. τις κλιματολογικές συνθήκες, τις μηχανικές καταπονήσεις, την επίδραση της φωτιάς κ.α., και β) τους βιολογικούς παράγοντες, όπως έντομα, μύκητες και άλλους μικροοργανισμούς που προκαλούν αποδόμηση της ξυλώδους δομής. Επίσης, οι βασικές αλλοιώσεις που μπορεί να υποστεί το ξύλο είναι η απώλεια ελαστικότητας και μηχανικής αντοχής, θερμική αποδόμηση, υδρόλυση, οξείδωση, προσβολή από βιολογικούς παράγοντες και φυσικά, καταπονήσεις από ύπαρξη ρόζων[7-9].

Στη συνέχεια, βασική παράμετρος για τη μελέτη της κατάστασης διατήρησης της εικόνας, είναι η τεκμηρίωση των φθορών της ζωγραφικής επιφάνειας και της

προετοιμασίας. Όσον αφορά το στρώμα προετοιμασίας, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω συνήθως αποτελείται από γύψο ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ή ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3), ενώ οι αγιογραφημένες εικόνες σε ξύλινο φορέα σε μεγάλη κλίμακα έχουν φιλοτεχνηθεί με χρήση αυγοτέμπερας. Πολύ συχνά όμως, λόγω παλαιότητας συναντώνται αποκολλήσεις σε περιοχές του χρωματικού στρώματος, οι οποίες μπορούν να διαφέρουν μεταξύ τους ανάλογα με το βάθος το οποίο έχουν.

Τα πιο συνηθισμένα είδη φθορών που παρατηρούνται σε ζωγραφικά έργα περιλαμβάνουν διάφορες μορφές απωλειών και αποκολλήσεων. Συχνά εμφανίζονται επιφανειακές απολεπίσεις του ζωγραφικού στρώματος και του βερνικιού, οι οποίες αλλοιώνουν την αισθητική του έργου. Επιπλέον, μπορεί να παρουσιαστούν αποκολλήσεις των στρωμάτων, προκαλώντας αποσταθεροποίηση της δομής της εικόνας. Εξίσου συχνές είναι και οι απώλειες τμημάτων της προετοιμασίας και του ζωγραφικού στρώματος, και τέλος, σε πιο εκτεταμένες περιπτώσεις, παρατηρούνται ολικές απώλειες της προετοιμασίας, οι οποίες παρασύρουν και τα ανώτερα στρώματα, με αποτέλεσμα σημαντικές αλλοιώσεις στην αρχική μορφή του έργου.



Εικόνα 13. Απολέπιση βερνικιού



Εικόνα 14. Αποκόλληση ζωγραφικού στρώματος και βερνικιού



Εικόνα 15. Απώλεια προετοιμασίας και χρωματικού στρώματος

Οι αποκολλήσεις των στρωμάτων μιας εικόνας, οφείλονται σε ένα σύνολο παραγόντων που επηρεάζουν τη σταθερότητά της. Ένας από τους σημαντικότερους, είναι οι μεταβολές του όγκου του ξύλινου φορέα ή των άλλων στρωμάτων της εικόνας, οι οποίες προκαλούνται από τις αυξομειώσεις της σχετικής υγρασίας ενώ παράλληλα, οι έντονες διακυμάνσεις της θερμοκρασίας μπορούν να επιβαρύνουν τη συνοχή των υλικών, λόγω μηχανικών τάσεων που ασκούνται, υπό την επίδραση της συστολής-διαστολής στο έργο. Επιπρόσθετα, η κακή κατασκευή του έργου αποτελεί συχνή αιτία φθοράς, ενώ η ασυμβατότητα των διαφορετικών στρωμάτων ή των συνδετικών τους μέσων, σε συνδυασμό με τη φυσική γήρανση των υλικών, ενισχύει την πιθανότητα αποκόλλησης. Σημαντικό ρόλο παίζει επίσης, η εξασθένηση της συνοχής λόγω της επίδρασης μικροοργανισμών. Τέλος, η ακατάλληλη μεταχείριση του έργου και οι κακές συνθήκες φύλαξης, μπορούν να επιταχύνουν και να επιδεινώσουν τις φθορές αυτές.,

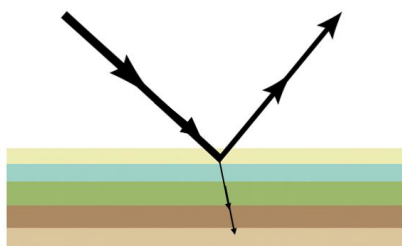
Τα είδη αυτών των φθορών και οι συνδυασμοί τους είναι συχνά περίπλοκοι. Σε ένα σύνθετο σύστημα οργανικών και ανόργανων υλικών, όπως οι εικόνες, τα διάφορα στρώματα αλληλεπιδρούν μεταξύ τους, με αποτέλεσμα να επηρεάζονται από τις μεταβολές που προκαλούνται, οδηγώντας σε μια κοινή παθολογία για ολόκληρο το έργο. Επιπλέον, η διαφορετική σύσταση και δομή των επιμέρους στρωμάτων, συμβάλλει στη διαφοροποίηση του τρόπου με τον οποίο εκδηλώνονται οι φθορές σε κάθε στρώμα ξεχωριστά[4, 10].

Κλείνοντας, βασικό είναι να αναφερθεί ο σημαντικός ρόλος του βερνικιού, τόσο ως μέσο προστασίας, όσο και για το αισθητικό αποτέλεσμα που δίνει στην εικόνα. Τα βερνίκια μπορεί να προέρχονται, είτε από φυσικές, είτε από συνθετικές πηγές. Τα φυσικά βερνίκια, προέρχονται από ρητίνες δέντρων διαφορετικών οικογενειών και αποτελούν κολλώδεις οργανικές ουσίες, που διαλύονται σε οργανικούς διαλύτες. Κατά την έκκρισή τους από τα δέντρα έχουν μεγάλο ιξώδες, ενώ με την πάροδο του χρόνου

και την έκθεσή τους στο οξυγόνο και την ακτινοβολία σκληραίνουν. Οι ρητίνες αυτές οξειδώνονται, πολυμερίζονται, κιτρινίζουν και γίνονται εύθραυστες. Ανάλογα με τη χημική τους σύσταση, διακρίνονται σε δύο βασικές κατηγορίες: τις διτερπενικές ρητίνες (όπως σανδαράχη, κοπάλιο) και τις τριτερπενικές ρητίνες (όπως δάμμαρη, μαστίχα και έλεμι). Επιπλέον, τα βερνίκια ταξινομούνται σε δύο τύπους: α) στα βερνίκια διαλύτη, που διαλύονται σε αλκοόλη ή αιθέρια έλαια και β) στα βερνίκια λαδιού-ρητίνης, που διαλύονται σε θερμό λινέλαιο[11, 12].

Στις αρχές του 20ού αιώνα παρατηρείται η εισαγωγή στην αγορά συνθετικών βερνικιών, τα οποία παρασκευάζονται από βινυλικές, ακρυλικές και αλκυδικές ρητίνες. Τα υλικά αυτά προσομοιάζουν ως προς τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες με εκείνες των φυσικών βερνικιών, χωρίς ωστόσο να τις υπερβαίνουν. Λόγω της αυξημένης χημικής τους σταθερότητας και της ευκολίας εφαρμογής τους, τα συνθετικά βερνίκια αντικατέστησαν σε μεγάλο βαθμό τα βερνίκια φυσικής προέλευσης[13].

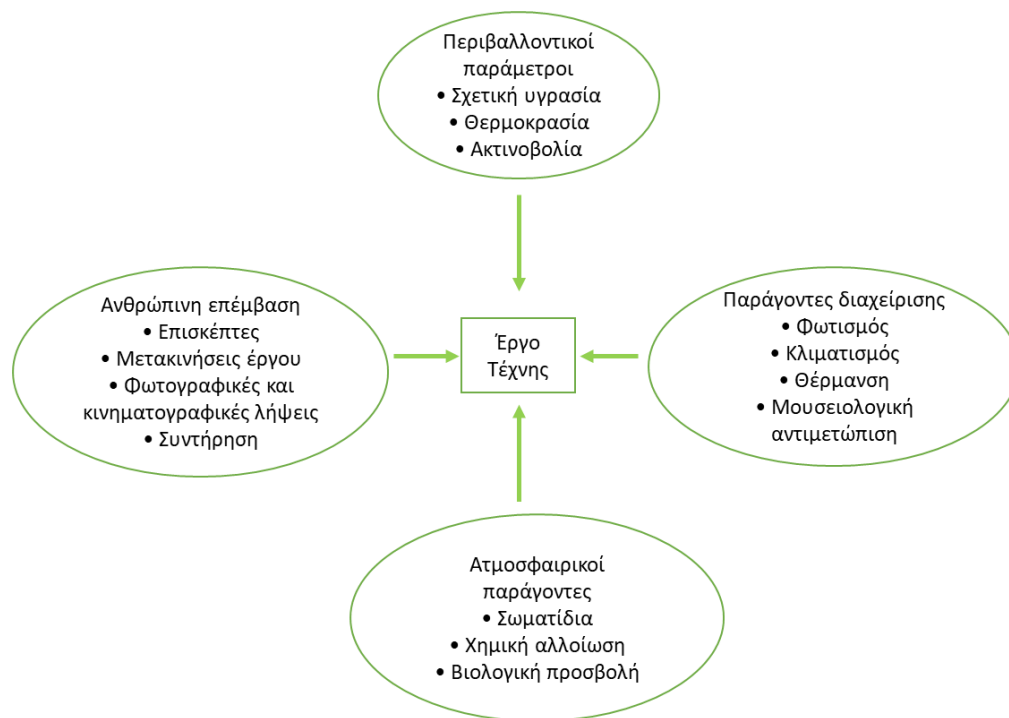
Ο ρόλος του βερνικιού στη ζωγραφική είναι πρωτίστως προστατευτικός, καθώς καταλαμβάνει την ανώτατη-εξωτερική επιφάνεια στη στρωματογραφία του έργου και λειτουργεί ως φραγμός έναντι εξωτερικών παραγόντων. Μέσω της παρουσίας του, συμβάλλει στη σταθεροποίηση των χρωστικών του ζωγραφικού στρώματος και προστατεύει την επιφάνεια του έργου από την ατμοσφαιρική ρύπανση, την υπεριώδη ακτινοβολία, καθώς και από φυσικοχημικές, βιολογικές και μηχανικές επιδράσεις. Όταν μια δέσμη φωτός προσπίπτει στην επιφάνεια ενός ζωγραφικού έργου, μέρος της ακτινοβολίας διεισδύει και απορροφάται από το ζωγραφικό στρώμα και το υπόστρωμα, ενώ το υπόλοιπο ανακλάται. Με τον τρόπο αυτό, το βερνίκι διαδραματίζει καθοριστικό ρόλο στη διατήρηση της σταθερότητας του έργου, την βελτίωση των οπτικών ιδιοτήτων της επιφάνειας και στον περιορισμό της επίδρασης των επιβαρυντικών παραγόντων[5].



Εικόνα 16. Σχηματική απεικόνιση ακτινοβολίας πρόσπτωσης, διάθλασης-απορρόφησης και ανάκλασης

Ήδη από τις αρχές του 20ού αιώνα, οι συντηρητές έργων τέχνης διατύπωσαν σαφείς και τεκμηριωμένες προδιαγραφές σχετικά με τα χαρακτηριστικά που οφείλει να διαθέτει το ιδανικό βερνίκι, προδιαγραφές που παραμένουν σε ισχύ έως σήμερα. Συγκεκριμένα, το κατάλληλο βερνίκι πρέπει να είναι διαφανές και άχρωμο, να διαθέτει λεπτόρρευστη υφή για ευκολία στην εφαρμογή και να χαρακτηρίζεται από υψηλή συνοχή και ελαστικότητα, ώστε να ανταποκρίνεται στις περιβαλλοντικές μεταβολές, χωρίς να προκαλεί επιπρόσθετες φθορές στο έργο. Παράλληλα, οφείλει να διατηρεί την ελαστικότητα των υποκείμενων στρωμάτων, να λειτουργεί ως αποτελεσματικός φραγμός έναντι της ατμοσφαιρικής ρύπανσης και να παραμένει χημικά σταθερό στο πέρασμα του χρόνου. Επιπλέον, δεν θα πρέπει να είναι γυαλιστερό, ενώ κρίνεται απαραίτητο να είναι αναστρέψιμο, επιτρέποντας την ασφαλή και πλήρη αφαίρεσή του χωρίς να επηρεάζεται το ζωγραφικό στρώμα[14, 15].

Κλείνοντας, όσον αφορά τους παράγοντες που επηρεάζουν τη φθορά του βερνικιού δεν σχετίζονται αποκλειστικά με τη χημική του σύσταση. Περιλαμβάνουν τόσο περιβαλλοντικούς παράγοντες, όπως οι διακυμάνσεις του μικροκλίματος, όσο και ανθρωπογενείς επιδράσεις, όπως η ακατάλληλη μεταχείριση.



Εικόνα 17. Σχηματική απεικόνιση παραγόντων που προκαλούν φθορά στα έργα τέχνης

Η συντήρηση έργων τέχνης λοιπόν, αποτελεί καθοριστικής σημασίας παράγοντα, για τη διατήρηση της πολιτιστικής κληρονομιάς και της καλλιτεχνικής έκφρασης διαφορετικών ιστορικών περιόδων ή καλλιτεχνικών ρευμάτων. Πρόκειται, αναμφισβήτητα, για ένα διεπιστημονικό πεδίο, στο οποίο είναι απαραίτητος ο συντονισμός εξειδικευμένης γνώσης και προηγμένων τεχνολογικών εργαλείων.

Λαμβάνοντας έτσι υπόψιν, όλα όσα αναφέρθηκαν ανωτέρω, είναι σημαντικό να επισημάνουμε την συμβολή των σύγχρονων μεθόδων ανάλυσης, στη μελέτη, τη συντήρηση και την αποκατάσταση των έργων τέχνης.

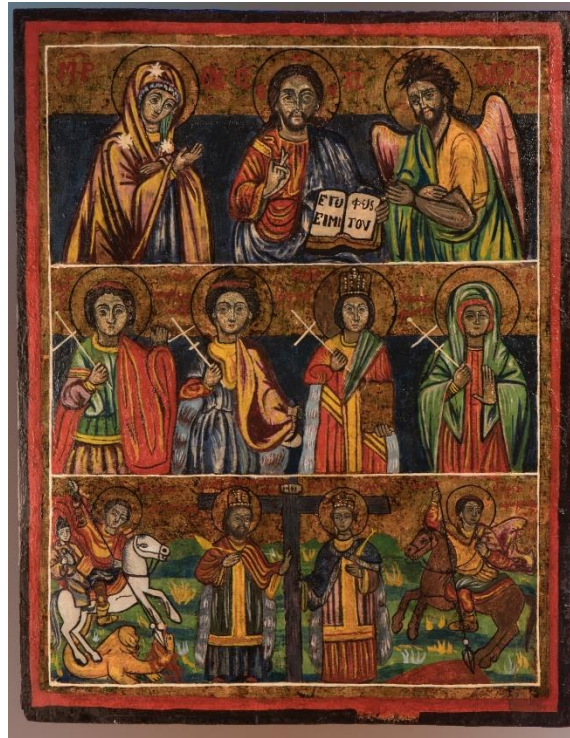
Προκειμένου να προβούμε στην ολοκληρωμένη αξιολόγηση της τρέχουσας κατάστασης διατήρησης, αλλά ίσως και της μελλοντικής κατάστασης ενός ζωγραφικού έργου, είναι θεμελιώδους σημασίας η εις βάθος κατανόηση της δομής-κατασκευής του εκάστοτε αντικειμένου, καθώς και των διεργασιών αλλοίωσης που επηρεάζουν προοδευτικά τα υλικά από τα οποία αυτό αποτελείται. Πολλά από τα φαινόμενα αυτά καθίστανται ορατά μόνο μετά την παρέλευση μεγάλων χρονικών διαστημάτων και οφείλονται σε βραδέως εξελισσόμενους φυσικοχημικούς μετασχηματισμούς (φωτοοξειδωτικές διεργασίες, ατμοσφαιρική ρύπανση, μεταβολές θερμοκρασίας και υγρασίας) ή σε φυσικούς παράγοντες (μηχανικές καταπονήσεις, μικροοργανισμοί), οι οποίοι λαμβάνουν χώρα σε πολυσύνθετα συστήματα (όπως οι εικόνες)[16-18].

Ως εκ τούτου, η χρήση προηγμένων αναλυτικών τεχνικών, ικανών να διακρίνουν με ακρίβεια λεπτές διαφοροποιήσεις, καθίσταται απολύτως αναγκαία. Οι τεχνικές αυτές αποτελούν θεμελιώδη εργαλεία για τη σύγχρονη έρευνα και ειδικότερα, στον τομέα της συντήρησης και προστασίας των έργων τέχνης[19].

2.2 Πειραματική προσέγγιση - Μελέτη περιπτώσεων

2.2.1 Τρίζωνη μεταβυζαντινή εικόνα

Η παρούσα περίπτωση μεταβυζαντινής εικόνας του 19^{ου} αιώνα, η οποία προέρχεται από την Κωνσταντινούπολη και συγκεκριμένα χρονολογείται από το 1867, σύμφωνα με την επιγραφή που φέρει στο κάτω μέρος της, πραγματεύεται την αξιολόγηση μέσω της εφαρμογής συμπληρωματικών μη καταστροφικών τεχνικών ανάλυσης, με στόχο την τεκμηρίωση και την υποστήριξη διαδικασιών συντήρησης και διατήρησης πολιτιστικών αγαθών. Δεδομένου ότι η δειγματοληψία από έργα τέχνης ενέχει κινδύνους για την ακεραιότητά τους και, ως εκ τούτου, πρέπει να αποφεύγεται, η χρήση αξιόπιστων και μη παρεμβατικών μεθοδολογιών καθίσταται επιβεβλημένη. Στο πλαίσιο αυτό, εφαρμόστηκαν δύο μέθοδοι: η Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων-X (XRF), η οποία επιτρέπει την ποιοτική ανάλυση και ταυτοποίηση των χρωστικών, και η Υπέρυθρη Θερμογραφία (IRT), η οποία παρείχε στρωματογραφικές πληροφορίες μέσω της παρακολούθησης της διάχυσης της θερμότητας στο υπόστρωμα, έπειτα από ελεγχόμενη θερμική διέγερση. Η συνδυαστική χρήση των δύο τεχνικών κατέστησε δυνατή την αποτύπωση του προσχεδίου του αγιογράφου (σκαρίφημα εικόνας), κάτω από τη ζωγραφική επιφάνεια, την ανίχνευση πιθανής επιζωγράφισης, καθώς και την διερεύνηση των χρωστικών της παλέτας του ζωγράφου. Τα αποτελέσματα της μελέτης τεκμηριώνουν τη σημασία της ολοκληρωμένης εφαρμογής μη καταστροφικών μεθόδων, για την εις βάθος κατανόηση των τεχνικών και των υλικών που ακολούθησε ο αγιογράφος, συμβάλλοντας ουσιαστικά στη βελτίωση των στρατηγικών συντήρησης και προστασίας τους[16, 17, 20-22].



Εικόνα 18. Τρίζωνη μεταβυζαντινή εικόνα

Όπως αναφέρθηκε ανωτέρω, το υπό μελέτη αντικείμενο είναι μια ξύλινη φορητή μεταβυζαντινή εικόνα του 19^{ου} αιώνα, η οποία αποτελείται από τρεις οριζόντιες ζώνες και απεικονίζει έντεκα αγίους (εικόνα 18). Στην επάνω ζώνη απεικονίζεται αριστερά η Παναγία, στο κέντρο ο ευλογών Χριστός και δεξιά ο Άγιος Ιωάννης ο Πρόδρομος. Στη μεσαία ζώνη, αναπαρίστανται αριστερά ο Άγιος Παντελεήμονας, δίπλα του ο Άγιος Τρύφωνας και η Αγία Αικατερίνη αντιστοίχως, ενώ στη δεξιά πλευρά βρίσκεται μία άγνωστη Αγία και πιθανώς να είναι η Αγία Παρασκευή. Στην κατώτερη ζώνη, απεικονίζονται στο κέντρο οι Άγιοι Κωνσταντίνος και Ελένη εκατέρωθεν του σταυρού, μαζί με τους έφιππους Αγίους Γεώργιο και Δημήτριο στην αριστερή και δεξιά γωνία αντίστοιχα. Στην Εικόνα 19.1 παρουσιάζεται η αρχική κατάσταση της εικόνας πριν από οποιαδήποτε επέμβαση συντήρησης. Στην Εικόνα 19.2 απεικονίζεται η εικόνα μετά την απομάκρυνση του παλαιού και οξειδωμένου βερνικιού μετά τη διαδικασία καθαρισμού (ενδιάμεσο στάδιο), ενώ στην Εικόνα 19.3 παρουσιάζεται η τελική, συντηρημένη μορφή της εικόνας, έπειτα από την ολοκλήρωση των εργασιών αποκατάστασης.



Εικόνα 19. Η μεταβυζαντινή εικόνα πριν τη συντήρηση, μετά την αφαίρεση του βερνικιού και μετά την συντήρηση

Οι οπτικές τεχνικές προτιμώνται ευρέως για τη μελέτη αρχαιοτήτων, καθώς είναι πλήρως μη παρεμβατικές, σε αντίθεση με τις χημικές μεθόδους ανάλυσης που συνήθως αποφεύγονται, λόγω της ανάγκης λήψης και προετοιμασίας δειγμάτων. Στην παρούσα μελέτη εφαρμόστηκαν η Υπέρυθρη Θερμογραφία (Infrared Thermography, IRT) και η Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων Χ (X-ray Fluorescence Spectroscopy, XRF). Οι τεχνικές αυτές παρέχουν τη δυνατότητα ταχείας αξιολόγησης έργων τέχνης, με πολλαπλές μετρήσεις σε σύντομο χρονικό διάστημα και με ευρύ φάσμα αποτελεσμάτων[23-25].

Η έγκαιρη ανίχνευση φθορών σε έργα τέχνης μπορεί να αποτρέψει μη αναστρέψιμες βλάβες και να προσφέρει πολύτιμες πληροφορίες για τη διαδικασία συντήρησης και αποκατάστασης. Οι μη καταστροφικές τεχνικές ελέγχου και αξιολόγησης (Non-Destructive Testing and Evaluation, NDT&E), όπως η Υπέρυθρη Θερμογραφία (Infrared Thermography, IRT), αποτελούν εξαιρετικά κατάλληλο εργαλείο προς αυτή την κατεύθυνση. Η Υπέρυθρη Θερμογραφία είναι μια τεχνική πραγματικού χρόνου, χαμηλού κόστους και μπορεί να μελετήσει ολόκληρη την επιφάνεια. Βασίζεται στην παρακολούθηση των μεταβολών της θερμοκρασίας στην επιφάνεια των υλικών, μέσω της ανίχνευσης υπέρυθρης ακτινοβολίας[26-28]. Επιπλέον, ως τεχνική, η Υπέρυθρη Θερμογραφία, είναι εκτενώς τεκμηριωμένη στη διεθνή βιβλιογραφία και διαθέτει πολύ ευρύ πεδίο εφαρμογών στον τομέα της συντήρησης της πολιτιστικής κληρονομιάς. Συνήθεις εφαρμογές περιλαμβάνουν την αξιολόγηση της κατάστασης διατήρησης και της επίδρασης της υγρασίας στα δομικά υλικά, καθώς και την εκτίμηση των

παρεμβάσεων συντήρησης και αποκατάστασης ως προς τα χρησιμοποιούμενα υλικά και τη συμβατότητά τους με το αρχικό υπόστρωμα[29-31].

Ως τεχνική, μπορεί να διακριθεί σε ενεργητική και παθητική, ανάλογα με την ύπαρξη ή μη εξωτερικής πηγής διέγερσης[24, 32, 33]. Η ενεργητική θερμογραφία απαιτεί εξωτερική θερμική διέγερση και υποδιαιρείται σε τεχνικές όπως η Θερμογραφία Παλμού (Pulsed Thermography, PT), η Θερμογραφία Παλμικής Φάσης (Pulsed Phase Thermography, PPT) και η Θερμογραφία Lock-in (Lock-in Thermography, LT), ανάλογα με τον τύπο της θερμικής διέγερσης (π.χ. ημιτονοειδής)[34-36].

Στην παρούσα περίπτωση, στην εικόνα εφαρμόστηκε η τεχνική της Lock-in Θερμογραφίας (LT), καθώς παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα σε σχέση με άλλες μεθόδους θερμικής απεικόνισης. Ακόμη, τα θερμογραφήματα αναλύθηκαν με σκοπό τη διερεύνηση της υποεπιφανειακής δομής της εικόνας, για πιθανή εύρεση ατελειών ή προσροφημένης υγρασίας, καθώς και για ανίχνευση σκαριφημάτων ή επιζωογραφίσεων, με απώτερο στόχο την αξιολόγηση της κατασκευής, αλλά και της κατάστασης διατήρησής της[37, 38].

Όσον αφορά την αξιολόγηση των χρωστικών που χρησιμοποιήθηκαν από τον αγιογράφο, εφαρμόστηκε η τεχνική της Φασματοσκοπίας Φθορισμού Ακτίνων-X (X-ray Fluorescence Spectroscopy, XRF). Πιο συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε φορητή, χειροκίνητη συσκευή XRF, καθώς στο πλαίσιο της έρευνας της πολιτιστικής κληρονομιάς η μέθοδος αυτή επιτρέπει επιτόπου, μη καταστροφική ανάλυση, παρέχοντας ευρύ φάσμα δεδομένων σε σχετικά σύντομο χρόνο μέτρησης[39, 40].

Η Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων-X, ως τεχνική στοιχειακή ανάλυσης, εφαρμόστηκε με σκοπό την ανάλυση των χρωστικών, που αναγνωρίζονται έμμεσα, λόγω της ανίχνευσης των χαρακτηριστικών στοιχείων των ανόργανων χρωστικών, που συνδέονται φυσικά με τα χρώματα τα οποία παρατηρούνται στην επιφάνεια του έργου[41-44].

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις δύο εφαρμοζόμενες μεθόδους, είναι απολύτως συμπληρωματικά, καθώς η διασταύρωση των δεδομένων παρέχει πολύτιμες και ολοκληρωμένες πληροφορίες για το υπό μελέτη έργο τέχνης. Συγκεκριμένα, μέσω της Υπέρυθρης Θερμογραφίας, επιτυγχάνεται η ανάλυση των τεχνικών κατασκευής της

εικόνας και η αποκάλυψη υποεπιφανειακών στοιχείων, όπως σκαριφήματα ή επιζωγραφίσεις, ενώ η Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων-Χ επιτρέπει την έμμεση ταυτοποίηση των χρωμάτων που χρησιμοποίησε ο αγιογράφος, μέσω της αναγνώρισης των ανόργανων στοιχείων των χρωστικών. Έτσι, η συνδυαστική αξιοποίηση των δύο τεχνικών, ενισχύει σημαντικά την κατανόηση της τεχνοτροπίας και της υλικής σύστασης του έργου, παρέχοντας στους συντηρητές επιστημονικά τεκμηριωμένα δεδομένα για τη λήψη αποφάσεων. Ως εκ τούτου, καθίσταται δυνατός ο ακριβέστερος σχεδιασμός και η αποτελεσματικότερη εφαρμογή επεμβάσεων συντήρησης και διατήρησης, με σεβασμό στην αυθεντικότητα και την ιστορική αξία της εικόνας[45-48].

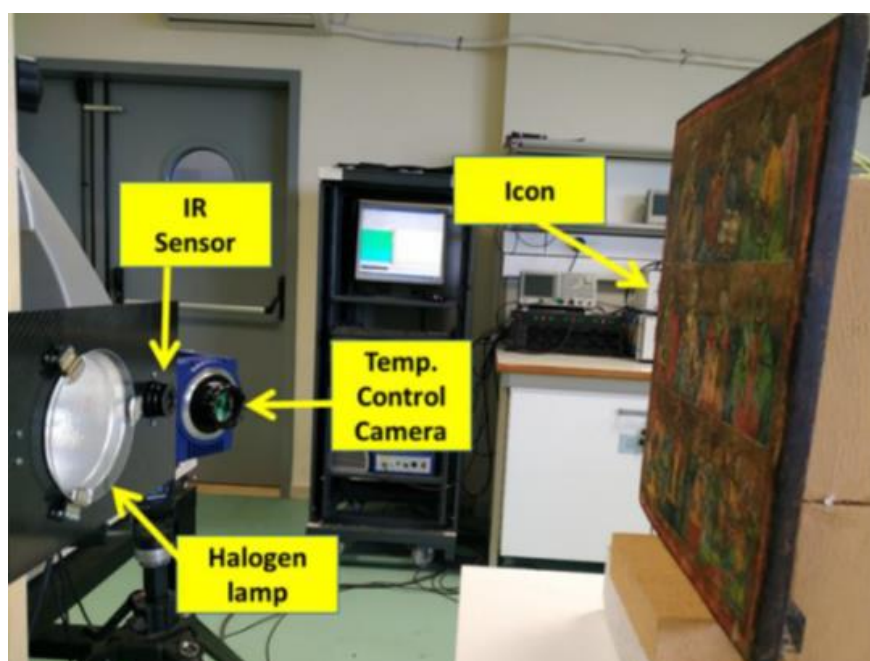
Όσον αφορά την κατάσταση διατήρησης του έργου, διαπιστώθηκε εμφανής οξείδωση του σκουρόχρωμου και παλαιού βερνικιού, καθώς και ρωγμάτωση/κρακελάρισμα (craquelure) της επιφάνειας, φαινόμενα τα οποία σχετίζονται με τη φυσικοχημική φθορά των υλικών. Η φθορά αυτή αποδίδεται κυρίως στην επίδραση της υπεριώδους (UV) ακτινοβολίας του ηλιακού φωτός, καθώς και στη συσσώρευση ρύπων στην επιφάνεια. Επιπλέον, παρατηρήθηκαν ίχνη θερμικής αλλοίωσης στην κάτω ζώνη του εικονίσματος, ενώ εντοπίστηκαν και απώλειες της ζωγραφικής επιφάνειας στο πλαίσιο κυρίως στη δεξιά και κάτω πλευρά.

Η Υπέρυθρη Θερμογραφία (Infrared Thermography - IRT) παρείχε χρήσιμες πληροφορίες για την κατάσταση διατήρησης του έργου, καθώς τα θερμογραφήματα αποκάλυψαν αποκολλήσεις, προσροφημένη υγρασία, καθώς και επιζωγραφίσεις, στοιχεία που απαιτούν ιδιαίτερη αντιμετώπιση από τον συντηρητή.

Έτσι επιλέχθηκαν οι κατάλληλες επεμβάσεις συντήρησης, οι οποίες καθορίστηκαν με βάση την παθολογία του έργου. Το πρώτο στάδιο αφορούσε τον καθαρισμό και την απομάκρυνση του παλαιού βερνικιού, με τη χρήση ακετόνης (Chemco, 98,5%) ως διαλύτη. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε στερέωση του πλαισίου με τη χρήση ακρυλικού γαλακτώματος Primal SF 016 (διάλυμα 10% σε νερό). Για την αισθητική αποκατάσταση, εφαρμόστηκαν χρωστικές με συνδετικό μέσο χολή βοδιού (ox gall), ενώ, στο τελικό στάδιο χρησιμοποιήθηκε προστατευτικό βερνίκι, αποτελούμενο από μείγμα δύο βερνικιών (γυαλιστερό και ματ, Talens) σε αναλογία 50:50.

Περνώντας στην οργανολογία των δύο τεχνικών που εφαρμόστηκαν, η πειραματική διάταξη της Υπέρυθρης Θερμογραφίας αποτελείται από αισθητήρα υπερύθρων, λάμπα

αλογόνου, κάμερα ελέγχου θερμοκρασίας και το υπό εξέταση αντικείμενο. Ο αισθητήρας υπέρυθρων, λειτουργεί στην περιοχή του μακρινού υπέρυθρου (LWIR), διαθέτοντας θερμική ευαισθησία μικρότερη από 50 mK και ανάλυση 640 x 480 pixels. Για την επίτευξη συνεχούς και ομοιόμορφης θερμικής διέγερσης, χρησιμοποιήθηκε κατάλληλη πηγή θερμότητας — λάμπα αλογόνου ισχύος 300 W. Πιο συγκεκριμένα, ο αισθητήρας υπέρυθρων τοποθετήθηκε σε απόσταση 40 εκατοστών από το έργο, όπως παρουσιάζεται παρακάτω (εικόνα 19). Η Lock-in συχνότητα κυμάνθηκε από 0,01 έως 0,1 Hz, ενώ η ένταση της λάμπας ρυθμίστηκε μεταξύ 40% και 80%. Αξίζει να σημειωθεί ότι, προκειμένου να αποφευχθεί η υπέρβαση κρίσιμης θερμοκρασίας για το αντικείμενο (στην παρούσα περίπτωση 30 °C), χρησιμοποιήθηκε δεύτερη κάμερα υπέρυθρων, που λειτουργεί στην περιοχή του μεσαίου μήκους κύματος (MWIR), η οποία κατέγραφε συνεχώς τη θερμοκρασία της εικόνας καθ' όλη τη διάρκεια της διαδικασίας.



Εικόνα 20. Οργανολογία Υπέρυθρης Θερμογραφίας

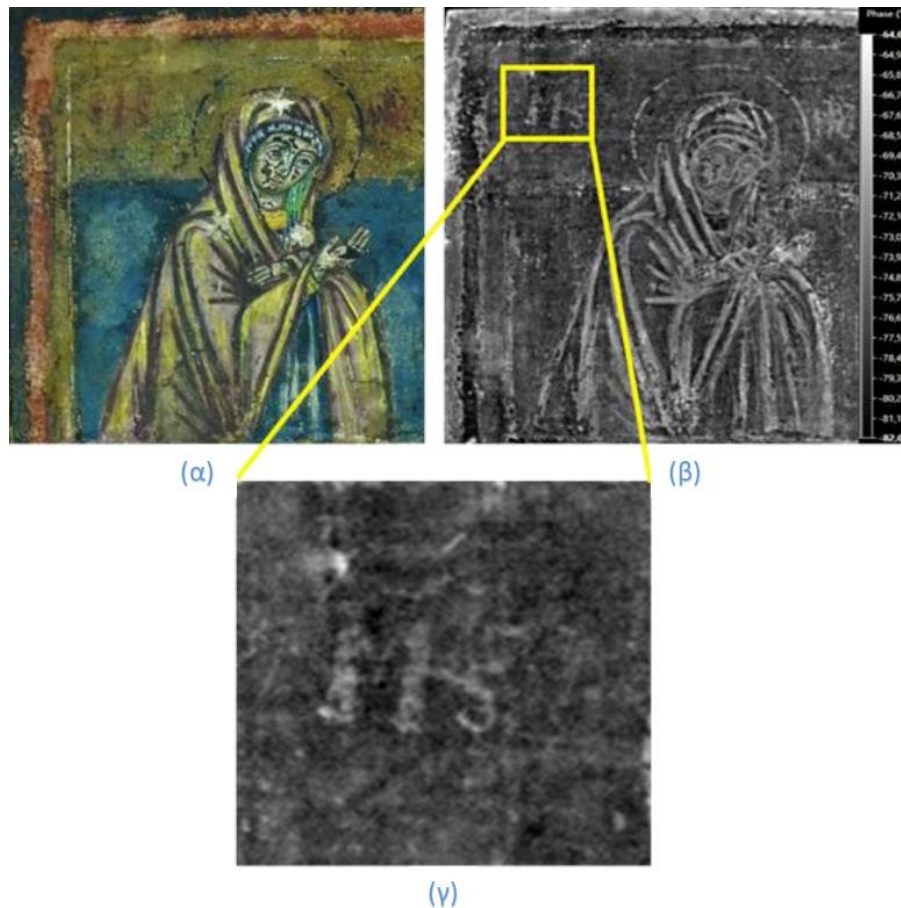
Για τη στοιχειακή ανάλυση, η πειραματική διάταξη της Φασματοσκοπίας Φθορισμού Ακτίνων-X (X-ray Fluorescence Spectroscopy – XRF) που χρησιμοποιήθηκε, απαρτίζεται από το φορητό φασματόμετρο φθορισμού Ακτίνων-X, Tracer 5i (Bruker), εξοπλισμένο με λυχνία ροδίου (Rh), X-ray tube και ανιχνευτή

silicon drift detector (SDD). Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με συνολική διάρκεια 30 s, υπό συνθήκες λειτουργίας 15 μ A και 50 kV, ενώ το μέγεθος της δέσμης (spot size) ήταν 3 mm.



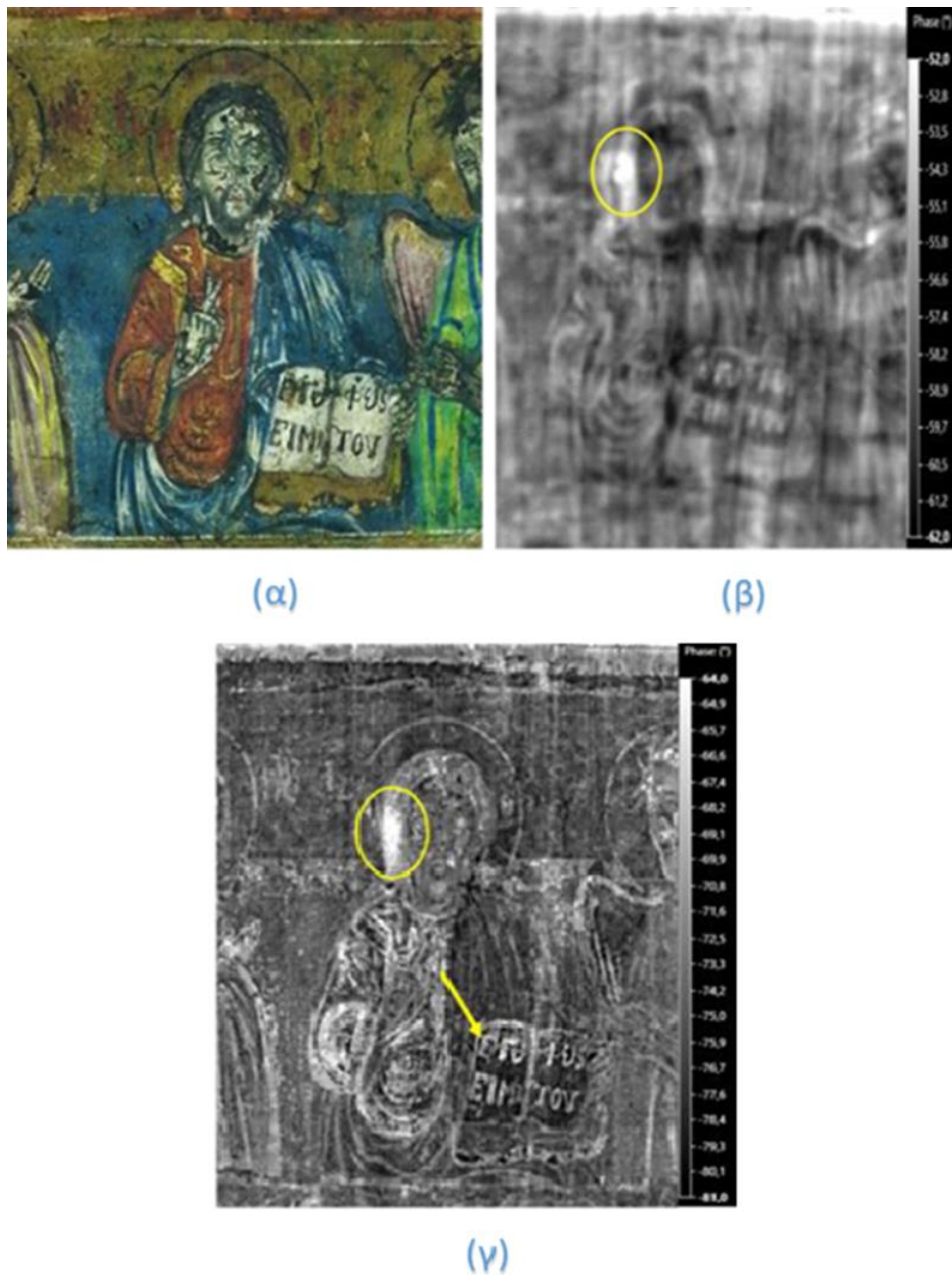
Εικόνα 21. Οργανολογία Φασματοσκοπίας Φθορισμού Ακτίνων-Χ

Περνώντας προς τα αποτελέσματα των δύο αυτών τεχνικών, αρχικά, η τεχνική της Lock-in θερμογραφίας εφαρμόστηκε σε διάφορες περιοχές ενδιαφέροντος του υπό εξέταση εικονίσματος. Η πρώτη περιοχή ενδιαφέροντος παρουσιάζεται στην Εικόνα 22α, όπου απεικονίζεται η Παναγία. Σύμφωνα με το θερμογράφημα (συχνότητα 0,1 Hz και έντασης της λάμπας 80%) της Εικόνας 22β και τη μεγέθυνση της Εικόνας 22γ, διακρίνεται σαφώς η παρουσία του ελληνικού γράμματος “Ρ”, το οποίο δεν είναι ορατό δια γυμνού οφθαλμού. Σε συνδυασμό με το γράμμα “Μ”, το οποίο είναι ορατό ακόμη και στη συμβατική ψηφιακή φωτογραφία, επιβεβαιώνεται ότι η απεικόνιση αντιστοιχεί στη φράση «MP = Μήτηρ», δηλαδή «Μήτηρ του Θεού».



Εικόνα 22. (α)ψηφιακή φωτογραφία, (β)θερμογράφημα, (γ) μεγέθυνση περιοχής θερμογραφήματος "MP"

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η Εικόνα 23α, όπου απεικονίζεται ο Ιησούς Χριστός. Στο θερμογράφημα της Εικόνας 23β (Lock-in συχνότητα 0,01 Hz και έντασης της λάμπας 40%) παρατηρείται υγρασία στο σημείο της κεφαλής του Ιησού. Στην Εικόνα 23γ, όπου εφαρμόστηκαν διαφορετικές παράμετροι (συχνότητα 0,1 Hz και έντασης της λάμπας 80%), η παρουσία της υγρασίας καθίσταται πιο έντονη και σαφώς εντοπισμένη. Συγκεκριμένα, στην περιοχή που επισημαίνεται με κίτρινο κύκλο, η μέση φάση μετρήθηκε στους $64,6^{\circ}$, ενώ σε άλλα «λευκά» σημεία, όπως τα γράμματα του Ευαγγελίου, η μέση φάση είναι περίπου $68,9^{\circ}$. Τα δεδομένα αυτά παρέχουν στον συντηρητή έγκαιρη και μη επεμβατική πληροφόρηση για την ανάγκη στοχευμένης επέμβασης στο συγκεκριμένο σημείο. Επιπλέον, στην Εικόνα 23α, το πρώτο γράμμα του Ευαγγελίου που κρατά ο Ιησούς, δεν είναι ορατό δια γυμνού οφθαλμού. Αντιθέτως, στο θερμογράφημα της ίδιας περιοχής (Εικόνα 23γ), διακρίνεται καθαρά το γράμμα Έψιλον ("Ε").



Εικόνα 23. (α) ψηφιακή εικόνα, (β) θερμογράφημα 0,01 Hz, (γ) θερμογράφημα 0,1 Hz

Μια ακόμη περιοχή που μελετήθηκε και στην οποία απεικονίζεται μία γυναικεία μορφή αγίας, μη ταυτοποιημένη (πιθανότατα η Αγία Παρασκευή), παρουσιάζεται στην Εικόνα 24α. Στην ψηφιακή φωτογραφία της συγκεκριμένης περιοχής, διακρίνεται κυρίως εκτεταμένη φθορά της επιφάνειας. Ωστόσο, στο θερμογράφημα (Lock-in συχνότητα 0,1 Hz και έντασης της λάμπας 80%) της Εικόνας 24β, αποκαλύπτεται με σαφήνεια το προκαταρκτικό σχέδιο-σκαρίφημα, κάτω από τη ζωγραφική επιφάνεια (π.χ. κίτρινα βέλη).

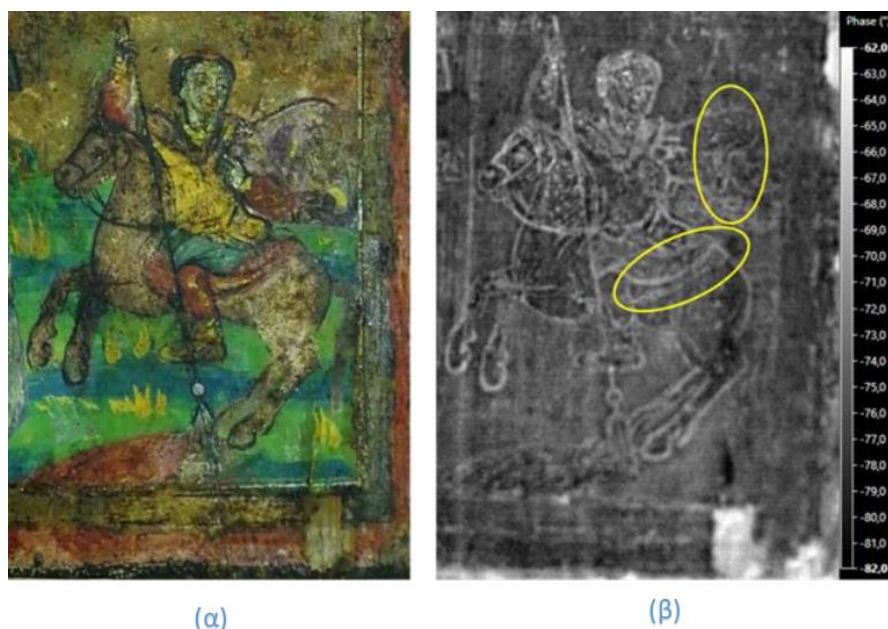
Το εύρημα αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό, καθώς παρέχει στον συντηρητή πολύτιμη καθοδήγηση για τις επεμβάσεις συντήρησης, ενώ παράλληλα μπορεί να συμβάλει στην τεκμηρίωση της τεχνικής κατασκευής της εικόνας. Είναι πιθανό να έχει εφαρμοστεί η τεχνική του “Ανθιβόλου”, μια χαρακτηριστική μέθοδος της ελληνικής ορθόδοξης βυζαντινής παράδοσης. Η υπόθεση αυτή ενισχύεται από την παρατήρηση ότι στη δεξιά πλευρά του μανδύα ο αγιογράφος δεν ακολούθησε πιστά το προκαταρκτικό σχέδιο.



Εικόνα 24.(α) ψηφιακή εικόνα και (β) θερμογράφημα 0.1 Hz

Στη συνέχεια, μια ακόμη περιοχή της εικόνας που εξετάστηκε με Lock-in θερμογραφία αφορά την μορφή του έφιππου Αγίου Δημητρίου (Εικόνα 25α). Σύμφωνα με το θερμογράφημα (συχνότητα 0,1 Hz και ένταση της λάμπας 80%) της Εικόνας 25β, διακρίνεται σαφώς το προσχέδιο-σκαρίφημα της στρατιωτικής ενδυμασίας και, ιδιαίτερα, το περίγραμμα της κάπας. Η παρατήρηση αυτή είναι ιδιαιτέρως σημαντική, καθώς η κάπα βρίσκεται σε κακή κατάσταση διατήρησης, έχοντας εμφανείς φθορές, όπως φαίνεται στην ψηφιακή φωτογραφία (Εικόνα 25α). Έτσι, η ακριβής αποτύπωση των περιγραμμάτων παρέχει στον συντηρητή τις απαραίτητες πληροφορίες για μια τεκμηριωμένη και ακριβή αποκατάσταση, όσο το δυνατόν πιο κοντά στην αρχική μορφή. Αξίζει επίσης να σημειωθεί, ότι στο θερμογράφημα της Εικόνας 25β

απεικονίζεται καθαρά το προσχέδιο της σέλας του αλόγου, το οποίο ο αγιογράφος είτε δεν ακολούθησε πιστά ή υπάρχει η πιθανότητα επιζωγράφισης, όπως διακρίνεται στην Εικόνα 25α.



Εικόνα 25. (α)ψηφιακή φωτογραφία και (β) θερμογράφημα στα 0,1 Hz που αναπαρίσταται ο Άγιος Δημήτριος

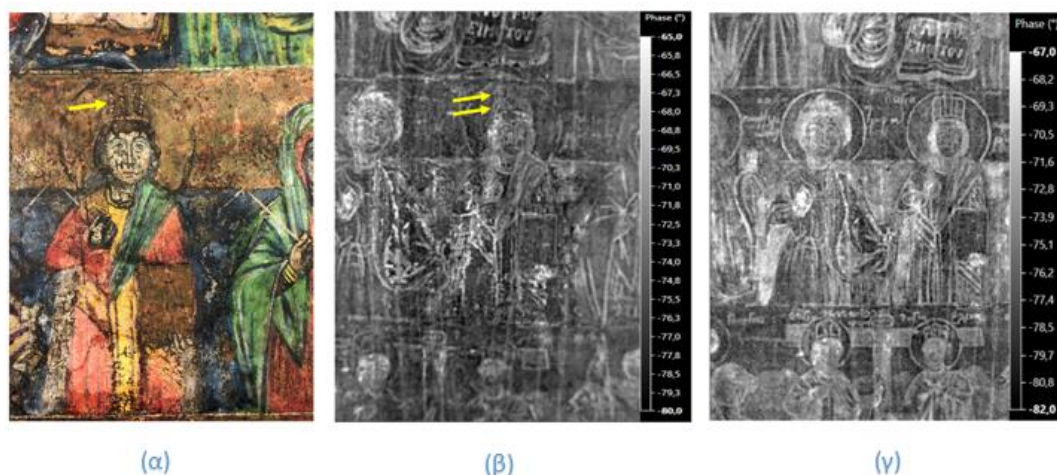
Το επόμενο εύρημα, το οποίο αποκαλύφθηκε μέσω της υπέρυθρης θερμογραφίας, ήταν στον Άγιο Παντελεήμων στην μεσαία ζώνη (Εικόνα 26α). Κατά τη διαδικασία αφαίρεσης του βερνικιού στην περιοχή του Αγίου Παντελεήμονα, η απομάκρυνση του γηρασμένου βερνικιού αποδείχθηκε ιδιαίτερα απαιτητική στα κόκκινα τμήματα του μανδύα, ενώ η κόκκινη χρωστική στη δεξιά πλευρά του μανδύα παρουσίασε εξαιρετικά υψηλή ευαισθησία. Σύμφωνα με το θερμογράφημα (συχνότητα 0,1 Hz και ένταση λάμπας 80%), το περίγραμμα του σκαριφήματος, που χρησιμοποίησε ο αγιογράφος για τη δημιουργία της εικόνας, διαφοροποιείται από τα ορατά όρια της μορφής του Αγίου, όπως αυτά είναι αντιληπτά δια γυμνού οφθαλμού (Εικόνα 26β). Το εύρημα αυτό υποδηλώνει ότι η συγκεκριμένη περιοχή ενδέχεται να έχει υποστεί προηγούμενη επέμβαση συντήρησης. Επιπλέον, στην πράσινη περιοχή του ενδύματος του Αγίου, το θερμογράφημα αποκάλυψε την ύπαρξη δύο παράλληλων καμπύλων γραμμών στο προσχέδιο, ενώ στην ψηφιακή φωτογραφία διακρίνεται μόνο μία αντίστοιχη γραμμή

επάνω στον μανδύα, γεγονός που υποδεικνύει ότι είτε υπήρξε προγενέστερη επέμβαση, είτε ο αγιογράφος δεν ακολούθησε επακριβώς το προσχέδιό του.



Εικόνα 26. (α) ψηφιακή φωτογραφία Αγίου Παντελεήμονα και (β) θερμογράφημα 0,1 Hz

Επιπροσθέτως, μία ακόμη ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα περίπτωση, εντοπίζεται στην κεντρική ζώνη της εικόνας, όπου απεικονίζεται η Αγία Αικατερίνη (Εικόνα 27α). Στην ψηφιακή φωτογραφία, διακρίνονται ευκρινώς οι λευκές κουκκίδες της κορώνης, οι οποίες προσδιορίζουν το ακριβές περίγραμμά της. Αντιθέτως, το θερμογράφημα (συχνότητα 0,1 Hz και ένταση λάμπας 80%) (Εικόνα 27β) αποκάλυψε την ύπαρξη δύο διακριτών περιγραμμάτων της κορώνης — ενός χαμηλότερου και ενός υψηλότερου — τα οποία ανήκουν στο αρχικό προσχέδιο. Ο συνδυασμός των δεδομένων από τις δύο τεχνικές απεικόνισης επιτρέπει μια πιο εμπειριστατωμένη και τεκμηριωμένη προσέγγιση της διαδικασίας συντήρησης, συμβάλλοντας στην αποκατάσταση της εικόνας με μεγαλύτερη ακρίβεια και πιστότητα προς την αρχική μορφή του έργου (Εικόνα 27γ).



Εικόνα 27. (α) ψηφιακή εικόνα, (β) θερμογράφημα 0,1 Hz, (γ) θερμογράφημα μετά τη συντήρηση

Προχωρώντας προς τη χαμηλότερη ζώνη της εικόνας, όπου απεικονίζονται ο Άγιος Γεώργιος και ο Άγιος Κωνσταντίνος αποκαλύφθηκε ένα ακόμη εύρημα. Όπως διαπιστώνεται από τις δύο πρώτες εικόνες (Εικόνες 28α, 28β), η ζωγραφική επιφάνεια της εικόνας παρουσίαζε σημαντικά προβλήματα. Συγκρίνοντάς τες με το θερμογράφημα (συχνότητα 0,1 Hz και ένταση λάμπας 80%) (Εικόνα 28γ), καθίσταται δυνατή η εξαγωγή πολύτιμων πληροφοριών σχετικά με το προσχέδιο-σκαρίφημα της εικόνας. Είναι εμφανές ότι στο σκαρίφημα, πάνω από το στρώμα προετοιμασίας της εικόνας, αποτυπώνεται ένα χέρι που ανήκει στο παιδί, το οποίο βρίσκεται πίσω από τον έφιππο Άγιο Γεώργιο, στοιχείο που υποδηλώνει πιθανή παλαιότερη επέμβαση άλλου αγιογράφου ή συντηρητή. Επιπλέον, ένα ακόμη χέρι απεικονίζεται ανάμεσα στις δύο μορφές των Αγίων Γεωργίου και Κωνσταντίνου, και παρότι εντοπίζεται στο προσχέδιο, δεν ανήκει σε καμία από τις δύο εικονιζόμενες μορφές. Ένα ακόμη σημαντικό εύρημα του θερμογραφήματος αφορά τα περιγράμματα του σταυρού δίπλα στην κεφαλή του Αγίου Κωνσταντίνου, τα οποία δεν είναι ευδιάκριτα στην ψηφιακή φωτογραφία. Όλα τα παραπάνω αποτελέσματα είναι ιδιαίτερα πολύτιμα, καθώς παρέχουν στον συντηρητή ουσιώδεις και τεκμηριωμένες πληροφορίες, συμβάλλοντας στην πληρέστερη κατανόηση του έργου.



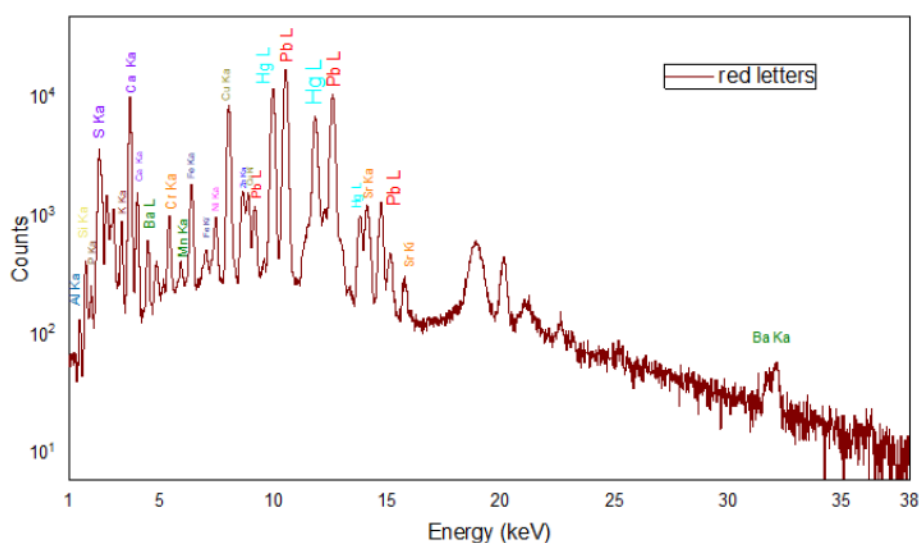
Εικόνα 28. (α) ψηφιακή εικόνα Αγίου Γεωργίου, (β) ψηφιακή εικόνα Αγίου Κωνσταντίνου, (γ) θερμογράφημα.

Προχωρώντας προς τη στοιχειακή ανάλυση, εφαρμόστηκε φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων-X (XRF), σε ολόκληρη την επιφάνεια της εικόνας με τη χρήση φορητού φασματόμετρου. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε επιλεγμένα σημεία των διαφόρων χρωματικών περιοχών. Μέσω της ποιοτικής, στοιχειακής ανάλυσης, κατέστη εφικτός ο προσδιορισμός των ανόργανων χρωστικών που απάρτιζαν την παλέτα του αγιογράφου. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης, καθώς και οι ταυτοποιημένες χρωστικές, παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον Πίνακα 2.

Πίνακας 2. Πίνακας χρωστικών

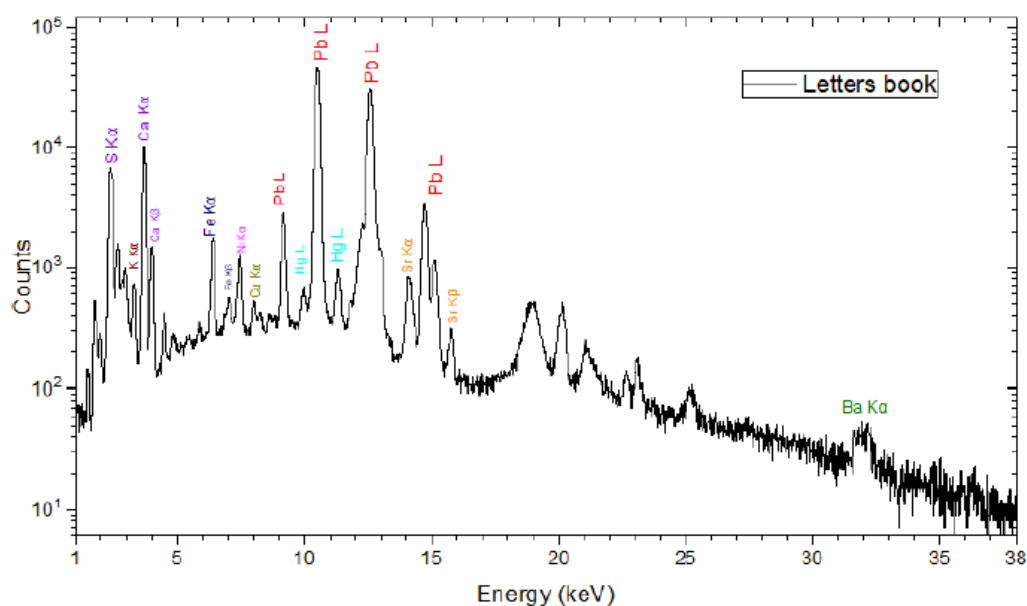
COLOUR	CHEMICAL ELEMENTS	PIGMENT
Yellow	Cr, Fe	Chrome yellow, Yellow ochre
Red	Hg, S, Pb	Cinnabar, Red lead
Blue	Organic, Fe	Organic (Indigo), Prussian blue
Green		Blue + Yellow
White	Pb	White lead
Black	Organic	Carbon black
Brown	Mn	Umber, Sienna
Background	Cu, Zn	False Gilding
Extender – No specific color	Ba, S	Barium Sulfate

Αρχικά, στην περιοχή όπου απεικονίζεται η Παναγία, η μέτρηση πραγματοποιήθηκε στα κόκκινα γράμματα που βρίσκονται στην αριστερή πλευρά της κεφαλής της (MP). Σύμφωνα με το φάσμα, η ανίχνευση υδραργύρου (Hg) και θείου (S), υποδεικνύει τη χρήση κιννάβαρις (HgS) στα κόκκινα γράμματα. Η ταυτόχρονη ανίχνευση έντονων κορυφών μολύβδου (Pb), ενδέχεται να σχετίζεται με νοθεία της κιννάβαρις με μίνιο/κόκκινος μόλυβδος (Pb_3O_4), πρακτική που έχει τεκμηριωθεί σε συναφή έργα τέχνης (Εικόνα 29)[49].



Εικόνα 29. Φάσμα Ακτίνων-Χ

Στην περίπτωση του Ιησού Χριστού, η οποία αποτέλεσε τη δεύτερη περιοχή ενδιαφέροντος που εξετάστηκε, η μέτρηση πραγματοποιήθηκε στα μαύρα γράμματα του Ευαγγελίου, το οποίο ο Ιησούς κρατά στο αριστερό του χέρι. Από το φάσμα παρατηρείται ότι ο μόλυβδος (Pb) παρουσιάζει ιδιαίτερα έντονη κορυφή, η οποία αποδίδεται στο λευκό υπόβαθρο πίσω από τα γράμματα του Ευαγγελίου (λευκό του μολύβδου — $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$). Δεδομένου ότι δεν ανιχνεύθηκαν στοιχεία χαρακτηριστικά γνωστών μαύρων ανόργανων χρωστικών (π.χ. φώσφορος, μαγγάνιο), μπορούμε να υποθέσουμε, ότι τα μαύρα γράμματα έχουν αποδοθεί με τη χρήση οργανικής μαύρης χρωστικής (Εικόνα 30).

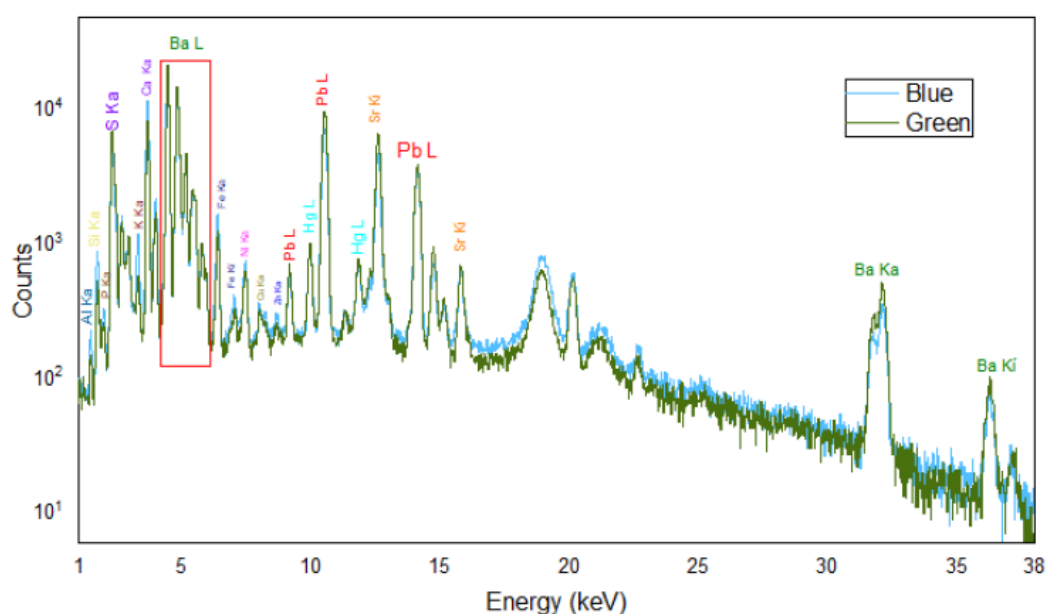


Εικόνα 30. Φάσμα Ακτίνων-X

Επιπλέον, στην τρίτη περίπτωση, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις με φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων-X (XRF), στις χρωστικές που χρησιμοποιήθηκαν για την απόδοση του μανδύα της άγνωστης γυναικείας Αγίας στη μεσαία ζώνη. Είναι αξιοσημείωτο ότι οι συγκεκριμένες χρωστικές, παρουσίασαν υψηλότερη συγκέντρωση βαρίου (Ba), σε σύγκριση με οποιαδήποτε άλλη χρωστική της εικόνας. Οι μετρήσεις εστιάστηκαν κυρίως στις μπλε και πράσινες αποχρώσεις του μανδύα της αγίας (στο αριστερό της χέρι). Σύμφωνα με τα φάσματα, τα στοιχεία που ανιχνεύθηκαν ήταν σε γενικές γραμμές παρόμοια, με μικρές διαφοροποιήσεις μεταξύ των επιμέρους σημείων ή χρωματικών τόνων. Ωστόσο, στις αποχρώσεις του μπλε και του πράσινου, παρατηρήθηκε σαφώς υψηλότερη περιεκτικότητα σε βάριο, σε σχέση με τις υπόλοιπες χρωστικές της εικόνας, γεγονός που υποδηλώνει ότι χρησιμοποιήθηκε το λευκό του βαρίου (BaSO_4) ως «βοηθητική χρωστική» (extender pigment). Οι βοηθητικές χρωστικές έχουν μικρή ικανότητα χρωματισμού και παρόμοιο δείκτη διάθλασης με την χρωστική, με αποτέλεσμα να μην ανιχνεύονται οπτικά, ενώ συγχρόνως μειώνουν το κόστος[5].

Με βάση τα φάσματα, η απουσία χαλκού (Cu) από το μπλε χρώμα, ενδέχεται να υποδηλώνει τη χρήση είτε οργανικής μπλε χρωστικής (π.χ. indigo), είτε του Πρωσσικού μπλε ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$), γεγονός που ενισχύεται από την ανίχνευση μικρών ποσοτήτων σιδήρου (Fe). Η πράσινη απόχρωση πιθανότατα προκύπτει από μείξη μπλε

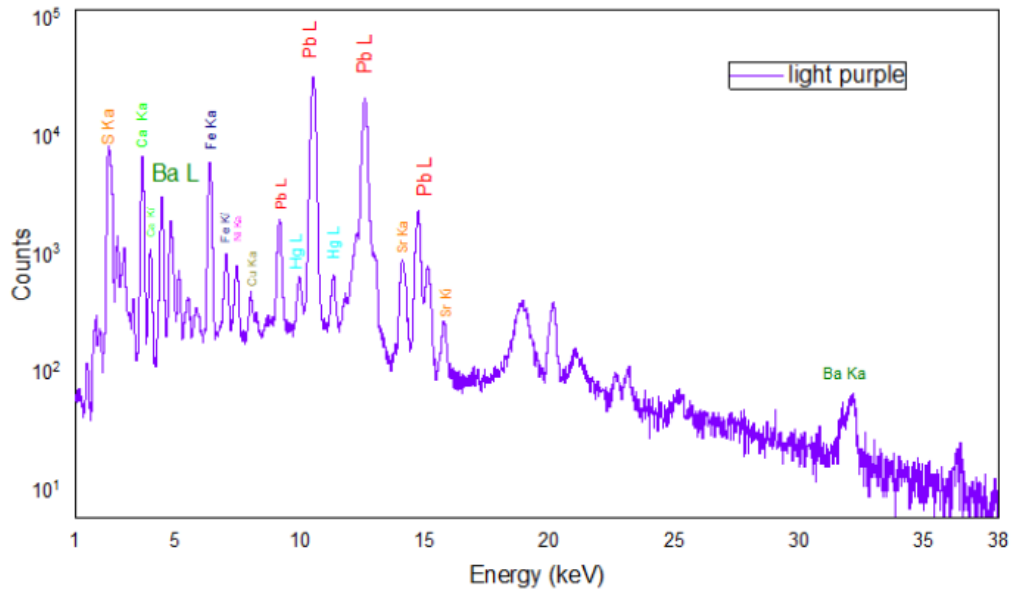
και κίτρινης χρωστικής. Σύμφωνα με τις μετρήσεις, η κίτρινη απόχρωση αποδίδεται στο κίτρινο του χρωμίου (PbCrO_4) και στην κίτρινη ώχρα ($\text{FeO}(\text{OH})$), όπως υποδεικνύεται από την ανίχνευση χρωμίου (Cr), μολύβδου (Pb) και σιδήρου (Fe), αντιστοίχως. Συνεπώς, θεωρείται πιθανό η πράσινη χρωστική να έχει προκύψει από την ανάμιξη των παραπάνω, μπλε και κίτρινων χρωστικών, καθώς στο φάσμα παρατηρείται η παρουσία Cr και Fe, αλλά και Ba.



Εικόνα 31. Φάσμα Ακτίνων-Χ

Οι τελευταίες περιοχές που εξετάστηκαν, εντοπίζονται στον μανδύα του Αγίου Δημητρίου και στη σέλα του αλόγου. Για την απόδοση της ανοικτής ροδομοβ απόχρωσης του μανδύα, τα δεδομένα υποδεικνύουν τη χρήση χρωστικής οργανικής προέλευσης (π.χ. λάκκας). Η απουσία χαρακτηριστικών ανόργανων στοιχείων σε σημαντικές συγκεντρώσεις, ενισχύει την υπόθεση αυτή. Η ανίχνευση μολύβδου (Pb) αποδίδεται πιθανότατα σε πρόσμιξη με λευκό του μολύβδου.

Όσον αφορά τα κόκκινα και πράσινα τμήματα της σέλας του αλόγου, οι χρωστικές ταυτίζονται με εκείνες που έχουν ήδη εντοπιστεί σε προηγούμενες περιοχές της εικόνας. Συγκεκριμένα, το κόκκινο αντιστοιχεί σε κιννάβαρι (όπως στα γράμματα της Παναγίας), ενώ το πράσινο προκύπτει από μίξη μπλε και κίτρινης χρωστικής, όπως ακριβώς στον μανδύα της άγνωστης αγίας.



Εικόνα 32. Φάσμα Ακτίνων-Χ

Συνοψίζοντας, η συνδυαστική εφαρμογή της Lock-in Υπέρυθρης Θερμογραφίας (Infrared Thermography, IRT) και της Φασματοσκοπίας Φθορισμού Ακτίνων-Χ (X-ray Fluorescence Spectroscopy, XRF) με χρήση του φορητού φασματόμετρου, παρείχε μια ολοκληρωμένη διαγνωστική προσέγγιση για τη διερεύνηση της κατάστασης διατήρησης, της κατασκευαστικής τεχνικής και της υλικής σύστασης της υπό εξέταση φορητής εικόνας. Η συμπληρωματικότητα των δύο τεχνικών επέτρεψε αφενός τη μελέτη υποεπιφανειακών χαρακτηριστικών και φαινομένων φθοράς και αφετέρου τον στοιχειακό χαρακτηρισμό των υλικών της ζωγραφικής επιφάνειας και του στρώματος προετοιμασίας.

Η εφαρμογή της Lock-in Υπέρυθρης Θερμογραφίας επέτρεψε τη διερεύνηση της θερμικής απόκρισης της φορητής εικόνας και την ανάδειξη υποεπιφανειακών ανομοιογενειών, κάτω από τα ζωγραφικά στρώματα. Μέσω της ανάλυσης των θερμογραφικών δεδομένων, εντοπίστηκαν περιοχές οι οποίες συσχετίστηκαν με κατά τόπους παρουσία υγρασίας και με φαινόμενα αποκόλλησης των χρωματικών στρωμάτων και του βερνικιού. Παράλληλα, αποκαλύφθηκαν τμήματα του αρχικού υποκείμενου προσχεδίου–σκαριφήματος του αγιογράφου και περιοχές μεταγενέστερων επεμβάσεων ή επιζωγραφίσεων. Η σύγκριση μεταξύ του προσχεδίου και της τελικής ζωγραφικής απόδοσης ανέδειξε, σε επιμέρους περιπτώσεις, διαφοροποιήσεις και αποκλίσεις. Τα ευρήματα αυτά συνέβαλαν ουσιαστικά στην

κατανόηση τόσο της κατάστασης διατήρησης όσο και των επιμέρους σταδίων της κατασκευαστικής διαδικασίας της φορητής εικόνας.

Συμπληρωματικά, η διερεύνηση της ζωγραφικής επιφάνειας και του στρώματος προετοιμασίας πραγματοποιήθηκε με τη χρήση φορητού συστήματος Φασματοσκοπίας Φθορισμού Ακτίνων-Χ (portable X-ray Fluorescence, pXRF). Μέσω σημειακών μετρήσεων σε επιλεγμένες χρωματικές περιοχές, αποκτήθηκαν δεδομένα σχετικά με τη στοιχειακή σύσταση των εξεταζόμενων υλικών. Η ανίχνευση χαρακτηριστικών στοιχείων συνέβαλε στην τεκμηριωμένη απόδοση των ανόργανων χρωστικών που χρησιμοποιήθηκαν, καθώς και στη διερεύνηση της παλέτας του αγιογράφου και των υλικών κατασκευής της εικόνας. Ανιχνεύθηκαν κίτρινο του χρωμίου, κιννάβαρη, κόκκινο και λευκό του μολύβδου, γαιώδεις χρωστικές (όμπρα, σιέννα, ώχρα), θεικό βάριο (χρωστική πλήρωσης - extender pigment), πρωσικό μπλε και μπρουτζίνα στον κάμπο (φόντο).

Η στοιχειακή ανάλυση μέσω pXRF παρείχε, συνεπώς, σημαντικές πληροφορίες για τη διαφοροποίηση των επιμέρους χρωματικών περιοχών και για τον χαρακτηρισμό των ανόργανων συστατικών της ζωγραφικής επιφάνειας. Παράλληλα, η συσχέτιση των στοιχειακών δεδομένων, με τις οπτικές και θερμογραφικές παρατηρήσεις συνέβαλε σε μια πληρέστερη ερμηνεία της τεχνικής της κατασκευής, της στρωματογραφικής πολυπλοκότητας και των πιθανών μεταγενέστερων επεμβάσεων στο έργο.

2.2.2 Δίζωνη μεταβυζαντινή εικόνα σε ξύλινο καρφωτό πλαίσιο

Κατά τον 18^ο και 19^ο αιώνα, στην περιοχή του Ζαγορίου, μια μικρή γεωγραφική ενότητα της βορειοδυτικής Ελλάδας, αναπτύχθηκαν σημαντικές καλλιτεχνικές τάσεις, ιδίως στο πλαίσιο της θρησκευτικής ζωγραφικής. Κατά τη διάρκεια μιας περιόδου περίπου εκατόν πενήντα ετών, δραστηριοποιήθηκαν δεκάδες ζωγράφοι, αφήνοντας πίσω τους ένα πλούσιο καλλιτεχνικό αποτύπωμα. Τα έργα τους, τα οποία εντοπίζονται μέχρι σήμερα τόσο στο Ζαγόρι, όσο και σε άλλες περιοχές, αποτελούν απτές μαρτυρίες της υψηλής αισθητικής και της πολιτισμικής ακμής της εποχής εκείνης.

Στην παρούσα μελέτη περίπτωσης, παρουσιάζεται μία μεταβυζαντινή εικόνα (θρησκευτική φορητή εικόνα της Ελληνορθόδοξης παράδοσης, μεταγενέστερη του 1453 μ.Χ.), η οποία κατασκευάστηκε στην περιοχή του Ζαγορίου, κατά το έτος 1836.

Πιο συγκεκριμένα, όπως φέρεται στην επιγραφή στο μπροστινό μέρος της εικόνας, πάνω στη ζωγραφική επιφάνεια:

«δι' εξόδου Χρόνη Μάνθου. Δια χειρός Λαζάρου εξ' Άνω Σουδενά. 1836 Απριλίου-30».



Εικόνα 33. Δίζωνη μεταβυζαντινή εικόνα και η επιγραφή που φέρει

Η υπό εξέταση εικόνα, είναι ζωγραφισμένη πάνω σε ξύλινο φορέα και περιβάλλεται από ξύλινο καρφωτό πλαίσιο. Η σύνθεση αποτελείται από δύο οριζόντιες ζώνες. Στην επάνω ζώνη, δεσπόζει η Αγία Τριάδα, με τον Υιό (Χριστό) στο κέντρο, τον Πατέρα στα δεξιά και το Άγιο Πνεύμα σε μορφή περιστεριού. Στα αριστερά του Χριστού εικονίζεται η Θεοτόκος, ενώ στα δεξιά του Πατρός, ο Άγιος Ιωάννης ο Πρόδρομος. Επίσης, κάτω από την Αγία Τριάδα απεικονίζονται πέντε άγγελοι. Η κάτω ζώνη διαιρείται σε τρία κάθετα τμήματα, με τον Άγιο Γεώργιο τον Τροπαιοφόρο στα αριστερά, έφιππο να κατατροπώνει τον δράκοντα, τον Άγιο Νικόλαο, Επίσκοπο Μύρων, με αρχιερατική στολή στο κέντρο και τον Άγιο Δημήτριο, εικονιζόμενο ως στρατιωτικό άγιο τη στιγμή που φονεύει τον Λυαίο, στα δεξιά.



Εικόνα 34. Δίζωνη εικόνα πριν και μετά την συντήρηση

Όσον αφορά την κατάσταση διατήρησης του αντικειμένου, παρατηρήθηκε έντονη γήρανση (κιτρίνισμα) και κρακελάρισμα του παλαιού βερνικιού, φαινόμενο που αποδίδεται σε φυσικοχημικές διεργασίες οι οποίες έλαβαν χώρα κυρίως λόγω της έκθεσης στην υπεριώδη (UV) ακτινοβολία του ηλιακού φωτός, καθώς και λόγω της συσσώρευσης επιφανειακών ρύπων. Επιπλέον, διαπιστώθηκαν ίχνη θερμικής αποδόμησης, με πιο εμφανές παράδειγμα την κάτω δεξιά γωνία της εικόνας —στην περιοχή όπου απεικονίζεται ο Άγιος Δημήτριος—, όπου η φθορά συνοδεύεται από απώλειες ζωγραφικού στρώματος. Παρόμοια σημάδια θερμικής αλλοίωσης και απώλειες χρωματικών στρωμάτων, είναι επίσης ορατά και στο ξύλινο πλαίσιο της εικόνας (κάτω από τον Άγιο Νικόλαο), γεγονός που υποδεικνύει παρατεταμένη ή επαναλαμβανόμενη έκθεση του έργου σε δυσμενείς περιβαλλοντικές συνθήκες.

Είναι προφανές ότι η ανάγκη παρακολούθησης και διερεύνησης των έργων της πολιτιστικής μας κληρονομιάς, μέσω μη επεμβατικών μεθοδολογιών, είναι ιδιαιτέρως σημαντική, ιδίως σε περιπτώσεις όπου η δειγματοληψία δεν είναι εφικτή, όπως αναφέρθηκε και στην προηγούμενη μελέτη περίπτωσης. Η επιστήμη της συντήρησης στοχεύει στη διατήρηση των πολιτιστικών τεκμηρίων και, μέσω μη καταστροφικών μεθόδων αξιολόγησης, μπορεί να αποκομιστεί ουσιαστική γνώση σχετικά με τα δομικά

στοιχεία των έργων τέχνης ή τις μεταβολές που αυτά έχουν υποστεί με την πάροδο του χρόνου (π.χ. φθορά βερνικιού, συσσώρευση ρύπων, αποκολλήσεις κ.ά.)[50].

Πλήθος παραγόντων δύνανται να συμβάλουν στη φθορά των έργων τέχνης, όπως η ηλιακή ακτινοβολία και οι διακυμάνσεις της θερμοκρασίας (φυσικοί παράγοντες), οι ατμοσφαιρικοί ρύποι (χημικοί παράγοντες), αλλά και βιολογικοί παράγοντες, όπως βακτήρια, μύκητες, έντομα και μούχλα. Συνεπώς, η παρακολούθηση της κατάστασης των αντικειμένων πολιτιστικής κληρονομιάς, είναι καθοριστικής σημασίας, ιδίως πριν από οποιαδήποτε παρέμβαση, προκειμένου να έχει πλήρη εικόνα ο συντηρητής για ενδεχόμενες φθορές που δεν είναι ορατές δια γυμνού οφθαλμού[17, 20].

Η διερεύνηση της υλικής πολιτιστικής κληρονομιάς, μέσω μη καταστροφικών μεθόδων έχει γνωρίσει ευρεία διάδοση τα τελευταία χρόνια, καθώς μπορεί να οδηγήσει στην ανάκτηση πληροφοριών σχετικά με το έργο τέχνης και να αποκαλύψει ενδιαφέροντα, «κρυμμένα» στοιχεία που δεν είναι αντιληπτά με την πρώτη ματιά. Μεταξύ των σημαντικότερων μεθόδων μη καταστροφικής αξιολόγησης (Non-Destructive Evaluation, NDE) που έχουν χρησιμοποιηθεί εκτενώς για τη διερεύνηση της κατάστασης διατήρησης έργων τέχνης, συγκαταλέγονται η υπέρυθη θερμογραφία (IRT), η πολυφασματική απεικόνιση (MSI) και η φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων-X (XRF)[21, 37, 51, 52].

Η μεθοδολογία που υιοθετήθηκε και περιγράφεται στην παρούσα μελέτη, αξιοποιεί συνδυαστικά όλες τις προαναφερθείσες τεχνικές και προτείνει μια νέα προσέγγιση για τη σχετικά ταχεία και απολύτως μη επεμβατική ταυτοποίηση των δομικών στοιχείων του έργου, καθώς και για την αξιολόγηση πιθανών φθορών ή αλλοιώσεων (κατάσταση διατήρησης).

Μεταξύ των φυσικών μη καταστροφικών μεθόδων ελέγχου, η υπέρυθη θερμογραφία (Infrared Thermography, IRT) αποτελεί μια αξιόπιστη προσέγγιση για την επιθεώρηση έργων τέχνης. Η τεχνική αυτή είναι ιδιαίτερα ευαίσθητη σε μια ευρεία γκάμα δομικών φθορών, όπως κενά, ασυνέχειες υλικού, αποκολλήσεις, ρωγμές, υγρασία κ.α. Επιπλέον, στην ενεργητική θερμογραφία Lock-in, η οποία εφαρμόζεται ευρέως στη μελέτη της πολιτιστικής κληρονομιάς, το υπό εξέταση δείγμα θερμαίνεται μέσω εξωτερικής πηγής διέγερσης (στην παρούσα περίπτωση, λαμπτήρες αλογόνου)[24, 26, 38, 53-58].

Η δημιουργία κυμάτων επιτυγχάνεται με την περιοδική απόθεση θερμότητας στην επιφάνεια του δείγματος, ενώ παράλληλα η θερμοκρασία παρακολουθείται με θερμογραφική κάμερα, εξασφαλίζοντας την ασφαλή διεξαγωγή της μέτρησης για το αντικείμενο. Η ενέργεια που εκπέμπεται από την υποεπιφάνεια του δείγματος, ανιχνεύεται από υπέρυθρη κάμερα, και η ακριβής χρονική εξάρτηση μεταξύ του καταγεγραμμένου θερμικού σήματος και του σήματος αναφοράς αποτελεί τη βάση της μεθόδου Lock-in θερμογραφίας. Με τη χρήση κατάλληλου λογισμικού, καθίσταται δυνατή η ανίχνευση υποεπιφανειακών ατελειών, οδηγώντας στη συλλογή δεδομένων (θερμογραφημάτων), μέσω των οποίων αποκαλύπτονται πληροφορίες και ενδείξεις για ασυνέχειες ή μη ορατές φθορές στο εσωτερικό του αντικειμένου[16, 23, 24, 27, 28, 59-64].

Επιπλέον, τα τελευταία χρόνια, η μακροσκοπική φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων-X (Macroscopic X-ray Fluorescence, MA-XRF), έχει εξελιχθεί σε μία ολοένα και πιο διαδεδομένη και καθιερωμένη τεχνική στον τομέα της πολιτιστικής κληρονομιάς, ιδίως στη μελέτη ζωγραφικών έργων και στον στοιχειακό χαρακτηρισμό ζωγραφικών υλικών. Μέσω της παραγωγής απεικονίσεων (mapping), που αποτυπώνουν την κατανομή διαφόρων χημικών στοιχείων στην επιφάνεια των έργων («στοιχειακή χαρτογράφηση»), και παράλληλα, της παρουσίας των δεδομένων υπό μορφή φασμάτων, μπορούν να εξαχθούν πολύτιμες πληροφορίες σχετικά με τα χρησιμοποιούμενα υλικά (π.χ. χρωστικές) και τις τεχνικές κατασκευής.

Οι χαρακτηριστικές εντάσεις ακτίνων-X που εκπέμπονται από τα στοιχεία επιτρέπουν την ποιοτική ανάλυση ανόργανων υλικών, όπως οι χρωστικές, μέσω της έμμεσης ταυτοποίησής τους βάσει των ανιχνευόμενων στοιχείων. Επιπρόσθετα, ο μη επεμβατικός χαρακτήρας της τεχνικής, η δυνατότητα επιτόπιας εφαρμογής (in situ-portable XRF) και ο σχετικά σύντομος χρόνος εξέτασης, την καθιστούν ιδιαίτερα αποτελεσματική μέθοδο για τη μελέτη έργων τέχνης και, ειδικότερα, ζωγραφικών επιφανειών[25, 39-44, 65-72].

Επιπλέον, η πολυφασματική απεικόνιση (Multispectral Imaging, MSI) αποτελεί μια μη επεμβατική και υψηλής απόδοσης φασματική τεχνική απεικόνισης, κατά την οποία καταγράφονται εικόνες ενός αντικειμένου που φωτίζεται με πηγή φωτός (LED), η οποία καλύπτει ένα ευρύ φασματικό εύρος, από την υπεριώδη έως την υπέρυθρη περιοχή (365–970 nm, UV–Vis–NIR), επιτρέποντας τον εντοπισμό χαρακτηριστικών

που δεν είναι αντιληπτά με γυμνό οφθαλμό[73]. Η ενσωματωμένη τεχνολογία της μεθόδου αυτής είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για τη μελέτη των οπτικών ιδιοτήτων, δειγμάτων ή επιφανειών.

Μέσω της συγκεκριμένης τεχνικής, είναι δυνατή η καταγραφή έως και 19 διαφορετικών μηκών κύματος, σε μία και μόνο υψηλής ανάλυσης φασματική εικόνα. Τα φασματικά συστήματα απεικόνισης επιτρέπουν τη μέτρηση της φασματικής ανακλαστικότητας ενός δείγματος, η οποία λειτουργεί ως ένα μοναδικό «φασματικό αποτύπωμα» του αντικειμένου. Για τον λόγο αυτό, η πολυφασματική απεικόνιση έχει ευρύ φάσμα εφαρμογών, μία εκ των οποίων είναι και ο τομέας της πολιτιστικής κληρονομιάς[74].

Για τη λήψη τεκμηριωμένων αποφάσεων, σχετικά με τις μεθόδους και τις επεμβάσεις συντήρησης συγκεκριμένων έργων τέχνης, οι συντηρητές χρειάζονται εις βάθος γνώση του αντικειμένου. Η πολυφασματική απεικόνιση, είναι σε θέση να εντοπίζει και να αποκαλύπτει πληροφορίες, που δεν ανιχνεύονται με τις προαναφερθείσες τεχνικές, οδηγώντας έτσι σε μια πιο ολοκληρωμένη και σφαιρική κατανόηση του έργου τέχνης [22, 55, 73, 75-79].

Κλείνοντας, σκοπός στην παρούσα μελέτη περίπτωσης, είναι η μη καταστροφική αξιολόγηση μιας μεταβυζαντινής εικόνας, μέσω του συνδυασμού τριών αναλυτικών τεχνικών, προτείνοντας έτσι μια ολοκληρωμένη μεθοδολογία μελέτης ενός πολιτιστικού αντικειμένου. Για την επίτευξη του στόχου αυτού, εφαρμόστηκε υπέρυθρη θερμογραφία, κυρίως για την αξιολόγηση του ξύλινου φορέα, φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων-X (XRF), για τη στοιχειακή χαρτογράφηση των ανόργανων χρωστικών και των ζωγραφικών υλικών, καθώς και πολυφασματική απεικόνιση (MSI) για τη μελέτη της ζωγραφικής επιφάνειας και του πλαισίου περιμετρικά.

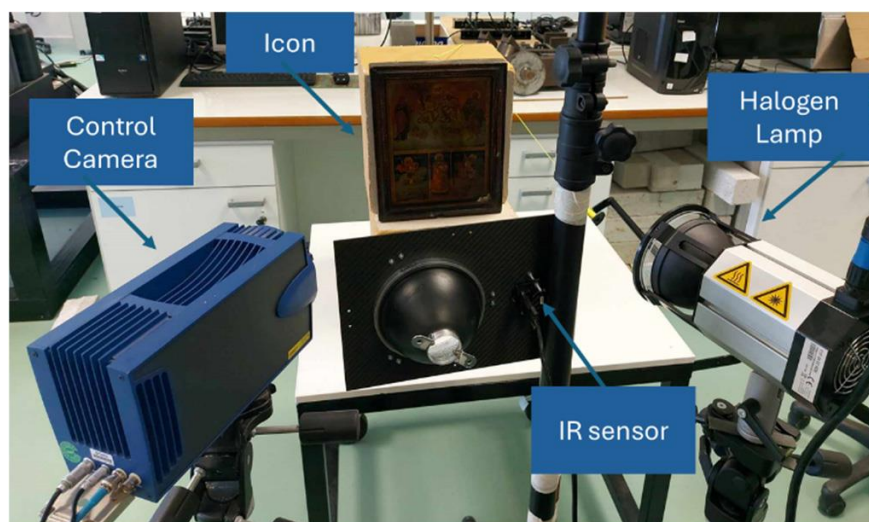
Η αξιολόγηση της εικόνας με καθεμία από τις μεθόδους μη καταστροφικού ελέγχου (NDE), απαιτεί τη διαμόρφωση μιας ειδικά προσαρμοσμένης πειραματικής διάταξης, με στόχο την επίτευξη των βέλτιστων και ακριβέστερων αποτελεσμάτων.

Η πειραματική διάταξη της *υπέρυθρης θερμογραφίας*, περιλάμβανε τη χρήση αισθητήρα υπέρυθρων (IR), λάμπα αλογόνου ισχύος 300 W και θερμογραφικής κάμερας για έλεγχο της θερμοκρασίας. Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων υπέρυθρης

θερμογραφίας, χρησιμοποιήθηκε θερμογραφική κάμερα υπέρυθρων μακρού μήκους κύματος (long wave IR, LWIR), η οποία λειτουργεί στη φασματική περιοχή 8–14 μm , με θερμική ευαισθησία μικρότερη των 50 mK και χωρική ανάλυση 640×480 pixels. Ως εξωτερική πηγή θερμικής διέγερσης, χρησιμοποιήθηκε μία λάμπα αλογόνου, η οποία παρείχε συνεχή και ομοιόμορφη ροή θερμότητας. Η ένταση της θερμικής διέγερσης κυμαινόταν μεταξύ 40% και 80% της μέγιστης ισχύος της λάμπας, ενώ η Lock-in συχνότητα κυμαινόταν από 0,01 έως 0,1 Hz. Η κάμερα και η λάμπα τοποθετήθηκαν σε απόσταση περίπου 45 cm από την επιφάνεια της εικόνας, ώστε να εξασφαλίζεται βέλτιστη εστίαση και υψηλή ανάλυση.

Επιπλέον, χρησιμοποιήθηκε μία δεύτερη θερμογραφική κάμερα, μεσαίου μήκους κύματος (medium wave IR-MWIR) για τη συνεχή παρακολούθηση της θερμοκρασίας της εικόνας κατά τη διάρκεια της θέρμανσης. Η χρήση της συγκεκριμένης κάμερας είχε ως στόχο τη διατήρηση της θερμοκρασίας της επιφάνειας κάτω από τους 30 °C, προκειμένου να αποφευχθεί οποιαδήποτε θερμική καταπόνηση ή φθορά του αντικειμένου πολιτιστικής κληρονομιάς.

Η επιλογή της απόστασης και της γεωμετρίας τοποθέτησης έγινε με γνώμονα την επίτευξη ομοιόμορφης θερμικής διέγερσης, τη μείωση των ανακλάσεων και τη βελτιστοποίηση της ποιότητας των θερμογραφικών δεδομένων. Η συγκεκριμένη προσέγγιση εντάσσεται στο πλαίσιο της ενεργητικής υπέρυθρης θερμογραφίας και ειδικότερα της τεχνικής Lock-in, η οποία βασίζεται στη συσχέτιση της θερμικής απόκρισης του αντικειμένου με το σήμα της θερμικής διέγερσης, επιτρέποντας την ανίχνευση υποεπιφανειακών ατελειών.

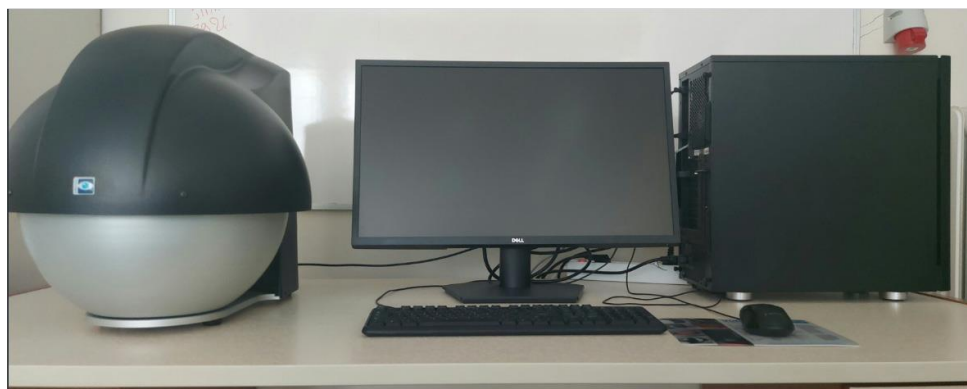


Εικόνα 35. Πειραματική διάταξη υπέρυθρης θερμογραφίας

Η πειραματική διάταξη της *πολυφασματικής απεικόνισης*, περιλάμβανε τη χρήση του πολυφασματικού οργάνου VideometerLab 4 (Videometer A/S, Herlev, Δανία), το οποίο είναι συνδεδεμένο με υπολογιστή, διευκολύνοντας έτσι τη διαδικασία λήψης και ανάλυσης των φασματικών εικόνων. Κάθε καταγεγραμμένη εικόνα διαθέτει σταθερές διαστάσεις 95 mm × 95 mm, γεγονός που καθιστά απαραίτητη τη λήψη πολλαπλών και διαδοχικών εικόνων σε περιπτώσεις ευρύτερων δειγμάτων, προκειμένου να επιτευχθεί πλήρης κάλυψη της υπό εξέταση επιφάνειας.

Αυτό το σύστημα πολυφασματικής απεικόνισης, βασίζεται σε τεχνολογία φωτισμού LED (strobed LED technology), η οποία επιτρέπει την πραγματοποίηση μετρήσεων σε 19 διαφορετικά μήκη κύματος. Οι πληροφορίες από τα διαφορετικά μήκη κύματος, ενσωματώνονται σε μία ενιαία φασματική εικόνα υψηλής ανάλυσης. Το φασματικό εύρος της συσκευής εκτείνεται από 365 nm έως 970 nm, καλύπτοντας το φάσμα από την υπεριώδη (UV) έως την εγγύς υπέρυθη (NIR) περιοχή.

Η βαθμονόμηση του οργάνου, καθώς και η επεξεργασία των δεδομένων πραγματοποιήθηκαν μέσω του λογισμικού που παρέχεται από την κατασκευάστρια εταιρεία.



Εικόνα 36. Πειραματική διάταξη πολυφασματικής απεικόνισης

Η σάρωση MA-XRF της εικόνας πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του σαρωτή M6 Jetstream (Bruker Nano GmbH, Βερολίνο, Γερμανία), ο οποίος είναι εξοπλισμένος με λυχνία ροδίου για την παραγωγή ακτίνων-X, ισχύος 30 W (μέγιστη υψηλή τάση 50 kV) με πολυτριχοειδικούς φακούς και ανιχνευτή τύπου silicon drift (SDD) (ενεργή επιφάνεια 30 mm² και ενεργειακή ανάλυση 139 eV στη γραμμή Mn Kα). Ο πολυτριχοειδικός πλήρης φακός, εστιάζει την ακτινοβολία ακτίνων -X από τον σωλήνα

παραγωγής, πάνω στον στόχο. Ο σωλήνας παραγωγής ακτίνων-X, λειτούργησε με τάση 50 kV και ρεύμα 600 μA για τη μελέτη της εικόνας.

Για τη μελέτη της ζωγραφικής στην πρόσθια πλευρά της εικόνας (*recto*), το μέγεθος της δέσμης ορίστηκε σε διάμετρο 100 μm . Η περιοχή της ζωγραφικής είχε διαστάσεις $186 \times 217 \text{ mm}^2$. Το μέγεθος του pixel ορίστηκε σε $150 \times 150 \mu\text{m}^2$ και ο χρόνος παραμονής σε κάθε pixel ήταν 20 ms. Οι παράμετροι αυτοί οδήγησαν σε συνολικό χρόνο σάρωσης 14 ωρών και στη συλλογή 2.240.680 φασμάτων.

Για τη μελέτη του διακοσμημένου πλαισίου ($25 \times 122 \text{ mm}^2$), το μέγεθος της δέσμης παρέμεινε στα 100 μm , το μέγεθος του pixel ήταν $250 \times 250 \mu\text{m}^2$ και ο χρόνος παραμονής 25 ms ανά pixel. Οι παράμετροι αυτές οδήγησαν σε χρόνο σάρωσης 48 λεπτών και στη συλλογή 76.860 φασμάτων.

Τα συλλεγμένα φάσματα επεξεργάστηκαν και οπτικοποιήθηκαν (δηλαδή μετατράπηκαν σε χάρτες κατανομής στοιχείων) με το ενσωματωμένο λογισμικό M6 Jetstream ESPRIT (έκδοση 1.6.621.0).

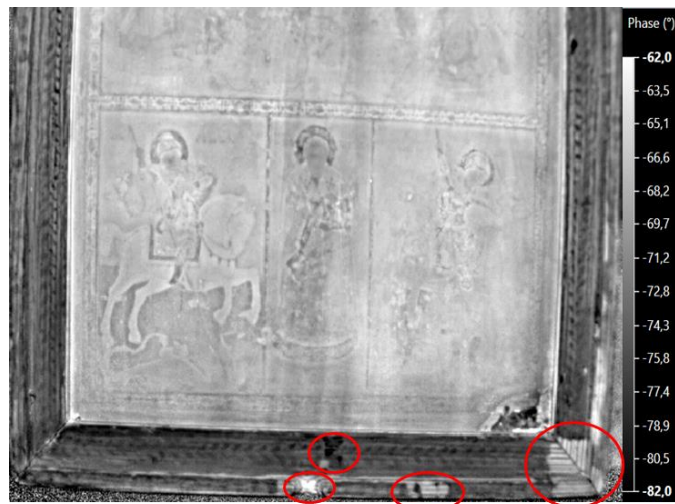


Εικόνα 37. Πειραματική διάταξη MA-XRF

Προχωρώντας προς τα πειραματικά αποτελέσματα, η πρώτη τεχνική που εφαρμόστηκε ήταν η υπέρυθη θερμογραφία. Τα θερμογραφήματα λοιπόν, υπέδειξαν την απώλεια της ζωγραφικής επιφάνειας και του στρώματος της προετοιμασίας, λόγω θερμικής αποδόμησης (π.χ. κάψιμο από καντήλι), όπως επιβεβαιώνουν και οι εικόνες 38 και 39. Τα φαινόμενα αυτά παρατηρήθηκαν εντονότερα στην κάτω δεξιά γωνία της

εικόνας, καθώς και στο κεντρικό τμήμα στη βάση της κορνίζας. Πιο συγκεκριμένα, τα δύο πρώτα θερμογραφήματα, πέραν της απώλειας της ζωγραφικής επιφάνειας και της προετοιμασίας, καταδεικνύουν και την απορρόφηση υγρασίας στις περιοχές όπου εμφανίζονται αποκολλήσεις. Οι περιοχές αυτές αποτυπώνονται με φωτεινότερους τόνους (λευκούς), ιδιαίτερα κατά μήκος του δεξιού περιθωρίου, στο κάτω μέρος της κορνίζας (εικόνα 39). Επιπλέον πληροφορίες σχετικά με τον ξύλινο φορέα συλλέχθηκαν μέσω της θερμογραφικής ανάλυσης, με τα αντίστοιχα αποτελέσματα να παρουσιάζονται στην εικόνα 40.

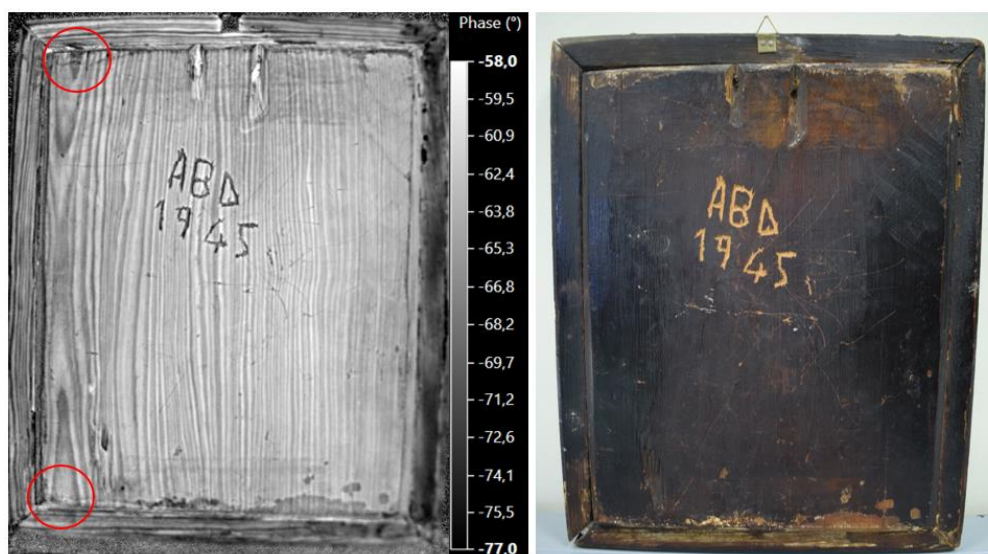
Πιο συγκεκριμένα, η υπέρυθη θερμογραφία (IRT) που χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη της ξύλινης επιφάνειας (οπίσθια πλευρά της εικόνας), αποκάλυψε με σαφήνεια την καμπυλότητα στην αριστερή πλευρά της εικόνας, καθώς και το άνοιγμα της κορνίζας στο άνω και, ιδιαίτερα, στο κάτω άκρο (Εικόνα 40). Η θερμική απεικόνιση κατέδειξε αλλαγή στα νερά του ξύλου (πιθανή παρουσία ρόζων) στα ίδια σημεία, δηλαδή στα αριστερά άνω και κάτω άκρα της ξύλινης επιφάνειας. Πρόκειται για ένα ιδιαίτερα σημαντικό εύρημα, καθώς αυτά ενδέχεται να προκαλέσουν μηχανικές τάσεις μεταξύ της εικόνας και της κορνίζας, λόγω διαστολής και συστολής, ανάλογα με τις εκάστοτε περιβαλλοντικές συνθήκες[27-29, 31, 36, 62, 80, 81]. Παράλληλα με τα παραπάνω αποτελέσματα, αξίζει να σημειωθεί ότι στο άνω και κάτω όριο της κορνίζας, η φορά των νερών του ξύλου είναι οριζόντια, σε αντίθεση με τη φορά των νερών του ξύλου στα αριστερά και δεξιά όρια της κορνίζας και στην ξύλινη επιφάνεια της εικόνας, όπου είναι κατακόρυφη. Η διαφοροποίηση αυτή, μπορεί επίσης να επιφέρει μηχανικές τάσεις μέσω της διαστολής και συστολής της εικόνας, οδηγώντας σε ανεπιθύμητα φαινόμενα, όπως η καμπυλότητα του ξύλινου φορέα και της κορνίζας, αλλά και το άνοιγμα της κορνίζας στη μία πλευρά (Εικόνα 40).



Εικόνα 38. Θερμογράφημα μπροστινής όψης - Απώλεια ζωγραφικής και προετοιμασίας



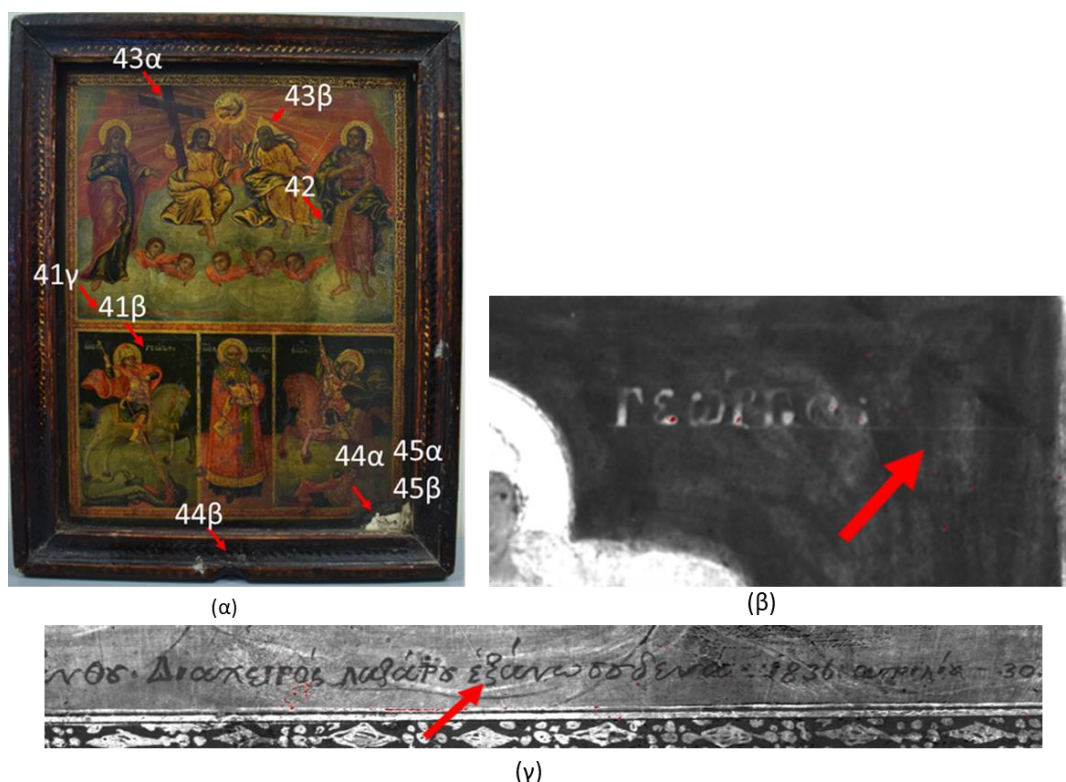
Εικόνα 39. Θερμογράφημα μπροστινής όψης - Σημεία με προσροφημένη υγρασία



Εικόνα 40. Θερμογράφημα και φωτογραφία πίσω όψης

Στη συνέχεια, η μεταβυζαντινή εικόνα μελετήθηκε μέσω της πολυφασματικής απεικόνισης (MSI). Παρατίθενται, λοιπόν, τα αποτελέσματα στα σημεία που υποδεικνύουν τα βέλη στην εικόνα 41α.

Αρχικά, η εικόνα 41β, η οποία λήφθηκε στη 14η φασματική ζώνη (690 nm), όπου προσπίπτει φως, βαθύ κόκκινου χρώματος, ανήκει στην κάτω ζώνη της εικόνας και διακρίνονται τα περιθώρια των γραμμάτων δίπλα από την κεφαλή του Αγίου, τα οποία ανήκουν στο σκαρίφημα της φορητής εικόνας (underdrawing). Επιπλέον, στην εικόνα 41γ, η οποία λήφθηκε στην 8η φασματική ζώνη (540 nm), όπου προσπίπτει πράσινο φως, παρουσιάζεται η επιγραφή που είναι γραμμένη στο κάτω μέρος της άνω ζώνης της εικόνας (στην αριστερή γωνία). Σε αυτή την περίπτωση, η αναγνωσιμότητα της επιγραφής βελτιώνεται σημαντικά σε σύγκριση με την παρατήρηση δια γυμνού οφθαλμού, πάνω από το γηρασμένο σκουρόχρωμο βερνίκι.



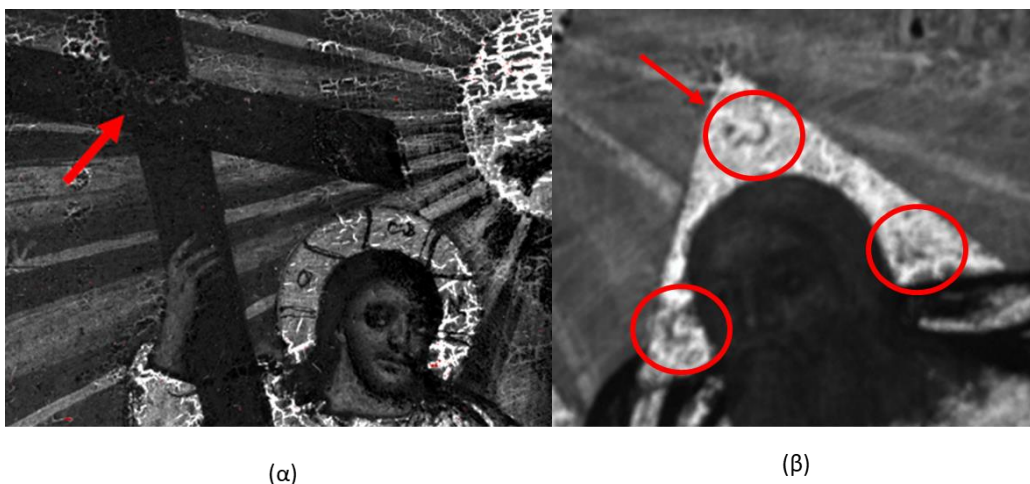
Εικόνα 41. (α) Μεταβυζαντινή εικόνα, (β) Όρια- περιθώρια γραμμάτων, (γ) επιγραφή

Επιπροσθέτως, βελτιωμένη αναγνωσιμότητα παρατηρείται στο ειλητάριο του Αγίου Ιωάννη (Εικόνα 42). Στην Εικόνα 42α παρουσιάζεται η εικόνα που λήφθηκε στα 660 nm (προσπίπτον φως: κόκκινο), ενώ στην Εικόνα 42β απεικονίζεται η αντίστοιχη εικόνα υπό ορατό φως. Η πολυφασματική αυτή εικόνα (Εικόνα 42α) έχει ιδιαίτερη σημασία, καθώς η χρωστική που χρησιμοποιήθηκε για την επιγραφή του ειληταρίου είναι οργανική, γεγονός που καθιστά αδύνατη την ανίχνευσή της μέσω στοιχειακής ανάλυσης (XRF). Συνεπώς, μόνο η πολυφασματική απεικόνιση μπορούσε να καταστήσει δυνατή τη βελτίωση της αναγνωσιμότητας, πάνω από το παλαιό βερνίκι.



Εικόνα 42. Βελτίωση αναγνωσιμότητας ειληταρίου Αγίου Ιωάννη

Ακόμη, οι Εικόνες 43α και 43β παρουσιάζουν δύο από τα πιο εντυπωσιακά ευρήματα που αποκάλυψε η πολυφασματική απεικόνιση. Συγκεκριμένα, η Εικόνα 43α, η οποία αποκτήθηκε στα 590 nm (προσπίπτον φως: amber), απεικονίζει το ακάνθινο στεφάνι επί του ξύλινου σταυρού — εύρημα το οποίο επιβεβαιώθηκε και από τα αποτελέσματα της ανάλυσης XRF. Επιπλέον, στην Εικόνα 43β, τα ελληνικά γράμματα «Ο Ω Ν» στο φωτοστέφανο του Πατρός αποκαλύφθηκαν στα 690 nm (προσπίπτον φως: βαθύ κόκκινο). Αξίζει να σημειωθεί ότι τα γράμματα αυτά ήταν δυσδιάκριτα ακόμη και μετά τον καθαρισμό της εικόνας.



Εικόνα 43. (α) ακάνθινο στεφάνι πάνω στο σταυρό, (β) αποκάλυψη γραμμάτων ΟΩΝ στο φωτοστέφανο του Πατρός

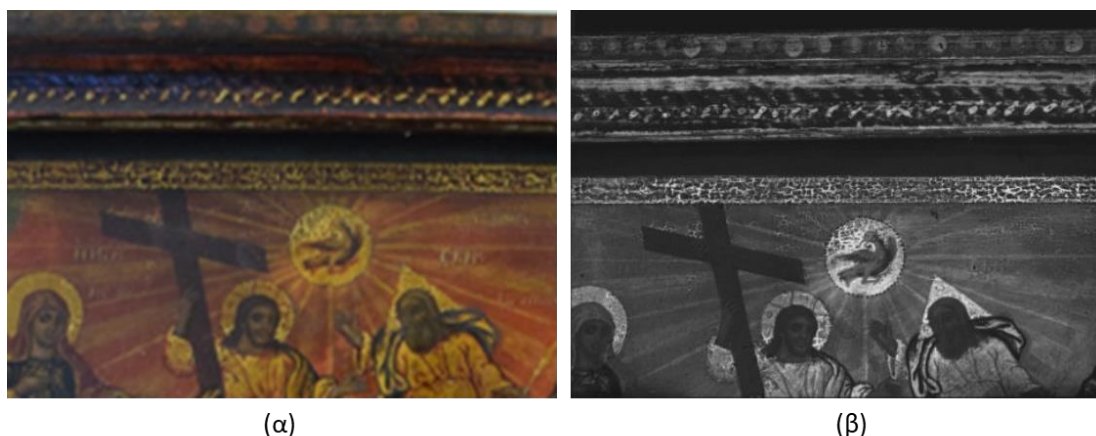
Επιπλέον, οι παρακάτω εικόνες 44α και 44β λήφθηκαν στα 780 nm (προσπίπτων φως: βαθύ κόκκινο). Στην Εικόνα 44α, διακρίνεται με σαφήνεια η απώλεια της ζωγραφικής επιφάνειας και της προετοιμασίας στην κάτω δεξιά γωνία, καθώς και περιμετρικά στην κορνίζα. Αντίστοιχα, στην Εικόνα 44β, η απώλεια της ζωγραφικής επιφάνειας και της προετοιμασίας, απεικονίζεται στη βάση της εικόνας, στο κεντρικό τμήμα. Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώθηκαν και μέσω υπέρυθρης θερμογραφίας.



Εικόνα 44. Πολυφασματικές εικόνες - απώλεια ζωγραφικής και προετοιμασίας (α)στην κάτω δεξιά γωνία, (β) κεντρικά στη βάση της εικόνας

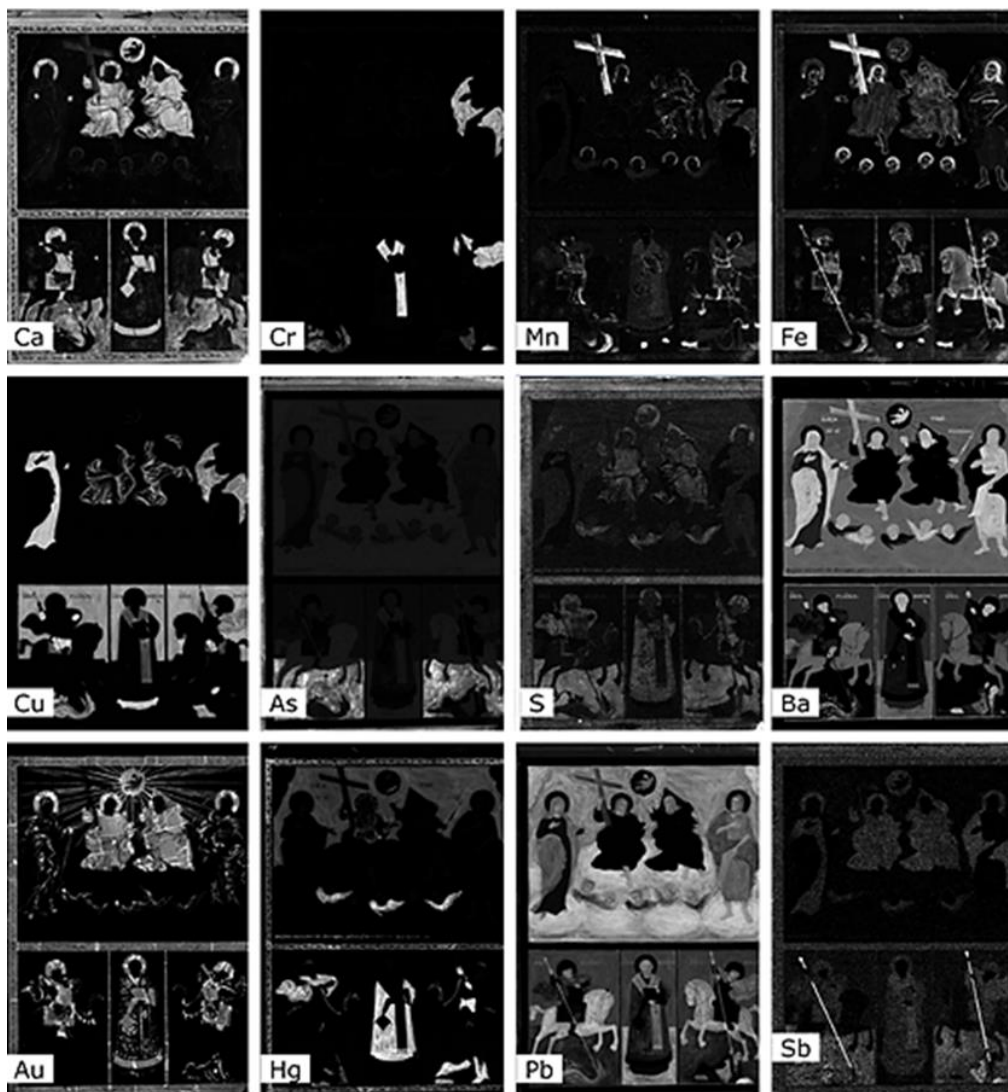
Κλείνοντας τη μελέτη της συγκεκριμένης μεταβυζαντινής εικόνας, όσον αφορά αυτή την τεχνική (MSI), πρέπει να αναφερθεί ένα ακόμη σημαντικό στοιχείο που

αποκαλύφθηκε και αφορά τη διακόσμηση της κορνίζας της εικόνας. Όπως φαίνεται στην εικόνα 45β, στην εξωτερική παρυφή της κορνίζας διακρίνονται ζωγραφισμένοι κύκλοι, ενώ εσωτερικά, σε χαμηλότερο επίπεδο, απεικονίζονται βέλη, τα οποία έχουν αποδοθεί με μαύρες και λευκές γραμμές. Τα στοιχεία αυτά δεν είναι ευδιάκριτα δια γυμνού οφθαλμού, λόγω της ύπαρξης οξειδωμένου βερνικιού (εικόνα 45α), ενώ η πολυφασματική εικόνα 45β, είναι σαφώς πιο ευανάγνωστη και λήφθηκε στα 690 nm, (προσπίπτον φως: βαθύ κόκκινο).



Εικόνα 45. (α) πραγματική εικόνα (β) πολυφασματική εικόνα - αποκάλυψη του διάκοσμου της κορνίζας

Αρχικά, η φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων-X (MA-XRF) εφαρμόστηκε για τη μελέτη των ζωγραφικών στοιχείων, αποκαλύπτοντας ενδιαφέρουσες πληροφορίες σχετικά με την ίδια τη ζωγραφική επιφάνεια της εικόνας, καθώς και το διακοσμημένο πλαίσιο. Στην εικόνα 46, παρουσιάζεται φωτογραφία της σκαναρισμένης εικόνας, σε συνδυασμό με τους στοιχειακούς χάρτες.

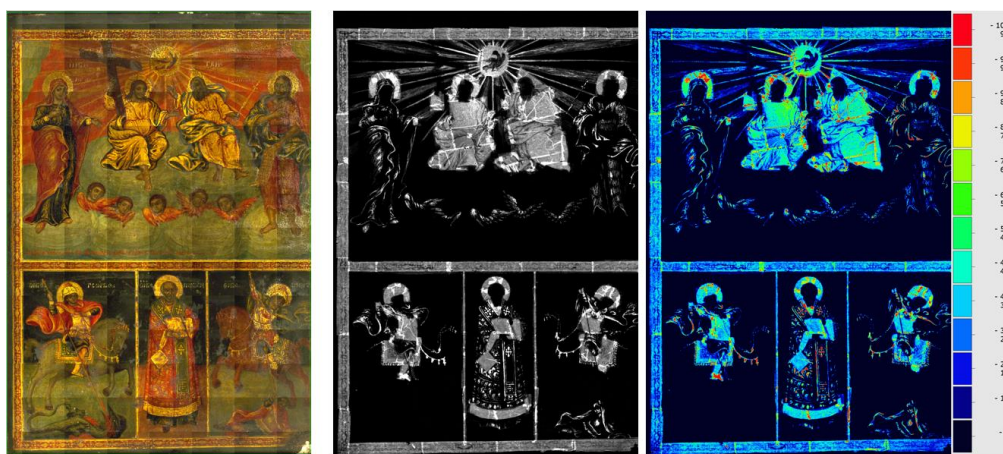


Εικόνα 46. Η σκαναρισμένη ζωγραφική επιφάνεια της εικόνας και οι στοιχειακοί χάρτες

Η κατανομή του χρυσού (Au), που προέκυψε από τη σάρωση με MA-XRF, στο μεγαλύτερο μέρος της ζωγραφικής επιφάνειας, υποδηλώνει εκτεταμένη χρήση χρυσού, ενώ μια λεπτομερέστερη ανάλυση του στοιχειακού χάρτη αποκαλύπτει τη χρήση δύο διακριτών υλικών και τεχνικών, με βάση τον χρυσό.

Πιο συγκεκριμένα, για το χρύσωμα εκτεταμένων και συνεχών επιφανειών —όπως τα φωτοστέφανα, τα άμφια του Πατέρα και του Υιού, καθώς και τα περιγράμματα της εικόνας— χρησιμοποιήθηκαν φύλλα χρυσού, όπως υποδεικνύεται από την ομοιόμορφη κατανομή του χρυσού. Οι περιοχές αυτές διακόπτονται κατά διαστήματα από στενές, ευδιάκριτες ζώνες υψηλότερης έντασης χρυσού, οι οποίες αντιστοιχούν είτε σε επικαλύψεις γειτονικών φύλλων, είτε σε πτυχώσεις αυτών. Και τα δύο αυτά φαινόμενα αποτελούν κοινά χαρακτηριστικά που παρατηρούνται σε στοιχειακούς χάρτες κατανομής χρυσού σε παρόμοια έργα τέχνης[71, 72].

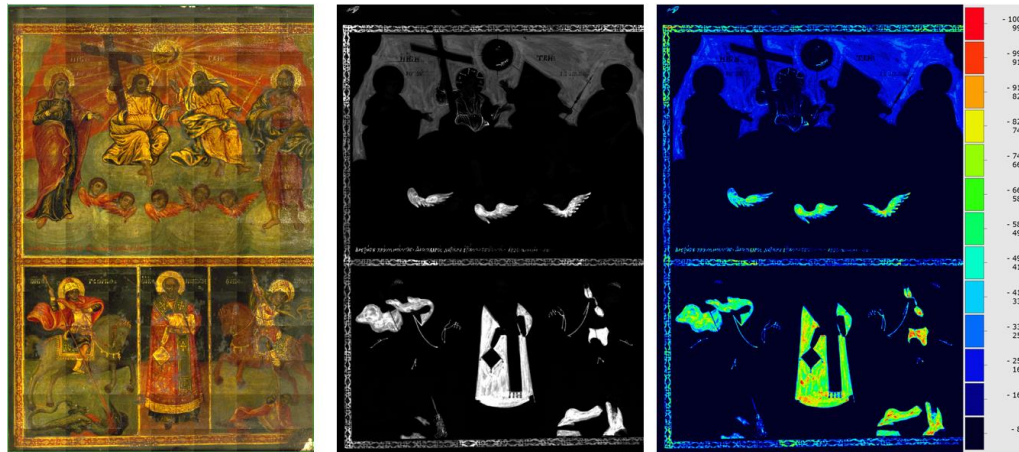
Αντίθετα, σε άλλες περιοχές —όπως στις φωτοσκιάσεις των ενδυμάτων της Παναγίας και του Αγίου Ιωάννη ή στα φτερά των αγγέλων— η κατανομή του Au εμφανίζει ακανόνιστο χαρακτήρα, ενδεικτικό ελεύθερης / δια χειρός εφαρμογής υλικού με βάση τον χρυσό, σε μορφή χρωστικής. Το υλικό αυτό αντιστοιχεί πιθανότατα σε σκόνη φύλλου χρυσού, αναμεμιγμένη με οργανικό συνδετικό μέσο, το οποίο χρησιμοποιήθηκε ευρέως από Έλληνες αγιογράφους μετά τον 17ο αιώνα[82, 83].



Εικόνα 47. Στοιχειακή χαρτογράφηση χρυσού

Η κατανομή του υδραργύρου (Hg) στη σαρωμένη περιοχή αποκαλύπτει την εκτεταμένη χρήση της χρωστικής κιννάβαρης/βερμιγιόν (HgS) στο υπό εξέταση έργο ζωγραφικής. Συγκεκριμένα, οι υψηλότερες τιμές έντασης του υδραργύρου (Hg) ανιχνεύονται σε έντονα κόκκινες περιοχές, όπως στα ενδύματα του Ιεράρχη (κάτω ζώνη - κέντρο), στον αρχιερατικό σάκο του Αγίου Νικολάου, στην επιγραφή της

εικόνας με την ημερομηνία, καθώς και στα διακοσμημένα περιγράμματα της ζωγραφικής επιφάνειας.



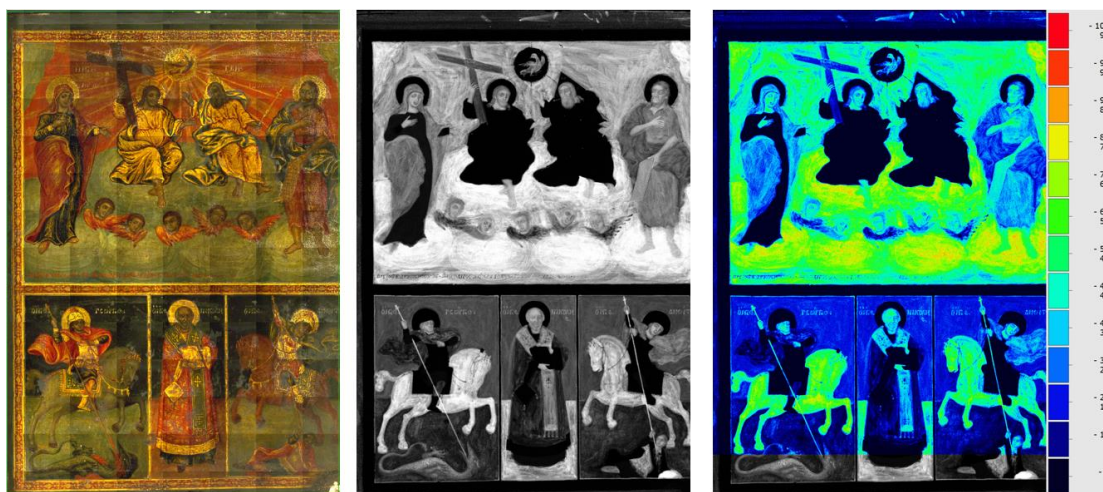
Εικόνα 48. Στοιχειακή χαρτογράφηση υδραργύρου

Αξιοσημείωτο είναι, ότι υδράργυρος ανιχνεύεται μόνο στα φτερά τριών από τους πέντε αγγέλους που εικονίζονται κάτω από την Αγία Τριάδα, στα φτερά των δύο υπολοίπων αγγέλων ανιχνεύεται κυρίως Βάριο (Ba), γεγονός που υποδηλώνει ότι τα σημεία αυτά αποδόθηκαν με χρήση οργανικής κόκκινης λάκας σε ανόργανο υπόστρωμα που περιέχει θεικό βάριο (BaSO_4). Το θεικό βάριο (BaSO_4) χρησιμοποιήθηκε κυρίως ως πληρωτικό/βοηθητικό υλικό για χρωστικές, καθώς και ως υπόστρωμα για λάκες, από τις αρχές του 19ου αιώνα[84].



Εικόνα 49. Στοιχειακή χαρτογράφηση βαρίου

Αξίζει να σημειωθεί ότι, ως οικονομικό και φωτεινό λευκό χρώμα, το θειικό βάριο χρησιμοποιούνταν συχνά για τη νοθεία του πολυτιμότερου λευκού του μολύβδου, αυτό φαίνεται να ισχύει και για τη λευκή χρωστική που εντοπίζεται στην υπό εξέταση εικόνα, καθώς τα στοιχεία Ba και Pb εμφανίζουν ισχυρή συσχέτιση. Επιπλέον, η παρουσία μολύβδου Pb, ανιχνεύεται σε όλη τη ζωγραφική επιφάνεια και κυρίως σε λευκές ή υπόλευκες περιοχές (π.χ. στα σύννεφα), υποδηλώνοντας τη χρήση λευκού του μολύβδου ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$). Ωστόσο, μόλυβδος Pb ανιχνεύεται επίσης στον κόκκινο ουρανό. Κατά συνέπεια, συμπεραίνεται η χρήση μίγματος κόκκινου του μολύβδου/μίνιου (Pb_3O_4) και κιννάβαρης (ανίχνευση Hg), ένα μείγμα το οποίο συναντάται συχνά σε μεταβυζαντινά έργα ζωγραφικής [85].



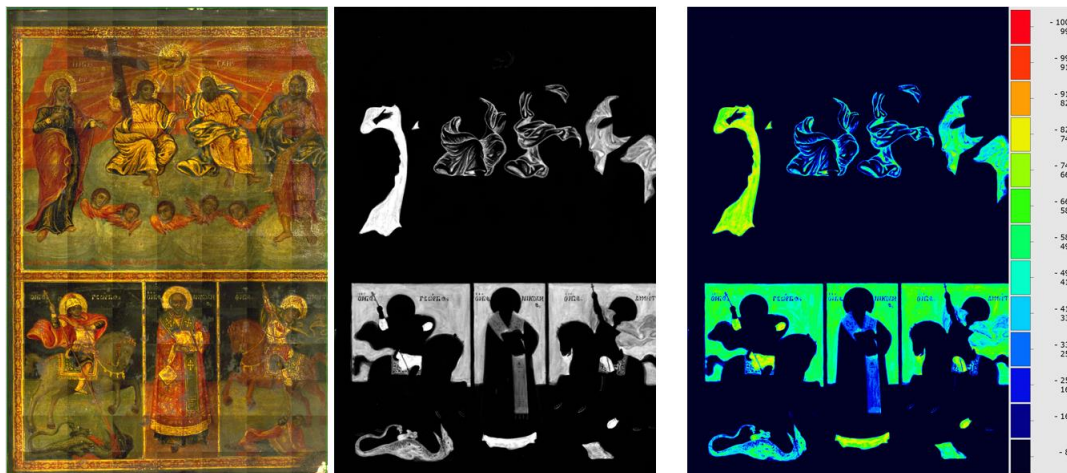
Εικόνα 50. Στοιχειακή χαρτογράφηση μολύβδου

Ο Χαλκός (Cu) ανιχνεύεται σε όλα τα ζωγραφικά στοιχεία που έχουν αποδοθεί με πράσινες και μπλε αποχρώσεις (π.χ. Αζουρίτης ($\text{Azurite} - 2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$)-μπλε χρώματος / Μαλαχίτης ($\text{Malachite} - \text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$) πράσινου χρώματος κ.α.) [86]. Επιπλέον, η προσεκτική εξέταση των αντίστοιχων στοιχειακών χαρτών αποκαλύπτει τη χρήση τριών διακριτών —ως προς τη στοιχειακή τους σύσταση— χρωστικών με βάση τον χαλκό: μίας μπλε και δύο πράσινων.

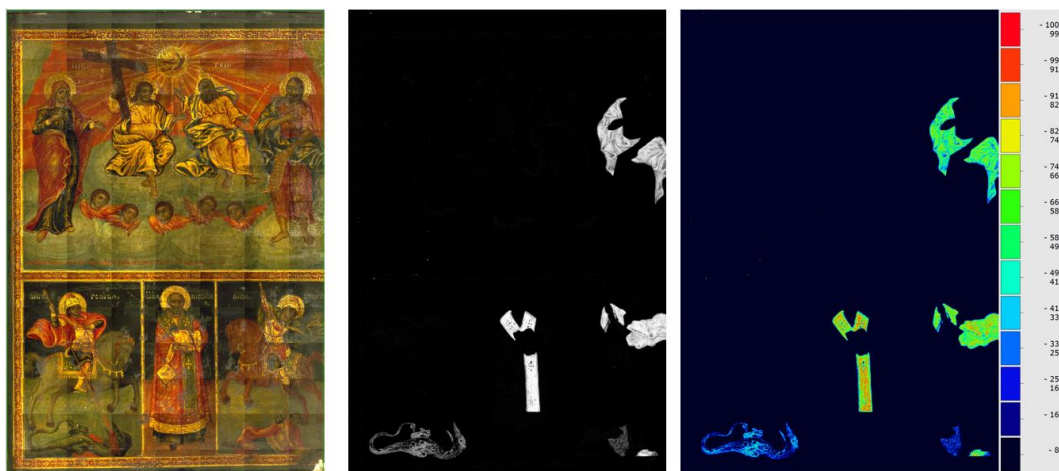
Πιο συγκεκριμένα, σε όλες τις μπλε περιοχές ανιχνεύεται κυρίως Cu συνοδευόμενο από μικρές ποσότητες Ba, γεγονός που υποδεικνύει τη χρήση μίας μόνο μπλε χρωστικής με βάση τον χαλκό, αναμεμιγμένης με μικρή ποσότητα θειικού βαρίου. Αντίθετα, οι πράσινες περιοχές διαφοροποιούνται ανάλογα με την ανίχνευση

πρόσθετων στοιχείων όπως το Χρώμιο (Cr) και ο Μόλυβδος (Pb). Στα πράσινα ενδύματα που φέρουν χρυσές φωτοσκιάσεις (π.χ. στο ένδυμα του Αγίου Ιωάννη), ο χαλκός ανιχνεύεται σε συνδυασμό με Cr και μικρές ποσότητες Pb, γεγονός που φανερώνει τη χρήση μίας —πιθανότατα μπλε— χρωστικής με βάση τον χαλκό σε μίγμα με κίτρινο του χρωμίου (PbCrO_4) [87].

Αντίθετα, η πράσινη χρωστική που χρησιμοποιήθηκε για την απόδοση ζωγραφικών στοιχείων πάνω σε φύλλα χρυσού (π.χ. στις σέλες των αλόγων) δεν παρουσιάζει ανίχνευση ούτε χρωμίου ούτε μολύβδου. Ως εκ τούτου, συνάγεται η χρήση «καθαρής» πράσινης χρωστικής με βάση τον χαλκό (πιθανώς ρητινικού χαλκού/copper resinate) [49].



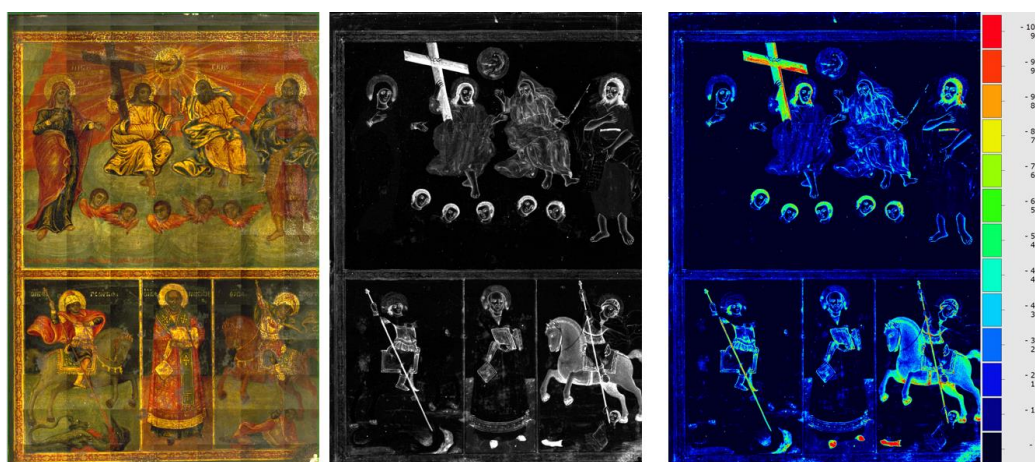
Εικόνα 51. Στοιχειακή χαρτογράφηση χαλκού



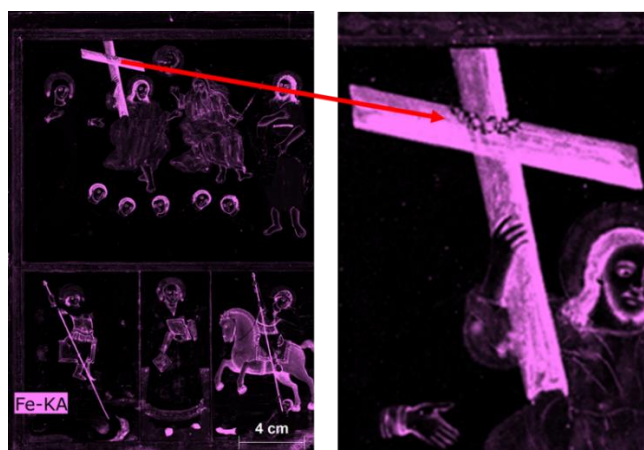
Εικόνα 52. Στοιχειακή χαρτογράφηση χρωμίου

Ο Σίδηρος (Fe) ανιχνεύεται κυρίως στα σκούρα καστανά και κοκκινωπά ζωγραφικά στοιχεία (π.χ. στον Σταυρό που κρατά ο Χριστός, στα μαλλιά των μορφών κ.ά.), γεγονός που υποδηλώνει τη χρήση ώχρας, δηλαδή γεώδεις χρωστικές, πλούσιες σε σίδηρο Fe. Επιπλέον, η παρουσία Fe στις επιχρυσωμένες περιοχές υποδεικνύει ότι τα φύλλα χρυσού έχουν επικολληθεί με τη χρήση αργιλώδους συγκολλητικής ύλης/μπόλο, η οποία αποτελεί χαρακτηριστικό υλικό της τεχνικής της «επιχρύσωσης» [82, 87, 88].

Ακόμη, όπως παρουσιάζεται παρακάτω στην εικόνα 54, μέσω της στοιχειακής χαρτογράφησης του σιδήρου, αποκαλύφθηκε το ακάνθινο στεφάνι στον σταυρό του Χριστού. Το εύρημα αυτό έχει επιβεβαιωθεί και με την εφαρμογή της πολυφασματικής απεικόνισης.



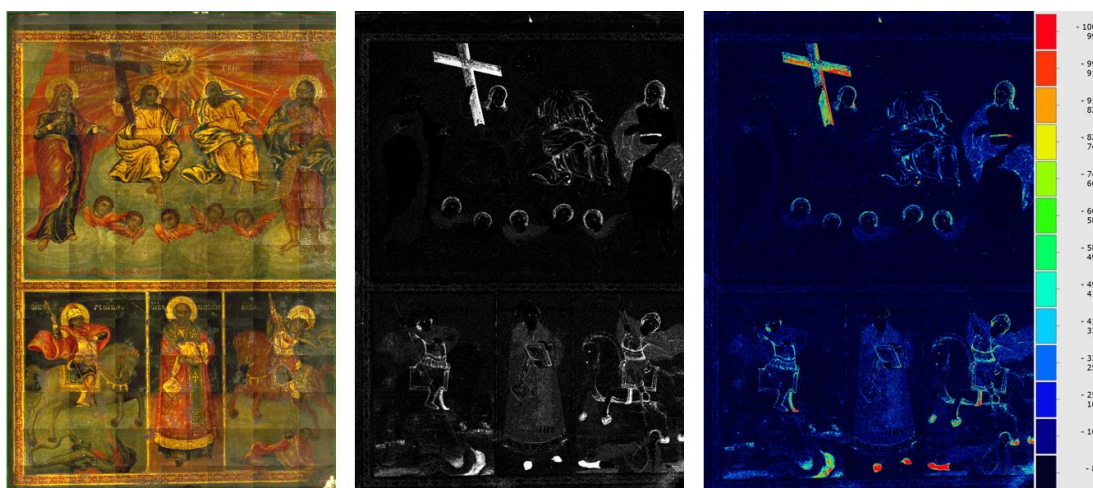
Εικόνα 53. Στοιχειακή χαρτογράφηση σιδήρου



Εικόνα 54. Αποκάλυψη ακάνθινου στεφάνου στο χάρτη του σιδήρου

Το Μαγγάνιο (Mn) φαίνεται να συνοδεύει τον Fe, στις πιο σκούρες καστανές αποχρώσεις, γεγονός που παραπέμπει στη χρήση χρωστικών τύπου όμπρας ή σιέννας. Πρόκειται για γενικούς όρους που περιγράφουν γεώδεις χρωστικές, πλούσιες σε Fe, οι οποίες περιέχουν σε μεταβλητές ποσότητες ενώσεις Mn που προσδίδουν τις χαρακτηριστικές καστανές αποχρώσεις[86, 89].

Αξίζει επίσης να σημειωθεί ότι, οι προαναφερθείσες γεώδεις χρωστικές έχουν — στις περισσότερες περιπτώσεις— αναμειχθεί με άλλες χρωστικές (π.χ. βάριο και μόλυβδο), πρακτική η οποία συνάδει με τις οδηγίες των ζωγραφικών εγχειριδίων που χρησιμοποιούσαν οι μεταβυζαντινοί αγιογράφοι[14, 85, 90].

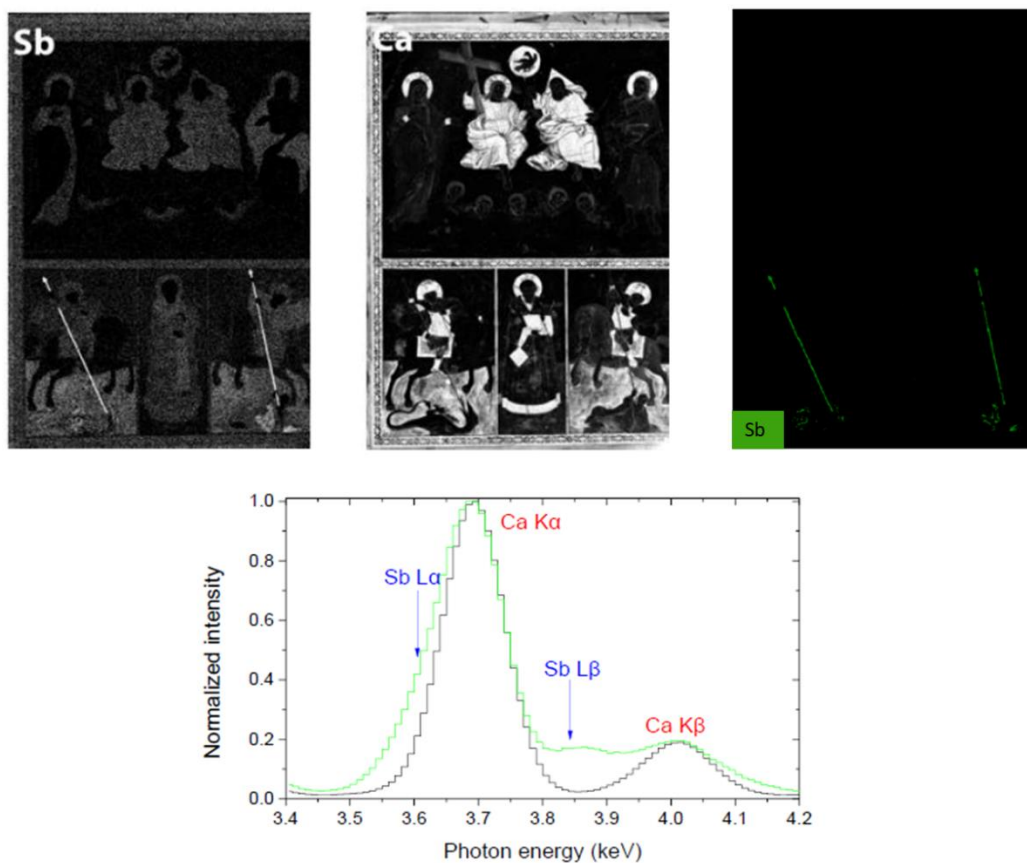


Εικόνα 55. Στοιχειακή χαρτογράφηση μαγγανίου

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η ανίχνευση σημαντικών ποσοτήτων αντιμονίου (Sb) στις λόγχες που κρατούν ο Άγιος Γεώργιος και ο Άγιος Δημήτριος (εικόνα 56). Αρχικά, ο χάρτης κατανομής Sb La, που παρήχθη από το λογισμικό ανάλυσης, έδειξε σαφή συσχέτιση με την κατανομή Ca Ka. Ωστόσο, η συσχέτιση αυτή οφείλεται εν μέρει στο γεγονός ότι με την εγγύτητα των ενεργειών των κύριων μεταπτώσεων των δύο στοιχείων: η μετάπτωση Ka του Ca βρίσκεται περίπου 90 eV υψηλότερα από τη μετάπτωση La του Sb (3,69 και 3,60 keV αντίστοιχα). Ως εκ τούτου, η μερική επικάλυψη των δύο κορυφών είναι αναπόφευκτη.

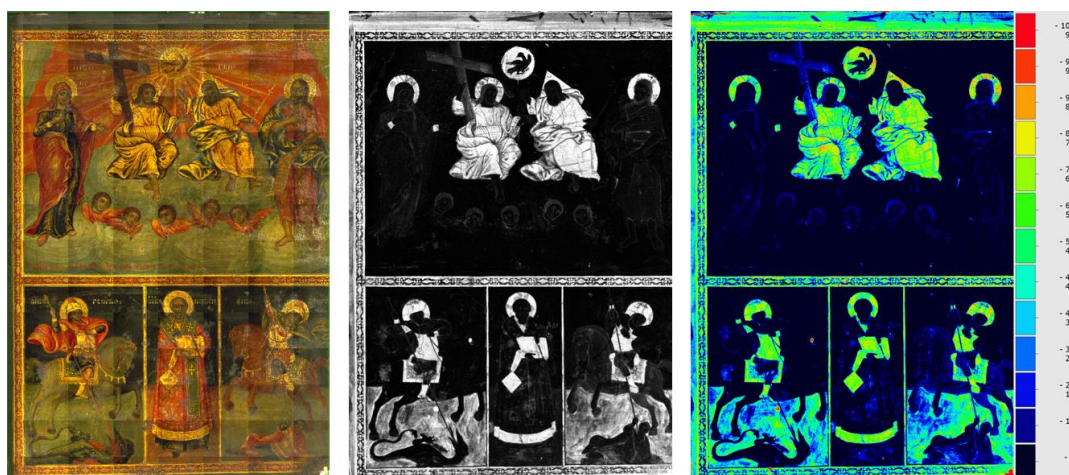
Τα φάσματα XRF του Ca και του Sb παρουσιάζονται παρακάτω. Οι μεταπτώσεις – L του Sb, που παρατηρούνται στο φάσμα, επιβεβαιώνουν την παρουσία του στοιχείου

Sb. Η ανίχνευση του Sb υποδεικνύει ότι ο ζωγράφος χρησιμοποίησε μείγμα κίτρινου της Νάπολης (lead antimony oxide – $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$) και χρωστικής με βάση τον σίδηρο (πιθανώς ώχρας) για την απόδοση των λογγών.



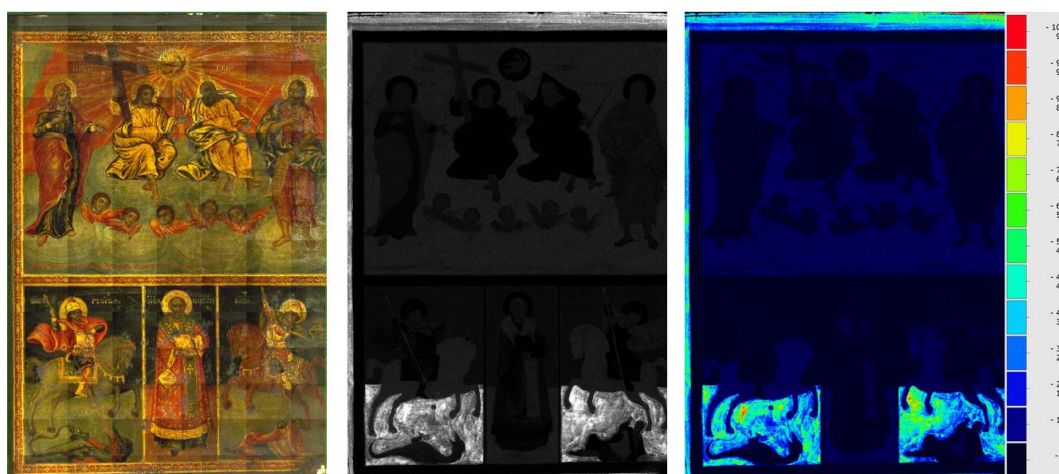
Εικόνα 56. Στοιχειακή χαρτογράφηση αντιμονίου και ασβεστίου. Αντιμόνιο στις λόγχες των αγίων. Φάσμα XRF αντιμονίου και ασβεστίου

Ακόμη, όπως είναι σαφές από την εικόνα 57, το Ca υπάρχει σε όλη την έκταση της εικόνας και αυτό είναι απόλυτα εναρμονισμένο με την τεχνοτροπία που ακολουθείται για την κατασκευή της. Δηλαδή, σε όλες τις εικόνες, υπάρχει στρώμα προετοιμασίας πάνω στο οποίο φιλοτεχνεί ο αγιογράφος. Η προετοιμασία αυτή είναι συνήθως γύψος ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$), ανθρακικό ασβέστιο CaCO_3 ή και άλλες προσμίξεις (gesso) [5].



Εικόνα 57. Στοιχειακή χαρτογράφηση ασβεστίου

Επιπροσθέτως, στην εικόνα 58, παρατίθεται ο χάρτης του αρσενικού As. Το στοιχείο αυτό που έχει βρεθεί και στο κίτρινο χρώμα των κύκλων της κορνίζας, είναι χαρακτηριστικό της κίτρινης χρωστικής $\text{orpiment (As}_2\text{S}_3)$ που παρατηρείται στο κάμπο (φόντο) των έφιππων αγίων, κάτω από τα πόδια των αλόγων.



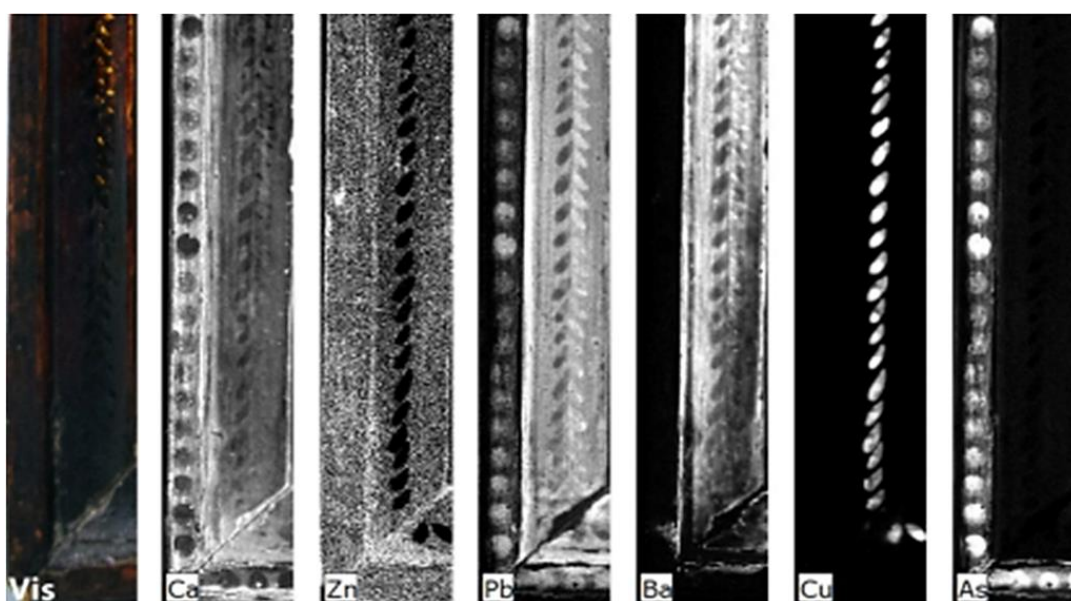
Εικόνα 58. Στοιχειακή χαρτογράφηση αρσενικού

Τέλος, στο πλαίσιο της διερεύνησης με τη μέθοδο MA-XRF της υπό εξέταση εικόνας, αναλύθηκε το κάτω αριστερό τμήμα του διακοσμημένου πλαισίου της, αποκαλύπτοντας την παρουσία διαφόρων στοιχείων, όπως Ca, Cu, Zn, As, Ba και Pb (εικόνα 59). Η σχετικά ομοιόμορφη κατανομή του Ca και του Zn υποδηλώνει ότι τα στοιχεία αυτά σχετίζονται με το στρώμα προετοιμασίας (gesso), το οποίο εφαρμόστηκε

πριν από τη διακόσμηση του ξύλινου πλαισίου. Η χρήση μίγματος θεικού ασβεστίου (CaSO_4) και οξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO), αποτελεί πιθανή εκδοχή.

Αντιθέτως, ο Pb και το Ba εντοπίζονται μόνο στο εσωτερικό τμήμα του πλαισίου, έτσι εικάζεται ότι το φόντο αποδόθηκε με μίγμα κόκκινο του μολύβδου/μίνιου και θεικού βαρίου. Δεδομένου ότι τα λευκά στίγματα της περιοχής αυτής παρουσιάζουν τη μέγιστη ένταση των φασματικών κορυφών Pb, συμπεραίνεται ότι χρησιμοποιήθηκε το λευκό του μολύβδου ως χρωστική. Επιπλέον, σε συμμετρική θέση ως προς τα πλούσια σε Pb λευκά στίγματα, εντοπίζονται περιοχές βαμμένες με χρωστική που έχει ως βάση τον χαλκό και η οποία συνέβαλε στη διακοσμητική επένδυση του πλαισίου.

Κλείνοντας, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η ανίχνευση Αρσενικού (As) στους διακοσμητικούς μικρούς κύκλους, που κοσμούν το εξωτερικό περιθώριο του πλαισίου. Η παρουσία του As υποδηλώνει τη χρήση της χρωστικής orpiment (As_2S_3), η οποία παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον λόγω της γνωστής χρήσης της στη μεταβυζαντινή ελληνική θρησκευτική ζωγραφική.



Εικόνα 59. Στοιχειακή χαρτογράφηση πλαισίου

Συμπερασματικά, για την ολοκληρωμένη διερεύνηση της δεύτερης υπό μελέτη φορητής εικόνας, εφαρμόστηκαν συμπληρωματικά τρεις μη καταστροφικές τεχνικές: η Lock-in Υπέρυθρη Θερμογραφία (Infrared Thermography, IRT), η Μακροσκοπική

Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων-X με Σάρωση (Macro X-ray Fluorescence Scanning, MA-XRF) και η Πολυφασματική Απεικόνιση (Multispectral Imaging, MSI).

Η εφαρμογή της Lock-in Υπέρυθρης Θερμογραφίας επέτρεψε τη διερεύνηση των υποεπιφανειακών ανομοιογενειών του έργου, τόσο κάτω από τα ζωγραφικά στρώματα, όσο και στον ξύλινο φορέα. Μέσω της ανάλυσης των θερμογραφικών δεδομένων αναδείχθηκαν περιοχές διαφοροποιημένης θερμικής συμπεριφοράς, οι οποίες συσχετίστηκαν με κατά τόπους παρουσία υγρασίας και επιμέρους φαινόμενα αποκόλλησης. Παράλληλα, αποκαλύφθηκαν υποεπιφανειακές οπές, ενώ η θερμογραφική διερεύνηση του ξύλινου φορέα και του περιμετρικού πλαισίου παρείχε πληροφορίες σχετικά με την κατασκευαστική τους δομή και την κατάσταση διατήρησής τους, συμβάλλοντας στην πληρέστερη κατανόηση της συνολικής συμπεριφοράς του σύνθετου έργου.

Η μελέτη της ζωγραφικής επιφάνειας και του στρώματος προετοιμασίας πραγματοποιήθηκε μέσω MA-XRF, με τη συλλογή και επεξεργασία στοιχειακών χαρτών από τη ζωγραφική επιφάνεια και από τμήμα του διακοσμημένου περιμετρικού πλαισίου. Η συγκεκριμένη προσέγγιση επέτρεψε τη χωρική χαρτογράφηση της κατανομής των επιμέρους στοιχείων και συνέβαλε στην τεκμηριωμένη απόδοση των χρωστικών και των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν κατά την κατασκευή του έργου.

Η συνδυαστική ερμηνεία των στοιχειακών χαρτών ανέδειξε μια ιδιαίτερα πλούσια και σύνθετη ζωγραφική παλέτα. Μεταξύ των υλικών που τεκμηριώθηκαν, βάσει της στοιχειακής τους σύστασης, περιλαμβάνονται το κίτρινο του χρωμίου, η κιννάβαρη, το κόκκινο και το λευκό του μολύβδου, γαιώδεις χρωστικές όπως ώχρες, όμπρες και σιέννες, καθώς και θειικό βάριο, το οποίο δύναται να σχετίζεται με υλικό πλήρωσης ή υπόστρωμα χρωστικής. Επιπλέον, ανιχνεύθηκαν χρυσός, χαλκούχες χρωστικές σε μπλε περιοχές, καθώς και χρωστικές που αποδόθηκαν, βάσει των αντίστοιχων στοιχειακών συσχετίσεων, σε κίτρινο της Νάπολης και σανδαράχη (orpiment, As_2S_3). Τα αποτελέσματα αυτά δείχνουν τη χρήση ενός σύνθετου συνόλου υλικών.

Ιδιαίτερα σημαντικό εύρημα προέκυψε από τη χαρτογράφηση της κατανομής του χρυσού. Η χαρτογράφηση του Au λοιπόν, αποκάλυψε την εφαρμογή δύο διακριτών τεχνικών χρυσής διακόσμησης: αφενός τη χρήση φύλλων χρυσού στον κάμπο και αφετέρου την εφαρμογή χρυσής χρωστικής επάνω στα χρωματικά στρώματα για την απόδοση λεπτομερειών και διακοσμητικών στοιχείων. Το εύρημα αυτό αποτελεί

σημαντική πληροφορία για τις διαφορετικές πρακτικές επιχρύσωσης και διακόσμησης που εφαρμόστηκαν στο ίδιο έργο.

Συμπληρωματικά, η Πολυφασματική Απεικόνιση εφαρμόστηκε σε φασματικό εύρος από την υπεριώδη περιοχή (UV) έως το εγγύς υπέρυθρο (NIR), επιτρέποντας τη διερεύνηση επιφανειακών και υποεπιφανειακών χαρακτηριστικών που δεν ήταν εξίσου ευδιάκριτα υπό συμβατικές συνθήκες ορατού φωτισμού. Η αξιοποίηση επιλεγμένων φασματικών ζωνών συνέβαλε στη βελτίωση της αναγνωσιμότητας επιγραφών και μορφολογικών λεπτομερειών, στην ανάδειξη περιοχών φθοράς και απωλειών, καθώς και στην αποκάλυψη στοιχείων της ζωγραφικής σύνθεσης.

Μεταξύ των σημαντικότερων ευρημάτων της MSI, συγκαταλέγεται η αποκάλυψη του ακάνθινου στεφάνου επάνω στον Σταυρό, εύρημα το οποίο υποστηρίχθηκε συμπληρωματικά από τη χωρική κατανομή του σιδήρου στους αντίστοιχους στοιχειακούς χάρτες MA-XRF. Παράλληλα, επιτεύχθηκε σημαντική βελτίωση της αναγνωσιμότητας του ειληταρίου του Αγίου Ιωάννη του Προδρόμου, το οποίο είχε αποδοθεί με μαύρη οργανική χρωστική. Η συγκεκριμένη περίπτωση αναδεικνύει με ιδιαίτερη σαφήνεια τη συμπληρωματικότητα των εφαρμοζόμενων τεχνικών, καθώς το οργανικό υλικό δεν μπορούσε να χαρακτηριστεί άμεσα μέσω XRF, ενώ παρατηρείται η αποτελεσματικότερη ανάδειξη του κειμένου μέσω MSI. Ακόμη, αναδεικνύει σημεία στη βάση της εικόνας, όπου υπάρχουν απώλειες ζωγραφικής επιφάνειας και προετοιμασίας λόγω θερμικής αποδόμησης, εύρημα που είναι σε αντιστοιχία με τα αποτελέσματα της Lock-in θερμογραφίας.

2.3 Μερικά συμπεράσματα κεφαλαίου

Συνολικά, η συνδυαστική εφαρμογή και αξιολόγηση συμπληρωματικών τεχνικών μη καταστροφικής διερεύνησης κατέστησε δυνατή μια πολυεπίπεδη και ολοκληρωμένη προσέγγιση των δύο υπό μελέτη φορητών εικόνων. Ειδικότερα, η Lock-in Υπέρυθρη Θερμογραφία (IRT) εφαρμόστηκε και στις δύο εικόνες, ενώ για τη διερεύνηση της στοιχειακής σύστασης των υλικών της ζωγραφικής επιφάνειας χρησιμοποιήθηκε φορητή Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων-X (pXRF) στην πρώτη εικόνα και Μακροσκοπική Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων-X με Σάρωση (MA-XRF) στη δεύτερη. Συμπληρωματικά, στη δεύτερη φορητή εικόνα εφαρμόστηκε

Πολυφασματική Απεικόνιση (MSI), παρέχοντας πρόσθετες πληροφορίες για τη ζωγραφική επιφάνεια (μη ανιχνεύσιμες με τη Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων-Χ, π.χ. μαύρη οργανική χρωστική) και δυσδιάκριτα χαρακτηριστικά του έργου, όπως σημεία που είχαν υποστεί θερμική αποδόμηση στη βάση της εικόνας και ταυτοποιήθηκαν επίσης με την Lock-in Υπέρυθρη Θερμογραφία.

Η Lock-in IRT συνέβαλε πρωτίστως στη διερεύνηση της κατάστασης διατήρησης και των υποεπιφανειακών ανομοιογενειών των έργων, παρέχοντας πληροφορίες σχετικά με την παρουσία υγρασίας και αποκολλήσεων, καθώς και συμβάλλοντας στην αποκάλυψη τμημάτων του υποκείμενου προσχεδίου και πιθανών μεταγενέστερων επεμβάσεων. Παράλληλα, η θερμογραφική διερεύνηση παρείχε σημαντικά δεδομένα για τη δομική κατάσταση και συμπεριφορά του ξύλινου φορέα και του περιμετρικού πλαισίου, ενισχύοντας την κατανόηση των επιμέρους παραγόντων που σχετίζονται με την κατάσταση διατήρησης των φορητών εικόνων, όπως η ύπαρξη ρόζων ή η μεταβολή του προσανατολισμού των ξυλωδών ινών.

Συμπληρωματικά, η εφαρμογή των τεχνικών XRF παρείχε σημαντικές πληροφορίες σχετικά με τη στοιχειακή σύσταση των υλικών της ζωγραφικής επιφάνειας και συνέβαλε στην τεκμηριωμένη απόδοση των χρησιμοποιούμενων ανόργανων χρωστικών και, κατ' επέκταση, στη διερεύνηση της ζωγραφικής παλέτας των έργων. Ειδικότερα, η σημειακή στοιχειακή ανάλυση μέσω pXRF στην πρώτη εικόνα επέτρεψε τη διερεύνηση επιλεγμένων χρωματικών περιοχών, ενώ η εφαρμογή MA-XRF στη δεύτερη εικόνα παρείχε υψηλής πληροφοριακής αξίας δεδομένα σχετικά με τη χωρική κατανομή των επιμέρους στοιχείων σε εκτεταμένες περιοχές της ζωγραφικής επιφάνειας και του διακοσμημένου πλαισίου. Η στοιχειακή χαρτογράφηση συνέβαλε, παράλληλα, στη διερεύνηση της ζωγραφικής παλέτας και στην ανάδειξη διαφορετικών τεχνικών χρυσής διακόσμησης, παρέχοντας σημαντικές πληροφορίες σχετικά με τα υλικά και τις τεχνικές εκτέλεσης του έργου.

Η Πολυφασματική Απεικόνιση, η οποία εφαρμόστηκε στη δεύτερη φορητή εικόνα, λειτούργησε συμπληρωματικά προς τις παραπάνω τεχνικές, αναδεικνύοντας λεπτομέρειες της ζωγραφικής επιφάνειας και συμβάλλοντας στη βελτίωση της αναγνωσιμότητας επιγραφών και άλλων δυσδιάκριτων στοιχείων, τα οποία δεν ήταν δυνατό να διερευνηθούν επαρκώς μέσω της στοιχειακής ανάλυσης. Με τον τρόπο αυτό,

η MSI παρείχε πρόσθετες πληροφορίες για τη ζωγραφική επιφάνεια, συμπληρώνοντας τα θερμογραφικά και τα στοιχειακά XRF δεδομένα.

Ως εκ τούτου, η συσχέτιση και συνεκτίμηση των θερμογραφικών, στοιχειακών και πολυφασματικών δεδομένων επέτρεψε την πληρέστερη κατανόηση της τεχνικής και υλικής υπόστασης των δύο φορητών εικόνων, των τεχνικών εκτέλεσής τους και της κατάστασης διατήρησής τους. Η συνδυαστική αυτή μη καταστροφική προσέγγιση ανέδειξε τη συμπληρωματικότητα των επιμέρους τεχνικών και αποδείχθηκε ιδιαίτερα αποτελεσματική για την ολοκληρωμένη επιστημονική τεκμηρίωση των έργων. Παράλληλα, η σύγκλιση των αποτελεσμάτων παρείχε ένα ισχυρό διαγνωστικό και επιστημονικό υπόβαθρο για την αναγνώριση των επιμέρους αναγκών διατήρησης και τον ορθολογικό σχεδιασμό στοχευμένων, συμβατών και επιστημονικά τεκμηριωμένων επεμβάσεων συντήρησης.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 2- ΦΟΡΗΤΕΣ ΕΙΚΟΝΕΣ

1. Γραΐκος, Ν., *Ακαδημαϊκές τάσεις της εκκλησιαστικής ζωγραφικής στην Ελλάδα κατά τον 19 αιώνα, Πολιτισμικά και εικονογραφικά ζητήματα*, ed. C.d. publishing. 2011.
2. Κίτσος, Μ.Α., *Χιοναδίτες Ζωγράφοι*, ed. Ε. Εκδόσεις. 1981.
3. Βοτοκόπουλος, Π., *Ελληνική Τέχνη - Βυζαντινές εικόνες*, ed. Ε. Αθηνών. 1995.
4. Δήμητρα Λαζίδου, Δ.Δ., *Εγχειρίδιο Συντήρησης Εικόνων από το Εθνικό Μουσείο Μεσαιωνικής Τέχνης Κορυτσάς*. 2008.
5. Αθηνά Αλεξοπούλου - Αγορανού, Γ.Χ., *Θετικές επιστήμες και έργα τέχνης*. Εκδόσεις: Γκόνης. 1993.
6. Δουλγερίδης, Μ.Β., *Υλικά και τεχνικές της ζωγραφικής στο πέρασμα του χρόνου*, ed. Α. Εκδόσεις. 2012.
7. van duin, P., et al., *The conservation of panel paintings and related objects*. 2014.
8. Kotanidis, G., *Proceedings of a Symposium at the The Structural Conservation of Panel Paintings*.
9. Wadum, J. and N. Streeton, *History and use of panels or other rigid supports for easel paintings*. 2012. p. 49-114.
10. Knut, N., *The restauration [i.e. restoration] of paintings*, ed. I. Archive. 1999: Cologne : Könemann.
11. Rutherford J. Gettens, G.L.S., *Painting Materials: A Short Encyclopedia*, ed. N.Y.D. Publications. 1966.
12. Horie, C.V., 12 - *Natural resins*, in *Materials for Conservation*, C.V. Horie, Editor. 1987, Butterworth-Heinemann. p. 145-153.
13. Ιωακείμογλου, Ε.Ε., *Τα Οργανικά Υλικά Στην Τέχνη Και Την Αρχαιολογία (Πρώτος Τόμος)*
Λίπη Και Έλαια, Φυσικά Κεριά Και Φυσικές Ρητίνες, ed. ΙΩΝ. 2004.
14. Feller, R.L., et al., *Artists' Pigments: A Handbook of Their History and Characteristics*. 1986: National Gallery of Art.
15. N.S, *Preface*, in *Conservation & Exhibitions*, N. Stolow, Editor. 1987, Butterworth-Heinemann. p. vii-viii.
16. Varfi, G.T., et al. *Nondestructive Assessment of Post-Byzantine Icon*. in *Advanced Nondestructive and Structural Techniques for Diagnosis*,

Redesign and Health Monitoring for the Preservation of Cultural Heritage. 2022. Cham: Springer International Publishing.

17. Issa, Y.M., et al., *A combination of analytical methods to evaluate the effect of humidity aging on the painting materials of icon models*. *Vibrational Spectroscopy*, 2020. **107**: p. 103010.
18. Liritzis, I., et al., *Archaeometry: an overview*. *Scientific Culture*, 2020. **6**(1): p. 49-99.
19. Janssens, K., et al., *Non-Invasive and Non-Destructive Examination of Artistic Pigments, Paints, and Paintings by Means of X-Ray Methods*. 2017. p. 77-128.
20. Marengo, E., et al., *Development of a technique based on multi-spectral imaging for monitoring the conservation of cultural heritage objects*. *Analytica Chimica Acta*, 2011. **706**(2): p. 229-237.
21. Borg, B., et al., *The application of state-of-the-art technologies to support artwork conservation: Literature review*. *Journal of Cultural Heritage*, 2020. **44**: p. 239-259.
22. Elias, M., N. Mas, and P. Cotte, *Review of several optical non-destructive analyses of an easel painting. Complementarity and crosschecking of the results*. *Journal of Cultural Heritage*, 2011. **12**(4): p. 335-345.
23. Gavrilov, D., et al., *Experimental Comparative Study of the Applicability of Infrared Techniques for Non-destructive Evaluation of Paintings*. *Journal of American Institute for Conservation*, 2013. **52**: p. 48-60.
24. Yao, Y., et al., *Active thermography testing and data analysis for the state of conservation of panel paintings*. *International Journal of Thermal Sciences*, 2018. **126**: p. 143-151.
25. Hoffmann, P., et al., *MA-XRF investigation of the Altenberg Retable from 1330*. *X-Ray Spectrometry*, 2018. **47**(3): p. 215-222.
26. Wu, D. and G. Busse, *Lock-in thermography for nondestructive evaluation of materials*. *Revue Générale de Thermique*, 1998. **37**(8): p. 693-703.
27. Kordatos, E., et al., *Application of IR thermography to damage characterization of structures and the diagnosis of historic monuments*. 2012, Conference: 5th International Conference on Emerging Technologies in Non-Destructive Testing, NDT. 77-81.
28. Kordatos, E.Z., et al., *Infrared thermographic inspection of murals and characterization of degradation in historic monuments*. *Construction and Building Materials*, 2013. **48**: p. 1261-1265.
29. Moropoulou, A., et al., *Infrared thermographic assessment of materials & techniques for the protection of cultural heritage*. *Proc SPIE*, 2001. **4548**: p. 313-318.

30. Ibarra-Castanedo, C. and X.P.V. Maldague, *Infrared Thermography*, in *Handbook of Technical Diagnostics: Fundamentals and Application to Structures and Systems*, H. Czichos, Editor. 2013, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg. p. 175-220.
31. Avdelidis, N.P. and A. Moropoulou, *Applications of infrared thermography for the investigation of historic structures*. Journal of Cultural Heritage, 2004. **5**(1): p. 119-127.
32. Farmaki, S., et al., *A Novel Infrared Thermography Sensing Approach for Rapid, Quantitative Assessment of Damage in Aircraft Composites*. Sensors, 2020. **20**(15).
33. Tortora, M., et al., *Non-destructive and micro-invasive testing techniques for characterizing materials, structures and restoration problems in mural paintings*. Applied Surface Science, 2016. **387**: p. 971-985.
34. Rocha, J.H.A., C.F. Santos, and Y.V. Póvoas, *Evaluation of the infrared thermography technique for capillarity moisture detection in buildings*. Procedia Structural Integrity, 2018. **11**: p. 107-113.
35. Rasha, L., et al., *Water distribution mapping in polymer electrolyte fuel cells using lock-in thermography*. Journal of Power Sources, 2019. **440**: p. 227160.
36. Moropoulou, A., et al., *Non-destructive techniques as a tool for the protection of built cultural heritage*. Construction and Building Materials, 2013. **48**: p. 1222-1239.
37. Laureti, S., et al., *Development of integrated innovative techniques for paintings examination: The case studies of The Resurrection of Christ attributed to Andrea Mantegna and the Crucifixion of Viterbo attributed to Michelangelo's workshop*. Journal of Cultural Heritage, 2019. **40**: p. 1-16.
38. Ambrosini, D., et al., *Integrated reflectography and thermography for wooden paintings diagnostics*. Journal of Cultural Heritage, 2010. **11**(2): p. 196-204.
39. Andrić, V., et al., *Evaluation of pattern recognition techniques for the attribution of cultural heritage objects based on the qualitative XRF data*. Microchemical Journal, 2021. **167**: p. 106267.
40. Bonizzoni, L., *ED-XRF analysis for Cultural Heritage: Is quantitative evaluation always essential?* Journal of Physics: Conference Series, 2015. **630**.
41. Molari, R. and C.R. Appoloni, *A PXRF and TXRF study of The Portrait of a young gentleman (1539), by Lucas Cranach the Elder*. Radiation Physics and Chemistry, 2019. **165**: p. 108413.

42. Molari, R. and C.R. Appoloni, *Pigment analysis in four paintings by Vincent van Gogh by portable X-ray fluorescence (pXRF)*. Radiation Physics and Chemistry, 2021. **181**: p. 109336.
43. Ha, J.-W. and S.-J. Lee, *Identification of natural inorganic pigments used on 18th century Korean traditional mural paintings by using a portable X-ray fluorescence*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015. **28**: p. 328-333.
44. Stratis, J.A., et al., *Enhancing the examination workflow for Byzantine icons: Implementation of information technology tools in a traditional context*. Journal of Cultural Heritage, 2014. **15**(1): p. 85-91.
45. Brunetti, B.G., et al. *MOLAB, a Mobile Laboratory for In Situ Non-Invasive Studies in Arts and Archaeology*. in *Lasers in the Conservation of Artworks*. 2007. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
46. Franceschi, C.M., et al., *Two Byzantine Albanian icons: a non-destructive archaeometric study*. Archaeological and Anthropological Sciences, 2011. **3**(4): p. 343.
47. Iwanicka, M., et al., *Complementary use of Optical Coherence Tomography (OCT) and Reflection FTIR spectroscopy for in-situ non-invasive monitoring of varnish removal from easel paintings*. Microchemical Journal, 2018. **138**: p. 7-18.
48. Venuti, V., et al., *In situ diagnostic analysis of the XVIII century Madonna della Lettera panel painting (Messina, Italy)*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2020. **228**: p. 117822.
49. Mastrotheodoros, G.P. and K.G. Beltsios, *Pigments—Iron-based red, yellow, and brown ochres*. Archaeological and Anthropological Sciences, 2022. **14**(2): p. 35.
50. Colombini, M.P., et al., *Analytical Strategies for Characterizing Organic Paint Media Using Gas Chromatography/Mass Spectrometry*. Accounts of Chemical Research, 2010. **43**(6): p. 715-727.
51. Tavakolian, P., et al., *Non-destructive imaging of ancient marquetry using active thermography and photothermal coherence tomography*. Journal of Cultural Heritage, 2020. **46**: p. 159-164.
52. Trentelman, K.e.a., *The Examination of Works of Art Using in Situ XRF Line and Area Scans*. "X-Ray Spectrometry. " 39.3 (2010): 159–166. Web., 2010.
53. Yao, Y., et al., *The multi-dimensional ensemble empirical mode decomposition (MEEMD)*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2017. **128**(3): p. 1841-1858.
54. Alexakis, E., et al., *NDT as a monitoring tool of the works progress and the assessment of materials and rehabilitation interventions at the Holy*

- Aedicule of the Holy Sepulchre*. Construction and Building Materials, 2018. **189**: p. 512-526.
55. Alexakis, E., et al., *A novel application of deep learning approach over IRT images for the automated detection of rising damp on historical masonries*. Case Studies in Construction Materials, 2024. **20**: p. e02889.
 56. Grinzato, E., *IR Thermography Applied to the Cultural Heritage Conservation*. Recent Advances in Non-Destructive Inspection, 2011.
 57. Mercuri, F., et al., *Infrared Thermography Applied to the Study of Cultural Heritage*. International Journal of Thermophysics, 2015. **36**(5): p. 1189-1194.
 58. Mercuri, F., et al., *Active infrared thermography applied to the investigation of art and historic artefacts*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2011. **104**(2): p. 475.
 59. Mercuri, F., et al., *Metastructure of illuminations by infrared thermography*. Journal of Cultural Heritage, 2018. **31**: p. 53-62.
 60. Mercuri, F., et al., *Pulsed Thermography Applied to the Study of Cultural Heritage*. Applied Sciences, 2017. **7**(10).
 61. Varfi, G.T., et al. *Nondestructive Assessment of Hidden Information in a Post-byzantine Icon*. in *Advanced Nondestructive and Structural Techniques for Diagnosis, Redesign and Health Monitoring for the Preservation of Cultural Heritage*. 2024. Cham: Springer Nature Switzerland.
 62. Varfi, G.T., et al. *Evaluation of Materials and Techniques of a Nineteenth Century Hieratic Manuscript*. in *Advanced Nondestructive and Structural Techniques for Diagnosis, Redesign and Health Monitoring for the Preservation of Cultural Heritage*. 2024. Cham: Springer Nature Switzerland.
 63. Exarchos, D.A., et al. *Development of innovative 3D representation techniques and nondestructive evaluation tools for the sustainability of antiquities*. in *Proc.SPIE*. 2022.
 64. Exarchos, D.A., et al. *Documenting Artifacts Using 3D Representation and Nondestructive Evaluation Tools*. in *Advanced Nondestructive and Structural Techniques for Diagnosis, Redesign and Health Monitoring for the Preservation of Cultural Heritage*. 2022. Cham: Springer International Publishing.
 65. Galli, A., et al., *Imaging and spectroscopic data combined to disclose the painting techniques and materials in the fifteenth century Leonardo atelier in Milan*. Dyes and Pigments, 2021. **187**: p. 109112.
 66. Kokiasmenou, E., et al., *Macroscopic XRF imaging in unravelling polychromy on Mycenaean wall-paintings from the Palace of Nestor at Pylos*. Journal of Archaeological Science: Reports, 2020. **29**: p. 102079.

67. Kriznar, A., et al., *Non-destructive XRF analysis of selected Flemish panel paintings in the Fine Arts Museum of Seville*. Journal of the Institute of Conservation, 2014. **37**(2): p. 136-151.
68. Alberti, R., et al., *From noise to information. Analysing macro-XRF mapping of strontium impurities in Raphael's Baglioni Entombment in the Galleria Borghese, Rome*. Journal of Cultural Heritage, 2022. **58**: p. 130-136.
69. Gerodimos, T., et al. *Scanning X-ray Fluorescence Data Analysis for the Identification of Byzantine Icons*; Materials, Techniques, and State of Preservation: A Case Study. Journal of Imaging, 2022. **8**, DOI: 10.3390/jimaging8050147.
70. Mastrotheodoros, G.P., D.F. Anagnostopoulos, and K.G. Beltsios. *Cleaning Old Icons: The Effect of Varnishes on the XRF Analysis of Portable Panel Paintings*. in *Advanced Nondestructive and Structural Techniques for Diagnosis, Redesign and Health Monitoring for the Preservation of Cultural Heritage*. 2024. Cham: Springer Nature Switzerland.
71. Mastrotheodoros, G.P., et al. *Revealing the Materials, Painting Techniques, and State of Preservation of a Heavily Altered Early 19th Century Greek Icon through MA-XRF*. Heritage, 2023. **6**, 1903-1920 DOI: 10.3390/heritage6020102.
72. Mastrotheodoros, G.P., et al., *MA-XRF investigation of a 17th century icon by the renowned painter Theodoros Poulakis*. Journal of Archaeological Science: Reports, 2024. **53**: p. 104313.
73. Jones, C., et al., *Understanding multispectral imaging of cultural heritage: Determining best practice in MSI analysis of historical artefacts*. Journal of Cultural Heritage, 2020. **45**: p. 339-350.
74. Li, H., et al., *A high-efficiency acquisition method of LED-multispectral images based on frequency-division modulation and RGB camera*. Optics Communications, 2021. **480**: p. 126492.
75. Moropoulou, A., et al., *Digital processing of SEM images for the assessment of evaluation indexes of cleaning interventions on Pentelic marble surfaces*. Materials Characterization, 2007. **58**(11): p. 1063-1069.
76. Simon Chane, C., et al., *Integration of 3D and multispectral data for cultural heritage applications: Survey and perspectives*. Image and Vision Computing, 2013. **31**(1): p. 91-102.
77. Hain, M., J. Bartl, and V. Jacko, *Multispectral analysis of cultural heritage artefacts*. Measurement Science Review, 2003. **3**.
78. Havermans, J., H. Aziz, and H. Scholten, *Non Destructive Detection of Iron Gall Inks by Means of Multispectral Imaging Part 1: Development of the Detection System*. Restaurator-international Journal for The

- Preservation of Library and Archival Material - RESTAURATOR, 2003. **24**: p. 55-60.
79. Cosentino, A., *Identification of pigments by multispectral imaging; a flowchart method*. Heritage Science, 2014. **2**(1): p. 8.
 80. Avdelidis, N.P. and A. Moropoulou, *Emissivity considerations in building thermography*. Energy and Buildings, 2003. **35**(7): p. 663-667.
 81. Avdelidis, N.P., A. Moropoulou, and E. Delegou, *A thermographic study for the assessment of historic structures*. 2004.
 82. Mastrotheodoros, G.P., et al., *On the Metal-Leaf Decorations of Post-Byzantine Greek Icons*. Archaeometry, 2018. **60**(2): p. 269-289.
 83. Eastaugh, N., et al., *The Pigment Compendium: A Dictionary of Historical Pigments*. Vol. 2004. 2004.
 84. Feller, R.L., *Barium Sulfate. Natural and Synthetic*, in R. L. Feller (Editor), *"Artists' Pigments"*, . 1993. **Vol. 1**,: p. pp. 47-64.
 85. Mastrotheodoros, G.P., K.G. Beltsios, and Y. Bassiakos, *On the Red and Yellow Pigments of Post-Byzantine Greek Icons**. Archaeometry, 2021. **63**(4): p. 753-778.
 86. Mastrotheodoros, G.P., K.G. Beltsios, and Y. Bassiakos, *On the blue and green pigments of post-Byzantine Greek icons*. Archaeometry, 2020. **62**(4): p. 774-795.
 87. Mactaggart, P. and A. Mactaggart, *Practical gilding*. 2002: Archetype.
 88. Mastrotheodoros, G.P. and K.G. Beltsios, *The Balpis Expansion of the Technical Part of the Hermeneia Painting Manual by Dionysius of Fournà*. Studies in Conservation: p. 1-27.
 89. Dionysius of Fournà; Hetherington, P., Translator; , *Dionysius of Fournà, The 'Painter's Manual' of Dionysius of Fournà; Hetherington, P.* Oakwood Publications: Torrans, CA, USA,, 1996.
 90. *Copyright*, in *Conservation & Exhibitions*, N. Stolow, Editor. 1987, Butterworth-Heinemann. p. iv.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 – ΒΙΒΛΙΑ (ΚΩΔΙΚΕΣ)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 – ΒΙΒΛΙΑ (ΚΩΔΙΚΕΣ)

3.1 Υλικά γραφής – Βιβλιοδεσία – Φθορές / Συνθήκες αποθήκευσης / Συντήρηση

3.1.1 Υλικά γραφής

Α) Ο Πάπυρος

Ο πάπυρος αποτελεί βασικό υλικό γραφής της Αρχαιότητας. Αρχαιότερα δείγματα παπύρων τεκμηριώνονται στην Αίγυπτο, από την τρίτη χιλιετία π.Χ. Συγκεκριμένα, ο πιο παλιός πάπυρος σε μορφή κυλίνδρου με ιερογλυφικά γράμματα, χρονολογείται το 2400 π.Χ.

Στο Δέλτα του Νείλου, στα στάσιμα νερά των οχθών του, φύτρωνε άφθονο το φυτό πάπυρος κατά την αρχαιότητα. Για την κατασκευή του χαρτιού από πάπυρο, οι αρχαίοι Αιγύπτιοι χρησιμοποιούσαν τα κοτσάνια του φυτού. Επέλεγαν πάντα εκείνα που είχαν το μεγαλύτερο ύψος και τα έκοβαν σε τριγωνικά τεμάχια. Από αυτά απομάκρυναν προσεκτικά την ψίχα, ώστε να κρατήσουν μόνο τις λεπτές ίνες, οι οποίες έμοιαζαν με μικρούς σωλήνες. Αφού τις καθάριζαν επιμελώς, τις άφηναν να στεγνώσουν και στη συνέχεια τις τοποθετούσαν τη μία δίπλα στην άλλη, παράλληλα κατά μήκος, ώστε να σχηματιστεί η επιθυμητή επιφάνεια. Πάνω από αυτή τη στρώση τοποθετούσαν άλλη μία, με τις ίνες σταυρωτά κατά πλάτος.

Έπειτα, διάβρεχαν τις επιφάνειες με νερό από το ποτάμι και τις χτυπούσαν ελαφρά με ξυλόσφουρα. Η υγρασία και τα χτυπήματα βοηθούσαν να ενεργοποιηθεί η φυσική κόλλα που περιείχαν οι ίνες, δημιουργώντας έτσι ένα ενιαίο, συμπαγές φύλλο. Ο πάπυρος στη συνέχεια στεγνωνόταν στον ήλιο και λειανόταν με βότσαλο, ώσπου να αποκτήσει την απαραίτητη ευκαμψία. Είναι αξιοσημείωτο ότι αυτή η ευκαμψία διατηρούνταν θαυμάσια. Τέλος, τα επιμέρους φύλλα ενώνονταν μεταξύ τους, σχηματίζοντας κυλίνδρους, ανάλογα με το μήκος που απαιτούσε κάθε βιβλίο.

Στην υγρή περιοχή του Δέλτα του Νείλου δε διασώθηκαν παρά μόνο ελάχιστα δείγματα γραπτών παπύρων, γιατί ο πάπυρος καταστρέφεται από την υγρασία, ενώ η Άνω Αίγυπτος με το ξερό κλίμα της συνέβαλε πολύ στη διατήρηση κυλίνδρων από πάπυρο, που ανακαλύπτονταν κατά καιρούς. Γεγονός που υποδηλώνει τις ιδανικές συνθήκες διατήρησης και φύλαξης του παπύρου[1, 2].



Εικόνα 60. Το φυτό πάπυρος



Εικόνα 61. Αριστερά σελίδα παπύρου. Δεξιά πάπυρος τυλιγμένος σε ειλητάριο

Β) Η Περγαμνή

Ο Πτολεμαίος ο ΣΤ΄, θέλοντας να ανακόψει την ανάπτυξη της βιβλιοθήκης της Περγάμου, απαγόρευσε την εξαγωγή παπύρου από την Αίγυπτο. Ο Ευμένης ο Β΄, ωστόσο, αντέδρασε, ενισχύοντας τη μαζική παραγωγή επεξεργασμένων δερμάτων, όπως από πρόβατα, κατσίκια και μοσχάρια — υλικό που ήδη χρησιμοποιούνταν στην Ανατολή ως μέσο γραφής. Έτσι προέκυψε η περγαμνή, η οποία πήρε το όνομά της από την πόλη της Περγάμου και σύντομα εξελίχθηκε σε ισάξιο ανταγωνιστή του παπύρου.

Η διαδικασία κατασκευής της περγαμηνής ήταν σχετικά απλή και δεν απαιτούσε πολύπλοκη βυρσοδεψία. Το δέρμα καθαριζόταν προσεκτικά, αφαιρούνταν οι τρίχες και απομακρύνονταν τα λίπη. Η περγαμηνή ήταν ένα δέρμα κατεργασμένο (π.χ. με ασβέστη, ασβεστόνερο), το οποίο αφηνόταν να στεγνώσει τεντωμένο. Έπειτα, η επιφάνειά του καλυπτόταν με λεπτή σκόνη κιμωλίας και λειαινόταν με ελαφρόπετρα, ώσπου να γίνει εντελώς λεία. Οι δύο επιφάνειες που προέκυπταν ήταν εξαιρετικά κατάλληλες τόσο για γραφή όσο και για ζωγραφική.

Επιπροσθέτως, από τον 2ο αι. μ.Χ. άρχισε η σταδιακή αντικατάσταση του κυλίνδρου και του παπύρου με τον κώδικα και την περγαμηνή. Κώδικας επονομάζεται ένα σύνολο διπλωμένων και συρραμμένων φύλλων, τα οποία στερεώνονται μέσα σε ένα περικάλυμμα. Ο κώδικας, στον οποίο, μπορούσε σε ξύλινες πινακίδες να στερεωθούν και παπύρινα φύλλα και, αργότερα, τα περγαμηνά φύλλα, διαδόθηκε από τον 4ο αι. μ.Χ., κυρίως με την περγαμηνή μορφή του, και επικράτησε με αυτή του τη μορφή από τον 5^ο-6^ο αιώνα και μετά. Καθοριστικής σημασίας για το πέρασμα από τον κύλινδρο και τον πάπυρο στον κώδικα και την περγαμηνή, υπήρξε η διάδοση του Χριστιανισμού μέσα από την Αγία Γραφή[1-4].



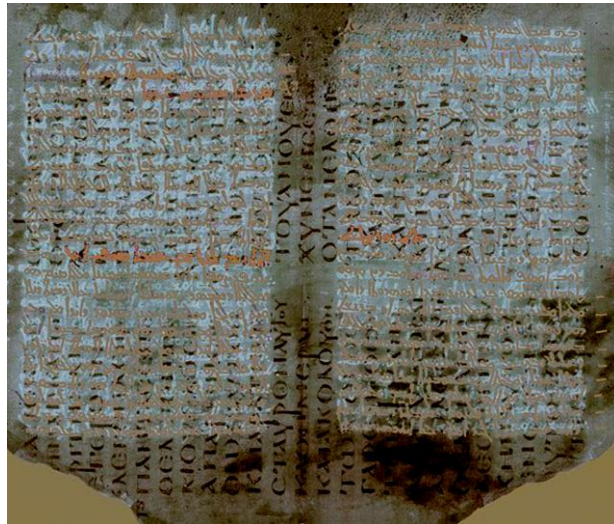
Εικόνα 62. Δέρμα τεντωμένο για κατασκευή περγαμηνής

Γ) Παλίμψηστα

Η δημιουργία βιβλίων κατά την Αρχαιότητα και τον Μεσαίωνα αποτελούσε ιδιαίτερα δαπανηρή διαδικασία. Αρκεί να σκεφτεί κανείς ότι από το δέρμα ενός μόνο ζώου μπορούσαν να παραχθούν μόλις τέσσερα φύλλα χειρογράφου. Έτσι, για τη δημιουργία ενός ογκώδους κώδικα με περίπου 400 φύλλα απαιτούνταν το δέρμα ολόκληρου κοπαδιού! Για λόγους οικονομίας, λοιπόν, οι περγαμινές —και σπανιότερα οι πάπυροι— συχνά ανακυκλώνονταν. Τα επαναχρησιμοποιημένα αυτά φύλλα ονομάζονται παλίμψηστα, από το «πάλιν» και το ρήμα «ψάω» (= αποξέω, σβήνω), δηλαδή φύλλα που έχουν αποξεστεί και γραφεί ξανά επάνω τους — άλλοτε για δεύτερη και, σε ορισμένες σπάνιες περιπτώσεις, για τρίτη φορά.

Η διαγραφή της παλαιότερης γραφής (της λεγόμενης *υποκείμενης γραφής* ή *scriptio inferior*) γινόταν με μούσκεμα των περγαμινών σε γάλα, ξέπλυμα με σφουγγάρι και τρίψιμο με ελαφρόπετρα. Αφού στέγνωναν, τα φύλλα χαράσσονταν ξανά για να δεχτούν το νέο κείμενο. Οι κώδικες που προέκυπταν από αυτή τη διαδικασία ονομάζονταν στα λατινικά *codices rescripti* (επαναγεγραμμένοι κώδικες). Συχνά η νέα γραφή (*υπερκείμενη γραφή* ή *scriptio superior*) τοποθετούνταν ανάμεσα στις σειρές της παλαιότερης ή ακόμα και σε αντίθετη κατεύθυνση, καθώς δεν ήταν πάντοτε εφικτό να εξαλειφθούν πλήρως τα ίχνη του αρχικού κειμένου.

Για την αποκρυπτογράφηση της υποκείμενης γραφής χρησιμοποιήθηκαν κατά καιρούς διάφορα βοηθήματα, όπως χημικά αντιδραστήρια (π.χ. δεψικές ουσίες ή θειούχο αμμώνιο), τα οποία όμως είχαν καταστρεπτικά αποτελέσματα. Από τα τέλη του 20^{ου} - αρχές του 21^{ου} αιώνα, αναπτύχθηκαν καινούργιες μέθοδοι μελέτης παλιμψηστών, όπως πολυφασματικές τεχνικές απεικόνισης (*multispectral imaging techniques*), στατιστικές τεχνικές επεξεργασίας φασματικών εικόνων (*Statistical Processing Techniques applied to spectral images*) κ.ά, οι οποίες οδήγησαν σε θεαματικά αποτελέσματα και βοήθησαν στην αποκάλυψη στοιχείων[2, 5, 6].



Εικόνα 63. Παλίμνηστο

Δ) Χαρτί

Οι Κινέζοι κατά την αρχαιότητα είχαν το μονοπώλειο του μεταξιού, που έφτασε μέχρι τη Ρώμη περνώντας από την Κεντρική Ασία στη Συρία και από εκεί στη Δύση («ο δρόμος της μετάξης»). Οι Κινέζοι άρχισαν να γράφουν σε μετάξι μετά την επινόηση της επεξεργασίας του κουκουλιού, το οποίο ήταν εξαιρετικά ακριβό. Στη συνέχεια, μάζευαν ράκη από μετάξι, τα αποχρωμάτιζαν, τα πολτοποιούσαν μαζί με κόλλα (π.χ. ζελατίνη) και τα άπλωναν σε τελάρα να στεγνώσουν, διαδικασία επίσης δαπανηρή.

Το 105 μ.Χ. ο Τσάι Λουν κατασκεύασε χαρτί περίπου με τη σημερινή μορφή, χρησιμοποιώντας φλοιούς δέντρων, ράκη υφασμάτων (βαμβακερά, λινά), κάνναβη, δίχτυα ψαρέματος κ.ά, διαδικασία σαφώς λιγότερο δαπανηρή. Αυτή θεωρείται η αρχή της χαρτοποιίας. Στην Ευρώπη το χαρτί διαδόθηκε τον 12ο αιώνα, με το πρώτο εργαστήριο να βρίσκεται κοντά στη Βαλένθια της Ισπανίας. Τον 19ο αιώνα, το χαρτί άρχισε να κατασκευάζεται από ξύλο, από τον Βενιαμίν Τίλγκμαν (1867), θεμελιώνοντας τη βιομηχανική παραγωγή του[1, 2, 7].



Εικόνα 64. Σκίτσα από παραγωγή χαρτιού στην Κίνα

Ε) Μελάνια

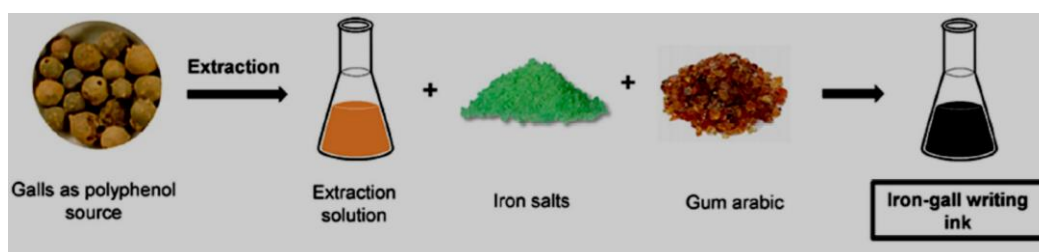
Η σύνθεση των μελανιών που χρησιμοποιούσαν για να γράφουν πάνω στον πάπυρο και στην περγαμινή ήταν προϊόν κατά το μεγαλύτερο μέρος από κάρβουνο. Τα μελάνια άνθρακος (κάρβουνο/αιθάλης), είναι υδατικά διαλύματα ενώσεων άνθρακος, βγαλμένα από την καύση διαφόρων φυτικών ή ζωικών υλικών. Οι περισσότερες περγαμινές που σώζονται σήμερα αποτελούν συνήθως ιστορικούς ή εκκλησιαστικούς κώδικες με γραπτά κείμενα, η μελάνη των οποίων προέρχεται κυρίως από την καύση διαφόρων φυτικών ή ζωικών υλικών, σε συνδυασμό με υδατοδιαλυτά συνδετικά υλικά, όπως φυτικά κόμματα, ζωική κόλλα ή ζελατίνη, σπανιότερα δε ασπράδι αυγού ή λάδι (π.χ. λινέλαιο).

Τα μελάνια άνθρακος έχουν καφέ-μαύρο χρώμα, διαλύονται σχετικά εύκολα στο νερό και τρίβονται αν δεν περιέχουν ικανοποιητική ποσότητα συνδετικού υλικού. Χρησιμοποιήθηκαν κυρίως στην Ασία, στη Βόρεια Αφρική και λιγότερο στην Ευρώπη μέχρι τον 7ο αιώνα μ.Χ. Τα μελάνια αυτά έχουν καλή συνοχή με την επιφάνεια της περγαμινής και διατηρούνται σε καλή κατάσταση με την προϋπόθεση ότι η περγαμινή δεν θα βρεθεί σε περιβάλλον με υψηλή υγρασία[3, 8].

Ακόμη, τα χρωματιστά μελάνια τα χρησιμοποιούσαν εκτενώς, όπως την κιννάβαρη που είναι έντονου κόκκινου χρώματος. Κατά το Μεσαίωνα τα μελάνια –κόκκινο, πράσινο και μπλε– έπαιζαν μεγάλο ρόλο στη διακόσμηση των χειρογράφων και των μικρογραφιών. Επίσης, πρέπει να σημειώσουμε ότι στο Βυζάντιο χρησιμοποιούσαν πολλές φορές στα χειρόγραφα αντί για μελάνι ρευστό χρυσό (χρυσογραφία) και ασήμι

(ασημογραφία). Τα μελάνια αυτά επειδή προέρχονται από ευγενή μέταλλα, ήταν εξαιρετικής αντοχής και δεν αλλοιώνονταν με την πάροδο του χρόνου. Αντίθετα, όταν μεταγενέστερα χρησιμοποιήθηκαν για μελάνια οξειδώσεις διαφόρων άλλων μετάλλων (όπως σιδήρου), οι συνέπειες ήταν καταστροφικές, διότι με το χρόνο η οξείδωση φθείρει τις γραφικές ύλες. Τέλος, το γαλάζιο μελάνι, που γινόταν από σκόνη κοπανισμένου λαζουρίτη, σπάνιζε, καθώς κόστιζε ακριβά, όσο και το ίδιο βάρος του σε χρυσό[1, 9].

Τα μελάνια σιδήρου (μεταλλογαλλικά), που έχουν χρησιμοποιηθεί εκτενώς (περγαμνή, χαρτί), είναι υδατικά διαλύματα αλάτων σιδήρου (συνήθως θεικού σιδήρου, FeSO_4) και διαφόρων συνδετικών υλικών (π.χ. αραβικό κόμμι) και έχουν μπλε-μαύρο χρώμα. Συχνά περιέχουν και διάφορες μαύρες χρωστικές ουσίες όπως καμένα ζωικά λάδια ή αιθάλη από καμένες φυτικές ύλες. Το κύριο χαρακτηριστικό των μελανιών αυτών είναι ότι συνδυάστηκαν με διαλύματα φυτικών τανινών, κυρίως γαλλοτανινών. Οι γαλλοτανίνες περιέχουν γαλλικό οξύ, το οποίο αφ' ενός μεν σκουραίνει από μόνο του όταν οξειδώνεται στον αέρα, αφ' ετέρου δε αντιδρά χημικά με το θεικό σίδηρο και δίνει μπλε-μαύρο χρώμα. Επιπλέον, όσον αφορά την περγαμνή, οι τανίνες ενώνονται με δεσμούς υδρογόνου με το κολλαγόνο, με πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα όσον αφορά στη διατήρηση των μελανιών αυτών μέσα στο πέρασμα των αιώνων[10, 11].



Εικόνα 65. Βασική διαδικασία παραγωγής μεταλλογαλλικού μελανιού

Επιπροσθέτως, εκτός από το θεικό σίδηρο (FeSO_4), έχει χρησιμοποιηθεί και θεικός χαλκός (CuSO_4) για την παρασκευή αυτής της κατηγορίας των μελανιών. Τα μελάνια σιδήρου-τανινών επεκράτησαν στην Ευρώπη, κυρίως μετά τον 7ο αιώνα μ.Χ., λόγω της ποιότητας της γραφής και της καλύτερης επικόλλησής τους στην επιφάνεια της περγαμνής. Παρ' όλα αυτά, αν η περγαμνή ή το χαρτί βραχεί ή εκτεθεί σε έντονα

όξινο περιβάλλον, τα μελάνια σιδήρου υπάρχει κίνδυνος να υποστούν φθορές ή να φθείρουν ακόμα και το υπόστρωμα, καθώς τόσο η όξινη υδρόλυση, η οποία προκαλείται από τα όξινα συστατικά του μελανιού, όσο και η οξειδωση που καταλύεται από ελεύθερα ιόντα σιδήρου και/ή χαλκού συμβάλλουν σε αυτή την διαδικασία[12-17].

Κλείνοντας, εκτός από αυτές τις δύο κύριες κατηγορίες σκουρόχρωμων μελανιών (άνθρακος, μεταλλογαλικά), από πολύ νωρίς χρησιμοποιήθηκαν και άλλες αποχρώσεις, κυρίως για τη ζωγραφική διακόσμηση, όπως κόκκινο, πράσινο, βυσσινί, κίτρινο, μπλε, λευκό, χρυσό κλπ. Τα χρωματιστά μελάνια αποτελούντο είτε από χρωστικές προερχόμενες από το φυτικό και το ζωικό βασίλειο (οργανικής προέλευσης), είτε από ανόργανες χρωστικές (κιννάβαρις, σανδαράχη, μπλε κοβαλτίου, πρωσικό μπλε, ώχρες). Για συνδετικό υλικό είχαν κυρίως αραβικό κόμμι, ασπράδι αυγού και, σπανιότερα, λινέλαιο ή ζωική κόλλα[3, 8, 18-22].

3.1.2 Βιβλιοδεσία

Προχωρώντας και εμβαθύνοντας στην κατανόηση της παραγωγής των βιβλίων (κώδικες), πρέπει να αναφερθούμε στις τεχνικές βιβλιοδεσίας. Στην εικόνα 66, αποδίδεται σχηματικά η δομή ενός σύγχρονου βιβλίου με τυπική βιβλιοδεσία σκληρών καλυμμάτων, καθώς και τα βασικά μέρη από τα οποία απαρτίζεται. Το σύνολο των φύλλων αποτελεί το σώμα του βιβλίου, το οποίο περικλείεται από το κάλυμμα. Το τμήμα όπου στερεώνονται τα φύλλα ονομάζεται ράχη, ενώ η σύνδεσή της με κάθε κάλυμμα αποκαλείται αρμός.

Στην αρχή και στο τέλος του βιβλίου παρεμβάλλονται ένα ή δύο δίφυλλα ανθεκτικού χαρτιού, τα εσώφυλλα, τα οποία τοποθετούνται μεταξύ καλυμμάτων και σώματος. Το πρώτο εσώφυλλο (το αριστερό φύλλο του πρώτου διφύλλου) συγκολλάται στην εσωτερική πλευρά του μπροστινού καλύμματος, ενώ τα υπόλοιπα μένουν ελεύθερα. Το μικρό διάκενο ανάμεσα στο σώμα του βιβλίου και στην εξωτερική ακμή του καλύμματος ονομάζεται περιθώριο.

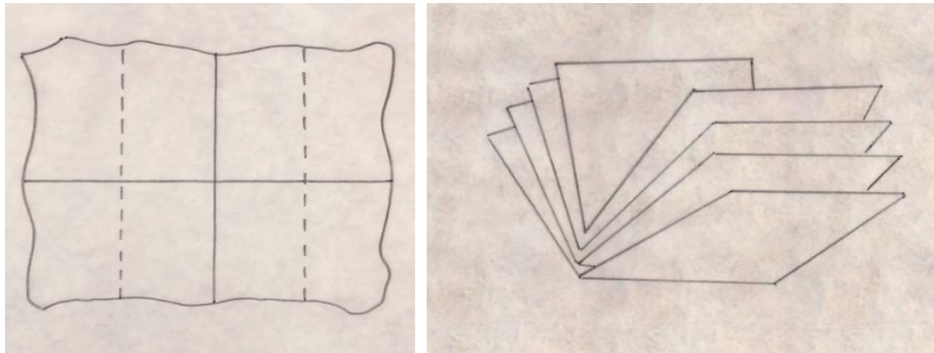
Επιπλέον, στην αγγλόφωνη βιβλιογραφία απαντώνται οι όροι head (η άνω γωνία της ράχης), tail (η κάτω γωνία της ράχης) και foreedge (η πλευρά από την οποία ανοίγει το βιβλίο), για τους οποίους δεν υφίστανται δόκιμοι ελληνικοί αντίστοιχοι όροι[3, 23].



Εικόνα 66. Βασικά στοιχεία βιβλιοδεσίας

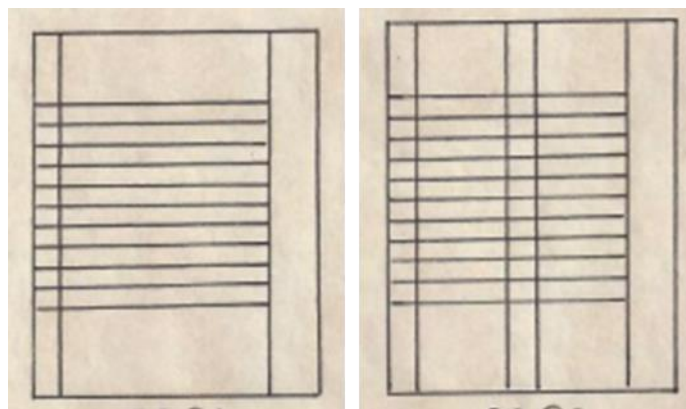
Αναλυτικότερα, θεμελιώδες στάδιο στην προετοιμασία ενός περγαμηνού ή χαρτώου κώδικα είναι η δίπλωση της περγαμηνής σε δύο ή περισσότερα τμήματα (σε τέσσερα ή οκτώ, αναλόγως του μεγέθους του δέρματος), με απώτερο σκοπό τον σχηματισμό των βασικών δομικών μονάδων του βιβλίου, των λεγομένων τευχών. Τα τεύχη αποτελούνται είτε από δύο δίφυλλα (δυάδια), είτε από τρία δίφυλλα (τριάδια), είτε από τέσσερα δίφυλλα (τετράδια), αλλά και από περισσότερα δίφυλλα συρραμμένα μεταξύ τους σε κάποιες περιπτώσεις. Η πλέον συνήθης μορφή τεύχους είναι το τετράδιον, το οποίο αποτελείται από τέσσερα δίφυλλα = οκτώ φύλλα = δεκαέξι σελίδες [2, 24].

Παρακάτω απεικονίζεται σχηματικά, μια συνηθισμένη μορφή διπλώματος σε οκτώ φύλλα. Με το δίπλωμα σχηματίζεται πρώτα ένα μεγάλο δίφυλλο (δυάδιο), το οποίο με τη σειρά του διπλώνεται ακόμα δύο φορές για να δημιουργήσει ένα τετράδιο. Τα οκτώ φύλλα που προκύπτουν, αριθμούνται στις δύο όψεις τους από το 1r ως το 8v (recto-μπροστινή όψη, verso-πίσω όψη) (1r-1v, 2r-2v κ.ο.κ.), και έτσι συνολικά έχουμε 16 σελίδες. Μέχρι σήμερα το δεκαεξισέλιδο τεύχος αποτελεί τη βασική τυπογραφική μονάδα. Κάθε τεύχος έπαιρνε αρίθμηση με αριθμογράμματα, για τη διασφάλιση της μετέπειτα σωστής συναρμολόγησης των τευχών στον κώδικα[25].



Εικόνα 67. Μια συνηθισμένη μορφή διπλώματος σε οκτώ φύλλα

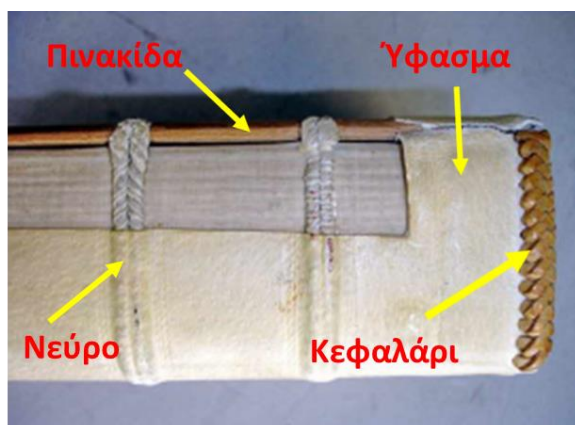
Ακόμη, όσον αφορά τις περγαμινές, συναντάται η χαράκωση, δηλαδή η προετοιμασία των φύλλων με παράλληλες και μερικές κάθετες γραμμές, οι οποίες χαράζονταν με ένα αιχμηρό όργανο μέσα στην περγαμινή, ως βοήθημα για τη μετέπειτα ευθυγράμμιση του κειμένου από το γραφέα του χειρόγραφου[2].



Εικόνα 68. Σχέδια χαράκωσης

Μετά την ολοκλήρωση του έργου της συγγραφής, ακολουθούσε η διαδικασία της βιβλιοδεσίας, ή στάχωσης, η οποία περιελάμβανε σειρά επιμέρους εργασιών. Αρχικώς πραγματοποιείτο η ραφή των τευχών μεταξύ τους (σώμα του βιβλίου), και συχνά στο ράψιμο χρησιμοποιούσαν τρία ή πέντε νεύρα (σπάγκους ή κορδέλες) για την ενίσχυση του σώματος του βιβλίου, αλλά και γενικότερα της βιβλιοδεσίας. Στη συνέχεια προετοιμάζονταν οι πινακίδες της βιβλιοδεσίας και συνδέονταν με το σώμα του βιβλίου (η ύπαρξη νευρών στη ράχη βελτίωνε την ακεραιότητα της βιβλιοδεσίας).

Ακολουθούσε η ενίσχυση της ράχης με ύφασμα και η κατασκευή του λεγομένου κεφαλαριού, δηλαδή ραφής στο άνω και κάτω μέρος της ράχης. Έπειτα προχωρούσαν στην επικόλληση του καλύμματος (π.χ. δέρμα) πάνω στον κώδικα, καθώς και στην τοποθέτηση κλείστρων (πόρπες ή δερμάτινους ιμάντες - πλεξίδες), τα οποία προστάτευαν τα φύλλα από αλλοιώσεις που οφείλονταν σε μεταβολές των καιρικών συνθηκών, όπως κυματισμούς εξαιτίας της υγρασίας. Επιπλέον, τοποθετούνταν οι γόμφοι ή κεφαλόκαρφα, μικρές μεταλλικές πλακέτες διαφόρων σχημάτων, οι οποίες τοποθετούνταν στο κέντρο και στις τέσσερις γωνίες κάθε πινακίδας, με σκοπό τον περιορισμό της φθοράς του καλύμματος. Παράλληλα προσθέτονταν σελιδοδείκτες, ενώ το κάλυμμα διακοσμούσαν με μεταλλικές σφραγίδες που πιέζονταν πάνω στο δέρμα. Ακόμη, η ράχη μπορούσε να φιλοτεχνηθεί με διάφορα σχέδια ή να αναγράφει το όνομα του συγγραφέα ή του τίτλου του κώδικα. Τέλος, μια ξεχωριστή κατηγορία αποτελούν οι πολυτελείς βιβλιοδεσίες κυρίως των Ευαγγελίων, με χρυσό ή, συνήθως, επιχρυσωμένο ασήμι, μαργαριτάρια, πολύτιμους λίθους κ.ά.[1, 3, 8, 26-28]



Εικόνα 69. Στοιχεία Βιβλιοδεσίας



Εικόνα 70. Ένωση των νεύρων του σώματος του βιβλίου με τις πινακίδες



Εικόνα 71. Νεύρα στη ράχη



Εικόνα 72. Μεταβυζαντινή δερματόδετη στάχωση, με έντυπες σφραγίδες και με κλείστρα (δερμάτινος ιμάντας - υπάρχει πλέον μόνο το ένα)



Εικόνα 73.Μεταλλικές γωνίες και μεταλλικά κλείστρα (πόρπες) - δερματοδέτη στάχωση

3.1.3 Φθορές / Συνθήκες αποθήκευσης / Συντήρηση

Η φυσική γήρανση τόσο του χαρτιού, όσο και του δέρματος, είναι μια σύνθετη διαδικασία χημικών, φυσικοχημικών, βιολογικών και μηχανικών διεργασιών, που κατά κανόνα δεν είναι ανεξάρτητες μεταξύ τους. Βασικοί εξωτερικοί παράμετροι που συμβάλλουν στην φθορά, είναι η υγρασία, η θερμοκρασία, οι ατμοσφαιρικοί ρύποι, το φως - ακτινοβολία, ο ανθρώπινος παράγοντας, αλλά και η προσβολή από βιολογικούς παράγοντες (π.χ. έντομα, μύκητες).

Η σχετική υγρασία και η θερμοκρασία αποτελούν σημαντικούς παράγοντες φθοράς, καθώς οι διακυμάνσεις των επιπέδων θερμοκρασίας και υγρασίας, από υψηλά σε χαμηλά και το αντίστροφο, οδηγεί σε μείωση της μηχανικής αντοχής των υλικών. Ακόμα, όταν το κλίμα είναι θερμό και υγρό ενθαρρύνεται η ανάπτυξη μυκήτων και λοιπών μικροοργανισμών που συμβάλλουν στην περαιτέρω βιολογική αποσύνθεσή του.

Σε ατμόσφαιρες μεγάλων πόλεων, που τα επίπεδα των ατμοσφαιρικών ρύπων είναι αυξημένα (π.χ. SO_x , NO_x , CO_x , O_3), σε συνδυασμό με την υγρασία και το οξυγόνο της ατμόσφαιρας, δημιουργούνται ανεπιθύμητα οξέα, όπως θειικό οξύ. Έτσι έχουμε, σταδιακή αποδόμηση και ελάττωση συνοχής και αντοχής, λόγω διεργασιών υδρόλυσης και οξείδωσης.

Το φυσικό φως του ήλιου, καθώς και ακατάλληλο τεχνητό φως, είναι συχνά υπεύθυνα για τη φυσικοχημική αποδόμηση των οργανικών υλικών. Η υπεριώδης ακτινοβολία (UV) είναι περισσότερο καταστρεπτική συγκριτικά με την ορατή ή την υπέρυθρη, καθώς προκαλεί φωτοοξείδωση, δηλαδή την αποδόμηση των οργανικών ουσιών υπό

την επίδραση του οξυγόνου της ατμόσφαιρας συνδυαστικά με την ηλιακή ακτινοβολία. Όπως γίνεται αντιληπτό, οξυγόνο, υγρασία, θερμοκρασία και ρύποι αποτελούν δραστικούς παράγοντες.

Οι φθορές πολλές φορές οφείλονται και στον ανθρώπινο παράγοντα. Ο ανθρώπινος ιδρώτας, ο οποίος περιέχει οργανικά οξέα όπως γαλακτικό οξύ, αλλά και η λιπαρότητα του δέρματος, αφήνουν μόνιμους λεκέδες πάνω στο δέρμα ή το χαρτί. Ακόμη, μηχανικές φθορές, όπως σκισίματα, γδαρσίματα, αποκολλήσεις (μηχανική καταπόνηση) ή προηγούμενες απόπειρες λανθασμένης επέμβασης, είναι πιθανό να συμβούν.

Κλείνοντας, πολύ συχνά συναντάται η προσβολή από βιολογικούς παράγοντες (έντομα, μύκητες). Οι μύκητες προκαλούν στο χαρτί έγχρωμες κηλίδες και τα βακτηρίδια στίγματα. Οι μικροοργανισμοί αυτοί τρέφονται με το χαρτί και τα άλλα οργανικά υλικά που το συνοδεύουν και παράγουν ως μεταβολικά προϊόντα οργανικά και ανόργανα οξέα, βάσεις, χηλικούς παράγοντες, ένζυμα και χρωστικές. Έτσι, διαδραματίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στην υδρόλυση της κυτταρίνης του χαρτιού και των πρωτεϊνικών υλικών (δέρμα, περγαμηνή, ζωική κόλλα), και εννοείται ότι οι κακές συνθήκες θερμοκρασίας και υγρασίας ευνοούν την ανάπτυξή τους. Ακόμη, πολλά έντομα τρέφονται με το χαρτί και δημιουργούν οπές, που πολλές φορές διαπερνούν το βιβλίο, ή διαδρομές σε πάχος πολλών φύλλων (όπως το σαρακι, το ψαράκι, ο σκόρος κ.α.) [1, 3, 8, 29-31].

Όσον αφορά τις κατάλληλες συνθήκες περιβάλλοντος σε αυτούς τους χώρους, υφίστανται διάφορα πρότυπα και λαμβάνοντας υπόψη συστάσεις διαφόρων διεθνών οργανισμών, οι διακυμάνσεις θερμοκρασίας και σχετικής υγρασίας, για το χαρτί κυμαίνονται από $5 \text{ έως } 25^{\circ}\text{C} \pm 2\text{-}5^{\circ}\text{C}$ και $25 \text{ έως } 60\% \text{ RH} \pm 10\%$. Για γενικές (μικτές) συλλογές από $13 \text{ έως } 20^{\circ}\text{C} \pm 2\text{-}5^{\circ}\text{C}$ και $35 \text{ έως } 60\% \text{ RH} \pm 10\%$. Η αποδεκτή διακύμανση ($\pm 2\text{-}5^{\circ}\text{C}$ και $\pm 10\% \text{ RH}$) αφορά ημερήσιες αυξομειώσεις γύρω από μία τιμή στόχο που έχει τεθεί μεταξύ των προτεινόμενων ορίων για τη θερμοκρασία και τη σχετική υγρασία. Η ακτινοβολία του φωτός στο ορατό δεν θα πρέπει να υπερβαίνει τα εκάστοτε επίπεδα έντασης, ενώ όσον αφορά την υπεριώδη (UV, προκαλεί φωτοοξείδωση) και την υπέρυθη (IR, θερμική ακτινοβολία – προκαλεί θέρμανση) ακτινοβολία, θα πρέπει να επιδιωχθεί η μείωση τους στο μεγαλύτερο δυνατό βαθμό με ειδικά φίλτρα. Οι ατμοσφαιρικοί ρύποι θα πρέπει να απομακρύνονται πλήρως, με

φιλτράρισμα του εισερχομένου στο χώρο αέρα, με απομάκρυνση των επικινδύνων ρύπων, της αιθαλομίχλης και της σκόνης[3, 8, 32-34].

Η αποθήκευση θα πρέπει να γίνεται σε καθαρούς χώρους και επιπλέον, η περιτύλιξη των δερμάτων ή των βιβλίων θα πρέπει να γίνεται με πολύ λεπτό ειδικό χαρτί, ουδετέρου pH (acid free) και η τοποθέτησή τους μέσα σε ειδικά διαμορφωμένους χώρους. Ακόμη, ιδιαίτερη προσοχή δίνεται στα υλικά που χρησιμοποιούνται για τους χώρους φύλαξης ή έκθεσης, τηρώντας πάντα τις βασικές συνθήκες σχετικής υγρασίας και θερμοκρασίας[35].

Τέλος, όλα αυτά έχουν ως στόχο την προληπτική συντήρηση (διατήρηση, preservation), δηλαδή την παρεμπόδιση της υποβάθμισης του συνόλου του υλικού. Όταν όμως χρήζει επέμβασης, η παρεμβατική συντήρηση (συντήρηση, conservation), λαμβάνει χώρα σε επιλεγμένο μέρος του υλικού και έχει στόχο την επιβράδυνση, τη διακοπή ή τη μερική αναστροφή της μηχανικής ή της χημικής υποβάθμισης με αποτέλεσμα την βέλτιστη αποκατάστασή του[36, 37].

3.2 Πειραματική προσέγγιση - Μελέτη περιπτώσεων

3.2.1 Παρακλητική

Η παρούσα μελέτη εξετάζει ένα ιερατικό βιβλίο του 19^{ου} αιώνα (Εκκλησιαστική Τυπογραφία του Φοίνικος, Βενετία 1858), με στόχο την αξιολόγηση της κατάστασης διατήρησής του και την τεκμηρίωση των υλικών και τεχνικών κατασκευής του. Λόγω της λειτουργικής τους χρήσης, τα βιβλία συχνά εμφανίζουν εκτεταμένες φθορές, γεγονός που καθιστά αναγκαία τη χρήση συμπληρωματικών μεθόδων ανάλυσης. Για την διεξαγωγή των πειραμάτων εφαρμόστηκαν οι συμπληρωματικές τεχνικές χαρακτηρισμού: η Υπέρυθρη Θερμογραφία (IRT), η οποία αποκάλυψε δομικά ζητήματα που αφορούν τη βιβλιοδεσία, καθώς και ενδείξεις παλαιότερης φθοράς και μη ενδεδειγμένης αποκατάστασης, η Οπτική Μικροσκοπία (OM) και η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM), συνέβαλαν στη διερεύνηση της μορφολογίας των ινών των χάρτινων φύλλων, ενώ η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης, σε συνδυασμό με Φασματοσκοπία Ενεργειακής Διασποράς Ακτίνων-X (SEM-EDX), παρείχε δεδομένα σχετικά με τη στοιχειακή σύσταση των μελανιών. Τα αποτελέσματα συνεισφέρουν ουσιαστικά στην κατανόηση της τεχνικής κατασκευής και των υλικών κατασκευής,

καθώς και των φθορών του βιβλίου, αποτελώντας πολύτιμη βάση για μελλοντικές επεμβάσεις συντήρησης [38].

Τα βιβλία, τα χειρόγραφα, οι κώδικες και τα αρχαιακά τεκμήρια γενικότερα, αποτελούν στοιχεία της πολιτιστικής κληρονομιάς και απαιτούν εξειδικευμένες και στοχευμένες πρακτικές συντήρησης. Συνεπώς, η εις βάθος μελέτη των υλικών και των τεχνικών κατασκευής τους είναι ζωτικής σημασίας, για την ορθή αξιολόγηση και προστασία τους. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, οι μη καταστροφικές μέθοδοι ανάλυσης, έχουν ως στόχο τη διερεύνηση των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή του συγκεκριμένου λειτουργικού βιβλίου [39-41].

Μεταξύ άλλων, η Υπέρυθρη Θερμογραφία (Infrared Thermography, IRT) αποτελεί ένα ευρέως διαδεδομένο και αξιόπιστο εργαλείο, καθώς και μία τεχνική πλήρους πεδίου για τη μη καταστροφική εξέταση έργων τέχνης. Η IRT επιτρέπει την ανίχνευση πιθανών υποεπιφανειακών φθορών, όπως αποκολλήσεις, καθώς και τον εντοπισμό τους στον τρισδιάστατο χώρο. Σήμερα, η τεχνική έχει καθιερωθεί ως μία από τις πιο αποτελεσματικές μεθόδους για την αξιολόγηση της δομικής ακεραιότητας των βιβλίων, τη μελέτη της βιβλιοδεσίας και την τεκμηρίωση βιολογικών αλλοιώσεων. Επιπλέον, μέσω της IRT διερευνάται η παρουσία υγρασίας, η οποία μεταβάλλει τις φυσικές ιδιότητες του χαρτιού, όπως την πυκνότητα, τη θερμοχωρητικότητα και τη θερμική αγωγιμότητα. Με άλλα λόγια, οι θερμοκρασιακές μεταβολές εκδηλώνονται πιο αργά σε υγρές περιοχές, γεγονός που συνεπάγεται την ανάγκη μεγαλύτερης θερμικής ενέργειας για τη θέρμανσή τους [42-53].

Τα βιβλία αποτελούνται κυρίως από χαρτί, περγαμηνή ή συνδυασμό των δύο, ενώ τα καλύμματα ή τα προστατευτικά τους μέρη μπορεί να περιλαμβάνουν δέρμα, ξύλο ή υφάσματα. Για τον λόγο αυτό, η εν λόγω μελέτη της προέλευσης των υλικών, καθώς και των διαδικασιών φθοράς τους, πραγματοποιείται μέσω της εφαρμογής Οπτικής Μικροσκοπίας (OM) και Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM). Τα δείγματα των ινών εξετάστηκαν με OM και SEM με στόχο την αποκάλυψη των μορφολογικών χαρακτηριστικών της μικροδομής του χαρτιού. Στην περίπτωση της OM, οι παρατηρήσεις πραγματοποιήθηκαν με προσπίπτον πολωμένο φως, ενώ στο SEM οι μετρήσεις βασίστηκαν στην ανίχνευση των δευτερογενών ηλεκτρονίων. Επιπλέον, το SEM χρησιμοποιήθηκε συνδυαστικά με το σύστημα Φασματοσκοπίας Διασποράς Ενέργειας Ακτίνων-X (EDX), για τη στοιχειακή και χαρτογραφική ανάλυση των

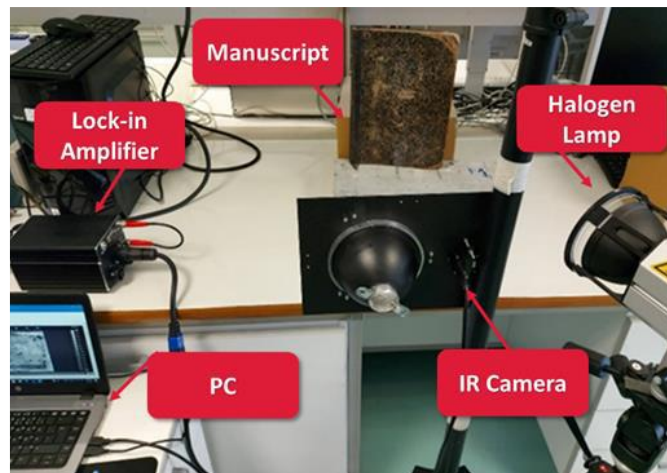
μελανιών (μαύρου και κόκκινου). Τέλος, η Υπέρυθρη Θερμογραφία (IRT), παρείχε συμπληρωματικές πληροφορίες σχετικά με τη δομή της βιβλιοδεσίας.

Με τον συνδυασμό και τη διασταύρωση των αποτελεσμάτων των τεσσάρων τεχνικών που εφαρμόστηκαν στην παρούσα μελέτη, προκύπτει μια ολοκληρωμένη και εις βάθος εικόνα των υλικών και των τεχνικών κατασκευής του βιβλίου. Η συνολική αυτή αξιολόγηση παρέχει στον συντηρητή ουσιαστικές πληροφορίες για τα επιμέρους δομικά στοιχεία του βιβλίου, καθώς και τις φθορές του, διευκολύνοντας τη λήψη τεκμηριωμένων αποφάσεων σχετικά με τις κατάλληλες επεμβάσεις συντήρησης.

Το υπό μελέτη εκκλησιαστικό βιβλίο «Παρακλητική» προέρχεται, σύμφωνα με την επιγραφή του, από τη Βενετία και συγκεκριμένα από την Εκκλησιαστική Τυπογραφία του «Φοίνικα», ενώ χρονολογείται στο 1858. Η ελληνική τυπογραφία γνώρισε ιδιαίτερη ακμή κατά τον 18^ο και 19^ο αιώνα στη Βενετία, όπου αναπτύχθηκε σημαντική εκδοτική δραστηριότητα. Οι εκκλησιαστικές εκδόσεις της περιόδου θεωρούνται από τις πλέον ποιοτικές και καλαίσθητες, τόσο ως προς την τυπογραφική τους επιμέλεια όσο και ως προς την ποιότητα των υλικών τους[54, 55].

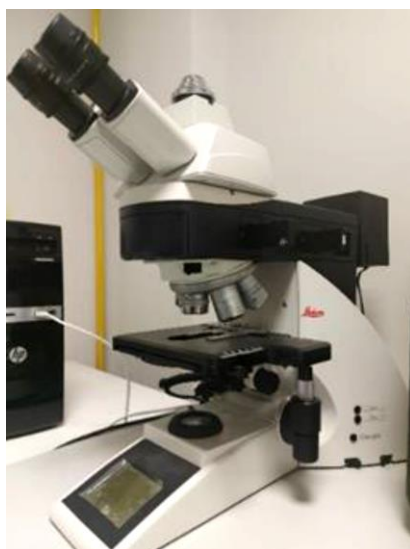
Η Παρακλητική παρουσιάζει μια χαρακτηριστική κιτρινωπή απόχρωση στις σελίδες του βιβλίου (foxing) λόγω παλαιότητας, ενώ η συχνή ανθρώπινη χρήση για λειτουργικούς σκοπούς έχει οδηγήσει στη μείωση της μηχανικής αντοχής του χαρτιού και των ινών, ιδιαίτερα στο κάτω δεξί τμήμα των σελίδων (που έρχεται πιο συχνά σε επαφή με το ανθρώπινο χέρι). Σύμφωνα με τα βιβλιογραφικά δεδομένα, αλλά και τα θερμογραφήματα, διαπιστώθηκε πιθανή προηγούμενη προσπάθεια αποκατάστασης, η οποία είχε πραγματοποιηθεί με μη ενδεδειγμένο τρόπο. Τέλος, εντοπίστηκαν λιπαροί λεκέδες από κερί στη βιβλιοδεσία και σε αρκετές σελίδες, καθώς και ίχνη προσβολής από έντομα, πιθανότατα λόγω ακατάλληλων συνθηκών αποθήκευσης.

Για τη διεκπεραίωση λοιπόν της μελέτης, και την αξιολόγηση του χειρογράφου εφαρμόστηκε η τεχνική lock-in IRT. Η διάταξη της Θερμογραφίας αποτελούνταν από υπέρυθρη κάμερα, λάμπα αλογόνου, ενισχυτή lock-in και υπολογιστή. Ο υπέρυθρος αισθητήρας ήταν κάμερα μεγάλου κύματος (long wave infrared), με ανάλυση 640 × 480 pixels. Η υπέρυθρη κάμερα και ο λαμπτήρας αλογόνου (300 W) τοποθετήθηκαν σε απόσταση περίπου 50 cm από το βιβλίο, ώστε να επιτευχθεί συνεχής και ομοιόμορφη ροή θερμότητας, με τη μέγιστη δυνατή ανάλυση. Η lock-in θερμογραφία πραγματοποιήθηκε σε εύρος βέλτιστη συχνότητας θέρμανσης από 0.01 έως 0.5 Hz.



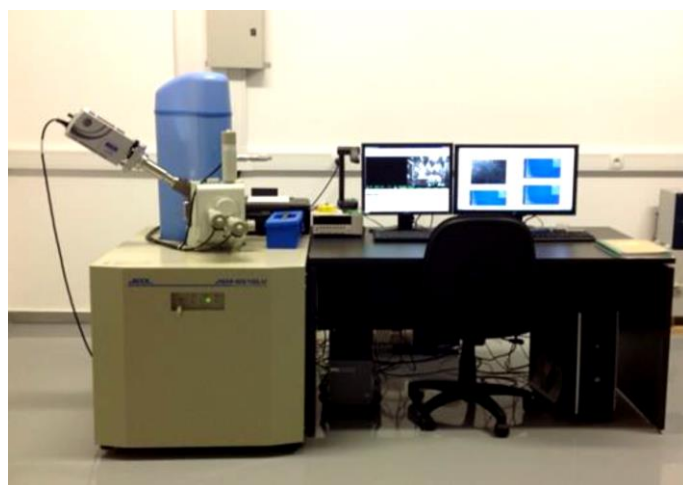
Εικόνα 74. Οργανολογία Υπέρυθρης Θερμογραφίας

Το οπτικό μικροσκόπιο που χρησιμοποιήθηκε για τη διερεύνηση των δειγμάτων ήταν το Leica DM-4000M. Τμήματα του βιβλίου (ίνες), μελετήθηκαν με προσπίπτον πολωμένο φως, σε ποικίλες μεγεθύνσεις, προκειμένου να καταγραφούν τα μορφολογικά τους χαρακτηριστικά.



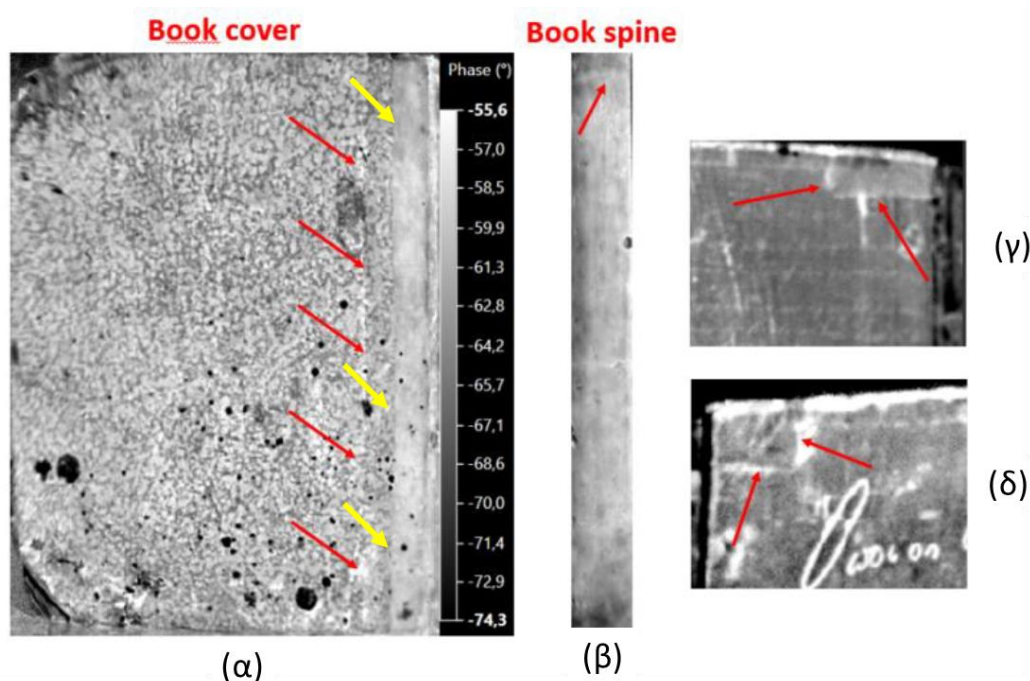
Εικόνα 75. Οπτικό μικροσκόπιο

Οι εικόνες Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM) λήφθηκαν με τη χρήση μικροσκοπίου JEOL JSM-6510LV, εξοπλισμένου με ανιχνευτή φασματοσκοπίας ακτίνων-X ενεργειακής διασποράς (EDX) INCA PentaFETx3 (Oxford Instruments, Abingdon, UK). Η συλλογή των δεδομένων πραγματοποιήθηκε σε τάση 20 kV και με χρόνο συσσώρευσης 60 s. Πριν από τη μορφολογική ανάλυση, τα δείγματα επικαλύφθηκαν με αγωγή επιστρώση χρυσού/παλλαδίου, μέσω του συστήματος επιμετάλλωσης SC7620 Mini Sputter Coater/Glow Discharge System (Quorum Technologies, Sacramento, USA).



Εικόνα 76. Οργανολογία SEM-EDX

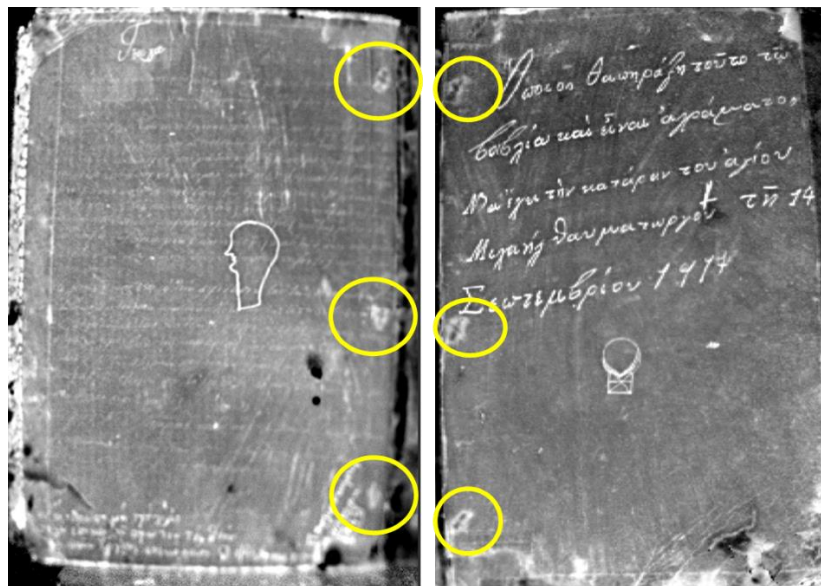
Περνώντας προς τα αποτελέσματα, η τεχνική της lock-in θερμογραφίας εφαρμόστηκε για τη διερεύνηση της βιβλιοδεσίας. Στο θερμογράφημα 77α, παρουσιάζεται η δερμάτινη ράχη του βιβλίου (κίτρινα βέλη), τοποθετημένη κατακόρυφα, καθώς και η ενίσχυσή της υποεπιφανειακά, η οποία τοποθετείται εσωτερικά της ράχης και των πινακίδων, κάτω από το εσώφυλλο (κόκκινα βέλη) και αποκαλύπτεται μέσω του θερμογραφήματος. Τα εσωτερικά όρια του δέρματος της ράχης, τα οποία είναι κολλημένα εσωτερικά της ράχης και στο επάνω και κάτω μέρος των πινακίδων, αποκαλύπτονται στο επάνω μέρος του 77β θερμογραφήματος (ράχη) και στα θερμογραφήματα 77γ και 77δ που αντιστοιχούν στην επάνω δεξιά γωνία του μπροστινού εσωφύλλου και στην επάνω αριστερά γωνία του πίσω εσωφύλλου. Το δέρμα καθώς και η εσωτερική ενίσχυση, είχε τοποθετηθεί ώστε να αυξήσει τη μηχανική αντοχή της ράχης, λόγω της χρήσης του βιβλίου για λειτουργικούς σκοπούς[46-48].



Εικόνα 77. Θερμογραφήματα

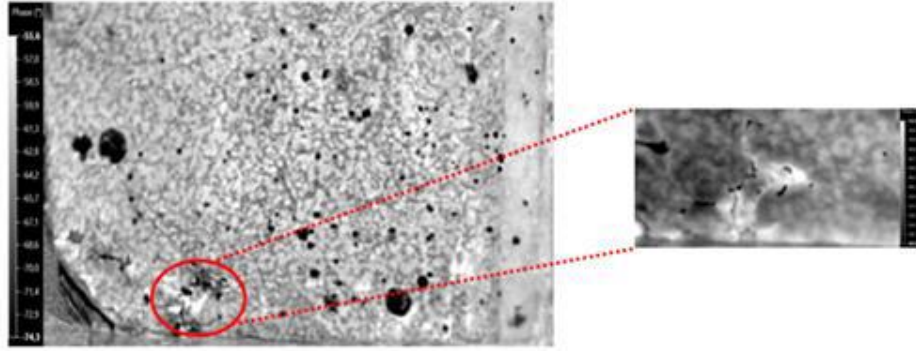
Η βιβλιοδεσία της «Παρακλητικής» φαίνεται να είναι η αρχική, κατασκευασμένη από την «Εκκλησιαστική Τυπογραφία του Φοίνικα». Παρά την καλή γενική κατάσταση της βιβλιοδεσίας, οι πρώτες δεκαέξι σελίδες του βιβλίου, που αποτελούν το πρώτο «τετράδιο», έχουν αποκολληθεί από το σώμα του βιβλίου και έχουν ραφτεί εκ νέου με

εσφαλμένο τρόπο, προκειμένου να μη χαθούν με την πάροδο του χρόνου. Επιπροσθέτως, όπως παρουσιάζεται στο παρακάτω θερμογράφημα, τα τρία σημεία που έχουν επισημανθεί στο εσωτερικό μέρος της μπροστινής πινακίδας και φυσικά βρίσκονται κάτω από το μπροστινό εσώφυλλο, παρατηρούνται στο ίδιο ύψος αντίστοιχα στο εσωτερικό μέρος της πίσω πινακίδας κάτω από το εσώφυλλο. Έτσι, μπορούμε να οδηγηθούμε πιθανώς στο συμπέρασμα ότι, οι δύο πινακίδες στο παρελθόν είχαν υπάρξει ραμμένες και συνδεδεμένες με το σώμα του βιβλίου. Συνεπώς, υπάρχει μεγάλη πιθανότητα το πρώτο τετράδιο, καθώς και το εξώφυλλο του βιβλίου (πινακίδες, ράχη, κάλυμμα, εσώφυλλο) να έχουν υποστεί προγενέστερη επέμβαση λόγω πιθανής φθοράς[41, 56].

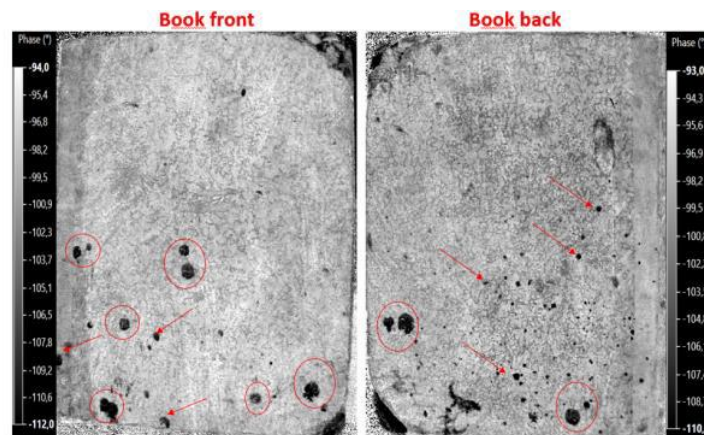


Εικόνα 78. Θερμογραφήματα εμπρόσθιας και οπίσθιας πινακίδας

Τέλος, από την ανάλυση των θερμογραφημάτων 79 και 80, προέκυψαν ενδείξεις προσβολής από έντομα, καθώς και αποκόλληση στρωμάτων (delamination) λόγω προσροφημένης υγρασίας, καθώς και ύπαρξη λιπαρών λεκέδων (κερί, λάδι, ανθρώπινος παράγοντας)[45, 57].



Εικόνα 79. Προσβολή από έντομα και αποκολλήσεις λόγω προσροφημένης υγρασίας



Εικόνα 80. Λιπαροί λεκέδες

Η Οπτική Μικροσκοπία (ΟΜ) και η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) εφαρμόστηκαν για τη μελέτη της μορφολογίας των ινών του χαρτιού. Σύμφωνα με τις παρατηρήσεις της Οπτικής Μικροσκοπίας, στον χαρτοπολτό ανιχνεύθηκαν ίνες λιναριού/λινού. Στις εικόνες 81 και 82, παρουσιάζεται ίνα λινού σε μεγέθυνση, ενώ επιπλέον, εντοπίστηκαν ίνες βαμβακιού, οι οποίες ταυτοποιήθηκαν ομοίως βάσει των μορφολογικών τους χαρακτηριστικών (εικόνα 83)[58-60].



Εικόνα 81. Ίνα λινού

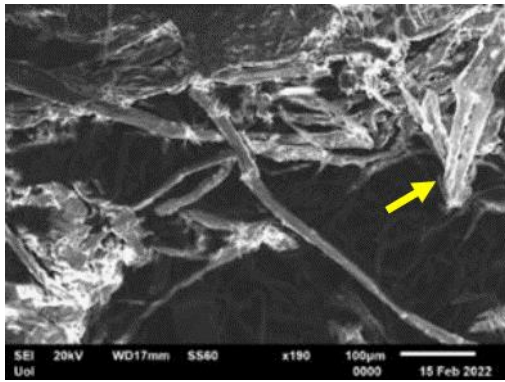


Εικόνα 82. Ίνα λινού σε μεγαλύτερη μεγέθυνση

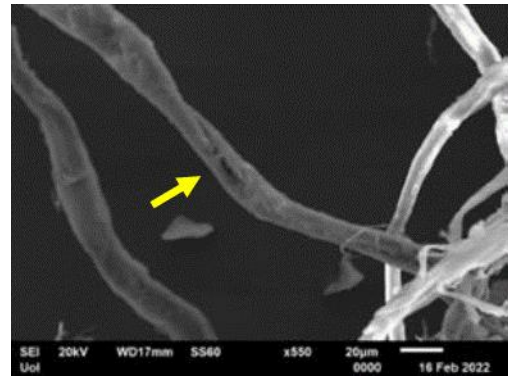


Εικόνα 83. Ίνα βαμβακιού

Οι εικόνες SEM ανέδειξαν τη μορφολογία των ινών λινού και βαμβακιού, επιβεβαιώνοντας τα χαρακτηριστικά δομικά γνωρίσματα των δύο τύπων ινών και επισφράγισαν τα ευρήματα της οπτικής μικροσκοπίας.

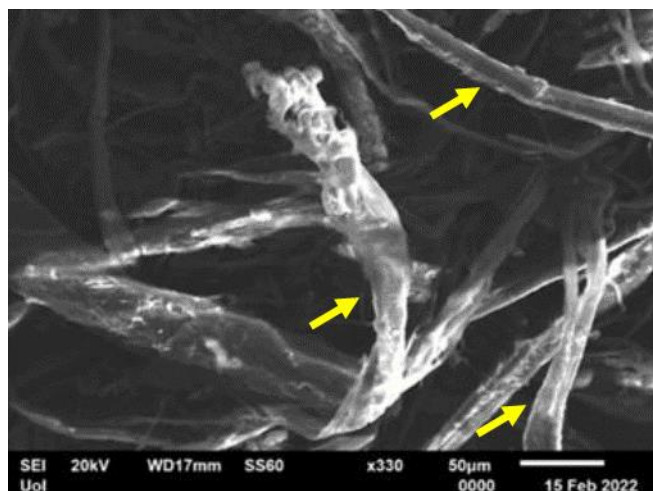


Εικόνα 84. Εικόνα SEM - ίνα λινού



Εικόνα 85. Εικόνα SEM - ίνα βαμβακιού

Επιπλέον, στην παρακάτω εικόνα SEM, διακρίνονται ίνες λινού, βαμβακιού και πιθανώς κάνναβης. Στο πάνω δεξί τμήμα της εικόνας, παρατηρείται ίνα με ελαφρώς διαφοροποιημένη μορφολογία, και σύμφωνα με τα χαρακτηριστικά της, υποδηλώνει την πιθανή παρουσία ινών κάνναβης στο χαρτί. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, το χαρτί κατασκευαζόταν αρχικά από ράκη και αποκόμματα λινού υφάσματος. Επίσης, ίνες βαμβακιού σε μορφή παλαιών και φθαρμένων υφασμάτων ή επεξεργασμένων αποκομμάτων, μπορεί να χρησιμοποιούνται και να αναμειγνύονται με τις ίνες του λινού. Επιπλέον, είναι πιθανό ίνες κάνναβης να ενταχθούν στο μίγμα του χαρτοπολτού, κατά τη διαδικασία παραγωγής του χαρτιού[1, 58, 59, 61-63].

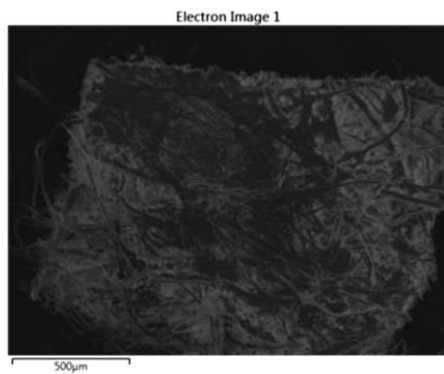


Εικόνα 86. Εικόνα SEM από ίνες βαμβακιού, λινού και κάνναβης

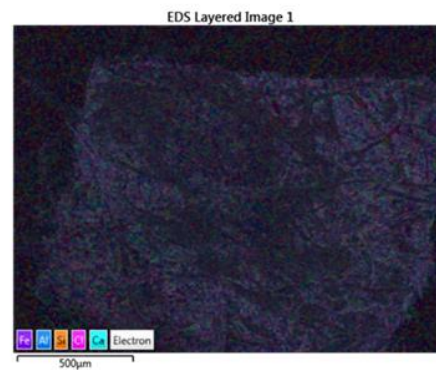
Στη συνέχεια, η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης σε συνδυασμό με τη Φασματοσκοπία Ενεργειακής Διασποράς Ακτίνων-X (SEM-EDX) χρησιμοποιήθηκε για την αξιολόγηση των μελανιών. Μελετήθηκαν μαύρο και κόκκινο μελάνι, και διαπιστώθηκε ότι το μαύρο μελάνι ήταν οργανικής προέλευσης, ενώ το κόκκινο ήταν ανόργανο. Και τα δύο δείγματα υποβλήθηκαν σε διαδικασία επιμετάλλωσης (sputtering), πριν από τη στοιχειακή ανάλυση, προκειμένου να βελτιωθεί η αγωγιμότητά τους και να ληφθούν πιο ακριβή αποτελέσματα.

Μέσω της στοιχειακής χαρτογράφησης, λοιπόν, καθώς και του αντίστοιχου φάσματος, επιβεβαιώθηκε η οργανική προέλευση του μαύρου μελανιού (C), καθώς ο άνθρακας υπάρχει σε μεγάλη ποσότητα, και επίσης, δεν ανιχνεύθηκαν χαρακτηριστικά στοιχεία, όπως π.χ. σίδηρος, που θα υποδείκνυαν ανόργανη σύσταση (μεταλλογαλλικό μελάνι). Το φάσμα EDX κατέγραψε την παρουσία τυπικών στοιχείων, όπως ασβέστιο (Ca), οξυγόνο (O), αλουμίνιο (Al), πυρίτιο (Si), θείο (S) και χλώριο (Cl), τα οποία συνδέονται κυρίως με τις διεργασίες παρασκευής του χαρτιού. Η παρουσία αυτών των στοιχείων, αποδίδεται πιθανότατα στη χρήση «στυπτηρίας» K-Al, κοινώς στύψη (Alum: $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$] ή Θεικό Αργίλιο [Papermakers Alum: $Al_2(SO_4)_3$], το οποίο χρησιμοποιούνταν ως υλικό υδροφοβίωσης - κολλαρίσματος στη χαρτοποιία. Ακόμη, η διαδικασία παραγωγής χαρτιού μπορεί να περιελάμβανε, μεταξύ άλλων, και το στάδιο χημικής επεξεργασίας των υφασμάτων ινών με ασβέστη ($Ca(OH)_2$), όπου ένα μέρος του ασβέστη ($Ca(OH)_2$) παρέμενε στο ύφασμα και με την επίδραση του διοξειδίου του άνθρακα του αέρα μετατρεπόταν σε ανθρακικό ασβέστιο ($CaCO_3$): $Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O$, επιτρέποντας έτσι και την παραγωγή πιο λευκού

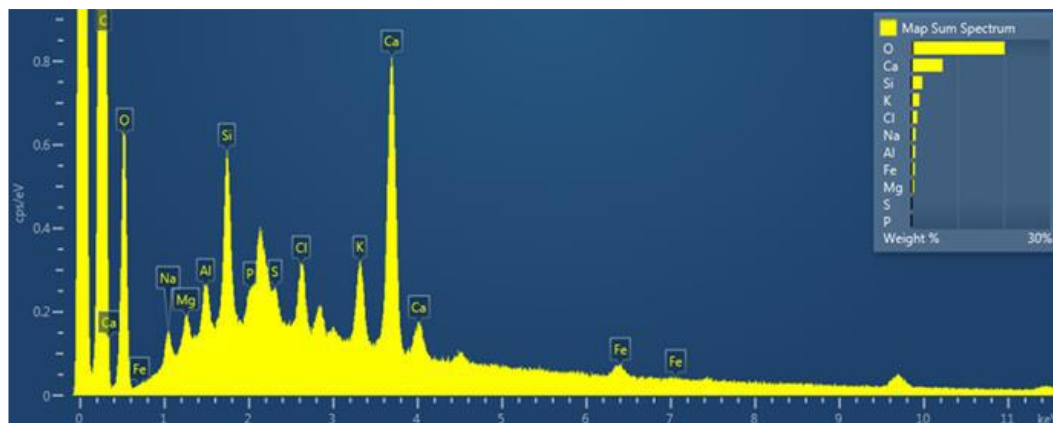
χαρτιού. Τέλος, η σκληρότητα του νερού συνέβαλε επίσης στην απόθεση ανθρακικών και άλλων αλάτων [3, 64-66].



Εικόνα 87. Εικόνα SEM μαύρου μελανιού

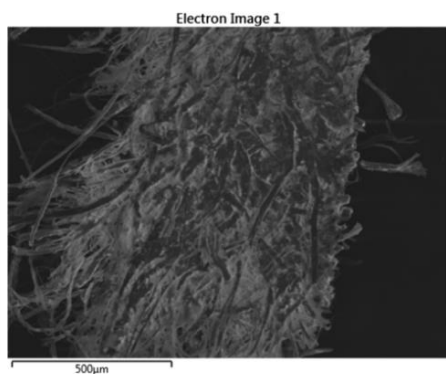


Εικόνα 88. Εικόνα στοιχειακής χαρτογράφησης

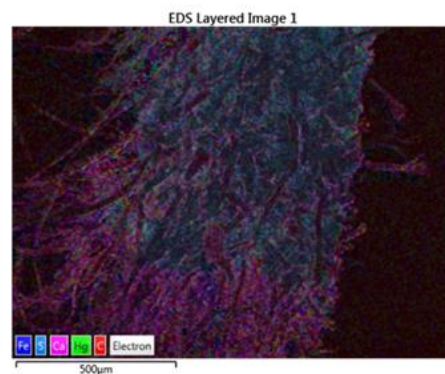


Εικόνα 89. Φάσμα EDX - στοιχειακή ανάλυση

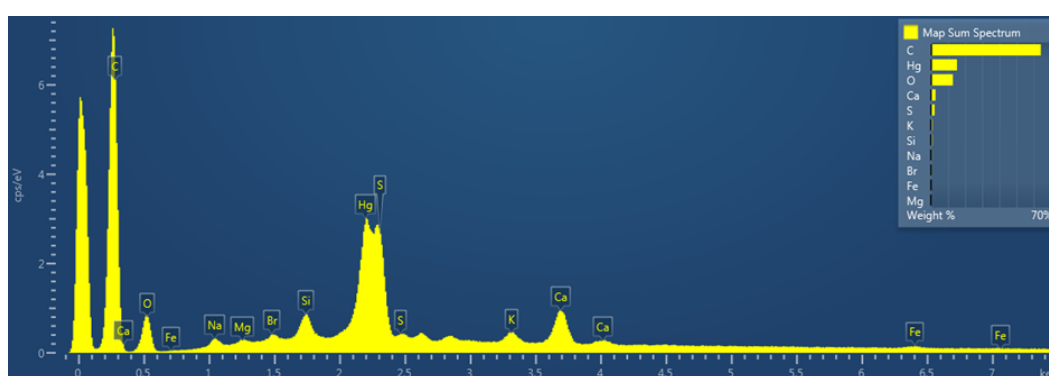
Αναφορικά με τη στοιχειακή χαρτογράφηση του κόκκινου μελανιού, καθώς και το φάσμα EDX, τα αποτελέσματα έδειξαν ότι στο κόκκινο μελάνι υπάρχει θειούχος υδράργυρος, καθώς στο φάσμα παρατηρείται έντονη κορυφή υδραργύρου (Hg) και θείου (S), και, συνεπώς, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι χρησιμοποιήθηκε κιννάβαρις (HgS) στα κόκκινα γράμματα του βιβλίου[18, 67-69].



Εικόνα 90. Εικόνα SEM κόκκινου μελανιού



Εικόνα 91. Εικόνα στοιχειακής χαρτογράφησης



Εικόνα 92. Φάσμα EDX κόκκινου μελανιού

Συνοψίζοντας, στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης διερευνήθηκε μία Παρακλητική, του 19ου αιώνα. Η ολοκληρωμένη μεθοδολογική προσέγγιση βασίστηκε στη Lock-in Υπέρυθρη Θερμογραφία (Infrared Thermography, IRT), την Οπτική Μικροσκοπία (Optical Microscopy, OM) και την Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης σε συνδυασμό με Φασματοσκοπία Ενεργειακής Διασποράς Ακτίνων-X (Scanning Electron Microscopy–Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, SEM-EDX). Η συμπληρωματική αξιοποίηση των τεχνικών αυτών επέτρεψε την πολυεπίπεδη διερεύνηση διαφορετικών δομικών και υλικών χαρακτηριστικών των βιβλίων, παρέχοντας πληροφορίες σχετικά με τη βιβλιοδεσία, τη μορφολογία των ινών του χαρτιού, καθώς και τη στοιχειακή σύσταση των τυπογραφικών μελανιών.

Ειδικότερα, η εφαρμογή της Lock-in Υπέρυθρης Θερμογραφίας συνέβαλε στη μη επεμβατική διερεύνηση της βιβλιοδεσίας και της κατάστασης διατήρησης των εξεταζόμενων βιβλίων. Στην περίπτωση της Παρακλητικής, η ανάλυση των θερμογραφικών δεδομένων ανέδειξε υποεπιφανειακά χαρακτηριστικά της δομής, τα

οποία δεν ήταν άμεσα ορατά με συμβατική οπτική παρατήρηση. Μεταξύ των σημαντικότερων ευρημάτων συγκαταλέγονται, η ανάδειξη των εσωτερικών ορίων της δερματοδέτης ράχης, καθώς και περιοχών που πιθανώς σχετίζονται με σημεία σύνδεσης ή προσάρτησης του σώματος του βιβλίου με τις πινακίδες της βιβλιοδεσίας. Τα αποτελέσματα αυτά παρείχαν ουσιαστικές πληροφορίες για την εσωτερική κατασκευαστική δομή του βιβλίου και συνέβαλαν στην πληρέστερη κατανόηση της τεχνικής της βιβλιοδεσίας του.

Παράλληλα, η θερμογραφική διερεύνηση ανέδειξε περιοχές, οι οποίες συσχετίστηκαν με επιμέρους φαινόμενα φθοράς και αλλοίωσης. Ειδικότερα, εντοπίστηκαν οπές που αποδόθηκαν σε προσβολή από έντομα, περιοχές πιθανής παρουσίας υγρασίας και αποκολλήσεων, καθώς και περιοχές όπου υπήρχαν λιπαροί λεκέδες. Οι τελευταίοι ενδέχεται να προέρχονται από κηρώδη ή ελαιώδη υλικά ή από τη μακροχρόνια ανθρώπινη χρήση και επαφή με το βιβλίο. Η δυνατότητα εντοπισμού και χωρικής αποτύπωσης των συγκεκριμένων χαρακτηριστικών αναδεικνύει τη συμβολή της Lock-in IRT στην προκαταρκτική διαγνωστική αξιολόγηση ιστορικών βιβλιακών τεκμηρίων.

Η διερεύνηση του χαρτιού πραγματοποιήθηκε συμπληρωματικά μέσω Οπτικής Μικροσκοπίας και Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης. Η συνδυαστική παρατήρηση των μορφολογικών χαρακτηριστικών των ινών επέτρεψε την αναγνώριση ινών που αποδόθηκαν σε λινό και βαμβάκι, καθώς και πιθανώς ινών κάνναβης. Τα αποτελέσματα αυτά παρείχαν σημαντικές πληροφορίες σχετικά με τις πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή του χαρτιού και συνέβαλαν στην υλική τεκμηρίωση των εξεταζόμενων βιβλίων.

Ιδιαίτερη σημασία παρουσίασε η συνδυαστική αξιοποίηση της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης και της Φασματοσκοπίας Ενεργειακής Διασποράς Ακτίνων-X για τη διερεύνηση των τυπογραφικών μελανιών. Μέσω της στοιχειακής ανάλυσης και χαρτογράφησης, αποκτήθηκαν πληροφορίες σχετικά με τη σύσταση των μαύρων και κόκκινων μελανιών. Στην περίπτωση του μαύρου μελανιού, η απουσία χαρακτηριστικών μεταλλικών στοιχείων που θα υποστήριζαν την παρουσία ανόργανης μεταλλικής χρωστικής, σε συνδυασμό με τα υπόλοιπα αναλυτικά δεδομένα, υποστήριξε την απόδοσή του σε μελάνι οργανικής προέλευσης.

Αντίθετα, η ανάλυση του κόκκινου μελανιού ανέδειξε έντονη παρουσία υδραργύρου (Hg) και θείου (S). Η συνδυαστική ανίχνευση των δύο αυτών στοιχείων υποστηρίζει ισχυρά την παρουσία θειούχου υδραργύρου (HgS) και, συνεπώς, τη χρήση κιννάβαρης ως κόκκινης χρωστικής.

3.2.2 Ευαγγέλιο

Η δεύτερη μελέτη περίπτωσης, εξετάζει ένα επίσης ιερατικό βιβλίο, το οποίο είναι Ευαγγέλιο του 18^{ου} αιώνα (1773). Στόχος είναι η αξιολόγηση της κατάστασης διατήρησής του και την τεχνικών κατασκευής. Λόγω της χρήση του για λειτουργικούς σκοπούς, καθώς και λόγω παλαιότητας και κακών συνθηκών αποθήκευσης, εμφανίζει εκτεταμένες φθορές, οι οποίες μπορούν να διερευνηθούν μέσω συμπληρωματικών μεθόδων ανάλυσης, δίνοντας ένα αρκετά εμπεριστατωμένο αποτέλεσμα. Έτσι, η Υπέρυθρη Θερμογραφία (IRT) έδωσε αποτελέσματα που αφορούν τη βιβλιοδεσία, αποκάλυψε λιπαρούς λεκέδες, προσβολή από έντομα, καθώς και άλλα σημαντικά ευρήματα. Η Οπτική Μικροσκοπία (OM) και η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM), συνέβαλαν και σε αυτή την περίπτωση στη διερεύνηση της μορφολογίας των ινών του χαρτιού, ενώ η Φασματοσκοπία Ενεργειακής Διασποράς Ακτίνων-X (SEM-EDX) συνέβαλε στην ανάλυση της ποιότητας των μελανιών. Τα αποτελέσματα παρέχουν μια σφαιρική εικόνα της τεχνικής και των υλικών κατασκευής, καθώς και των φθορών του βιβλίου, δίνοντας μία τεκμηριωμένη αποτίμησή του.

Το Ευαγγέλιο προέρχεται από τον εκδοτικό οίκο των Γλυκήδων (με καταγωγή από τα Ιωάννινα), που ήταν ένας από τους πιο σημαντικούς εκδοτικούς οίκους της Βενετίας εκείνης της εποχής. Οι Έλληνες τυπογράφοι και εκδότες στη Βενετία, αποτέλεσαν μια σημαντική δύναμη στην ελληνική τυπογραφία, ένας εξ' αυτών ήταν ο Νικόλαος Γλυκής, η οικογένεια Θεοδοσίου, ή το τυπογραφείο του Φοίνικα, που ίδρυσαν και διατήρησαν τυπογραφεία από τον 17^ο αιώνα ως και το πρώτο μισό του 19^{ου} αιώνα, τυπώνοντας πλήθος ελληνικών βιβλίων, κυρίως θρησκευτικών και λειτουργικών[54, 55].

Η εν λόγω έκδοση είναι δερματόδετη και φέρει εγχάρακτα διακοσμητικά σχέδια στο μπροστινό και πίσω εξώφυλλο. Ακόμη, η βιβλιοδεσία περιελάμβανε δύο μεταλλικά κλείστρα, τα οποία έχουν αποσπαστεί από το βιβλίο, στο πέρας των ετών, ενώ είναι εμφανή η αποκόλληση της μισής ράχης και η αποκάλυψη των νεύρων από τη συρραφή των τευχών και τη δημιουργία του σώματος του βιβλίου. Επιπροσθέτως, παρατηρείται η αποκόλληση των πινακίδων από το σώμα του βιβλίου και η μείωση της συνοχής και της μηχανικής αντοχής που αυτό συνεπάγεται. Τέλος, προσροφημένη υγρασία, αποκολλήσεις, κιτρίνισμα, προσβολή από έντομα και λιπαροί λεκέδες παρατηρούνται σε όλη την έκταση του ευαγγελίου.



Εικόνα 93. Εμπρόσθια όψη, οπίσθια όψη και η ράχη του ευαγγελίου



Εικόνα 94. Πρόσθιο εσώφυλλο και πίσω εσώφυλλο

Για τη διεκπεραίωση της μελέτης του Ευαγγελίου, εφαρμόστηκε η τεχνική lock-in IRT. Η διάταξη της Θερμογραφίας αποτελούνταν από υπέρυθρη κάμερα, λάμπα αλογόνου, ενισχυτή lock-in και υπολογιστή. Ο υπέρυθρος αισθητήρας ήταν κάμερα μεσαίου μήκους κύματος (medium wave infrared). Η υπέρυθρη κάμερα και ο λαμπτήρας αλογόνου (1000 W) τοποθετήθηκαν σε απόσταση περίπου 65 εκατοστών από το ευαγγέλιο, ώστε να επιτευχθεί συνεχής και ομοιόμορφη ροή θερμότητας, με τη μέγιστη δυνατή ανάλυση. Η lock-in θερμογραφία πραγματοποιήθηκε σε εύρος βέλτιστης συχνότητας θέρμανσης από 0.01 έως 0.1 Hz.



Εικόνα 95. Οργανολογία Lock - In Θερμογραφίας

Επιπροσθέτως, η πειραματική διάταξη της πολυφασματικής απεικόνισης (MSI), περιλάμβανε τη χρήση του πολυφασματικού οργάνου VideometerLab 4 (Videometer A/S, Herlev, Δανία), το οποίο είναι συνδεδεμένο με υπολογιστή, διευκολύνοντας έτσι τη διαδικασία λήψης και ανάλυσης των φασματικών εικόνων. Όπως και στο προηγούμενο κεφάλαιο, κάθε καταγεγραμμένη εικόνα διαθέτει σταθερές διαστάσεις $95 \text{ mm} \times 95 \text{ mm}$. Στις περιπτώσεις δειγμάτων μεγαλύτερων διαστάσεων, καθίσταται απαραίτητη η λήψη πολλαπλών και διαδοχικών εικόνων, προκειμένου να επιτευχθεί πλήρης κάλυψη της υπό εξέταση επιφάνειας, όπως πραγματοποιήθηκε και στην διερεύνηση του ευαγγελίου.

Αυτό το σύστημα πολυφασματικής απεικόνισης, βασίζεται σε τεχνολογία φωτισμού LED (strobed LED technology), η οποία επιτρέπει την πραγματοποίηση μετρήσεων σε 19 διαφορετικά μήκη κύματος. Οι πληροφορίες από τα διαφορετικά μήκη κύματος, ενσωματώνονται σε μία ενιαία φασματική εικόνα υψηλής ανάλυσης. Το φασματικό εύρος της συσκευής εκτείνεται από 365 nm έως 970 nm , καλύπτοντας το φάσμα από την υπεριώδη (UV) έως την εγγύς υπέρυθρη (NIR) περιοχή. Η βαθμονόμηση του οργάνου, καθώς και η επεξεργασία των δεδομένων πραγματοποιήθηκαν μέσω του λογισμικού που παρέχεται από την κατασκευάστρια εταιρεία.



Εικόνα 96. Οργανολογία Πολυφασματικής Απεικόνισης

Για την οπτική μικροσκοπία (OM) και την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης συνδυασμένη με την ενεργειακή διασπορά ακτίνων-X (SEM-EDX), όπως και στο προηγούμενο βιβλίο – Παρακλητική, χρησιμοποιήθηκαν το οπτικό μικροσκόπιο Leica DM-4000M με πολωμένο προσπίπτων φως και διάφορες μεγεθύνσεις και αντίστοιχα, το JEOL JSM6510LV για την ηλεκτρονική μικροσκοπία, μαζί με το INCA PentaFETx3 (Oxford Instruments, Abingdon, UK) για τη στοιχειακή ανάλυση μέσω ακτίνων - X. Η συλλογή των δεδομένων πραγματοποιήθηκε σε τάση 20 kV με χρόνο μέτρησης 60 s. Πριν από τη μορφολογική ανάλυση, τα δείγματα επιστρώθηκαν με χρυσό/παλλαδίο, χρησιμοποιώντας το SC7620 Mini Sputter Coater/Glow Discharge System (Quorum Technologies, Sacramento, USA).

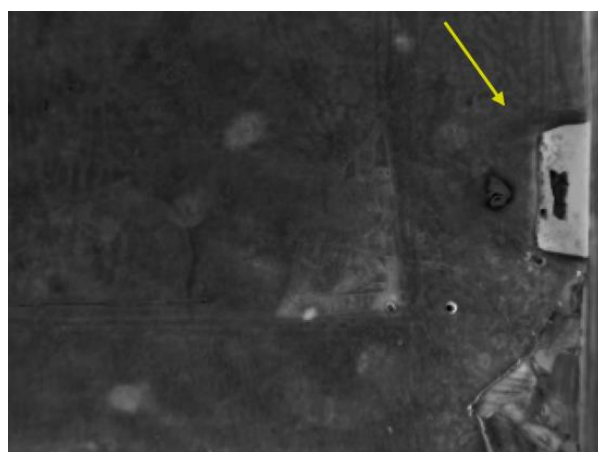
Περνώντας προς τα αποτελέσματα των προαναφερθέντων τεχνικών, αρχικά παρατίθενται τα θερμογραφήματα, που αποσκοπούν στη μελέτη της βιβλιοδεσίας.

Αρχικά, στο θερμογράφημα της εικόνας 97, παρατηρείται λιπαρός λεκές στην κάτω αριστερή γωνία της μπροστινής όψης, ο οποίος πιθανώς προέρχεται από κερί, και φαίνεται πιο ευδιάκριτη στο θερμογράφημα, σε σχέση με την απλή οπτική παρατήρηση. Το εύρημα αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό για έναν συντηρητή, ο οποίος θέλει να προβεί στη συντήρηση και στον καθαρισμό του βιβλίου, καθώς διευκολύνει την παρατήρηση των λεκέδων και τον εντοπισμό των σημείων στα οποία βρίσκονται, υποβοηθώντας τη διαδικασία της συντήρησης.



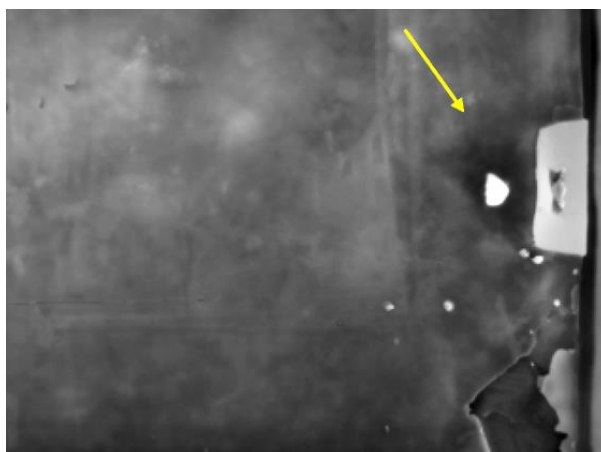
Εικόνα 97. Ύπαρξη λιπαρού λεκέ (κερί)

Στη συνέχεια, στο θερμογράφημα της εικόνας 98, το οποίο αντιστοιχεί στην κάτω δεξιά γωνία της μπροστινής όψης, παρατηρείται η ύπαρξη ενός μεταλλικού κλείστρου. Στο θερμογράφημα, λοιπόν, είναι ευδιάκριτα τα όρια του κλείστρου, το οποίο βρίσκεται κάτω από το δερμάτινο κάλυμμα του ευαγγελίου. Ακόμη, παρατηρούνται με πιο λευκές χροιές στίγματα λιπαρών λεκέδων, καθώς και οπές οι οποίες προέρχονται από την προσβολή εντόμων.



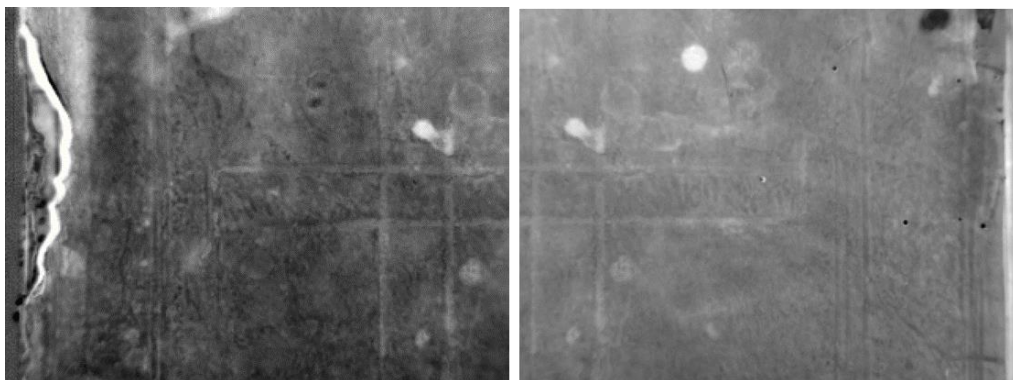
Εικόνα 98. Μεταλλικό κλείστρο – προσβολή από έντομα

Στην εικόνα 99, μελετάται η ίδια περιοχή του Ευαγγελίου, με διαφορετικές συνθήκες μέτρησης και φαίνεται εκ νέου η ύπαρξη κλείστρου κάτω από το δερμάτινο κάλυμμα του εξωφύλλου, καθώς επίσης φαίνονται ακόμα πιο ευδιάκριτα (λευκά στίγματα) οι οπές από την προσβολή εντόμων.



Εικόνα 99. Μεταλλικό κλείστρο - προσβολή από έντομα

Στην εικόνα 100, παρατίθενται δύο θερμογραφήματα, τα οποία ανήκουν στη μεσαία ζώνη του μπροστινού εξωφύλλου. Στο αριστερό θερμογράφημα λοιπόν, στο σημείο που παρατηρείται η έντονα λευκή περιοχή υπάρχει αποκόλληση, ενώ στην υπόλευκη περιοχή τριγύρω παρατηρείται προσροφημένη υγρασία. Στο δεξί θερμογράφημα παρατηρούνται μαύρες οπές που προέρχονται επίσης, από την προσβολή εντόμων, ενώ και στα δύο θερμογραφήματα καταγράφονται με λευκό τόνο τα στίγματα των λιπαρών λεκέδων.



Εικόνα 100. Προσροφημένη υγρασία, λιπαροί λεκέδες, οπές από έντομα

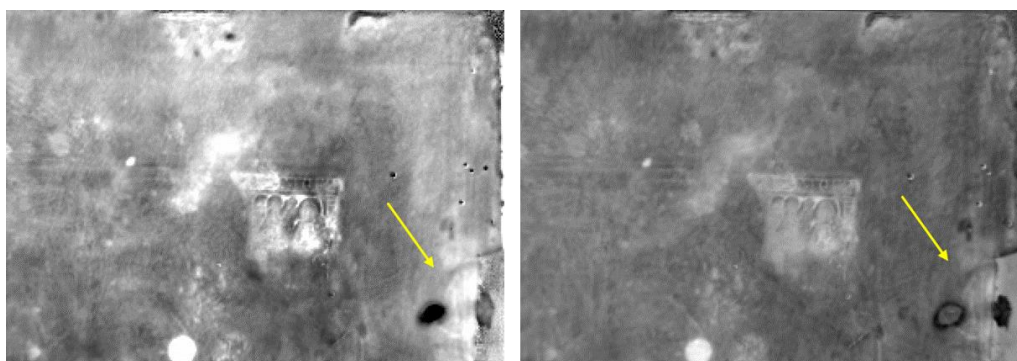
Στην εικόνα 101, φαίνεται το θερμογράφημα του εξωφύλλου της μπροστινής όψης του ευαγγελίου στην πάνω αριστερή γωνία. Παρατηρείται ένα λευκό πλαίσιο περιμετρικά, ενώ εσωτερικά είναι πιο σκουρόχρωμη η περιοχή. Αυτό πιθανώς οφείλεται στο γεγονός ότι, μεταξύ της μπροστινής πινακίδας και του μπροστινού εσωφύλλου, βρίσκεται ένα επιπλέον κομμάτι που ενδέχεται να τοποθετήθηκε για

περαιτέρω ενίσχυση της μπροστινής πινακίδας. Αυτό ταυτοποιείται επιπροσθέτως, και στα θερμογραφήματα της εικόνας 105 παρακάτω, που δείχνει επίσης, την τοποθέτηση ενός ακόμα χαρτιού ενίσχυσης, μεταξύ εσωφύλλου και πινακίδας, αλλά στην πίσω πλευρά του ευαγγελίου.



Εικόνα 101. Πάνω αριστερή γωνία μπροστινής όψης

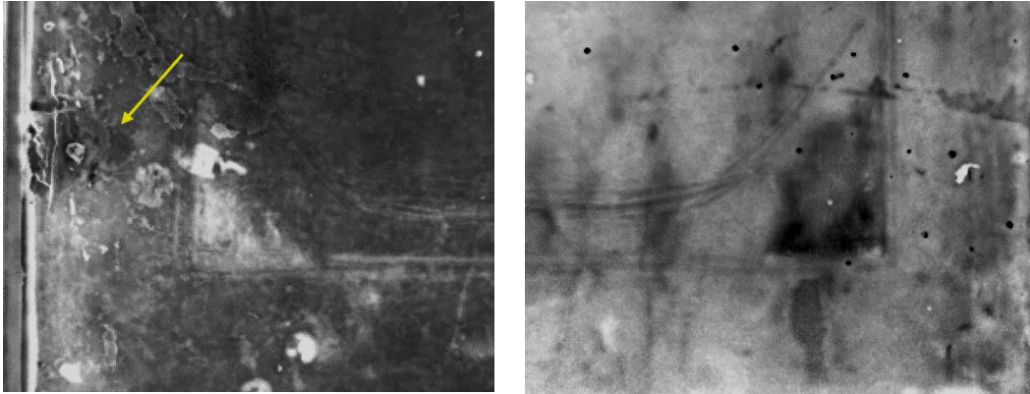
Προχωρώντας προς την εικόνα 102, παρατίθενται δύο θερμογραφήματα, τα οποία λήφθηκαν με διαφορετικές παραμέτρους. Και στα δύο, παρατηρείται η πάνω δεξιά γωνία του ευαγγελίου, από την μπροστινή όψη και διαγράφονται τα όρια του κλείστρου κάτω από το δέρμα, καθώς επίσης και τις οπές που υπάρχουν από τα έντομα.



Εικόνα 102. Κλείστρο, οπές από έντομα

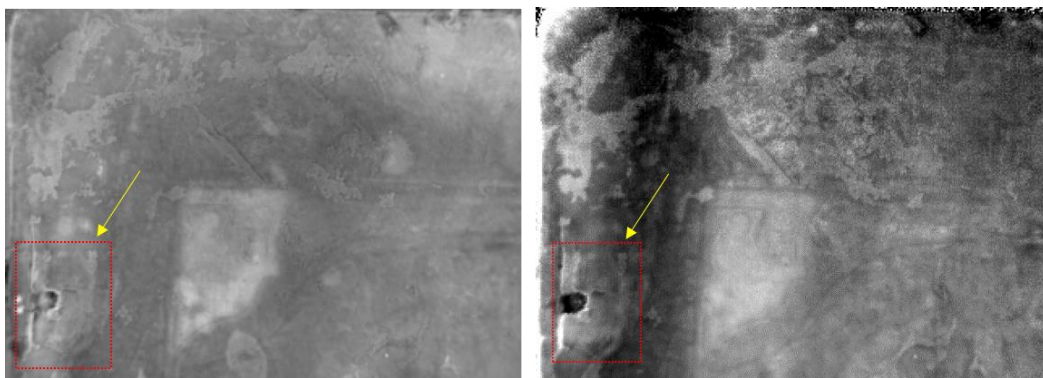
Επιπροσθέτως, στην εικόνα 103, στο αριστερό θερμογράφημα, παρουσιάζεται η κάτω αριστερή γωνία, στην πίσω όψη του ευαγγελίου και φαίνονται τα όρια του μεταλλικού ελάσματος του κλείστρου, κάτω από το δέρμα του εξωφύλλου. Ενώ στην

κάτω δεξιά γωνία του βιβλίου, αντίστοιχα, που παρουσιάζεται στο δεξί θερμογράφημα, παρατηρείται η έντονη προσβολή από έντομα.



Εικόνα 103. Πίσω όψη κάτω αριστερά και δεξιά αντίστοιχα

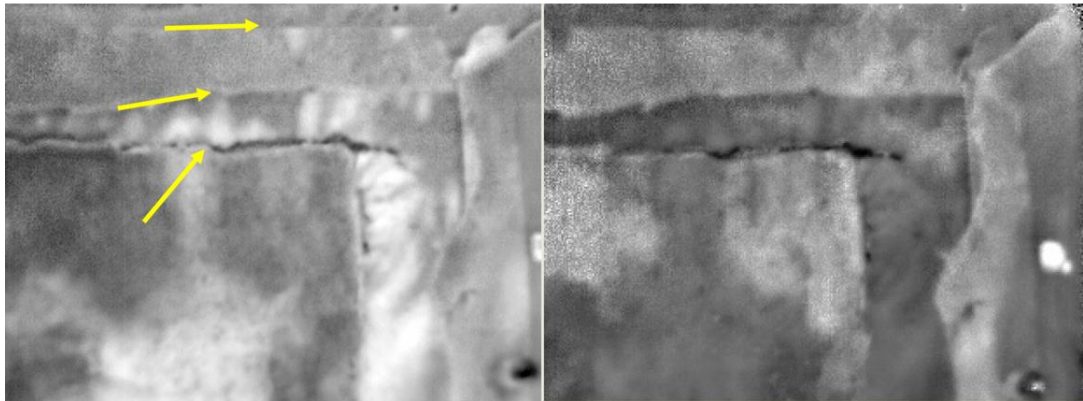
Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα θερμογραφήματα της εικόνας 104. Όπως παρατηρείται λοιπόν, και στις δύο περιπτώσεις, οι οποίες έχουν ληφθεί με διαφορετικές παραμέτρους, είναι αξιοσημείωτο ότι τα όρια του κλείστρου, που αντιστοιχεί στην πίσω όψη του ευαγγελίου, στην πάνω αριστερά γωνία, δεν μοιάζουν με τρίγωνο, όπως στις προαναφερθείσες περιπτώσεις, αλλά με ορθογώνιο όπως παρουσιάζεται παρακάτω. Ακόμη, αυτό το εύρημα, ταυτοποιήθηκε και στη συνέχεια, μέσω της τεχνικής της πολυφασματικής απεικόνισης.



Εικόνα 104. Πίσω όψη πάνω αριστερά - κλείστρο

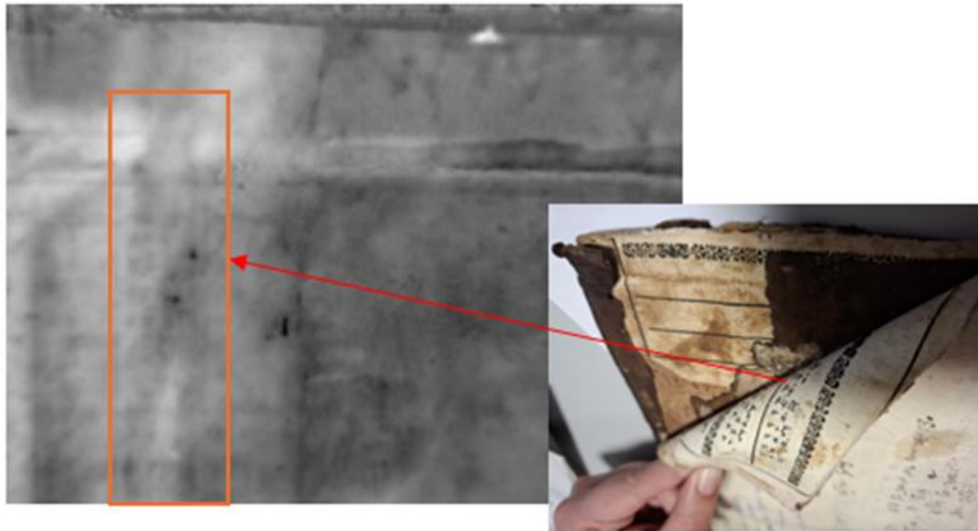
Συνεχίζοντας με τα θερμογραφήματα του πίσω εσωφύλλου, παρατηρούνται στην εικόνα 105 δύο θερμογραφήματα λοιπόν, που αφορούν την πάνω δεξιά γωνία του πίσω εσωφύλλου. Όπως είναι εμφανές, έχουν ληφθεί σε διαφορετικές παραμέτρους μεταξύ τους, ενώ και στις δύο περιπτώσεις επιβεβαιώνεται το αποτέλεσμα της εικόνας 101

παραπάνω. Δηλαδή, ότι εσωτερικά των πινακίδων (μεταξύ πινακίδας και εσωφύλλου), υπάρχει ένα επιπλέον χάρτινο κομμάτι, το οποίο πιθανώς να έχει χρησιμοποιηθεί για περαιτέρω ενίσχυση των πινακίδων και εν γένει των εξωφύλλων. Αναλυτικότερα, το πάνω βελάκι δείχνει τα όρια του οπίσθιου εσωφύλλου, το μεσαίο βελάκι δείχνει τα όρια του δέρματος της πινακίδας εσωτερικά του εσωφύλλου, ενώ το τρίτο βελάκι δείχνει τα όρια της χάρτινης ενίσχυσης μεταξύ πινακίδας και εσωφύλλου.

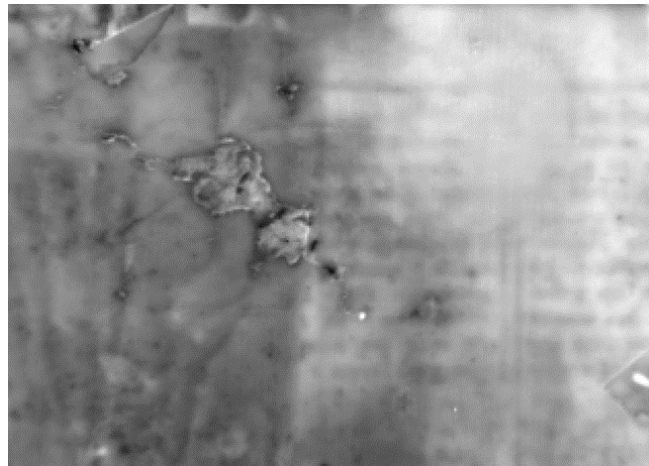


Εικόνα 105. Πίσω εσώφυλλο

Στις εικόνες 106 και 107 παρατίθενται τα αποτελέσματα που αφορούν την οπίσθια πλευρά του πίσω εσωφύλλου και την οπίσθια πλευρά του μπροστινού εσωφύλλου αντίστοιχα. Όπως φαίνεται στα θερμογραφήματα, αποκαλύπτονται στήλες και γράμματα, τα οποία όμως βρίσκονται στο πίσω μέρος της σελίδας του εσωφύλλου. Έτσι, σε ένα σημείο όπου το εσώφυλλο είχε αποκολληθεί, όπως παρατηρείται και στην ψηφιακή εικόνα, όντως στο πίσω μέρος της σελίδας του εσωφύλλου παρατηρούνται γράμματα και στήλες, επιβεβαιώνοντας ότι αυτά τα κομμάτια πιθανώς έχουν παρθεί από κάποιο άλλο βιβλίο ή έγγραφο και έχουν κολληθεί στο ευαγγέλιο ως εσώφυλλα.

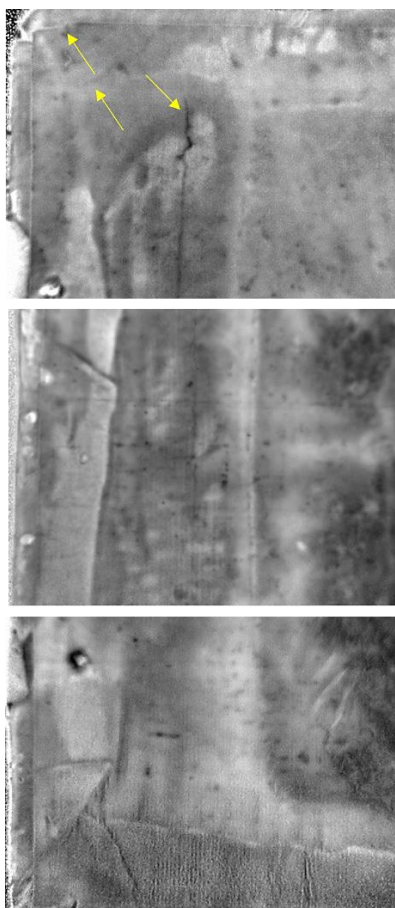


Εικόνα 106. Οπίσθια πλευρά πίσω εσώφυλλου



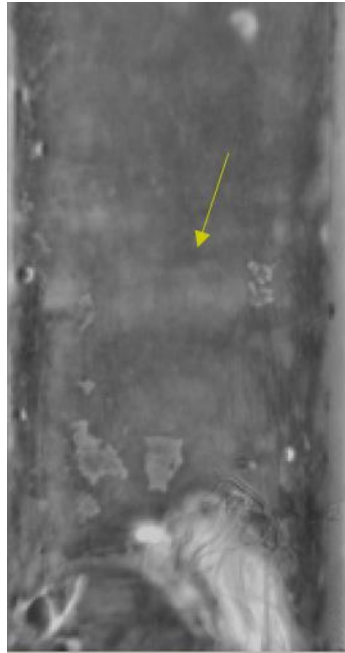
Εικόνα 107. Οπίσθια πλευρά μπροστινού εσώφυλλου

Επιπλέον στην εικόνα 108 παρατίθενται τρία θερμογραφήματα, όπου αφορούν το επάνω, το μεσαίο και το κάτω μέρος του μπροστινού εσώφυλλου και επιβεβαιώνουν για μία ακόμα φορά ότι υπάρχει ένα διάκενο μεταξύ του δέρματος και του χάρτινου κομματιού ενίσχυσης εσωτερικά των πινακίδων, όπως επιβεβαιώθηκε και σε προγενέστερα αποτελέσματα.



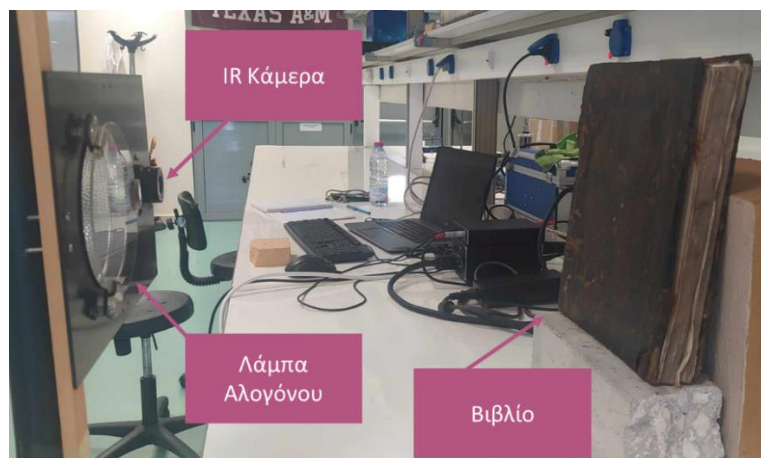
Εικόνα 108. Πάνω, μέση και κάτω μέρος μπροστινού εσώφυλλου

Κλείνοντας τα πειράματα της θερμογραφίας, με τη χρήση της medium wave infrared κάμερας, στην εικόνα 109 παραθέτεται το θερμογράφημα της ράχης του βιβλίου, όπου διαφαίνεται το νεύρο στη ράχη, το οποίο ενώνει το σώμα του βιβλίου με τις πινακίδες και βρίσκεται κάτω από το δερμάτινο κάλυμμα.



Εικόνα 109. Εικόνα νεύρου στη ράχη

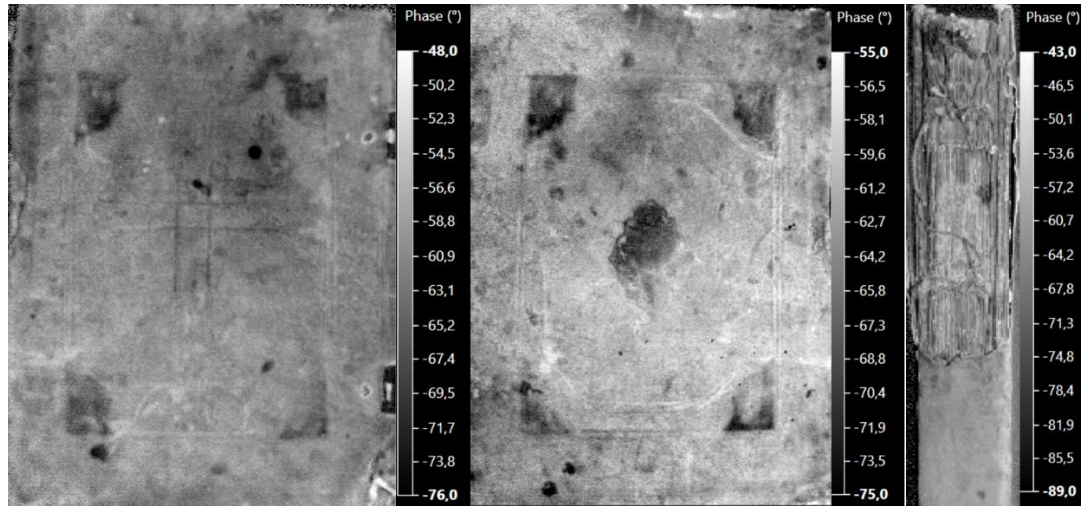
Μία τελευταία μέτρηση πραγματοποιήθηκε και με την long wave infrared κάμερα, η οποία χρησιμοποιήθηκε και στην παρακλητική. Οι συνθήκες μέτρησης στην προκειμένη περίπτωση διέφεραν, καθώς ο λαμπτήρας αλογόνου ήταν 300 Watt, η απόσταση μεταξύ λάμπας και αισθητήρα με το βιβλίο ήταν στα 50 εκατοστά και η συχνότητα θέρμανσης 0,01 έως 0,1 Hz.



Εικόνα 110. Μέτρηση με long wave camera

Τέλος, στα θερμογραφήματα της εικόνας 111, παρατηρείται αριστερά η μπροστά όψη του Ευαγγελίου, στο κέντρο η πίσω όψη του Ευαγγελίου και δεξιά η ράχη. Αυτό που

είναι αξιοσημείωτο σε αυτήν την περίπτωση, που έχει γίνει η μέτρηση με τη long wave infrared camera, είναι ότι επιβεβαιώνεται στην μπροστινή όψη το γεγονός ότι τα κλείστρα έχουν μορφή τριγώνου, ενώ στην πίσω όψη το πάνω κλείστρο έχει τη μορφή ορθογωνίου, ενώ το κάτω έχει τη μορφή τριγώνου, όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενα αποτελέσματα.

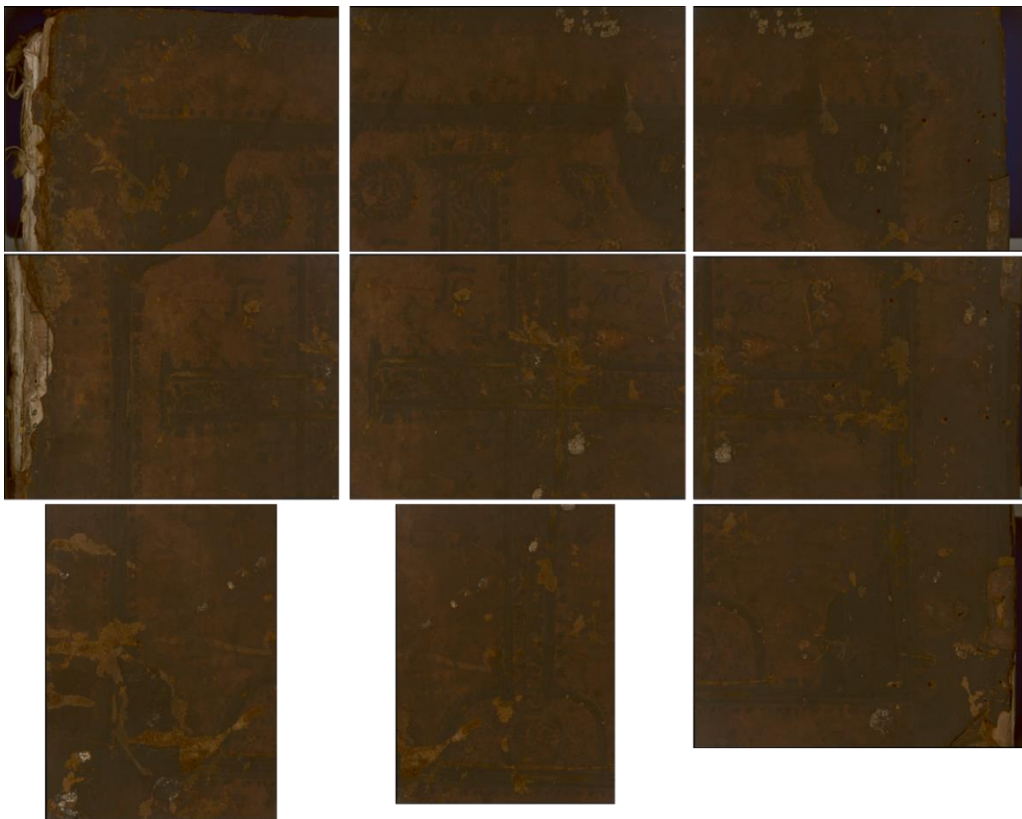


Εικόνα 111. Θερμογραφήματα Ευαγγελίου (LWIR)

Στη συνέχεια παρατίθενται τα αποτελέσματα της πολυφασματικής απεικόνισης (MSI). Στις εικόνες 112 και 113 αντίστοιχα, μελετώνται η πολυφασματική εικόνα της μπροστινής όψης στα 780 nm που ανήκει στο κοντινό υπέρυθρο (NIR), και η ψηφιακή πολυφασματική εικόνα (RGB), της μπροστινής όψης του Ευαγγελίου. Όπως είναι εμφανές, η «αναγνωσιμότητα» του δερματόδετου εξωφύλλου είναι βελτιωμένη στην πρώτη περίπτωση, επιτρέποντας στα διακοσμητικά στοιχεία να αποκαλυφθούν, συγκριτικά με την δεύτερη εικόνα, όπου οι τόνοι είναι πιο σκουρόχρωμοι και συνολικά είναι πιο δυσδιάκριτη[70-72].

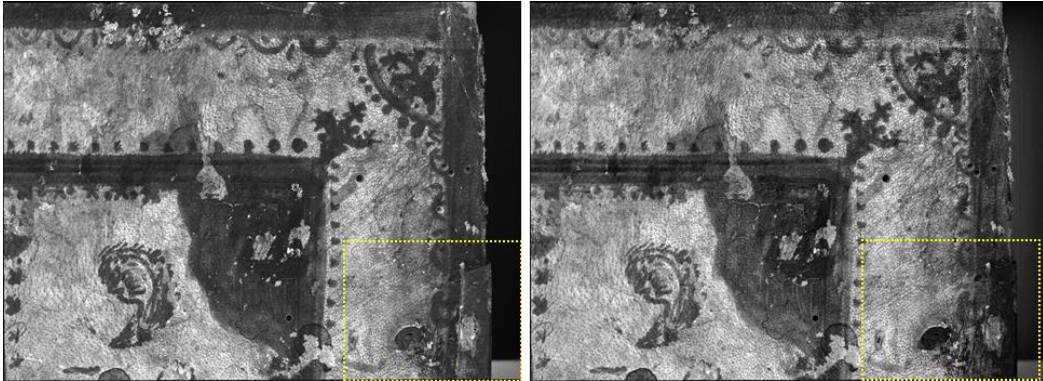


Εικόνα 112. Πολυφασματική εικόνα μπροστινής όψης



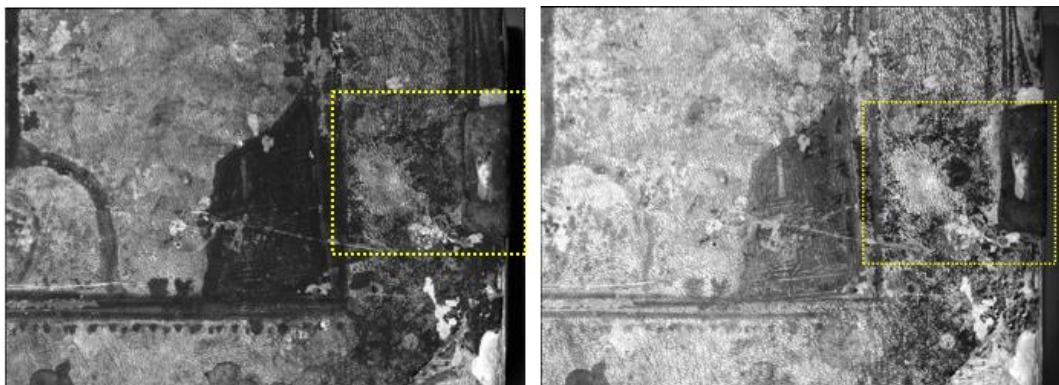
Εικόνα 113. Πολυφασματική εικόνα ευαγγελίου RGB

Ακόμη, στις δύο πολυφασματικές εικόνες που βρίσκονται παρακάτω και έχουν ληφθεί στα 780 nm και στα 850 nm αντιστοίχως (περιοχή NIR), επιβεβαιώνεται η ύπαρξη των μεταλλικών ελασμάτων των κλείστρων κάτω από το δερμάτινο κάλυμμα, στην επάνω δεξιά γωνία του μπροστινού εξώφυλλου.



Εικόνα 114. Εικόνες στα 780 nm και στα 850 nm (NIR)

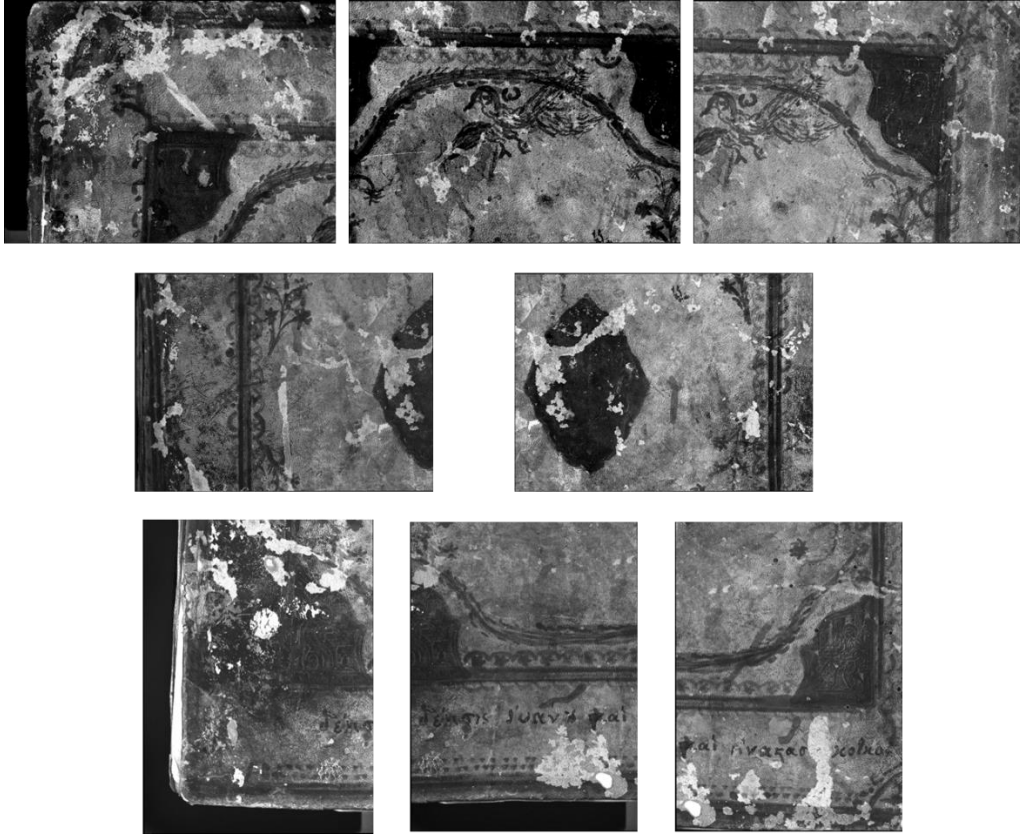
Επιπροσθέτως, παρόμοια αποτελέσματα παρουσιάζονται και στις δύο επόμενες εικόνες, όπου στα 780 nm και στα 850 nm αντίστοιχα, παρατηρούνται επίσης το όρια των μεταλλικών κλείστρων στην κάτω δεξιά γωνία του μπροστινού εξώφυλλου.



Εικόνα 115. Εικόνες στα 780nm και 850 nm (NIR)

Μελετώντας την πίσω όψη του ευαγγελίου, μέσω της πολυφασματικής απεικόνισης (MSI), στις εικόνες 116 και 117, παρατηρείται η πολυφασματική εικόνα της οπίσθιας όψης στα 780 nm, που ανήκει στο κοντινό υπέρυθρο (NIR), συγκριτικά με την ψηφιακή πολυφασματική εικόνα (RGB) του ευαγγελίου. Όπως είναι εμφανές, η παρατήρηση

των διακοσμητικών στοιχείων του δερματόδετου εξωφύλλου, είναι βελτιωμένη στην πρώτη περίπτωση, συγκριτικά με την δεύτερη εικόνα, που είναι πιο δυσδιάκριτη, όπως και στην παραπάνω περίπτωση του μπροστινού εξώφυλλου[73, 74].

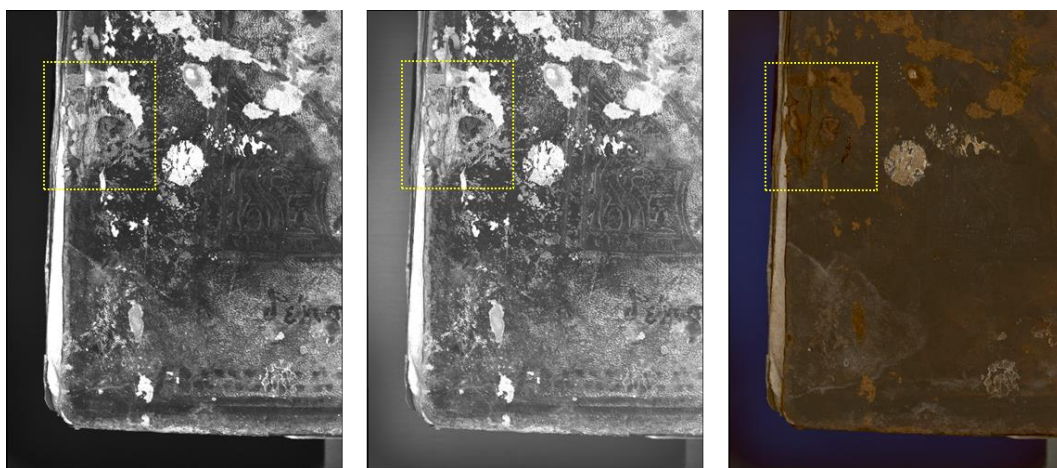


Εικόνα 116. Πίσω όψη στα 780 nm (NIR)



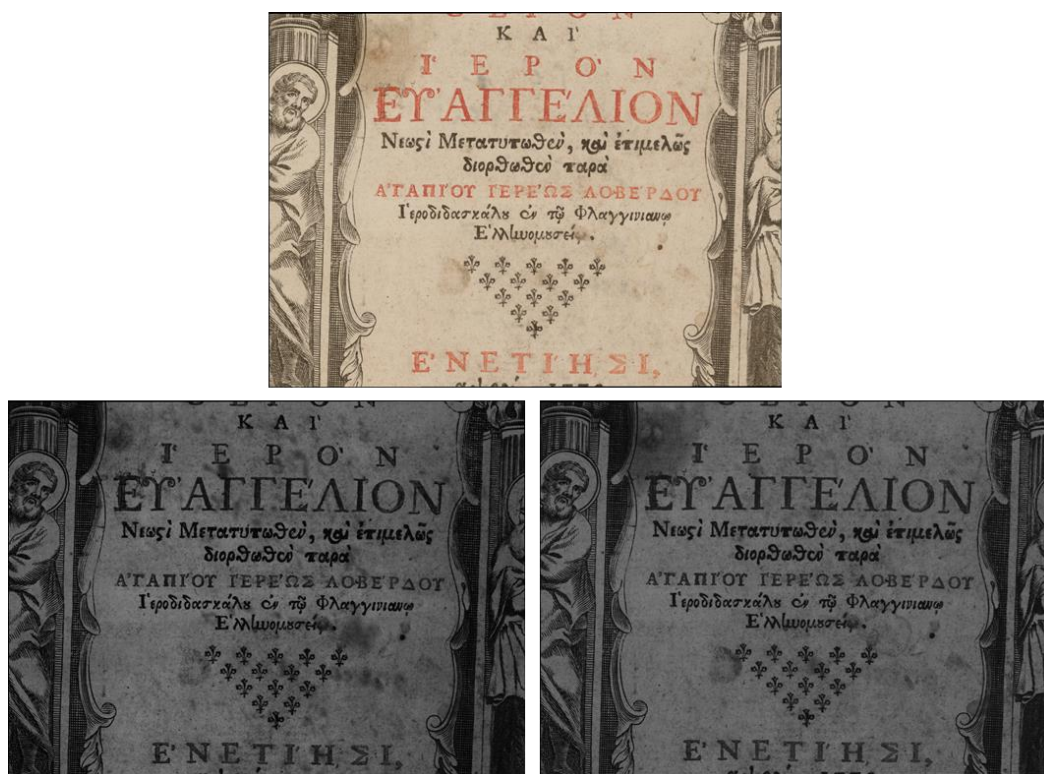
Εικόνα 117. Πολυφασματική εικόνα πίσω όψης (RGB)

Στις επόμενες εικόνες που παρουσιάζονται παρακάτω, οι δύο πρώτες έχουν ληφθεί στο κοντινό υπέρυθρο (NIR) και συγκεκριμένα στα 780 nm και στα 850 nm. Η τρίτη εικόνα αφορά την ίδια περιοχή, και είναι μια ψηφιακή πολυφασματική εικόνα (RGB). Παρατηρείται η ύπαρξη μεταλλικού κλείστρου, στην κάτω αριστερά γωνία του πίσω εξώφυλλου, εύρημα που επιβεβαιώθηκε και μέσω της υπέρυθρης θερμογραφίας.



Εικόνα 118. Πολυφασματικές εικόνες 780 nm, 850nm και RGB

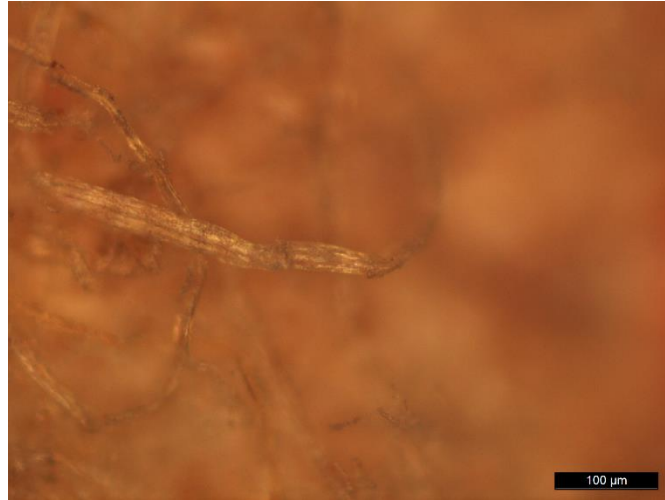
Κλείνοντας, η τελευταία πληροφορία που μας έδωσε η πολυφασματική απεικόνιση, όπως φαίνεται παρακάτω, είναι η μελέτη της πρώτης σελίδας. Στην επάνω ψηφιακή εικόνα RGB, φαίνεται το «κιτρίνισμα» της σελίδας, το οποίο γίνεται πιο ευδιάκριτο και αντιληπτό στις δύο κάτω πολυφασματικές εικόνες που έχουν ληφθεί στα 365 nm (UVA) και 405 nm (Violet). Όπως είναι κατανοητό, οι οργανικοί, λιπαροί λεκέδες φαίνονται πιο έντονα στην υπεριώδη ακτινοβολία (UVA - 365nm), ακόμη και στη δεύτερη εικόνα που οριακά ανήκει στο ορατό φάσμα (Violet - 405nm). Έτσι, μια τέτοια αποκάλυψη μπορεί να βοηθήσει έναν συντηρητή, να έχει μια πιο ακριβή εκτίμηση της κατάστασης διατήρησης του βιβλίου, προάγοντας την επιλογή των βέλτιστων διαδικασιών αποκατάστασης[56, 75, 76].



Εικόνα 119. Εικόνες RGB, 365nm (UVA), 405nm (Violet)

Περνώντας προς τα αποτελέσματα της οπτικής μικροσκοπίας (ΟΜ), παρατίθενται στις εικόνες 120 και 121 παρακάτω, μία ίνα λινού και μία ίνα βαμβακιού, αντίστοιχα, που προέρχονται από σπάραγμα το οποίο πάρθηκε από σελίδα του βιβλίου. Οι δύο ίνες ταυτοποιήθηκαν βάσει των μορφολογικών χαρακτηριστικών τους. Ακόμη, ίδιος τύπος

ινών βρέθηκε και στο προηγούμενο βιβλίο που μελετήθηκε, την παρακλητική, ενώ παράλληλα η προέλευση και των δύο βιβλίων ήταν από βενετικά τυπογραφεία[60, 77].



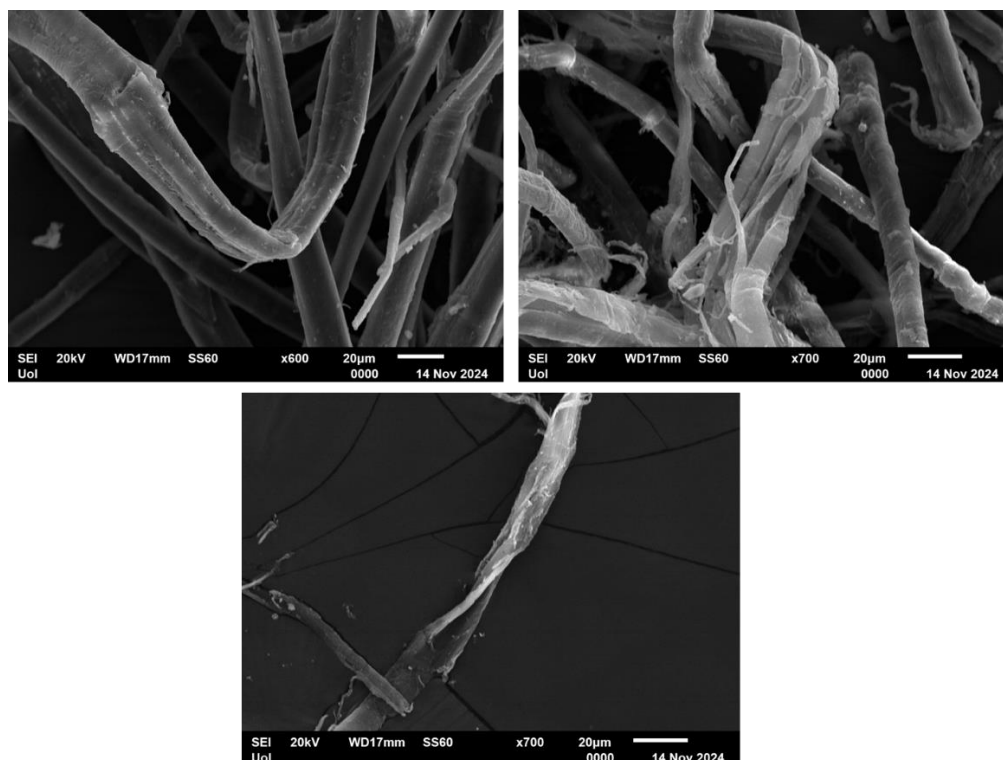
Εικόνα 120. Ινα λινού



Εικόνα 121. Ινα βαμβακιού

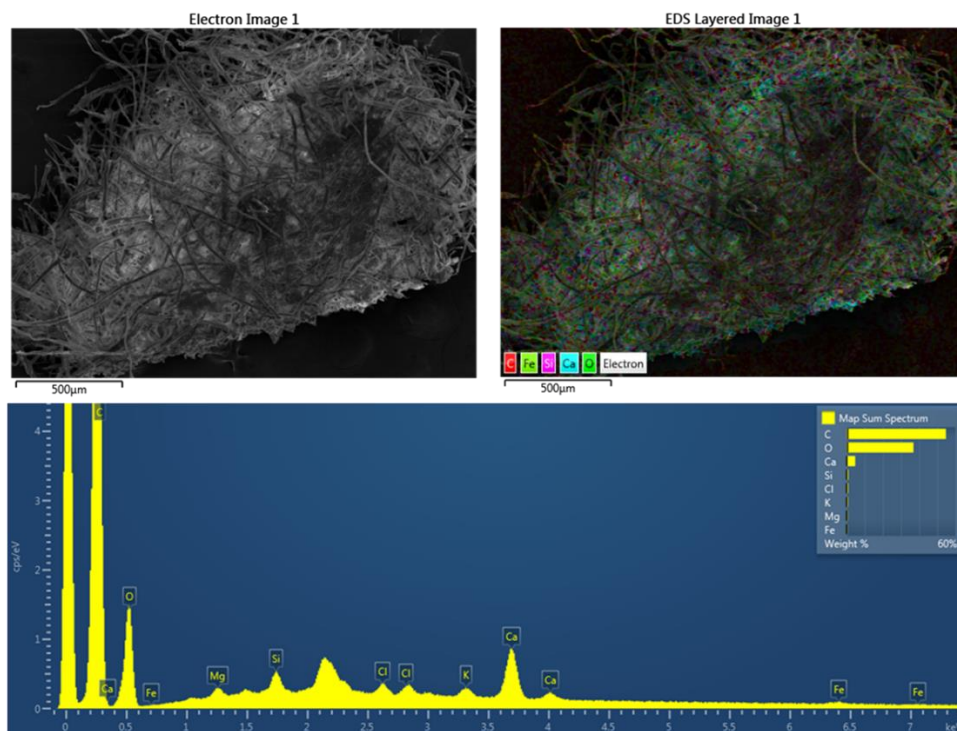
Επίσης, επικουρικά της προηγούμενης τεχνικής εφαρμόστηκε η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM). Σύμφωνα με τις εικόνες που παρατίθενται στη συνέχεια, παρατηρείται, βάσει των μορφολογικών χαρακτηριστικών και σε μεγαλύτερη μεγέθυνση, μία ίνα λινού, μία ίνα κάνναβης και μία ίνα βαμβακιού. Οι τύποι αυτοί των ινών ταυτοποιήθηκαν τόσο μέσω οπτικής μικροσκοπίας στο ευαγγέλιο, όπως

προαναφέρθηκε, όσο και μέσω οπτικής και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας στο πρώτο υπό μελέτη βιβλίο, την παρακλητική.



Εικόνα 122. Ίνα λινού, κάνναβης και βαμβακιού

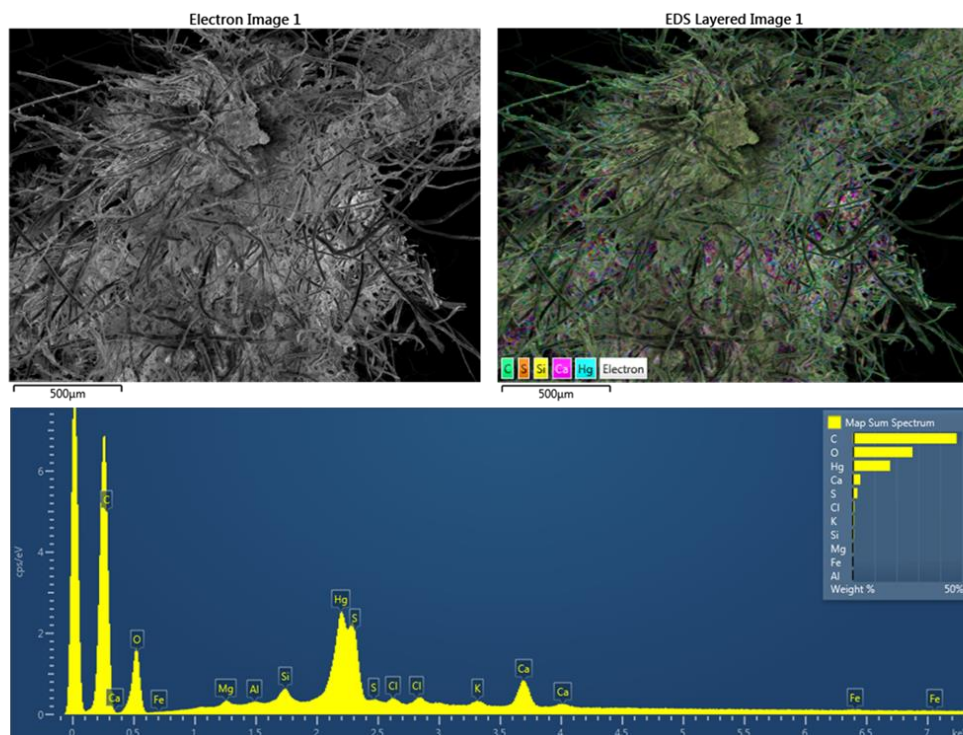
Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης, συνδυαστικά με την ενεργειακή διασπορά ακτίνων-X (SEM-EDX), εφαρμόστηκε για τη στοιχειακή ανάλυση και χαρτογράφηση των μελανιών. Όπως φαίνεται και στο φάσμα της εικόνας 123, δεν υπάρχει κάποιο χαρακτηριστικό στοιχείο στο μαύρο μελάνι (π.χ. Fe, μεταλλογαλλικό μελάνι). Αντιθέτως, παρατηρείται υψηλή ένταση στην κορυφή του άνθρακα, γεγονός που υποδεικνύει την οργανική προέλευση του μαύρου μελανιού (μελάνι άνθρακα). Επίσης, οργανικό ήταν και το μαύρο μελάνι, στην περίπτωση της παρακλητικής.



Εικόνα 123. Χαρτογράφηση και φάσμα δείγματος μαύρου μελανιού

Τέλος, στην περίπτωση της στοιχειακής ανάλυσης και χαρτογράφησης του κόκκινου μελανιού, παρατηρήθηκε υδράργυρος (Hg) καθώς και θείο (S). Αυτά τα δύο στοιχεία που υπάρχουν στο φάσμα της εικόνας 124, δηλώνουν την ανόργανη προέλευση του κόκκινου μελανιού και πιο συγκεκριμένα τη χρήση κιννάβαρης (HgS). Ομοίως με τα προηγούμενα αποτελέσματα, κιννάβαρη βρέθηκε και στο κόκκινο μελάνι της παρακλητικής.

Τα φάσματα EDX κατέγραψαν επίσης, την παρουσία τυπικών στοιχείων, όπως ασβέστιο (Ca), οξυγόνο (O), μαγνήσιο (Mg), αλουμίνιο (Al), πυρίτιο (Si), θείο (S) και χλώριο (Cl), τα οποία συνδέονται κυρίως με τις διεργασίες παρασκευής του χαρτιού, όπως προαναφέρθηκε και στην προηγούμενη μελέτη περίπτωσης (παρακλητική)[57, 58, 78, 79].



Εικόνα 124. Χαρτογράφηση και φάσμα δείγματος κόκκινου μελανιού

Συνοψίζοντας, στην παρούσα μελέτη διερευνήθηκε ένα Ευαγγέλιο του 18ου αιώνα μέσω της συνδυαστικής εφαρμογής πέντε συμπληρωματικών τεχνικών. Η ολοκληρωμένη μεθοδολογική προσέγγιση βασίστηκε στη Lock-in Υπέρυθρη Θερμογραφία (Infrared Thermography, IRT), την Πολυφασματική Απεικόνιση (Multispectral Imaging, MSI), την Οπτική Μικροσκοπία (Optical Microscopy, OM), την Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) και τη Φασματοσκοπία Ενεργειακής Διασποράς Ακτίνων-X (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDX). Η συνδυαστική αξιοποίηση των τεχνικών αυτών επέτρεψε την πολυεπίπεδη διερεύνηση του βιβλιακού τεκμηρίου και παρείχε σημαντικές πληροφορίες σχετικά με τη δομή και την τεχνική της βιβλιοδεσίας, τα διακοσμητικά στοιχεία, επιμέρους φαινόμενα φθοράς και αλλοίωσης, τη μορφολογία των ινών του χαρτιού, καθώς και τη σύσταση των τυπογραφικών μελανιών.

Ειδικότερα, η εφαρμογή της Lock-in Υπέρυθρης Θερμογραφίας συνέβαλε ουσιαστικά στη μη επεμβατική διερεύνηση της βιβλιοδετικής δομής και της κατάστασης διατήρησης του Ευαγγελίου. Η ανάλυση των θερμογραφικών δεδομένων ανέδειξε περιοχές, οι οποίες συσχετίστηκαν με την παρουσία λιπαρών λεκέδων, κατά τόπους υγρασίας και άλλων ανομοιογενειών. Παράλληλα, εντοπίστηκαν οπές που

αποδόθηκαν σε προσβολή από έντομα, παρέχοντας πρόσθετες πληροφορίες για την έκταση και τη χωρική κατανομή επιμέρους φαινομένων φθοράς.

Ιδιαίτερα σημαντική υπήρξε η συμβολή της θερμογραφικής διερεύνησης στην αποκάλυψη κατασκευαστικών χαρακτηριστικών της βιβλιοδεσίας. Ειδικότερα, αναδείχθηκαν τα όρια των καλυμμάτων, τα νεύρα της ράχης, καθώς και τα όρια των κλείστρων. Από τη μορφολογική τους αποτύπωση προέκυψε ότι τα περισσότερα κλείστρα παρουσίαζαν τριγωνική γεωμετρία, με εξαίρεση το άνω κλείστρο της οπίσθιας όψης, το οποίο εμφάνιζε ορθογώνιο σχήμα. Τα ευρήματα αυτά παρείχαν ουσιαστικές πληροφορίες για την κατασκευαστική τεχνική και την εσωτερική οργάνωση της βιβλιοδεσίας.

Επιπροσθέτως, η θερμογραφική μελέτη συνέβαλε στην ανάδειξη ιδιαίτερων χαρακτηριστικών των εσωφύλλων των πινακίδων. Η παρουσία διακόσμου και στηλοθετημένου κειμένου με τυπογραφικά χαρακτηριστικά διαφορετικά από εκείνα του κυρίως σώματος του Ευαγγελίου, υποστηρίζει την πιθανότητα επαναχρησιμοποίησης έντυπου υλικού προερχόμενου από διαφορετικό βιβλίο. Το εύρημα αυτό παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, καθώς δύναται να σχετίζεται με πρακτικές επαναχρησιμοποίησης παλαιότερου έντυπου υλικού, κατά την κατασκευή του βιβλίου.

Συμπληρωματικά, η Πολυφασματική Απεικόνιση εφαρμόστηκε για τη διερεύνηση της εξωτερικής και εσωτερικής επιφάνειας του Ευαγγελίου. Η αξιοποίηση επιλεγμένων φασματικών περιοχών συνέβαλε στη βελτίωση της ευκρίνειας των διακοσμητικών στοιχείων της πρόσθιας και οπίσθιας όψης του δερματόδετου καλύμματος, επιτρέποντας τη σαφέστερη παρατήρηση μορφολογικών λεπτομερειών που ήταν δυσδιάκριτες υπό συμβατικό φωτισμό. Παράλληλα, η MSI ανέδειξε λιπαρούς λεκέδες στις σελίδες του βιβλίου και συνέβαλε συμπληρωματικά στην αποκάλυψη των ορίων των κλείστρων, ενισχύοντας και συσχετίζοντας τις παρατηρήσεις που είχαν προκύψει από τη θερμογραφική διερεύνηση.

Η διερεύνηση του χαρτιού πραγματοποιήθηκε μέσω της συμπληρωματικής εφαρμογής Οπτικής Μικροσκοπίας και Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης. Η παρατήρηση των μορφολογικών χαρακτηριστικών των ινών, έδειξε χαρακτηριστικά που αποδόθηκαν σε λινό και βαμβάκι, καθώς και στην πιθανή παρουσία ινών

κάνναβης. Τα αποτελέσματα αυτά παρείχαν σημαντικές πληροφορίες σχετικά με τις πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή του χαρτιού.

Ιδιαίτερη σημασία παρουσίασε, τέλος, η εφαρμογή της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης σε συνδυασμό με τη Φασματοσκοπία Ενεργειακής Διασποράς Ακτίνων-Χ για τη διερεύνηση των τυπογραφικών μελανιών. Μέσω της στοιχειακής ανάλυσης και χαρτογράφησης αποκτήθηκαν πληροφορίες σχετικά με τη σύσταση των μαύρων και κόκκινων μελανιών. Στην περίπτωση του μαύρου μελανιού, τα αναλυτικά δεδομένα υποστήριζαν την απόδοσή του σε οργανικής προέλευσης υλικό, ενώ η στοιχειακή ανάλυση του κόκκινου μελανιού ανέδειξε έντονη παρουσία υδραργύρου (Hg) και θείου (S). Η συνδυαστική ανίχνευση των δύο αυτών στοιχείων υποστηρίζει ισχυρά την παρουσία θειούχου υδραργύρου (HgS) και, συνεπώς, τη χρήση κιννάβαρης ως κόκκινης χρωστικής.

3.2.3 Μελέτη βιβλίου με κάλυμμα από περγαμηνή

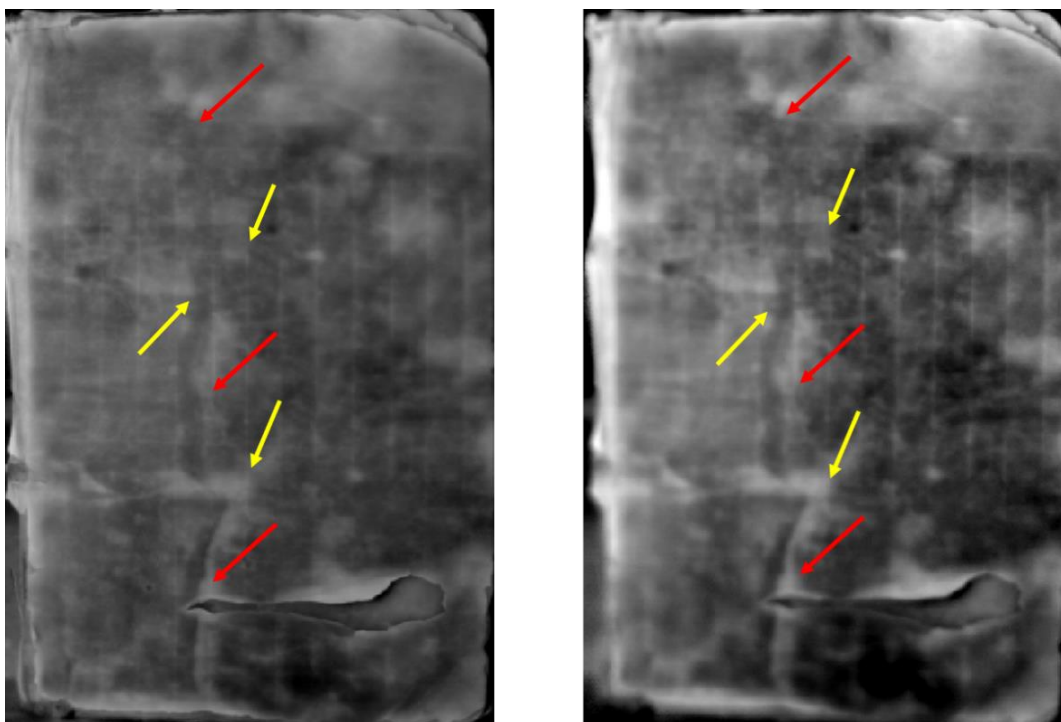
Στην τρίτη και τελευταία μελέτη περίπτωσης αυτού του κεφαλαίου, παρουσιάζεται ένα βιβλίο με κάλυμμα από περγαμηνή. Το κάλυμμα αυτό δεν ανήκε αρχικά στο εν λόγω βιβλίο, και προφανώς είχε τοποθετηθεί σε αυτό σε κάποια μεταγενέστερη επέμβαση. Για τη μελέτη, λοιπόν, αυτού του βιβλίου, εφαρμόστηκαν τρεις μη επεμβατικές και συμπληρωματικές μεταξύ τους τεχνικές, η υπέρυθρη θερμογραφία (IRT), η πολυφασματική απεικόνιση (MSI) και η φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων-Χ (XRF). Έτσι εξήχθησαν σημαντικές πληροφορίες για τη βιβλιοδεσία του βιβλίου, για διάφορα στοιχεία της επιφάνειας, καθώς και για την ποιότητα των μελανιών που χρησιμοποιήθηκαν.



Εικόνα 125. Βιβλίο

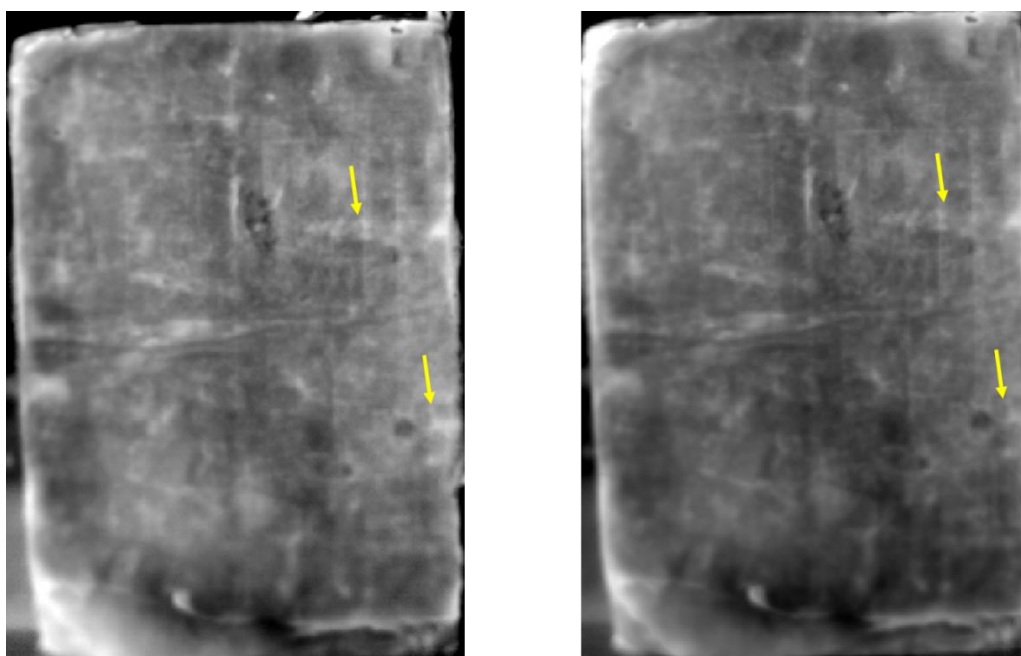
Όσον αφορά την οργανολογία, χρησιμοποιήθηκε η long wave infrared κάμερα στη lock-in θερμογραφία (βλέπε πρώτη και δεύτερη εικόνα του δευτέρου κεφαλαίου, παρακλητική τρίτου κεφαλαίου), η πολυφασματική απεικόνιση (βλέπε δεύτερη εικόνα δευτέρου κεφαλαίου και ευαγγέλιο τρίτου κεφαλαίου), καθώς και το MA-XRF (βλέπε δεύτερη εικόνα δευτέρου κεφαλαίου).

Συνεχίζοντας με την παράθεση των αποτελεσμάτων της υπέρυθρης θερμογραφίας, παρακάτω παρατηρούνται δύο θερμογραφήματα που αντιστοιχούν στην μπροστινή όψη του βιβλίου και δύο θερμογραφήματα που αντιστοιχούν στην πίσω όψη του βιβλίου. Στα δύο πρώτα λοιπόν (εικόνα 126), τα κίτρινα βελάκια υποδεικνύουν τα όρια των νεύρων πάνω στην πινακίδα, τα οποία βρίσκονται κάτω από την περγαμηνή. Τα κόκκινα βελάκια υποδεικνύουν, πιθανώς, τα όρια ενός υφάσματος ενίσχυσης της ράχης.



Εικόνα 126. Θερμογραφήματα μπροστινής όψης

Επιπροσθέτως, στην εικόνα 127, παρατίθενται τα θερμογραφήματα της πίσω όψης και ομοίως τα κίτρινα βελάκια μας δείχνουν τα όρια των νεύρων στην πίσω όψη.



Εικόνα 127. Θερμογραφήματα πίσω όψης

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της πολυφασματικής απεικόνισης, παρακάτω παρατίθενται 19 εικόνες, οι οποίες έχουν ληφθεί σε διαφορετικά μήκη κύματος, από το υπεριώδες (UV), το ορατό (Vis), έως και το κοντινό υπέρυθρο (NIR) (365 nm – 970 nm). Γίνεται αντιληπτό ότι, περνώντας από το υπεριώδες προς το ορατό, βελτιώνεται η ευκρίνεια των γραμμών και, συνεπώς, η αναγνωσιμότητα του κειμένου στο κάλυμμα από περγαμηνή του εξωφύλλου. Ακόμη, προοδευτικά συνεχίζοντας από το ορατό (στην περιοχή του κόκκινου χρώματος) προς το υπέρυθρο, παρατηρείται ο σταδιακός αποχρωματισμός του μελανιού. Αυτό το αποτέλεσμα, μας παραπέμπει πιθανώς, στην ύπαρξη ενός μεταλλογαλλικού μελανιού. Επίσης, στις τελευταίες τέσσερις εικόνες που ανήκουν στην υπέρυθη περιοχή, πέραν από τον αποχρωματισμό του μελανιού, παρατηρούνται και οι εγχάρακτες γραμμές πάνω στις οποίες έχει γραφτεί και οριοθετηθεί το κείμενο, οι οποίες φαίνεται ότι έχουν χαραχθεί χειροκίνητα με τη χρήση ειδικών οργάνων και όχι με μηχανικό πιεστήριο (ύπαρξη μικρών «ατελειών») [10, 80, 81].

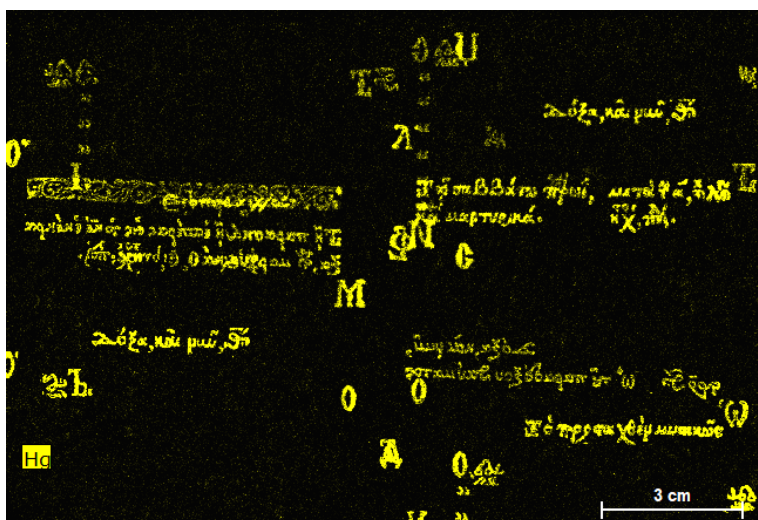
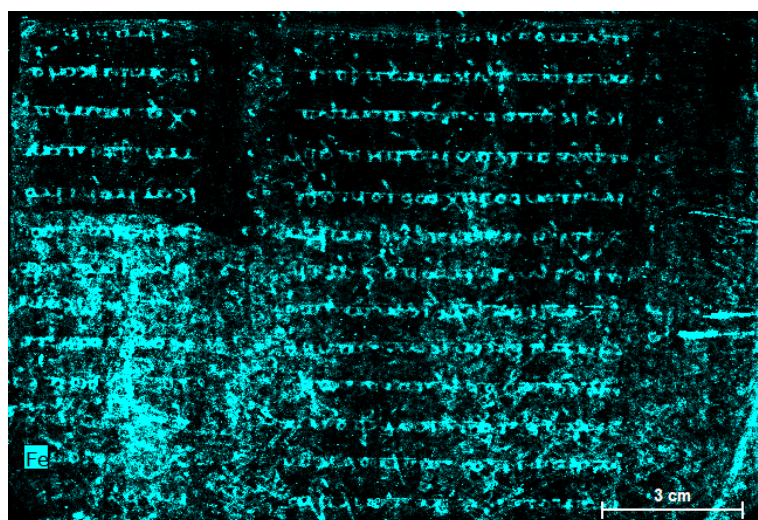
Band	Wavelength (nm)	Color
1	365 (375)	UVA
2	405	Violet
3	430 (435)	Indigo
4	450	Blue
5	470	Blue
6	490 (505)	Cyan
7	515 (525)	Green
8	540 (570)	Green
9	570 (590)	Yellow
10	590 (630)	Amber
11	630 (645)	Red
12	645 (660)	Red
13	660 (700)	Red
14	690 (780)	Deep red
15	780 (850)	Deep red
16	850 (870)	NIR
17	880 (890)	NIR
18	940	NIR
19	970	NIR

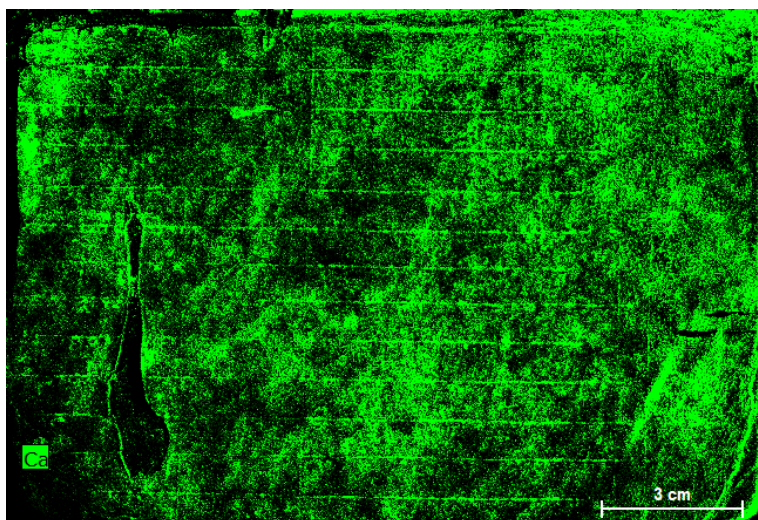
Εικόνα 128. Μήκη κύματος MSI



Εικόνα 129. Πολυφασματικές εικόνες UVA 365nm - NIR 970nm

Τελευταία παρατίθενται τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης και χαρτογράφησης, μέσω MA-XRF. Στην πρώτη εικόνα, παρατηρείται ο χάρτης του σιδήρου (Fe), που αντιστοιχεί στο μελάνι των γραμμάτων και την επιβεβαίωση της ύπαρξης μεταλλογαλλικού μελανιού, εύρημα που επιβεβαιώνεται συνδυαστικά και με τα αποτελέσματα του MSI. Ακόμη, στη δεύτερη εικόνα παρακάτω, αναπαρίσταται ο χάρτη του υδραργύρου (Hg), που αντιστοιχεί σε κόκκινο μελάνι, άρα τη χρήση κιννάβαρης, σε κείμενο που βρίσκεται εσωτερικά του βιβλίου, καθώς και σε αρχικά και κεφαλαία γράμματα. Στην τελευταία εικόνα, παρουσιάζεται ο χάρτης του ασβεστίου (Ca), το οποίο ασβέστιο υπάρχει σε όλη την έκταση, και πιθανώς προέρχεται από την επεξεργασία του δέρματος, προκειμένου να αφαιρεθεί το τριχωτό μέρος, καθώς και να αποκτήσει το δέρμα πιο ανοιχτόχρωμο τόνο[3, 77, 82, 83].





Εικόνα 130. Στοιχειακοί χάρτες MA-XRF

Κλείνοντας, στην τρίτη και τελευταία μελέτη περίπτωσης του παρόντος κεφαλαίου διερευνήθηκε ένα βιβλίο, μέσω της συνδυαστικής εφαρμογής τριών συμπληρωματικών μη καταστροφικών τεχνικών: της Lock-in Υπέρυθρης Θερμογραφίας (Infrared Thermography, IRT), της Πολυφασματικής Απεικόνισης (Multispectral Imaging, MSI) και της Μακροσκοπικής Φασματοσκοπίας Φθορισμού Ακτίνων-X με Σάρωση (Macro X-ray Fluorescence Scanning, MA-XRF).

Ειδικότερα, η εφαρμογή της Lock-in Υπέρυθρης Θερμογραφίας συνέβαλε στη μη επεμβατική διερεύνηση της βιβλιοδεσίας και των υποεπιφανειακών χαρακτηριστικών του βιβλίου. Η ανάλυση επέτρεψε την ανάδειξη δομικών στοιχείων της βιβλιοδετικής κατασκευής, τα οποία δεν ήταν άμεσα ορατά μέσω συμβατικής οπτικής παρατήρησης, όπως τα όρια των νεύρων του βιβλίου.

Η Πολυφασματική Απεικόνιση (MSI) εφαρμόστηκε και συνέβαλε ουσιαστικά στη βελτίωση της ευκρίνειας και της αναγνωσιμότητας των γραμμάτων που διατηρούνται στο κάλυμμα από περγαμηνή. Η αξιοποίηση διαδοχικών φασματικών ζωνών, από την υπεριώδη περιοχή του φάσματος προς το εγγύς υπέρυθρο, ανέδειξε διαφοροποιήσεις στη φασματική απόκριση του μαύρου μελανιού. Ειδικότερα, παρατηρήθηκε προοδευτική μείωση της οπτικής αντίθεσης του μελανιού κατά τη μετάβαση προς μεγαλύτερα μήκη κύματος, συμπεριφορά η οποία αποτέλεσε ένδειξη για την πιθανή παρουσία μεταλλογαλλικού μελανιού. Η συγκεκριμένη απόδοση, η οποία στο στάδιο της MSI είχε χαρακτήρα ποιοτικής εκτίμησης, διερευνήθηκε περαιτέρω μέσω της στοιχειακής χαρτογράφησης MA-XRF.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσίασαν οι απεικονίσεις στην εγγύς υπέρυθρη περιοχή, στις οποίες, πέραν της μεταβολής της οπτικής απόκρισης του μελανιού, αναδείχθηκαν εγγάρακτες γραμμές που λειτουργούσαν ως οδηγοί για τη χάραξη, οριοθέτηση και ευθυγράμμιση του κειμένου. Οι μικρές μορφολογικές αποκλίσεις και ανομοιομορφίες που παρατηρήθηκαν στη διάταξη των γραμμών, υποστηρίζουν την ερμηνεία ότι αυτές δημιουργήθηκαν χειροκίνητα με τη χρήση κατάλληλου εργαλείου χάραξης και όχι μέσω μηχανικής διαδικασίας εκτύπωσης. Το εύρημα αυτό παρέχει πρόσθετες πληροφορίες σχετικά με την τεχνική προετοιμασίας της επιφάνειας γραφής.

Συμπληρωματικά, η εφαρμογή της MA-XRF επέτρεψε τη μη καταστροφική στοιχειακή χαρτογράφηση των μελανιών και τη χωρική διερεύνηση της κατανομής χαρακτηριστικών στοιχείων. Ιδιαίτερα σημαντική υπήρξε η χαρτογράφηση του σιδήρου (Fe), η χωρική κατανομή του οποίου παρουσίασε σαφή συσχέτιση με περιοχές του μαύρου κειμένου. Το εύρημα αυτό, σε συνδυασμό με τη φασματική συμπεριφορά που είχε προηγουμένως παρατηρηθεί μέσω MSI, υποστηρίζει ισχυρά την απόδοση του μαύρου υλικού γραφής σε μελάνι με βάση τον σίδηρο και, ειδικότερα, σε μεταλλογαλλικό μελάνι.

Παράλληλα, η στοιχειακή χαρτογράφηση ανέδειξε την παρουσία υδραργύρου (Hg) σε περιοχές κόκκινου κειμένου, καθώς και σε επιλεγμένα αρχικά και κεφαλαία γράμματα. Η χωρική συσχέτιση του Hg με τις αντίστοιχες ερυθρές περιοχές υποστηρίζει την απόδοση του κόκκινου υλικού σε χρωστική με βάση τον υδράργυρο και τη χρήση κιννάβαρης (HgS).

Επιπροσθέτως, στους στοιχειακούς χάρτες καταγράφηκε εκτεταμένη παρουσία ασβεστίου (Ca) στην επιφάνεια του περγαμινού καλύμματος. Η ευρεία κατανομή του στοιχείου, δύναται να συσχετιστεί με τις παραδοσιακές διαδικασίες κατεργασίας του δέρματος για την παραγωγή περγαμινής, και ειδικότερα με τη χρήση ασβεστούχων λουτρών κατά τα στάδια αποτρίχωσης και προετοιμασίας του δέρματος, καθώς και την επιδίωξη απόκτησης πιο ανοιχτόχρωμου τόνου.

3.3 Μερικά συμπεράσματα κεφαλαίου

Συνολικά, η συνδυαστική εφαρμογή και η αξιολόγηση μέσω συμπληρωματικών τεχνικών, κατέστησε δυνατή μια ολοκληρωμένη και πολυπαραμετρική διερεύνηση των τριών υπό μελέτη ιστορικών βιβλιακών τεκμηρίων. Η επιλογή των επιμέρους τεχνικών προσαρμόστηκε στα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά και στα διαφορετικά ερευνητικά ερωτήματα κάθε βιβλίου, επιτρέποντας τη συλλογή συμπληρωματικών πληροφοριών σχετικά με τη βιβλιοδετική δομή, τα υποεπιφανειακά χαρακτηριστικά της ένωσης του σώματος του βιβλίου με τις πινακίδες, την κατάσταση διατήρησης, τη μορφολογία και τη σύσταση των ινών του χαρτιού, τα διακοσμητικά στοιχεία, τα υλικά γραφής και τα τυπογραφικά μελάνια, καθώς και τα χαρακτηριστικά του περγαμηνού καλύμματος στο τρίτο υπό εξέταση βιβλίο.

Η Lock-in Υπέρυθρη Θερμογραφία (IRT) αποτέλεσε σημαντικό εργαλείο για τη μη επεμβατική διερεύνηση της βιβλιοδετικής δομής και των υποεπιφανειακών χαρακτηριστικών των βιβλίων. Μέσω της θερμογραφικής διερεύνησης αναδείχθηκαν επιμέρους κατασκευαστικά στοιχεία της βιβλιοδεσίας, ενώ παράλληλα εντοπίστηκαν περιοχές διαφοροποιημένης θερμικής απόκρισης, που συσχετίστηκαν με επιμέρους φαινόμενα φθοράς, όπως πιθανή παρουσία υγρασίας, αποκολλήσεις, οπές από προσβολή εντόμων και λιπαρές επικαθίσεις. Με τον τρόπο αυτό, η IRT συνέβαλε τόσο στην πληρέστερη κατανόηση της κατασκευαστικής δομής των βιβλίων, καθώς απουσιάζουν ορισμένα δομικά χαρακτηριστικά που απαντώνται σε πιο σύνθετες κατασκευές (κώδικες - βιβλία υψηλότερης αξίας), όσο και στην αξιολόγηση της κατάστασης διατήρησής τους.

Η Πολυφασματική Απεικόνιση (MSI) παρείχε συμπληρωματικές πληροφορίες για διαφορετικά χαρακτηριστικά των εξεταζόμενων τεκμηρίων. Στην περίπτωση του Ευαγγελίου, συνέβαλε στην ανάδειξη των διακοσμητικών στοιχείων του δερματόδετου καλύμματος, στον εντοπισμό λιπαρών λεκέδων και στη διερεύνηση κατασκευαστικών χαρακτηριστικών των κλείστρων, συμπληρώνοντας τα αντίστοιχα θερμογραφικά ευρήματα. Στην περίπτωση του τρίτου βιβλίου, η MSI συνέβαλε στη βελτίωση της ευκρίνειας και της αναγνωσιμότητας του κειμένου, στην ανάδειξη των εγχάρακτων οδηγών γραφής, καθώς και στην ποιοτική διερεύνηση του μελανιού.

Παράλληλα, η Οπτική Μικροσκοπία (ΟΜ) και η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM), οι οποίες εφαρμόστηκαν στα δύο πρώτα βιβλία, επέτρεψαν τη μορφολογική διερεύνηση και τον χαρακτηρισμό των ινών του χαρτιού, παρέχοντας σημαντικές πληροφορίες σχετικά με τις πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή του. Η συμπληρωματική εφαρμογή της Φασματοσκοπίας Ενεργειακής Διασποράς Ακτίνων-Χ (EDX) παρείχε, επιπλέον, πληροφορίες σχετικά με τη στοιχειακή σύσταση των τυπογραφικών μελανιών, συμβάλλοντας στην περαιτέρω διερεύνηση και τον χαρακτηρισμό των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή των βιβλίων.

Στο τρίτο υπό μελέτη βιβλίο, η εφαρμογή της Μακροσκοπικής Φασματοσκοπίας Φθορισμού Ακτίνων-Χ με Σάρωση (ΜΑ-ΧRF) επέτρεψε τη χωρική χαρτογράφηση της κατανομής των επιμέρους στοιχείων, παρέχοντας σημαντικές πληροφορίες σχετικά με τα υλικά γραφής και το περγαμινό υπόστρωμα. Η συσχέτιση των αποτελεσμάτων της ΜΑ-ΧRF, με τη φασματική συμπεριφορά που είχε καταγραφεί μέσω MSI, επέτρεψε την πληρέστερη διερεύνηση της φύσης των μελανιών, αναδεικνύοντας χαρακτηριστικά που σχετίζονται με τη χρήση μελανιού με βάση τον σίδηρο (μεταλλογαλλικό μελάνι), καθώς και κόκκινου μελανιού με βάση τον υδράργυρο (κιννάβαρη). Παράλληλα, η χαρτογράφηση του ασβεστίου στο περγαμινό υπόστρωμα παρείχε πρόσθετες πληροφορίες που δύνανται να συσχετιστούν με τις διαδικασίες κατεργασίας του δέρματος για την παραγωγή της περγαμινής.

Ως εκ τούτου, η συσχέτιση και συνεκτίμηση των θερμογραφικών, πολυφασματικών, μικροσκοπικών και στοιχειακών δεδομένων (EDX, ΧRF) επέτρεψε την πληρέστερη κατανόηση της υλικής και κατασκευαστικής υπόστασης των τριών βιβλίων, καθώς και της κατάστασης διατήρησής τους. Η συνδυαστική αυτή προσέγγιση ανέδειξε τη σημασία της εφαρμογής συμπληρωματικών τεχνικών στη μελέτη σύνθετων αντικειμένων πολιτιστικής κληρονομιάς, όπως τα ιστορικά βιβλία, στα οποία συνυπάρχουν διαφορετικά οργανικά και ανόργανα υλικά με διακριτές φυσικοχημικές ιδιότητες, μηχανισμούς φθοράς και απαιτήσεις διατήρησης. Συνολικά, η συμπληρωματική εφαρμογή των επιμέρους τεχνικών μη καταστροφικής αξιολόγησης συνέβαλε στη διαμόρφωση ενός αξιόπιστου, επιστημονικού και διαγνωστικού υποβάθρου για την τεκμηρίωση των υλικών, των τεχνικών κατασκευής και της κατάστασης διατήρησης των εξεταζόμενων αντικειμένων. Η πολυπαραμετρική αυτή

προσέγγιση υποστήριξε τον ορθολογικό σχεδιασμό στοχευμένων, συμβατών και επιστημονικά τεκμηριωμένων επεμβάσεων συντήρησης.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 3- ΒΙΒΛΙΑ (ΚΩΔΙΚΕΣ)

1. Γκλινός, Α., *Τα βιβλία και τα αρχεία*, ed. Ε. Οδυσσέας. 1995.
2. Αλεξάνδρου, Μ., *Παλαιογραφία Βυζαντινής Μουσικής [Προπτυχιακό εγχειρίδιο]*, ed. Α.Α.Ε. Κάλλιπος. 2017.
3. Zervos, S., *Συντήρηση και Διατήρηση Χαρτιού, Βιβλίων και Αρχειακού Υλικού*. 2015.
4. Λίτσας, Ε.Κ., *Σύντομη εισαγωγή στην ελληνική παλαιογραφία και κωδικολογία*. 2001.
5. Viñas-Caron, L.C., et al., *A biological reading of a palimpsest*. iScience, 2023. **26**(6): p. 106786.
6. Mioni, E., *Εισαγωγή στην ελληνική παλαιογραφία*. 1998.
7. Bloom, J., *Papermaking: The Historical Diffusion of an Ancient Technique*. 2017. p. 51-66.
8. Μαριολόπουλος Θανάσης, Α.-Μ.Ε., *Το Δέρμα Δομή - Τεχνολογία - Φθορά - Συντήρηση - Ανάλυση*, ed. Ε.Ε. ΙΩΝ. 2005.
9. Nastova, I., et al., *Spectroscopic analysis of pigments and inks in manuscripts: I. Byzantine and post-Byzantine manuscripts (10–18th century)*. Vibrational Spectroscopy, 2013. **68**: p. 11–19.
10. Corregidor, V., et al. *Study of Iron Gall Inks, Ingredients and Paper Composition Using Non-Destructive Techniques*. Heritage, 2019. **2**, 2691-2703 DOI: 10.3390/heritage2040166.
11. Díaz, R.J., et al., *New insights into iron-gall inks through the use of historically accurate reconstructions*. Heritage Science, 2018. **6**.
12. Bulska, E. and B. Wagner, *Chapter 17 A study of ancient manuscripts exposed to iron-gall ink corrosion*, in *Comprehensive Analytical Chemistry*. 2004, Elsevier. p. 755-788.
13. Boyatzis, S.C., G. Velivasaki, and E. Malea, *A study of the deterioration of aged parchment marked with laboratory iron gall inks using FTIR-ATR spectroscopy and micro hot table*. Heritage Science, 2016. **4**(1): p. 13.
14. Vandenabeele, P. and L. Moens, *Chapter 14 Pigment identification in illuminated manuscripts*. Comprehensive Analytical Chemistry, 2004. **42**: p. 635-662.
15. Kolar, J., et al., *Historical iron gall ink containing documents — Properties affecting their condition*. Analytica Chimica Acta, 2006. **555**(1): p. 167-174.

16. SISTACH, N.F.A.M.C. *FTIR Technique Used to Study Acidic Paper Manuscripts Dating from the Thirteenth to the Sixteenth Century from the Archive of the Crown of Aragon*. 2011.
17. Henniges, U., et al., *Iron gall ink-induced corrosion of cellulose: Aging, degradation and stabilization. Part 2: Application on historic sample material*. Cellulose, 2008. **15**: p. 861-870.
18. Vornicu, N., N. Melniciuc Puica, and E. Ardelean, *Red Pigments Used for Writing and Illuminating Manuscripts*. Scientific Annals of the Alexandru Ioan Cuza University, 2013. **1**: p. 75-87.
19. Nastova, I., et al., *Micro-Raman spectroscopic analysis of inks and pigments in illuminated medieval old-Slavonic manuscripts*. Journal of Raman Spectroscopy, 2012. **43**: p. 1729-1736.
20. Vetter, W., et al., *Materials and techniques used for the “Vienna Moamin”: multianalytical investigation of a book about hunting with falcons from the thirteenth century*. Heritage Science, 2021. **9**.
21. Wehling, B., et al., *Investigation of pigments in medieval manuscripts by micro Raman spectroscopy and total reflection X-Ray fluorescence spectrometry*. Microchimica Acta, 1999. **130**: p. 253-260.
22. Vlad, A.M., et al., *Regional stylistic and technical variations in some Romanian manuscripts*. European Journal of Science and Theology, 2011. **7**: p. 91-102.
23. Boyles, E.V., *Hand Bookbinding: Materials, Methods, and Techniques as they Relate to Preservation and Conservation*. The iJournal: Student Journal of the Faculty of Information, 2017. **2**(2).
24. Calà, E., et al., *The Messale Rosselli: Scientific investigation on an outstanding 14th century illuminated manuscript from Avignon*. Journal of Archaeological Science: Reports, 2019. **23**: p. 721-730.
25. Szirmai, J.A., *The Archaeology Of Medieval Bookbinding*. 1999.
26. Abbott, K., *Bookbinding: A Step-by-step Guide*. 2010: Crowood Press.
27. Roberts M., E.D., *Bookbinding and the conservation of books*. 1982.
28. Χούλης, K., *H BYZANTINH BIBAIOΔΕΣΙΑ. ΙΣΤΟΡΙΑ, ΤΕΧΝΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗ*. 1999.
29. Gallo, F. and M. Hey, *FOXING—A NEW APPROACH*. The Paper Conservator, 1988. **12**(1): p. 101-102.
30. Gallo, F., G. Pasquariello, and F. Rocchetti, *Biological Investigation on Sizings for Permanent Papers*. 1998. **19**(2): p. 61-84.
31. Zervos, S., *Revising Established Tenets in Paper Conservation*. Procedia - Social and Behavioral Sciences, 2013. **73**: p. 35-42.
32. Mecklenburg, M., *Micro Climates and Moisture Induced Damage to Paintings*. Conference on Micro Climates in Museums, 2007.

33. Michalski, S., *Climate Guidelines for Heritage Collections: Where We Are in 2014 and How We Got Here_with Addendum.*” *Proceedings of the Smithsonian Institution Summit on the Museum Preservation Environment*, Smithsonian Institution,. 2016.
34. Mecklenburg, M., *Determining the Acceptable Ranges of Relative Humidity And Temperature in Museums and Galleries.* 2007.
35. Anders, M., *Book and Paper Preservation.* Handbook of Paper and Board: Second Edition, 2013. **2**: p. 1087-1108.
36. Verticchio, E., et al., *Climate-induced risk for the preservation of paper collections: Comparative study among three historic libraries in Italy.* Building and Environment, 2021. **206**: p. 108394.
37. Williams, C., 6 - *Preservation*, in *Managing Archives*, C. Williams, Editor. 2006, Chandos Publishing. p. 167-200.
38. Varfi, G.T., et al. *Evaluation of Materials and Techniques of a Nineteenth Century Hieratic Manuscript.* in *Advanced Nondestructive and Structural Techniques for Diagnosis, Redesign and Health Monitoring for the Preservation of Cultural Heritage.* 2024. Cham: Springer Nature Switzerland.
39. Blake, J., *On Defining the Cultural Heritage.* International and Comparative Law Quarterly, 2008. **49**(1): p. 61-85.
40. Vecco, M., *A definition of cultural heritage: From the tangible to the intangible.* Journal of Cultural Heritage, 2010. **11**(3): p. 321-324.
41. Orazi, N., *Mid-wave Infrared Reflectography and Thermography for the Study of Ancient Books: A Review.* Studies in Conservation, 2020. **65**(8): p. 437-449.
42. Avdelidis, N.P. and A. Moropoulou, *Applications of infrared thermography for the investigation of historic structures.* Journal of Cultural Heritage, 2004. **5**(1): p. 119-127.
43. Avdelidis, N.P. and A. Moropoulou, *Emissivity considerations in building thermography.* Energy and Buildings, 2003. **35**(7): p. 663-667.
44. Avdelidis, N.P., A. Moropoulou, and E. Delegou, *A thermographic study for the assessment of historic structures.* 2004.
45. Mercuri, F., et al., *Metastructure of illuminations by infrared thermography.* Journal of Cultural Heritage, 2018. **31**: p. 53-62.
46. Mercuri, F., et al., *Infrared Thermography Applied to the Study of Cultural Heritage.* International Journal of Thermophysics, 2015. **36**(5): p. 1189-1194.
47. Mercuri, F., et al., *Pulsed Thermography Applied to the Study of Cultural Heritage.* Applied Sciences, 2017. **7**(10).

48. Mercuri, F., et al., *Active infrared thermography applied to the investigation of art and historic artefacts*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2011. **104**(2): p. 475.
49. Kordatos, E., et al., *Application of IR thermography to damage characterization of structures and the diagnosis of historic monuments*. 2012, Conference: 5th International Conference on Emerging Technologies in Non-Destructive Testing, NDT. 77-81.
50. Kordatos, E.Z., et al., *Infrared thermographic inspection of murals and characterization of degradation in historic monuments*. Construction and Building Materials, 2013. **48**: p. 1261-1265.
51. Moropoulou, A., et al., *Infrared thermographic assessment of materials & techniques for the protection of cultural heritage*. Proc SPIE, 2001. **4548**: p. 313-318.
52. Moropoulou, A., et al., *Non-destructive techniques as a tool for the protection of built cultural heritage*. Construction and Building Materials, 2013. **48**: p. 1222-1239.
53. Varfi, G.T., et al. *Nondestructive Assessment of Post-Byzantine Icon*. in *Advanced Nondestructive and Structural Techniques for Diagnosis, Redesign and Health Monitoring for the Preservation of Cultural Heritage*. 2022. Cham: Springer International Publishing.
54. Πλουμίδης, Γ.Σ., *Το βενετικό τυπογραφείο του Αγίου Γεωργίου (1850-1882)*. The Gleaner, 2016. **8**(0): p. 169-185.
55. Πλουμίδης, Γ.Σ., *Τα παλαιά ελληνικά βιβλία της Μαρκιανής Βιβλιοθήκης Βενετίας με προσθήκη αγνώστων εκδόσεων. Παράρτημα: Μονόφυλλα του τέλους του ΙΗ' αιώνα*. The Gleaner, 2016. **9**(0): p. 221-273.
56. Tonazzini, A., et al., *Analytical and mathematical methods for revealing hidden details in ancient manuscripts and paintings: A review*. Journal of Advanced Research, 2019. **17**: p. 31-42.
57. Cicero, C., F. Pinzari, and F. Mercuri, *18th Century knowledge on microbial attacks on parchment: Analytical and historical evidence*. International Biodeterioration & Biodegradation, 2018. **134**: p. 76-82.
58. Espejo, T., et al., *Microscopic and spectroscopic techniques for the study of paper supports and textile used in the binding of hispano-arabic manuscripts from Al-Andalus: A transition model in the 15th century*. Journal of Cultural Heritage, 2010. **11**(1): p. 50-58.
59. Dragojević, A., et al., *Characterization of seventeenth century papers from Valvasor's collection of the Zagreb Archdiocese*. Heritage Science, 2021. **9**(1): p. 35.
60. Karydis, C., et al., *IDENTIFICATION OF FIBRES FROM BYZANTINE AND POST-BYZANTINE ICONS OF THE MUSEUM OF BYZANTINE CULTURE IN THESSALONIKI: USE OF OM, SEM AND SPSS*

- ANALYSIS. *Mediterranean Archaeology and Archaeometry*, 2019. **19**: p. 103-116.
61. Valente, A., *Changes in Print Paper During the 19th Century* 2012.
 62. Kostadinovska, M., Z. Spirovskaa, and T. Taylor, *A procedure for identifying cellulose fibers in paper artifacts*. 2016. 156-162.
 63. Renouard, S., et al., *Characterization of ultrasonic impact on coir, flax and hemp fibers*. *Materials Letters*, 2014. **129**: p. 137-141.
 64. Conners, T.E., & Banerjee, S. , *Surface Analysis of Paper* (1995).
 65. Brückle, I. *Aspects of the use of alum in historical papermaking*. 1992.
 66. Abdel-Maksoud, G., *Analytical techniques used for the evaluation of a 19th century quranic manuscript conditions*. *Measurement*, 2011. **44**(9): p. 1606-1617.
 67. Pessanha, S., et al., *Hg diffusion in books of XVIII and XIX centuries by synchrotron microprobe*. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2009. **64**(8): p. 805-807.
 68. Pessanha, S., M. Manso, and M.L. Carvalho, *Application of spectroscopic techniques to the study of illuminated manuscripts: A survey*. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2012. **71-72**: p. 54-61.
 69. Vornicu, N., et al., *Analytical techniques used for the characterization and authentication of six ancient religious manuscripts (XVIII–XIX centuries)*. *Microscopy Research and Technique*, 2015. **78**(1): p. 70-84.
 70. Cosentino, A., *Identification of pigments by multispectral imaging; a flowchart method*. *Heritage Science*, 2014. **2**(1): p. 8.
 71. Li, H., et al., *A high-efficiency acquisition method of LED-multispectral images based on frequency-division modulation and RGB camera*. *Optics Communications*, 2021. **480**: p. 126492.
 72. Kawakami, R., et al. *High-resolution hyperspectral imaging via matrix factorization*. in *CVPR 2011*. 2011.
 73. Simon Chane, C., et al., *Integration of 3D and multispectral data for cultural heritage applications: Survey and perspectives*. *Image and Vision Computing*, 2013. **31**(1): p. 91-102.
 74. Jones, C., et al., *Understanding multispectral imaging of cultural heritage: Determining best practice in MSI analysis of historical artefacts*. *Journal of Cultural Heritage*, 2020. **45**: p. 339-350.
 75. Hain, M., J. Bartl, and V. Jacko, *Multispectral analysis of cultural heritage artefacts*. *Measurement Science Review*, 2003. **3**.
 76. Perino, M., et al. *New Frontiers in the Digital Restoration of Hidden Texts in Manuscripts: A Review of the Technical Approaches*. *Heritage*, 2024. **7**, 683-696 DOI: 10.3390/heritage7020034.

77. Bicchieri, M., et al., *Microscopic observations of paper and parchment: the archaeology of small objects*. Heritage Science, 2019. **7**(1): p. 47.
78. Pereira, F., et al., *Synergism between SEM/EDX microanalysis and multivariate analysis for a suitable classification of Roman and Byzantine papyri*. Microchemical Journal, 2021. **160**: p. 105688.
79. Hajji, L., et al., *Conservation of Moroccan Manuscript Papers Aged 150, 200 and 800 Years. Analysis by Infrared Spectroscopy (ATR-FTIR), X-Ray Diffraction (XRD), and Scanning Electron Microscopy Energy Dispersive Spectrometry (SEM-EDS)*. Spectrochimica Acta Part A Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2015. **136**: p. 1038-1046.
80. López-Bal-domero, A.B., et al., *Ink classification in historical documents using hyperspectral imaging and machine learning methods*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2025. **335**: p. 125916.
81. Havermans, J., H. Aziz, and H. Scholten, *Non Destructive Detection of Iron Gall Inks by Means of Multispectral Imaging Part 1: Development of the Detection System*. Restaurator-international Journal for The Preservation of Library and Archival Material - RESTAURATOR, 2003. **24**: p. 55-60.
82. Luízar Obregón, C., et al., *XRF elemental analysis of inks in South American manuscripts from 1779 to 1825*. Heritage Science, 2021. **9**(1): p. 147.
83. Maor, Y., P. Shor, and Z. Aizenshtat, *White halos surrounding the Dead Sea scrolls*. Journal of Cultural Heritage, 2017. **28**: p. 90-98.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 – ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 – ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΑ

4.1 Σκοπός του κεφαλαίου

Στο τελευταίο κεφάλαιο της παρούσας διδακτορικής διατριβής παρουσιάζεται η εφαρμογή τεχνικών μη καταστροφικού ελέγχου για τη μελέτη έξι μεταλλικών νομισμάτων, καθώς και η αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας φυσικών γελών (physical gels) για τον καθαρισμό των επιφανειών τους.

Αρχικά, πραγματοποιήθηκε η αξιολόγηση των νομισμάτων με τη χρήση της Πολυφασματικής Απεικόνισης (Multispectral Imaging, MSI), της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης σε συνδυασμό με Φασματοσκοπία Ενεργειακής Διασποράς Ακτίνων-X (Scanning Electron Microscopy – Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, SEM-EDX), της Οπτικής Μικροσκοπίας (Optical Microscopy, OM) και της Προφίλομετρίας (Profilometry). Η συνδυαστική εφαρμογή των παραπάνω τεχνικών επέτρεψε την τεκμηρίωση της κατάστασης διατήρησης των νομισμάτων, την καταγραφή των μορφολογικών χαρακτηριστικών των επιφανειών τους, καθώς και τη διερεύνηση της στοιχειακής σύστασης των μεταλλικών κραμάτων, αλλά και των αλάτων και των επικαθίσεων της επιφάνειας.

Στη συνέχεια, παρασκευάστηκαν φυσικές γέλες (physical gels) με βάση τον πολυσακχαρίτη Agar, σύμφωνα με καθιερωμένα πρωτόκολλα της διεθνούς βιβλιογραφίας. Οι γέλες εφαρμόστηκαν στις επιφάνειες των μεταλλικών νομισμάτων με στόχο την απομάκρυνση επιφανειακών αλάτων και των επικαθίσεων, επιδιώκοντας έναν αποτελεσματικό και ελεγχόμενο καθαρισμό με τη μικρότερη δυνατή επέμβαση στο αντικείμενο.

Μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας καθαρισμού, τα νομίσματα εξετάστηκαν εκ νέου με τις ίδιες τεχνικές μη καταστροφικού ελέγχου, προκειμένου να αξιολογηθεί συγκριτικά η επίδραση της επέμβασης. Η επαναληπτική αυτή διερεύνηση επέτρεψε την εκτίμηση της αποτελεσματικότητας των agar gels ως προς την απομάκρυνση των επικαθίσεων, καθώς και την αξιολόγηση της ασφάλειας της εφαρμοζόμενης μεθόδου, διασφαλίζοντας ότι ο καθαρισμός πραγματοποιήθηκε χωρίς να προκληθούν ανεπιθύμητες αλλοιώσεις στο αυθεντικό υλικό των νομισμάτων.

4.2 Physical Gels

Το 2003, ο Richard Wolbers εισήγαγε τη χρήση άκαμπτων γελών από τον πολυσακχαρίτη άγαρ (rigid agar gels) ως μέθοδο καθαρισμού. Ωστόσο, ο καθαρισμός ενός έργου τέχνης αποτελεί μία εξαιρετικά λεπτή και μη αναστρέψιμη διαδικασία στο πεδίο της συντήρησης. Έτσι, η εφαρμογή κατάλληλων και επιστημονικά τεκμηριωμένων μεθόδων καθαρισμού, με σκοπό την απομάκρυνση ανεπιθύμητων ή διαβρωμένων υλικών, καθίσταται ζωτικής σημασίας[1-3].

Επί του παρόντος, τα gels και τα συστήματα διασποράς (dispersions), έχουν καθιερωθεί ως βασικά εργαλεία π.χ. στη συντήρηση ζωγραφικής ή λίθου, ενώ η χρήση τους στη συντήρηση μετάλλων εξακολουθεί να είναι περιορισμένη[4-8]. Ακόμη, στο πλαίσιο του λεγόμενου «χημικού καθαρισμού», είναι δυνατόν να σχεδιαστούν και να εφαρμοστούν ποικίλα συστήματα, ανάλογα με τα επιδιωκόμενα αποτελέσματα, όπως καθαροί διαλύτες ή μίγματα διαλυτών (υδατικά ή μη υδατικά διαλύματα)[9]. Η ενσωμάτωση επιφανειοδραστικών ουσιών, χηλικών παραγόντων ή άλλων χημικών ενώσεων δύναται να ενισχύσει τη στοχευμένη δράση των συστημάτων αυτών, συμβάλλοντας στην επίτευξη των επιθυμητών στόχων. Το παραγόμενο σύστημα καθαρισμού, εφαρμόζεται συνήθως απευθείας στην επιφάνεια του έργου τέχνης με τη χρήση βαμβακοφόρου στυλεού (μπατονέτα) ή πινέλο. Όμως, εναλλακτικά, είναι δυνατόν να παρασκευαστούν ειδικά σχεδιασμένα gels, τα οποία εφαρμόζονται στην διαβρωμένη επιφάνεια, επιτρέποντας στον συντηρητή μεγαλύτερο βαθμό ελέγχου και ακρίβειας, κατά τη διαδικασία του καθαρισμού, μειώνοντας παράλληλα τον κίνδυνο της διάχυσης των διαλυτών στο υπόστρωμα[10-19].

Μεταξύ των ισχυρών φυσικών γελών (physical gels), ορισμένοι πολυσακχαρίτες, όπως το άγαρ, μπορεί να σχηματίσει ημι-άκαμπτα δίκτυα, όταν παρασκευάζονται κατάλληλα. Η διαδικασία παρασκευής περιλαμβάνει τη διασπορά της σκόνης άγαρ σε νερό, και στη συνέχεια, τη θέρμανση έως την πλήρη διάλυση και την ελεγχόμενη ψύξη (σε θερμοκρασία δωματίου), κατά την οποία επέρχεται ο σχηματισμός. Στα συστήματα αυτά, οι αλυσίδες των πολυσακχαριτών οργανώνονται σε διατεταγμένες δομές διπλής έλικας μέσω δεσμών υδρογόνου, δημιουργώντας ένα τρισδιάστατο πορώδες δίκτυο που συγκρατεί νερό. Το άγαρ εξάγεται από διάφορα είδη κόκκινης άλγης (red algae) και αποτελείται από ένα μείγμα αγαρόζης και αγαροπηκτίνης. Οι σχετικές αναλογίες

των συστατικών αυτών, ποικίλλουν ανάλογα με το είδος της άλγης και τη διαδικασία παρασκευής[20-28].

Αξίζει να σημειωθεί ότι τα φυσικά agar gels, χαρακτηρίζονται από «θερμοαντιστρεψιμότητα», καθώς η με αύξηση της θερμοκρασίας ρευστοποιούνται και αποσταθεροποιούνται, ενώ κατά την ψύξη επέρχεται εκ νέου ο σχηματισμός τους. Παρουσιάζουν, επιπλέον, ιδιαίτερα ενδιαφέροντα χαρακτηριστικά για τους σκοπούς της συντήρησης, όπως υψηλή αποτελεσματικότητα και ευελιξία στην απομάκρυνση διαφορετικών τύπων ρύπων από ποικίλα υποστρώματα, χαμηλό βαθμό επίδρασης στο έργο τέχνης, χαμηλό κόστος, περιβαλλοντικά φιλική («πράσινη») προσέγγιση, καθώς και δυνατότητα εφαρμογής σε διαφορετικές μορφές και υπό ποικίλες περιβαλλοντικές συνθήκες[21, 29-33].

Συνολικά, το agar gel έχει συμβάλει στην «ανανέωση» της έννοιας της επέμβασης στη συντήρηση, ξεκινώντας από τη βιωσιμότητα του υλικού, καθώς και την ευελιξία των τρόπων εφαρμογής του, παρέχοντας τη δυνατότητα αντιμετώπισης σύνθετων προβλημάτων. Συγκριτικά με άλλα gels, υπερτερεί ως προς την ικανότητά του να προσαρμόζεται σε διαφορετικές συνθήκες εφαρμογής, παρέχοντας τη δυνατότητα ρύθμισης των φυσικών και χημικών του ιδιοτήτων[10, 20, 34-36].

Αξίζει να σημειωθεί ότι το Nevek gel αποτελεί γέλη βασισμένη στον πολυσακχαρίτη Agar (agar-based gel), καθώς προέρχεται από το ίδιο βασικό υλικό, το οποίο έχει υποστεί κατάλληλη προγενέστερη επεξεργασία. Στη διεθνή βιβλιογραφία αναφέρεται ως agar-based peelable gel, λόγω της δυνατότητάς του να αφαιρείται εύκολα από την επιφάνεια του αντικειμένου μετά την εφαρμογή του, χωρίς να αφήνει υπολείμματα.

Ένα από τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα του Nevek gel είναι η δυνατότητα ενσωμάτωσής του σε μη πολικούς οργανικούς διαλύτες, γεγονός που διευρύνει σημαντικά το εύρος των ρύπων και των προϊόντων αλλοίωσης που μπορούν να απομακρυνθούν κατά τη διαδικασία του καθαρισμού. Επιπλέον, τόσο το Agar όσο και το Nevek επιτρέπουν την ενσωμάτωση ποικίλων χημικών παραγόντων, όπως οργανικών διαλυτών, χηλικών παραγόντων και επιφανειοδραστικών ουσιών, προσαρμόζοντας τις ιδιότητές τους στις απαιτήσεις κάθε εφαρμογής.

Η δυνατότητα αυτή προσδίδει στις γέλες που βασίζονται στον πολυσακχαρίτη Agar υψηλό βαθμό ευελιξίας και ελεγχόμενης δράσης, καθιστώντας τις ιδιαίτερα

αποτελεσματικά υλικά καθαρισμού στη συντήρηση έργων τέχνης και αντικειμένων πολιτιστικής κληρονομιάς. Παράλληλα, η αναστρεψιμότητα της εφαρμογής τους, η περιορισμένη διείσδυση υγρασίας στο υπόστρωμα και η δυνατότητα στοχευμένης μεταφοράς δραστικών ουσιών συμβάλλουν στην ασφαλή και ήπια απομάκρυνση ανεπιθύμητων επικαθίσεων, σύμφωνα με τις θεμελιώδεις αρχές της σύγχρονης επιστήμης της συντήρησης [11, 37-40].

4.3 Διερεύνηση μέσω μη καταστροφικών τεχνικών της αποτελεσματικότητας του καθαρισμού νομισμάτων με χρήση γελών

Για τη μελέτη των μεταλλικών αντικειμένων που ανήκουν στην πολιτιστική κληρονομιά, εφαρμόζονται ευρέως μη καταστροφικές αναλυτικές τεχνικές, οι οποίες παρέχουν πολύτιμες πληροφορίες χωρίς να επηρεάζουν την ακεραιότητα των αντικειμένων. Η εφαρμογή των τεχνικών αυτών αποσκοπεί τόσο στη διερεύνηση των υλικών κατασκευής και της κατάστασης διατήρησης των μεταλλικών αντικειμένων, όσο και στην αξιολόγηση των επεμβάσεων καθαρισμού και, γενικότερα, των διαδικασιών συντήρησης.

Μέσω της συγκριτικής ανάλυσης, πριν και μετά των επεμβάσεων συντήρησης, καθίσταται δυνατή η εκτίμηση της αποτελεσματικότητας και της ασφάλειας των εφαρμοζόμενων μεθόδων, συμβάλλοντας στη λήψη τεκμηριωμένων αποφάσεων για τη βέλτιστη διαχείριση και διατήρηση των μεταλλικών τεχνουργημάτων της πολιτιστικής κληρονομιάς [41-55].

Στο εν λόγω κεφάλαιο, αρχικά πραγματοποιήθηκε μη καταστροφική αξιολόγηση των νομισμάτων πριν τον καθαρισμό με agar gels, με τη χρήση της Πολυφασματικής Απεικόνισης (Multispectral Imaging, MSI) για την αποτύπωση της χωρικής κατανομής αλάτων και επικαθίσεων σε ολόκληρη την επιφάνεια, της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης σε συνδυασμό με Φασματοσκοπία Ενεργειακής Διασποράς Ακτίνων-X (Scanning Electron Microscopy – Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, SEM-EDX) για τη μελέτη της μορφολογίας επιφανειακών αλάτων, επικαθίσεων και φθορών λόγω χρήσης/παλαιότητας, καθώς και προσδιορισμός της σύστασης του μεταλλικού κράματος και χημικό χαρακτηρισμό των αλάτων, της Οπτικής Μικροσκοπίας (Optical

Microscopy, OM) επίσης για τη μελέτη της μορφολογίας των επιφανειακών αλάτων, επικαθίσεων και φθορών και της Προφίλομετρίας (Profilometry) για ποσοτική εκτίμηση της μικροτοπογραφίας και μεταβολής της τραχύτητας της επιφάνειας.

Για τις μετρήσεις, όπως προαναφέρθηκε, εφαρμόστηκε η Πολυφασματική Απεικόνιση (MSI, Multispectral Imaging) (Βλ. Κεφάλαια 2,3), η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης συνδυαστικά με Ενεργειακή Διασπορά Ακτινών-X (SEM-EDX, Scanning Electron Microscopy- Energy Dispersive X-rays) (Βλ. Κεφάλαιο 2), η Οπτική Μικροσκοπία (OM, Optical Microscopy) (Βλ. Κεφάλαιο 2), καθώς και η Προφίλομετρία (Profilometry) (white light profilometer TMS-1200, Polytec GmbH, Waldbronn, Germany), όπου εικόνες δύο και τριών διαστάσεων μπορούν να ληφθούν, με ανάλυση $634.35 \text{ nm} \times 634.52 \text{ nm}$ [56].

Για τη διεξαγωγή της πειραματικής διαδικασίας χρησιμοποιήθηκαν έξι μεταλλικά νομίσματα, τα οποία βάσει της σύστασής τους, αποτελούνται από κράματα χαλκού. Οι περισσότερες «σύγχρονες» δραχμές (ιδίως μετά τη δεκαετία του 1950) ήταν κατασκευασμένες από κράματα χαλκού και περιείχαν στη σύστασή τους στοιχεία όπως νικέλιο ή αργίλιο (σύμφωνα με τα δεδομένα της Τράπεζας της Ελλάδος). Ομοίως, η σύσταση στα αμερικανικά one cent του 1996 και του 1988 που μελετήθηκαν, αποτελείται από κράμα χαλκού και ψευδαργύρου (σύμφωνα με το αμερικανικό επίσημο United States Mint (U.S. Mint) - Ομοσπονδιακό Νομισματοκοπείο των Ηνωμένων Πολιτειών).



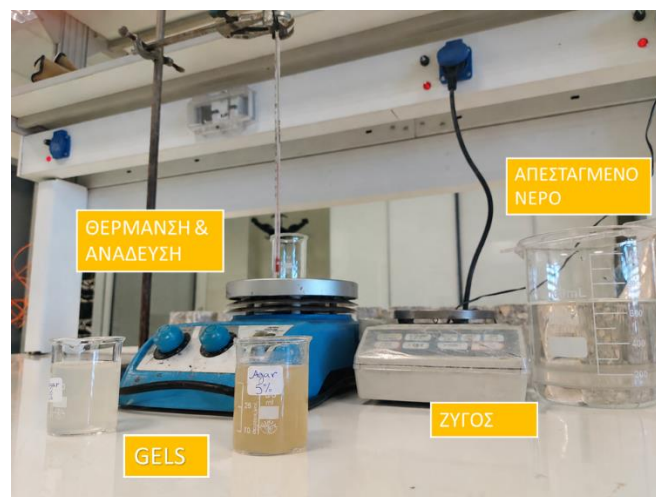
Εικόνα 131. Μεταλλικά νομίσματα

Όσον αφορά στον καθαρισμό, παρασκευάστηκαν βάσει βιβλιογραφικών δεδομένων, γέλες από τον πολυσακχαρίτη Άγαρ (Agar), οι οποίες εφαρμόστηκαν ελεγχόμενα στις επιφάνειες των νομισμάτων. Στόχος της εφαρμογής τους ήταν η απομάκρυνση επιφανειακών αλάτων και επικαθίσεων, μέσω της ελεγχόμενης επέμβασης στην επιφάνεια των μεταλλικών αντικειμένων.

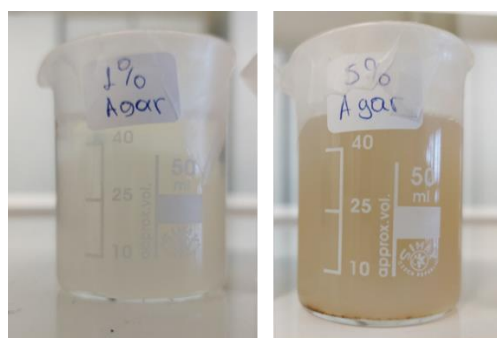
Για την παρασκευή των γελών Άγαρ (agar gels) επιλέχθηκαν δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις, 1% και 5%, οι οποίες αντιστοιχούν στη χαμηλότερη και υψηλότερη περιεκτικότητα σε πολυσακχαρίτη, αντίστοιχα, με απεσταγμένο νερό ως διαλύτη. Η διαδικασία παρασκευής ακολουθήθηκε ομοίως και για τις δύο συγκεντρώσεις και περιλάμβανε θέρμανση του συστήματος στους 90 °C υπό συνεχή ανάδευση, έως την πλήρη ομογενοποίησή του. Ακολούθως, τα παρασκευασθέντα συστήματα αφέθηκαν να ψυχθούν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, με αποτέλεσμα τη σταδιακή στερεοποίηση και τον σχηματισμό των αντίστοιχων φυσικών γελών (physical gels) [10, 11].



Εικόνα 132. Παρασκευή Agar gel



Εικόνα 133. Παρασκευή των gels



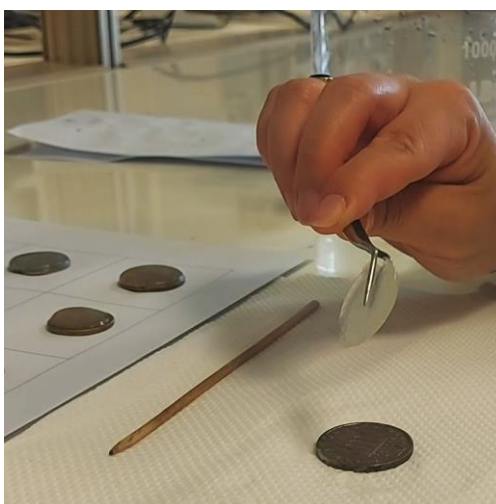
Εικόνα 134. Gels

Όπως προαναφέρθηκε, για την πειραματική διαδικασία χρησιμοποιήθηκαν έξι μεταλλικά νομίσματα, στις επιφάνειες των οποίων επιλέχθηκε η εφαρμογή γελών Άγαρ

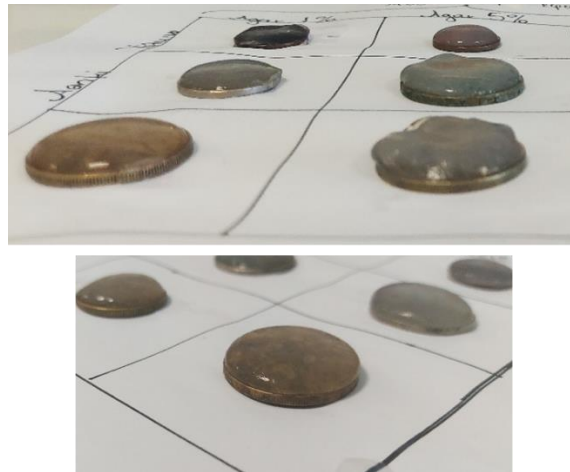
δύο διαφορετικών συγκεντρώσεων, 1% και 5%. Η επιλογή των συγκεκριμένων συγκεντρώσεων βασίστηκε στις διαφορετικές ρεολογικές ιδιότητες των αντίστοιχων συστημάτων. Ειδικότερα, η γέλη Άγαρ 1% παρουσίαζε χαμηλότερο ιξώδες και, κατά συνέπεια, αυξημένη ευχέρεια κατά την εφαρμογή της στην επιφάνεια των νομισμάτων, ενώ η γέλη Άγαρ 5% αντιστοιχούσε στη μέγιστη περιεκτικότητα σε πολυσακχαρίτη που επιλέχθηκε στο πλαίσιο της παρούσας πειραματικής διαδικασίας.

Οι γέλες παρασκευάστηκαν σύμφωνα με τη διαδικασία που περιγράφηκε προηγουμένως και εφαρμόστηκαν στις επιφάνειες των νομισμάτων σε θερμή κατάσταση, πριν από την ολοκλήρωση της διαδικασίας στερεοποίησής τους, ώστε να διατηρούν επαρκή ρευστότητα και να διευκολύνεται η ομοιόμορφη και ελεγχόμενη εφαρμογή τους. Για κάθε νόμισμα πραγματοποιήθηκαν τέσσερις κύκλοι εφαρμογής, με διάρκεια παραμονής της γέλης στην επιφάνεια περίπου μία ώρα ανά κύκλο.

Μετά την ολοκλήρωση κάθε κύκλου καθαρισμού, η απομάκρυνση της στερεοποιημένης γέλης πραγματοποιήθηκε εύκολα και μηχανικά με τη χρήση λαβίδας. Η διαδικασία ολοκληρωνόταν με ήπιο επιφανειακό καθαρισμό μέσω βαμβακοφόρου στυλεού (μπατονέτα), προκειμένου να απομακρυνθούν τυχόν εναπομείναντα υπολείμματα ή επικαθίσεις.



Εικόνα 135. Αφαίρεση gel με χρήση λαβίδας



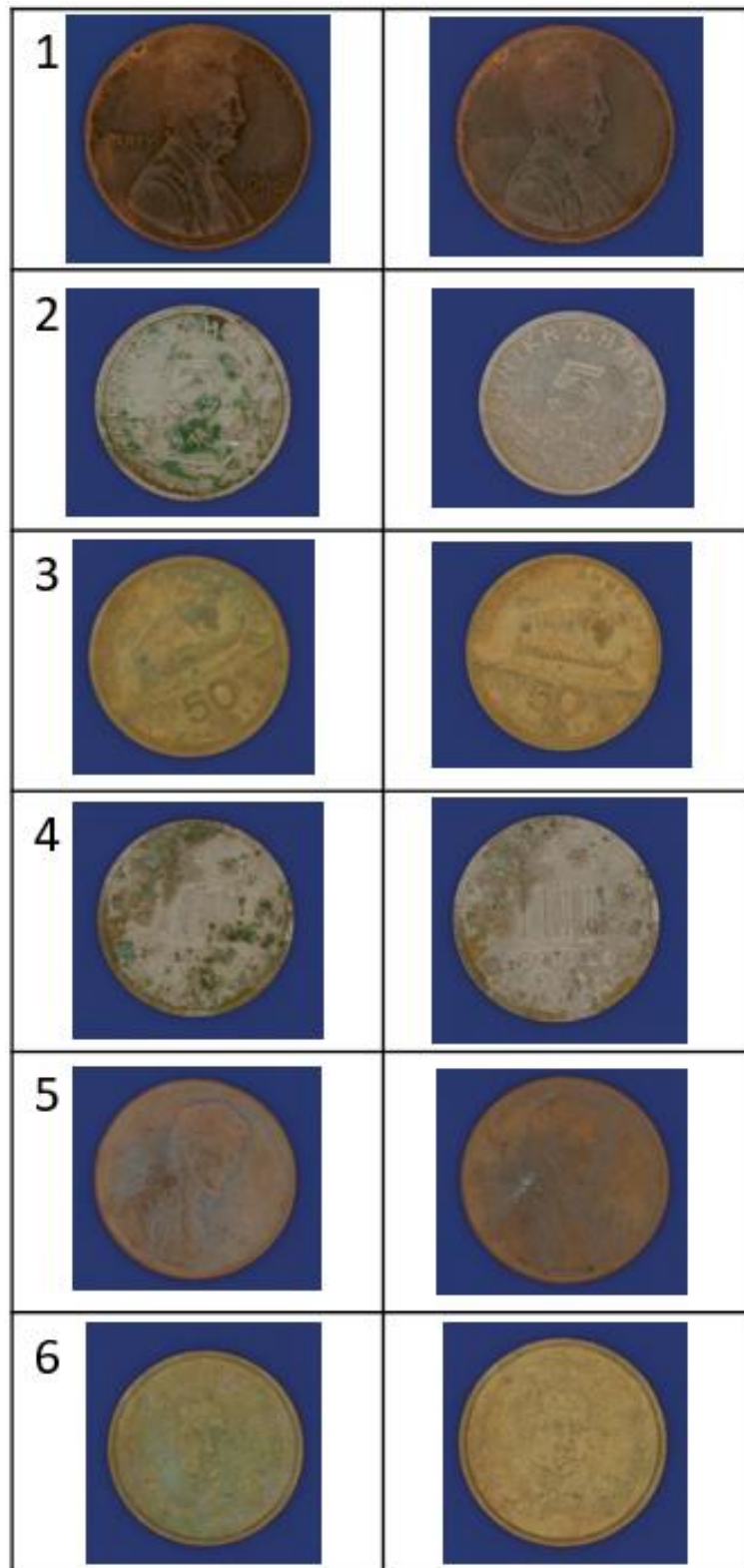
Εικόνα 136. Εφαρμογή των gels στα νομίσματα

Τέλος, η επανεξέταση των νομισμάτων μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας καθαρισμού, μέσω της εκ νέου εφαρμογής των τεχνικών μη καταστροφικού ελέγχου, επιβεβαίωσε, σε όλες τις εξεταζόμενες περιπτώσεις, την αποτελεσματική απομάκρυνση των επιφανειακών αλάτων και των ανεπιθύμητων επικαθίσεων. Η συγκριτική αξιολόγηση των αποτελεσμάτων πριν και μετά την επέμβαση, με το σύνολο των εφαρμοζόμενων αναλυτικών τεχνικών, κατέδειξε την αποτελεσματικότητα της μεθόδου καθαρισμού, χωρίς να προκύπτουν ενδείξεις ανεπιθύμητης αλλοίωσης ή επιβάρυνσης των εξεταζόμενων μεταλλικών επιφανειών. Ως εκ τούτου, τα αποτελέσματα τεκμηριώνουν την καταλληλότητα των γελών Άγαρ (agar gels) ως ενός ελεγχόμενου, επαρκούς και ασφαλούς συστήματος καθαρισμού για τα μεταλλικά νομίσματα που εξετάστηκαν στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την εφαρμογή της Πολυφασματικής Απεικόνισης (Multispectral Imaging, MSI). Στον πρώτο πίνακα παρατίθενται συγκριτικά οι απεικονίσεις των έξι μεταλλικών νομισμάτων πριν και μετά την εφαρμογή των γελών καθαρισμού. Ειδικότερα, στην πρώτη στήλη παρουσιάζονται τα νομίσματα πριν από την εφαρμογή των γελών, ενώ στη δεύτερη στήλη αποτυπώνεται η κατάσταση των ίδιων νομισμάτων μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας καθαρισμού.

Οι απεικονίσεις αποκτήθηκαν με τη χρήση του συστήματος Πολυφασματικής Απεικόνισης και αποδίδονται ως έγχρωμες εικόνες υψηλής ανάλυσης, RGB (Red, Green, Blue). Η συγκριτική παράθεση των εικόνων πριν και μετά την επέμβαση επιτρέπει την άμεση οπτική αξιολόγηση των μεταβολών που επήλθαν στις επιφάνειες

των νομισμάτων και, ειδικότερα, της απομάκρυνσης επιφανειακών αλάτων και ανεπιθύμητων επικαθίσεων μετά την εφαρμογή των γελών καθαρισμού.

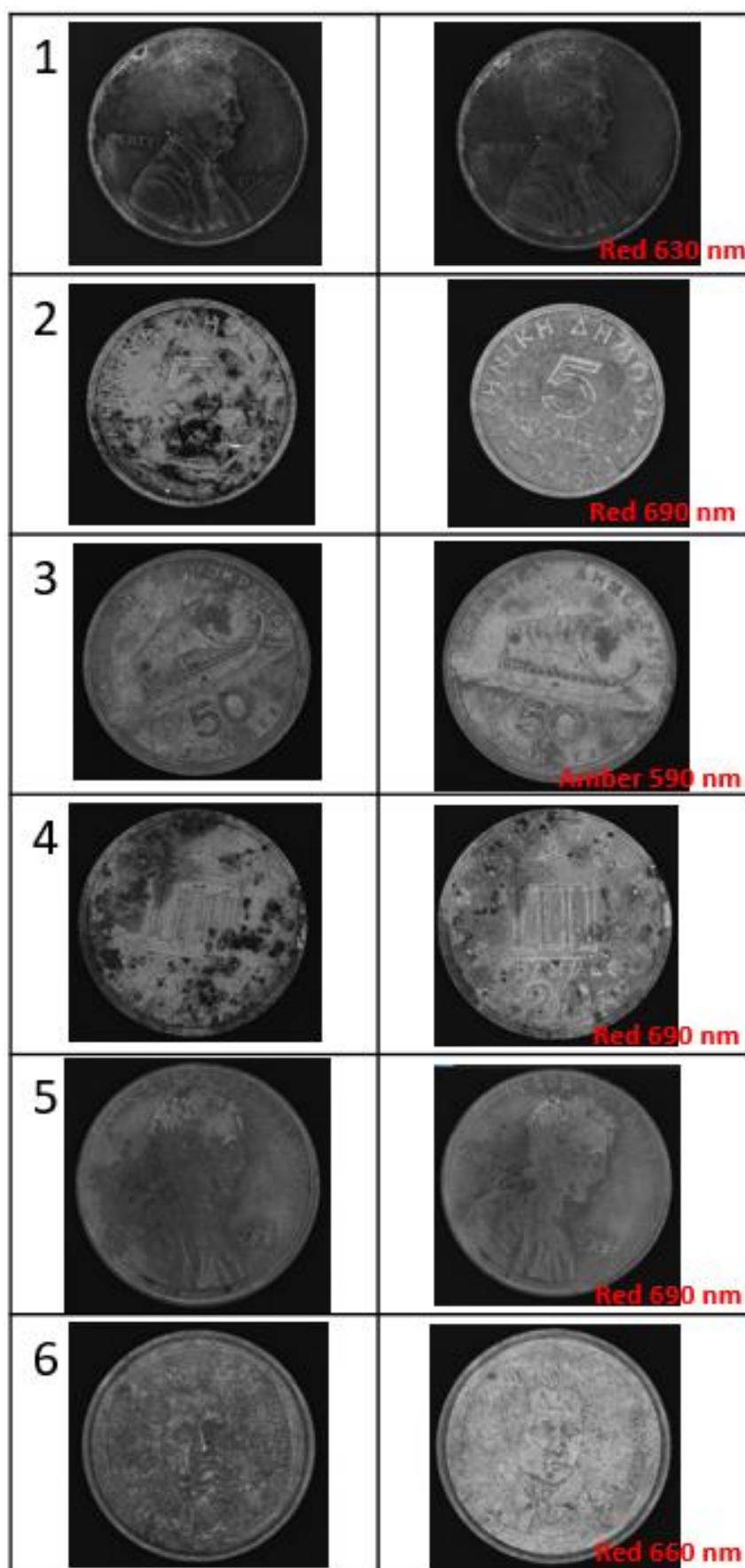


Εικόνα 137. Πολυφασματικές εικόνες RGB πριν (πρώτη στήλη) και μετά (δεύτερη στήλη) τον καθαρισμό με gels

Στον δεύτερο πίνακα παρουσιάζονται εκ νέου τα έξι εξεταζόμενα νομίσματα, διατηρώντας την ίδια σειρά παρουσίασης, μέσω επιλεγμένων απεικονίσεων που αποκτήθηκαν υπό διαφορετικές συνθήκες προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Η επιλογή των συγκεκριμένων μηκών κύματος πραγματοποιήθηκε με στόχο την περαιτέρω διερεύνηση των επιφανειακών χαρακτηριστικών των νομισμάτων και την ενίσχυση της οπτικής ανάδειξης των μεταβολών που προέκυψαν μετά τη διαδικασία καθαρισμού.

Ειδικότερα, για το πρώτο νόμισμα επιλέχθηκε απεικόνιση υπό προσπίπτουσα ακτινοβολία κόκκινου φωτός στα 630 nm (red incident light), ενώ για το δεύτερο νόμισμα χρησιμοποιήθηκε προσπίπτουσα ακτινοβολία κόκκινου φωτός στα 690 nm. Στην περίπτωση του τρίτου νομίσματος εφαρμόστηκε προσπίπτουσα ακτινοβολία φωτός στα 590 nm (amber incident light). Για το τέταρτο και το πέμπτο νόμισμα επιλέχθηκε εκ νέου προσπίπτουσα ακτινοβολία κόκκινου φωτός στα 690 nm, ενώ για το έκτο και τελευταίο νόμισμα χρησιμοποιήθηκε προσπίπτουσα ακτινοβολία κόκκινου φωτός στα 660 nm.

Η αξιοποίηση των επιλεγμένων φασματικών ζωνών επέτρεψε τη σαφέστερη ανάδειξη επιφανειακών διαφοροποιήσεων, οι οποίες δεν ήταν πάντοτε εξίσου ευδιάκριτες στις συμβατικές RGB απεικονίσεις, ενισχύοντας κατ' αυτόν τον τρόπο τη συγκριτική αξιολόγηση της κατάστασης των νομισμάτων πριν και μετά την εφαρμογή των γελών καθαρισμού.



Εικόνα 138. Πολυφασματικές εικόνες σε διάφορα μήκη κύματος πριν (πρώτη στήλη) και μετά τον καθαρισμό (δεύτερη στήλη)

Συμπερασματικά, η συγκριτική αξιολόγηση των αποτελεσμάτων που παρουσιάζονται στους δύο πίνακες καταδεικνύει τη σαφή βελτίωση της επιφανειακής κατάστασης των νομισμάτων μετά την εφαρμογή των γελών καθαρισμού. Ειδικότερα, στις απεικονίσεις πριν από την επέμβαση παρατηρείται εντονότερη παρουσία επιφανειακών αλάτων και επικαθίσεων, τα οποία σχετίζονται με τη χρήση και την παλαιότητα των μεταλλικών αντικειμένων. Αντίθετα, μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας καθαρισμού, οι επιφάνειες των νομισμάτων εμφανίζονται σαφώς καθαρότερες, με αισθητά περιορισμένη παρουσία των παραπάνω επιφανειακών σχηματισμών.

Ειδικότερα, τα αποτελέσματα του πρώτου πίνακα, στον οποίο παρατίθενται οι υψηλής ανάλυσης RGB απεικονίσεις των νομισμάτων πριν και μετά την επέμβαση, επιτρέπουν την άμεση μακροσκοπική και συγκριτική αξιολόγηση της κατάστασης των επιφανειών τους. Στην πρώτη στήλη διακρίνονται οι επιφανειακές αλλοιώσεις, τα άλατα και οι επικαθίσεις που χαρακτηρίζουν την αρχική κατάσταση των νομισμάτων, ενώ στη δεύτερη στήλη καταγράφεται εμφανής βελτίωση της επιφανειακής τους κατάστασης μετά την εφαρμογή των γελών. Η απομάκρυνση σημαντικού μέρους των ανεπιθύμητων επιφανειακών σχηματισμών, καθιστά σαφέστερα τα μορφολογικά χαρακτηριστικά των νομισμάτων και τεκμηριώνει την αποτελεσματικότητα της εφαρμοζόμενης διαδικασίας καθαρισμού.

Παράλληλα, τα αποτελέσματα του δεύτερου πίνακα, ο οποίος περιλαμβάνει απεικονίσεις των ίδιων νομισμάτων σε συγκεκριμένα μήκη κύματος, παρέχουν συμπληρωματικές πληροφορίες και ενισχύουν τη συγκριτική διερεύνηση των επιφανειακών μεταβολών. Η επιλογή του καταλληλότερου μήκους κύματος για κάθε νόμισμα συνέβαλε στην ενίσχυση της αντίθεσης και, κατά συνέπεια, στη σαφέστερη ανάδειξη διαφοροποιήσεων που δεν ήταν πάντοτε εξίσου ευδιάκριτες στις συμβατικές RGB απεικονίσεις. Με τον τρόπο αυτό, κατέστη δυνατή η πιο στοχευμένη αξιολόγηση των διαφορών μεταξύ της αρχικής κατάστασης των νομισμάτων και της κατάστασής τους μετά την εφαρμογή των γελών καθαρισμού.

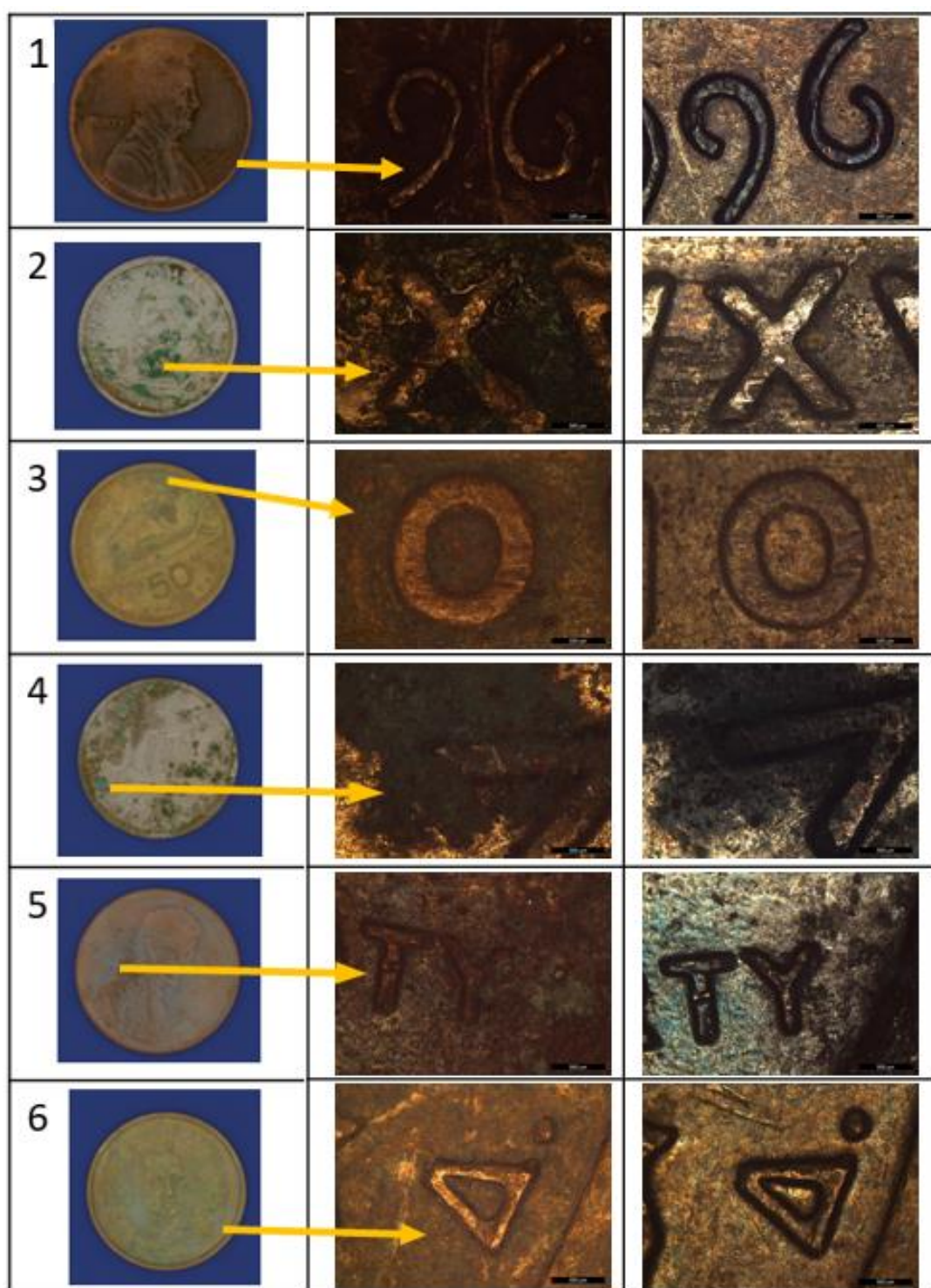
Συνολικά, τα αποτελέσματα της Πολυφασματικής Απεικόνισης επιβεβαιώνουν την αποτελεσματικότητα της εφαρμοζόμενης μεθόδου ως προς την απομάκρυνση επιφανειακών αλάτων και ανεπιθύμητων επικαθίσεων, ενώ η συνδυαστική αξιολόγηση

των RGB και των επιλεγμένων απεικονίσεων σε συγκεκριμένα μήκη κύματος, παρέχει μια πληρέστερη και περισσότερο τεκμηριωμένη αποτίμηση της μεταβολής της επιφανειακής κατάστασης των εξεταζόμενων νομισμάτων μετά τον καθαρισμό.

Στο επόμενο στάδιο της πειραματικής διερεύνησης, τα έξι μεταλλικά νομίσματα εξετάστηκαν με τη χρήση Οπτικής Μικροσκοπίας (Optical Microscopy, OM). Για κάθε νόμισμα επιλέχθηκε συγκεκριμένη περιοχή ενδιαφέροντος, η οποία καταγράφηκε μικροσκοπικά πριν και μετά την εφαρμογή της διαδικασίας καθαρισμού, με τις αντίστοιχες απεικονίσεις να παρουσιάζονται σε κλίμακα 500 μm . Στόχος της εφαρμογής της συγκεκριμένης τεχνικής ήταν η λεπτομερέστερη διερεύνηση της επιφανειακής κατάστασης των νομισμάτων και η αξιολόγηση, σε μικροσκοπική κλίμακα, της αποτελεσματικότητας του καθαρισμού, ιδιαίτερα σε επιμέρους δυσπρόσιτες περιοχές και σε σημεία με σύνθετη επιφανειακή μορφολογία.

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται συγκριτικά οι επιλεγμένες περιοχές ενδιαφέροντος των έξι νομισμάτων πριν και μετά την εφαρμογή των γελών καθαρισμού. Ειδικότερα, στην πρώτη στήλη παρατίθενται οι μικροσκοπικές απεικονίσεις της αρχικής κατάστασης των εξεταζόμενων περιοχών, στις οποίες διακρίνονται επιφανειακές επικαθίσεις. Στη δεύτερη στήλη παρουσιάζονται οι αντίστοιχες περιοχές μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας καθαρισμού, όπου καταγράφεται σαφής βελτίωση της επιφανειακής κατάστασης και περιορισμός των ανεπιθύμητων επιφανειακών σχηματισμών.

Η συγκριτική αξιολόγηση των μικροσκοπικών απεικονίσεων πριν και μετά την επέμβαση παρέχει συμπληρωματική τεκμηρίωση ως προς την αποτελεσματικότητα της εφαρμοζόμενης μεθόδου, επιβεβαιώνοντας ότι η δράση των γελών καθαρισμού δεν περιορίστηκε μόνο στις περισσότερο εκτεθειμένες επιφάνειες, αλλά επεκτάθηκε και σε περιοχές μικρότερης κλίμακας και αυξημένης μορφολογικής πολυπλοκότητας.



Εικόνα 139. Εικόνες νομισμάτων (πρώτη στήλη) και εικόνες Οπτικής Μικροσκοπίας πριν (δεύτερη στήλη) και μετά τον καθαρισμό (τρίτη στήλη). Τα βελάκια υποδεικνύουν την ακριβή θέση εξέτασης.

Η επόμενη αναλυτική τεχνική που εφαρμόστηκε για τη διερεύνηση των μεταλλικών νομισμάτων ήταν η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης σε συνδυασμό με Φασματοσκοπία Ενεργειακής Διασποράς Ακτίνων-X (Scanning Electron Microscopy–

Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, SEM-EDX). Η συνδυαστική εφαρμογή των δύο τεχνικών επέτρεψε αφενός τη μορφολογική διερεύνηση των εξεταζόμενων επιφανειών, και αφετέρου τον στοιχειακό χαρακτηρισμό επιλεγμένων περιοχών ενδιαφέροντος. Ειδικότερα, στο πλαίσιο της μορφολογικής εξέτασης μέσω Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM), αποκτήθηκαν απεικονίσεις τόσο με ανιχνευτή δευτερογενών ηλεκτρονίων (Secondary Electrons, SE), όσο και με ανιχνευτή οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (Backscattered Electrons, BSE). Η συγκριτική εξέταση των ίδιων περιοχών πριν και μετά την εφαρμογή των γελών επέτρεψε την αξιολόγηση των μορφολογικών μεταβολών που προέκυψαν από τη διαδικασία καθαρισμού.

Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν υπό τάση επιτάχυνσης 20 kV και απόσταση εργασίας (Working Distance, WD) 15 mm. Οι απεικονίσεις που επιλέχθηκαν για τη συγκριτική αξιολόγηση αποκτήθηκαν σε μεγέθυνση $\times 50$ και παρουσιάζονται με γραμμή κλίμακας 500 μm . Οι συγκεκριμένες συνθήκες διατηρήθηκαν σταθερές, όπου αυτό ήταν εφικτό, προκειμένου να εξασφαλιστεί η συγκρισιμότητα των απεικονίσεων πριν και μετά τη διαδικασία καθαρισμού.

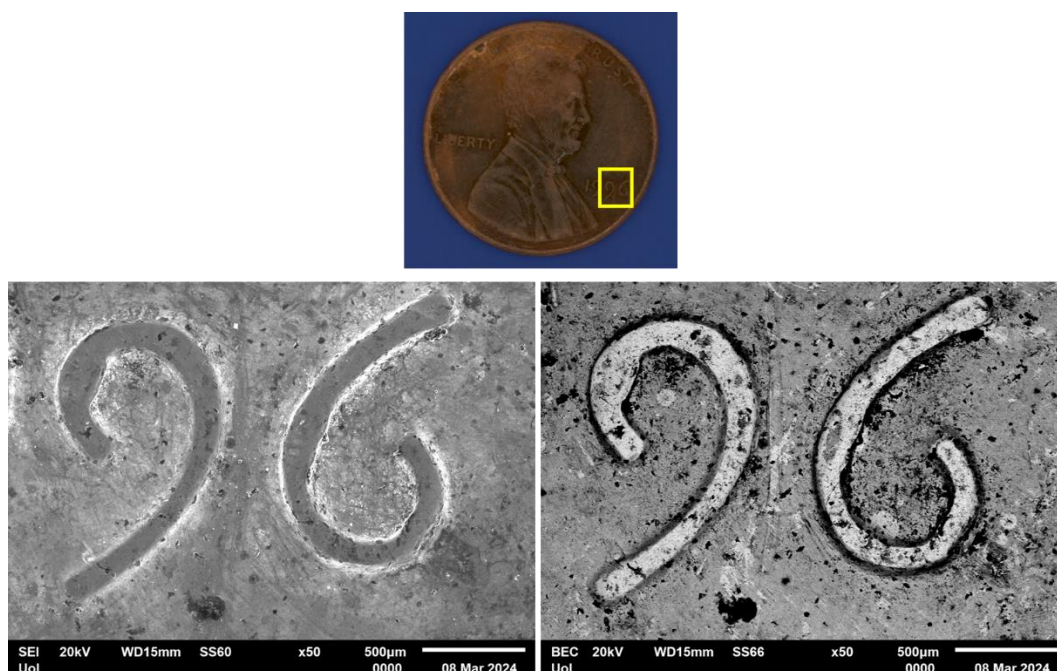
Επιπροσθέτως, πραγματοποιήθηκε στοιχειακή ανάλυση των εξεταζόμενων νομισμάτων μέσω Φασματοσκοπίας Ενεργειακής Διασποράς Ακτίνων-X (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDX). Τα αποτελέσματα της ανάλυσης παρείχαν πληροφορίες σχετικά με τη στοιχειακή σύσταση των μεταλλικών υποστρωμάτων, καταδεικνύοντας ότι τα εξεταζόμενα νομίσματα αποτελούνται από κράματα με βάση τον χαλκό. Στα καταγεγραμμένα φάσματα, πέραν του χαλκού (Cu) και των λοιπών μεταλλικών στοιχείων που σχετίζονται με τη σύσταση των επιμέρους κραμάτων, ανιχνεύθηκαν επιπλέον στοιχεία τα οποία δύνανται να συσχετιστούν με την παρουσία επιφανειακών αλάτων και επικαθίσεων.

Στο πρώτο υπό μελέτη νόμισμα επιλέχθηκε ως περιοχή ενδιαφέροντος το σημείο στο οποίο αναγράφεται ο αριθμός «96». Από τη συγκεκριμένη περιοχή αποκτήθηκαν δύο απεικονίσεις μέσω Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM), με τη χρήση δευτερογενών (SE) και οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BSE), αντίστοιχα.

Στην αριστερή εικόνα, η οποία αποκτήθηκε μέσω δευτερογενών ηλεκτρονίων (SE), αποτυπώνεται κυρίως η επιφανειακή μορφολογία και το τοπογραφικό ανάγλυφο της εξεταζόμενης περιοχής. Παρατηρείται εκτεταμένη παρουσία επιφανειακών

σηματισμών, οι οποίοι αποδίδονται σε άλατα και επικαθίσεις και κατανέμονται σε σημαντικό τμήμα της επιφάνειας, με εντονότερη συγκέντρωση περιμετρικά των ανάγλυφων αριθμητικών χαρακτήρων. Οι σχηματισμοί αυτοί εμφανίζονται ως περιοχές διαφοροποιημένης φωτεινότητας σε σχέση με το υποκείμενο μεταλλικό υπόστρωμα.

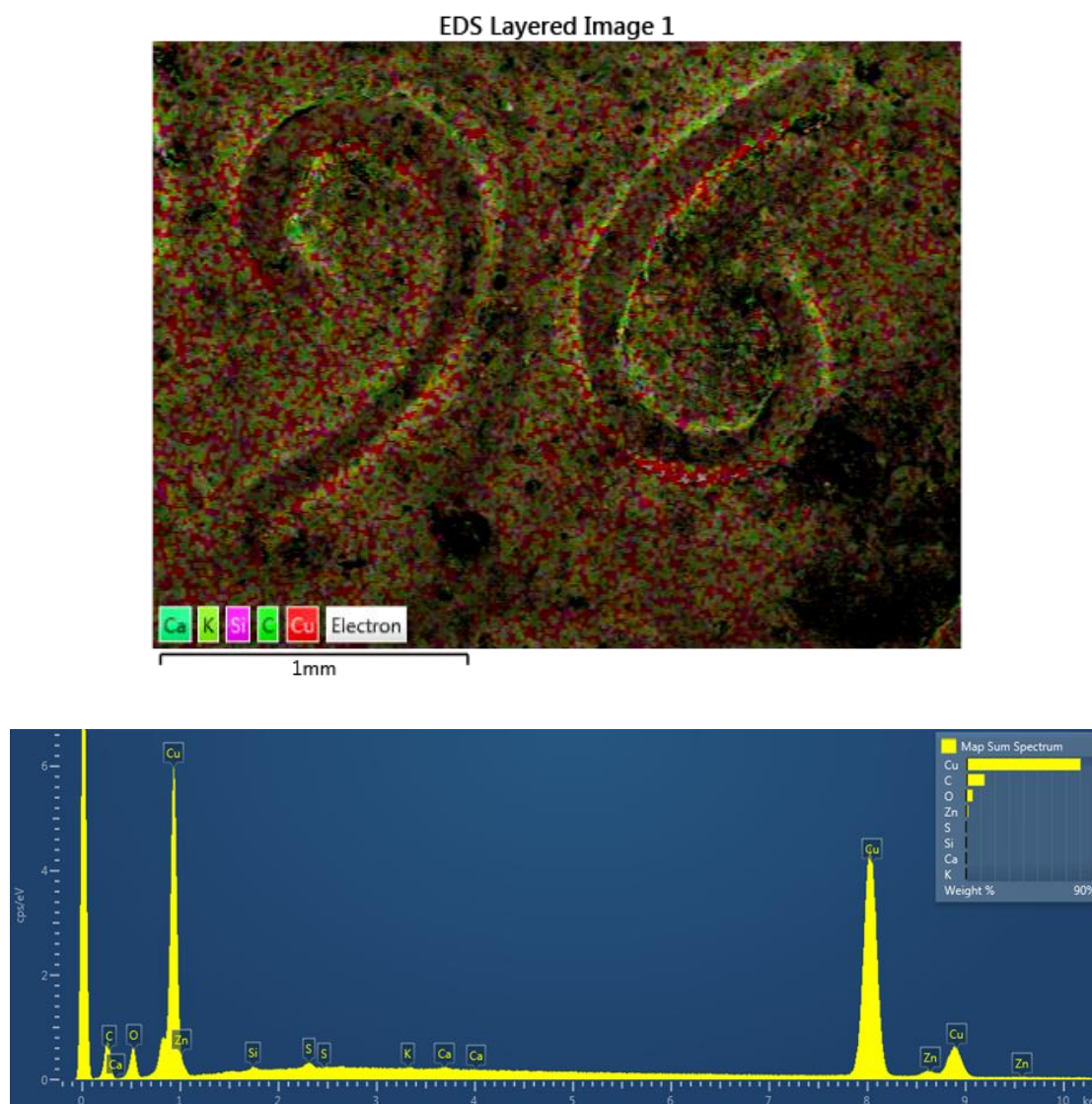
Στη δεξιά εικόνα παρουσιάζεται η ίδια περιοχή ενδιαφέροντος μέσω οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BSE). Στη συγκεκριμένη απεικόνιση, η αντίθεση σχετίζεται κυρίως με διαφορές στον ατομικό αριθμό των επιμέρους επιφανειακών φάσεων. Ως εκ τούτου, οι περιοχές που αντιστοιχούν στο μεταλλικό υπόστρωμα, το οποίο περιλαμβάνει στοιχεία υψηλότερου ατομικού αριθμού, εμφανίζονται φωτεινότερες, ενώ οι επιφανειακοί σχηματισμοί που σχετίζονται με άλατα και επικαθίσεις χαμηλότερου ατομικού αριθμού αποδίδονται με σκοτεινότερους τόνους. Η διαφοροποίηση αυτή επιτρέπει τη σαφέστερη διάκριση μεταξύ της μεταλλικής επιφάνειας και των υπερκείμενων επιφανειακών αποθέσεων.



Εικόνα 140. Εικόνα πρώτου νομίσματος και εικόνες SEM δευτερογενών και οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων πριν τον καθαρισμό. Το κίτρινο πλαίσιο δείχνει την περιοχή εξέτασης

Στην εικόνα της χαρτογράφησης και το φάσμα EDX, που ακολουθούν παρουσιάζονται η στοιχειακή κατανομή και σύσταση αντίστοιχα, της εξεταζόμενης

περιοχής του νομίσματος. Η ανίχνευση χαλκού (Cu) και ψευδαργύρου (Zn) υποδεικνύει ότι το μεταλλικό υπόστρωμα αντιστοιχεί σε κράμα χαλκού-ψευδαργύρου (Cu–Zn), δηλαδή σε ορείχαλκο. Παράλληλα, στα καταγεγραμμένα φάσματα ανιχνεύθηκαν επιπλέον στοιχεία, όπως άνθρακας (C), οξυγόνο (O), ασβέστιο (Ca), πυρίτιο (Si) και θείο (S). Η παρουσία των στοιχείων αυτών δύναται να συσχετιστεί με επιφανειακές επικαθίσεις και άλατα, τα οποία καλύπτουν τμήματα της μεταλλικής επιφάνειας.

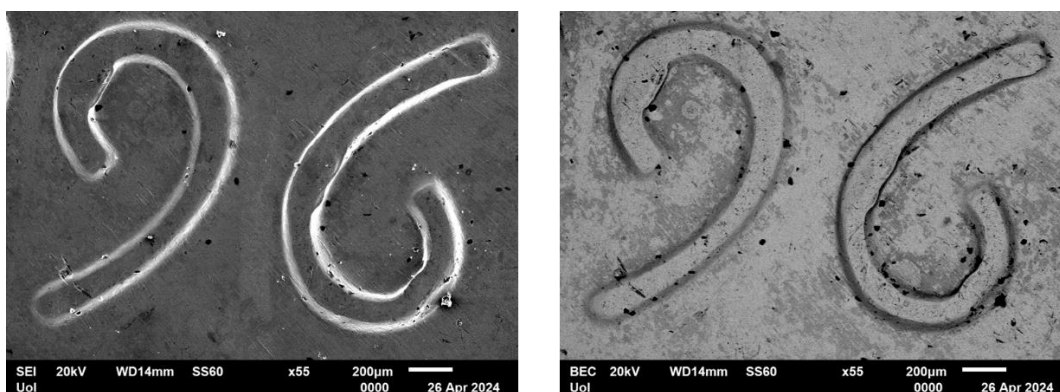


Εικόνα 141. Στοιχειακή χαρτογράφηση και φάσμα EDX

Στις δύο απεικονίσεις SEM που ακολουθούν παρουσιάζεται η ίδια περιοχή ενδιαφέροντος μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας καθαρισμού. Όπως προκύπτει από τη συγκριτική αξιολόγηση με την αρχική κατάσταση της επιφάνειας, παρατηρείται

σαφής και εκτεταμένη απομάκρυνση των επιφανειακών αλάτων και των ανεπιθύμητων επικαθίσεων. Ειδικότερα, τόσο στην απεικόνιση δευτερογενών ηλεκτρονίων (SE), η οποία παρουσιάζεται αριστερά, όσο και στην αντίστοιχη απεικόνιση οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BSE), η οποία παρουσιάζεται δεξιά, η εξεταζόμενη επιφάνεια εμφανίζεται σημαντικά καθαρότερη και σε μεγάλο βαθμό απαλλαγμένη από τους επιφανειακούς σχηματισμούς που καταγράφονταν πριν από την επέμβαση.

Η σαφής μείωση των επικαθίσεων και των σχηματισμών που αποδίδονται σε επιφανειακά άλατα, σε συνδυασμό με τη διατήρηση των μορφολογικών χαρακτηριστικών του μεταλλικού υποστρώματος, καταδεικνύει την αποτελεσματικότητα της εφαρμοζόμενης διαδικασίας καθαρισμού. Παράλληλα, η απουσία εμφανών μορφολογικών αλλοιώσεων ή ενδείξεων επιφανειακής φθοράς στις εξεταζόμενες SEM απεικονίσεις υποστηρίζει τον ελεγχόμενο χαρακτήρα της επέμβασης και τεκμηριώνει, στο πλαίσιο των συγκεκριμένων πειραματικών συνθηκών, την καταλληλότητα των γελών Άγαρ (agar gels) για τον καθαρισμό της εξεταζόμενης μεταλλικής επιφάνειας.



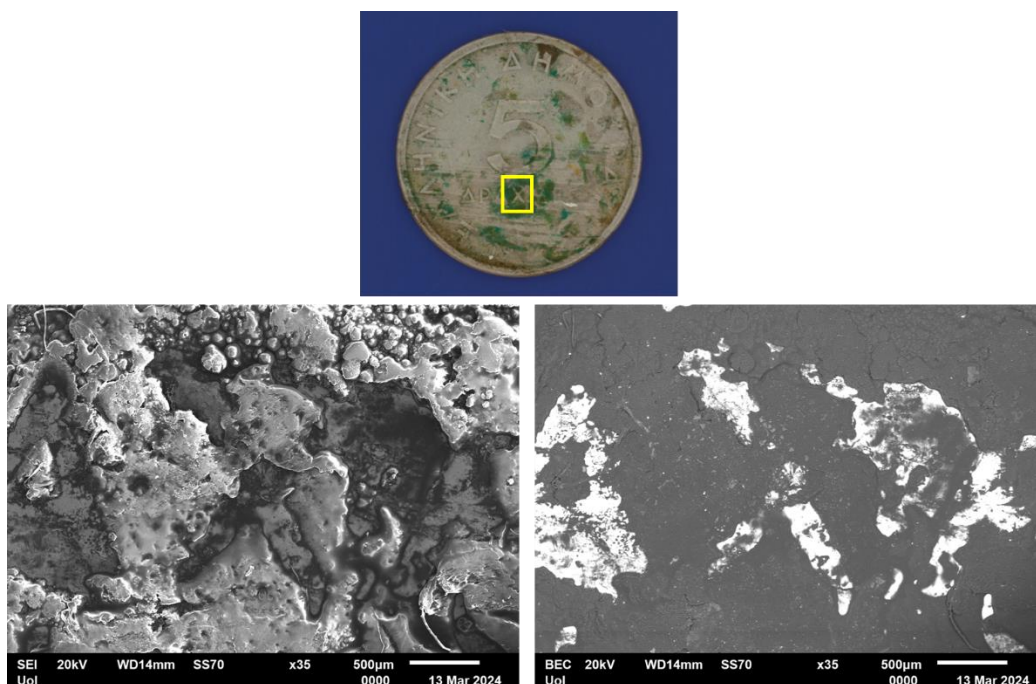
Εικόνα 142. Εικόνες SEM δευτερογενών και οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων μετά τον καθαρισμό

Στο επόμενο υπό μελέτη νόμισμα επιλέχθηκε ως περιοχή ενδιαφέροντος το σημείο στο οποίο αποτυπώνεται το γράμμα «X», το οποίο διακρίνεται με σχετική δυσκολία εξαιτίας της εκτεταμένης παρουσίας επιφανειακών επικαθίσεων. Από τη συγκεκριμένη περιοχή αποκτήθηκαν δύο απεικονίσεις μέσω Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης

(SEM), με τη χρήση δευτερογενών (SE) και οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BSE), αντίστοιχα.

Στην αριστερή εικόνα, η οποία αποκτήθηκε μέσω δευτερογενών ηλεκτρονίων (SE), παρατηρείται έντονη παρουσία επιφανειακών σχηματισμών, οι οποίοι καλύπτουν σημαντικό τμήμα της εξεταζόμενης περιοχής, δυσχεραίνοντας τη σαφή παρατήρηση του γράμματος «X». Οι σχηματισμοί αυτοί εμφανίζονται ως περιοχές διαφοροποιημένης μορφολογίας και φωτεινότητας σε σχέση με το υποκείμενο μεταλλικό υπόστρωμα.

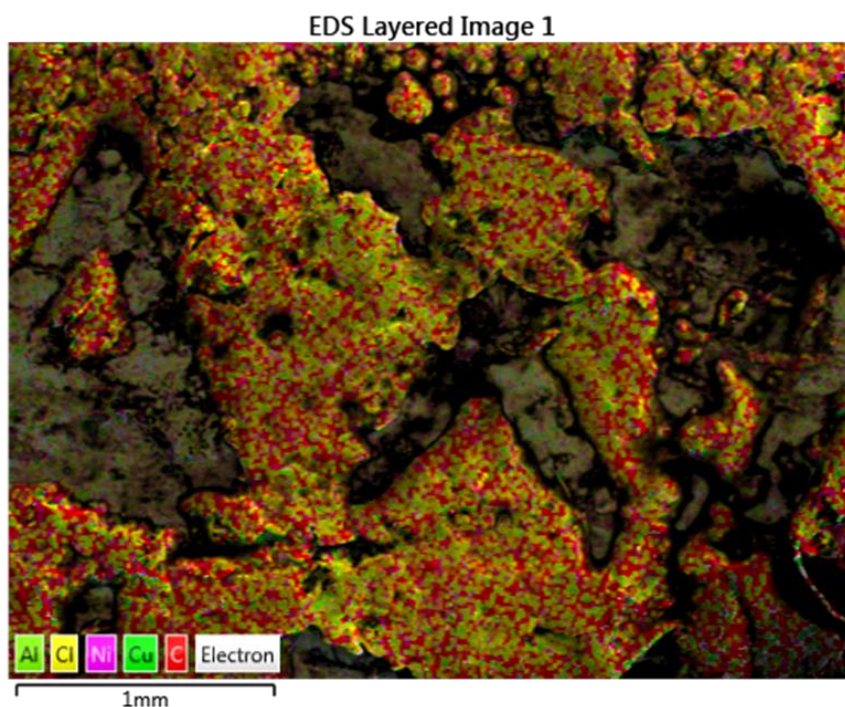
Αντίστοιχα, στη δεξιά εικόνα, η οποία αποκτήθηκε μέσω οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BSE), η αντίθεση μεταξύ του μεταλλικού υποστρώματος και των υπερκείμενων επιφανειακών σχηματισμών είναι περισσότερο ευδιάκριτη. Ειδικότερα, οι περιοχές που αποδίδονται σε άλατα και επικαθίσεις χαμηλότερου ατομικού αριθμού εμφανίζονται με σκοτεινότερους τόνους, σε αντίθεση με τις φωτεινότερες περιοχές του μεταλλικού υποστρώματος. Η εκτεταμένη παρουσία των συγκεκριμένων επιφανειακών σχηματισμών έχει ως αποτέλεσμα τη σχεδόν πλήρη κάλυψη του γράμματος «X», περιορίζοντας σημαντικά την αναγνωσιμότητά του.

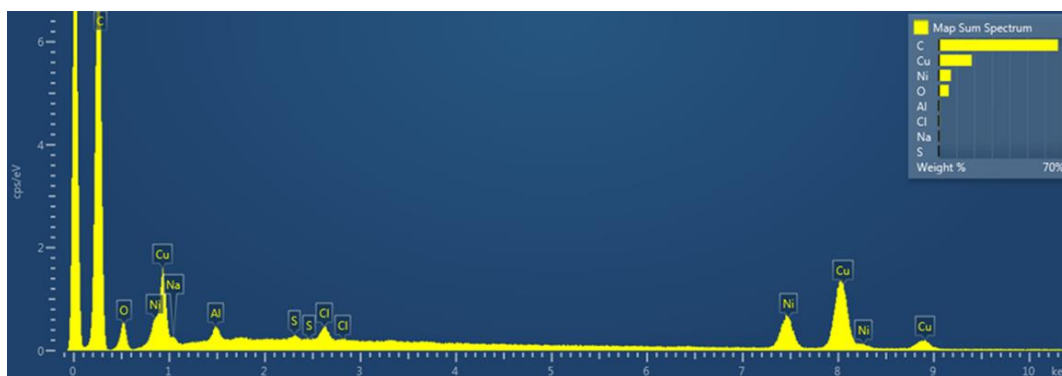


Εικόνα 143. Εικόνα δεύτερου νομίσματος και εικόνες SEM δευτερογενών και οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων πριν τον καθαρισμό. Το κίτρινο πλαίσιο δείχνει την περιοχή εξέτασης

Προχωρώντας στη στοιχειακή μικροανάλυση της εξεταζόμενης περιοχής μέσω Φασματοσκοπίας Ενεργειακής Διασποράς Ακτίνων-X (EDX), η εικόνα της χαρτογράφησης και το φάσμα EDX, που ακολουθούν παρουσιάζουν τη στοιχειακή κατανομή και σύσταση αντίστοιχα, της εξεταζόμενης περιοχής του νομίσματος και τα αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι το μεταλλικό υπόστρωμα αντιστοιχεί σε κράμα με βάση τον χαλκό. Ειδικότερα, στο καταγεγραμμένο φάσμα ανιχνεύεται χαλκός (Cu) ως κύριο μεταλλικό στοιχείο, σε συνδυασμό με νικέλιο (Ni) και αργίλιο (Al), στοιχεία που σχετίζονται με τη σύσταση του εξεταζόμενου κράματος.

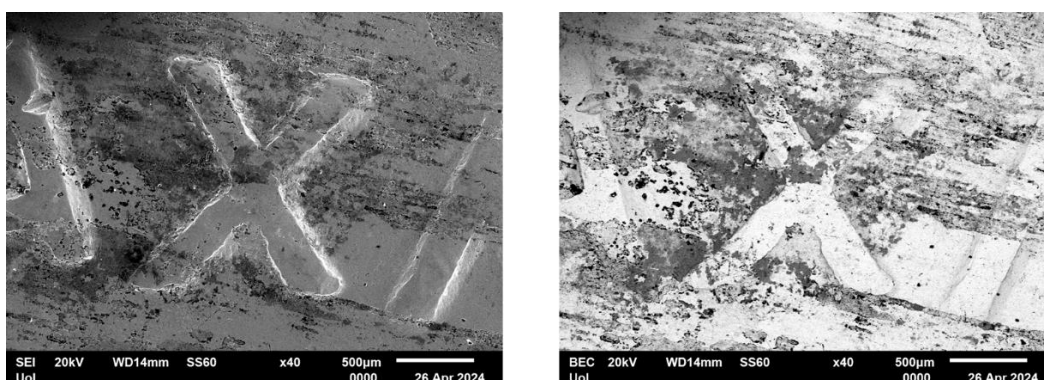
Παράλληλα, ανιχνεύθηκαν άνθρακας (C), οξυγόνο (O), νάτριο (Na), θείο (S) και χλώριο (Cl). Η παρουσία των στοιχείων αυτών δύναται να συσχετιστεί με επιφανειακά άλατα, και λοιπές επικαθίσεις που καλύπτουν τμήματα της μεταλλικής επιφάνειας.





Εικόνα 144. Στοιχειακή χαρτογράφηση και φάσμα EDX

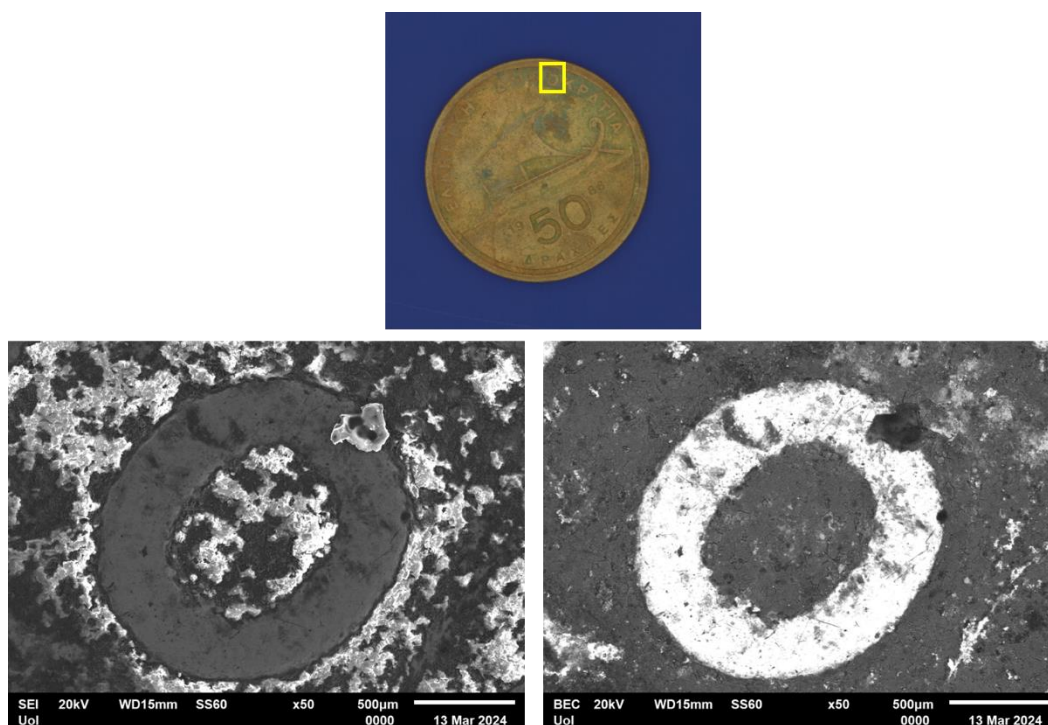
Στις δύο απεικονίσεις SEM που ακολουθούν παρουσιάζεται η ίδια περιοχή ενδιαφέροντος μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας καθαρισμού. Τόσο στην αριστερή εικόνα, η οποία αποκτήθηκε μέσω δευτερογενών ηλεκτρονίων (SE), όσο και στη δεξιά, η οποία αποκτήθηκε μέσω οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BSE), καταγράφεται ιδιαίτερα εκτεταμένη απομάκρυνση των επιφανειακών σχηματισμών που κάλυπταν την εξεταζόμενη περιοχή. Ειδικότερα, παρατηρείται αποτελεσματική απομάκρυνση των επιφανειακών σχηματισμών, έχοντας ως αποτέλεσμα την αποκάλυψη και σαφή ανάδειξη του γράμματος «X», το οποίο στην αρχική κατάσταση ήταν σχεδόν πλήρως καλυμμένο και διακρινόταν με ιδιαίτερη δυσκολία.



Εικόνα 145. Εικόνες SEM δευτερογενών και οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων μετά τον καθαρισμό

Στην τρίτη υπό εξέταση περίπτωση, επιλέχθηκε ως περιοχή ενδιαφέροντος το σημείο της επιφάνειας του νομίσματος στο οποίο αποτυπώνεται το γράμμα «Ο». Από τη συγκεκριμένη περιοχή αποκτήθηκαν δύο απεικονίσεις μέσω Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM), με χρήση δευτερογενών (SE) και

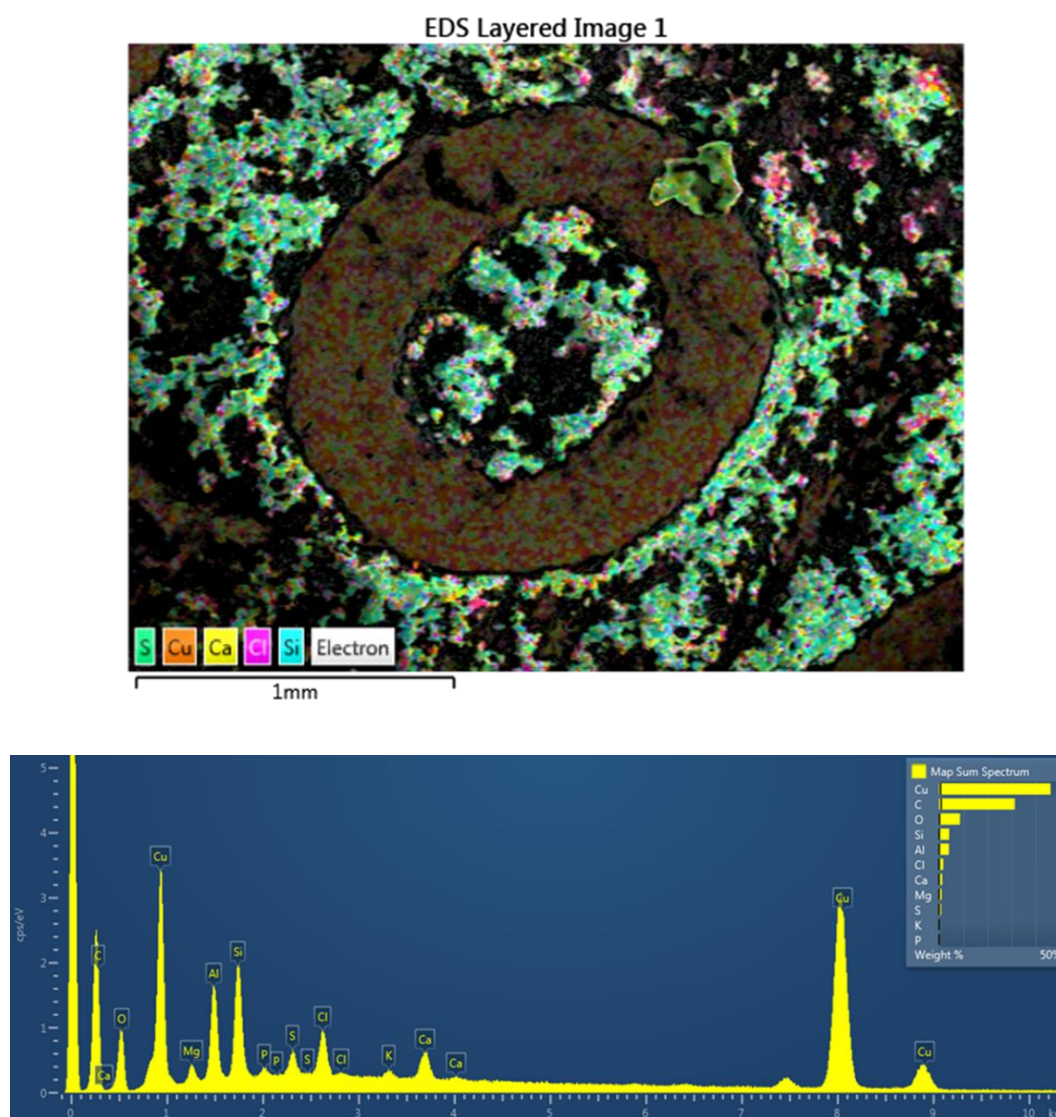
οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BSE), αντίστοιχα. Όπως προκύπτει από την παρατήρηση των δύο απεικονίσεων, η εξεταζόμενη περιοχή παρουσιάζει εκτεταμένη επιφανειακή αλλοίωση. Στην αριστερή εικόνα, η οποία αποκτήθηκε μέσω δευτερογενών ηλεκτρονίων (SE), αναδεικνύεται η ανομοιογενής μορφολογία και το έντονο τοπογραφικό ανάγλυφο των επιφανειακών σχηματισμών που καλύπτουν τμήματα της εξεταζόμενης περιοχής. Αντίστοιχα, στη δεξιά εικόνα οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BSE), οι διαφοροποιήσεις της φωτεινότητας επιτρέπουν τη σαφέστερη διάκριση μεταξύ περιοχών διαφορετικής ατομικής σύστασης.



Εικόνα 146. Εικόνα τρίτου νομίσματος και εικόνες SEM δευτερογενών και οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων πριν τον καθαρισμό. Το κίτρινο πλαίσιο δείχνει την περιοχή εξέτασης

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της στοιχειακής μικροανάλυσης EDX, την χαρτογράφηση και του φάσματος EDX που ακολουθούν, παρουσιάζονται η στοιχειακή κατανομή και σύσταση αντίστοιχα, της εξεταζόμενης περιοχής του νομίσματος. Το τρίτο υπό εξέταση νόμισμα αντιστοιχεί επίσης σε κράμα με βάση τον χαλκό. Ειδικότερα, στο καταγεγραμμένο φάσμα ο χαλκός (Cu) ανιχνεύεται ως κύριο στοιχείο, ενώ παράλληλα καταγράφεται η παρουσία αργιλίου (Al), το οποίο δύναται να

σχετίζεται με τη σύσταση του εξεταζόμενου κράματος. Παράλληλα, στο φάσμα ανιχνεύονται άνθρακας (C), οξυγόνο (O), ασβέστιο (Ca), μαγνήσιο (Mg), πυρίτιο (Si), φώσφορος (P), θείο (S), χλώριο (Cl) και νάτριο (Na). Η παρουσία των συγκεκριμένων στοιχείων υποδηλώνει την ύπαρξη επιφανειακών αλάτων και επικαθίσεων.

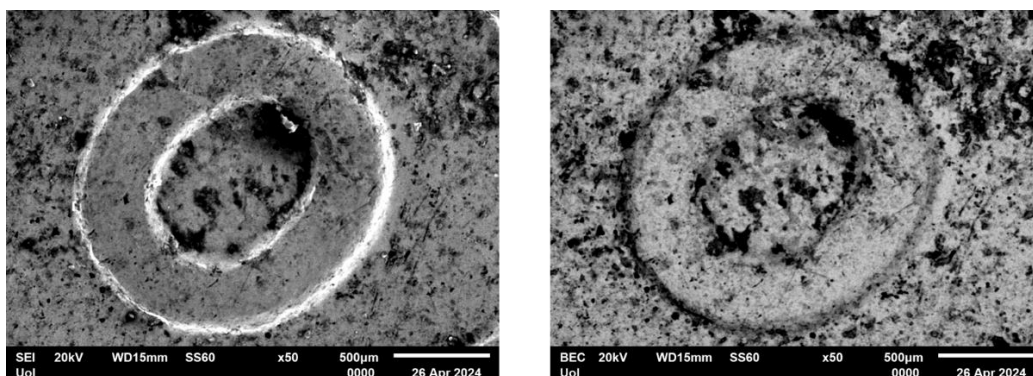


Εικόνα 147. Στοιχειακή χαρτογράφηση και φάσμα EDX

Οι απεικονίσεις SEM που ακολουθούν παρουσιάζουν την ίδια περιοχή ενδιαφέροντος, και συγκεκριμένα το σημείο στο οποίο αποτυπώνεται το γράμμα «Ο» του τρίτου υπό εξέταση νομίσματος, μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας καθαρισμού με τη χρήση των γελών. Στην αριστερή εικόνα παρουσιάζεται η

απεικόνιση μέσω δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEI), ενώ στη δεξιά η αντίστοιχη απεικόνιση μέσω οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BEC).

Η συγκριτική αξιολόγηση των απεικονίσεων πριν και μετά τον καθαρισμό αποδεικνύει την σαφή βελτίωση της επιφανειακής κατάστασης του νομίσματος. Ειδικότερα, παρατηρείται εκτεταμένη απομάκρυνση των επιφανειακών αλάτων και των επικαθίσεων που κάλυπταν την εξεταζόμενη περιοχή πριν από τον καθαρισμό.

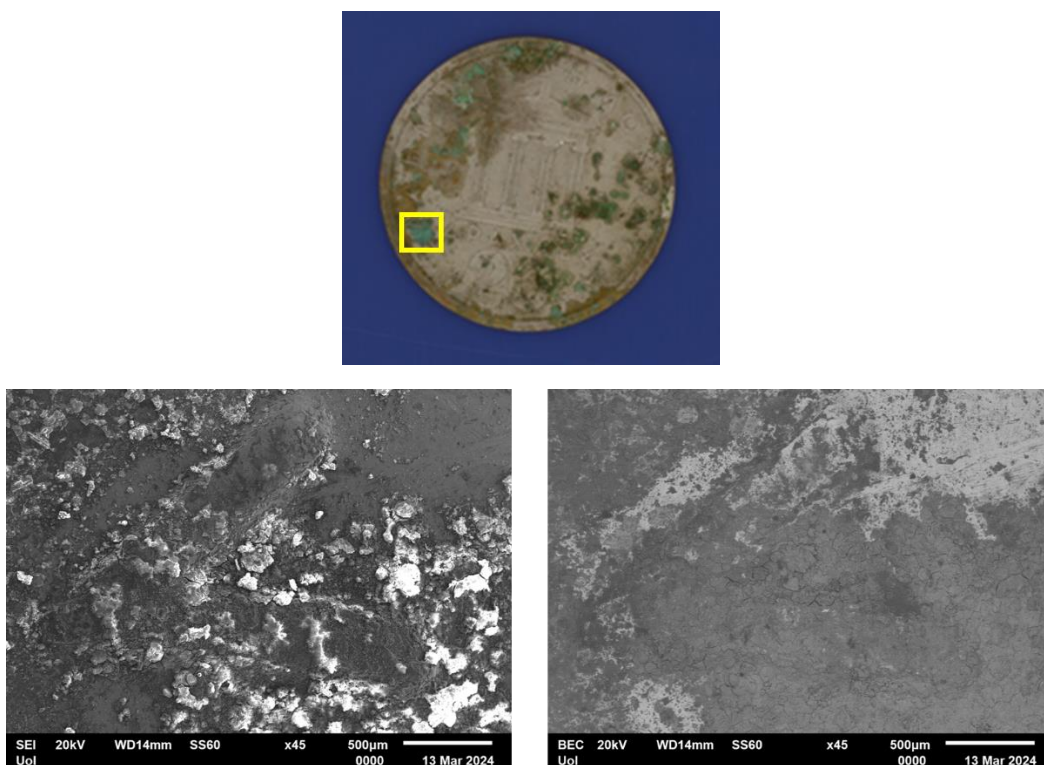


Εικόνα 148. Εικόνες SEM δευτερογενών και οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων μετά τον καθαρισμό

Στο τέταρτο υπό εξέταση νόμισμα επιλέχθηκε ως περιοχή ενδιαφέροντος το σημείο της επιφάνειας στο οποίο αποτυπώνεται το γράμμα «Λ». Η παρατήρηση της συγκεκριμένης περιοχής μέσω Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM) ανέδειξε εκτεταμένη παρουσία επιφανειακών επικαθίσεων, οι οποίες καλύπτουν σε σημαντικό βαθμό το μορφολογικό ανάγλυφο του γράμματος, δυσχεραίνοντας τη σαφή παρατήρησή του.

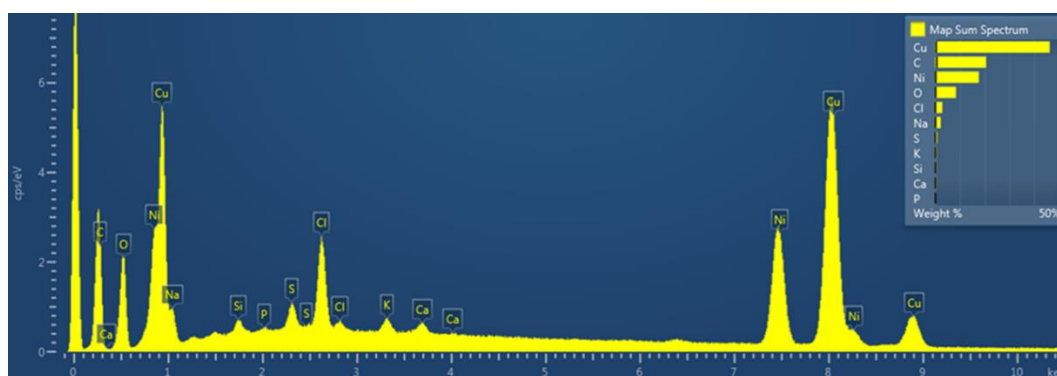
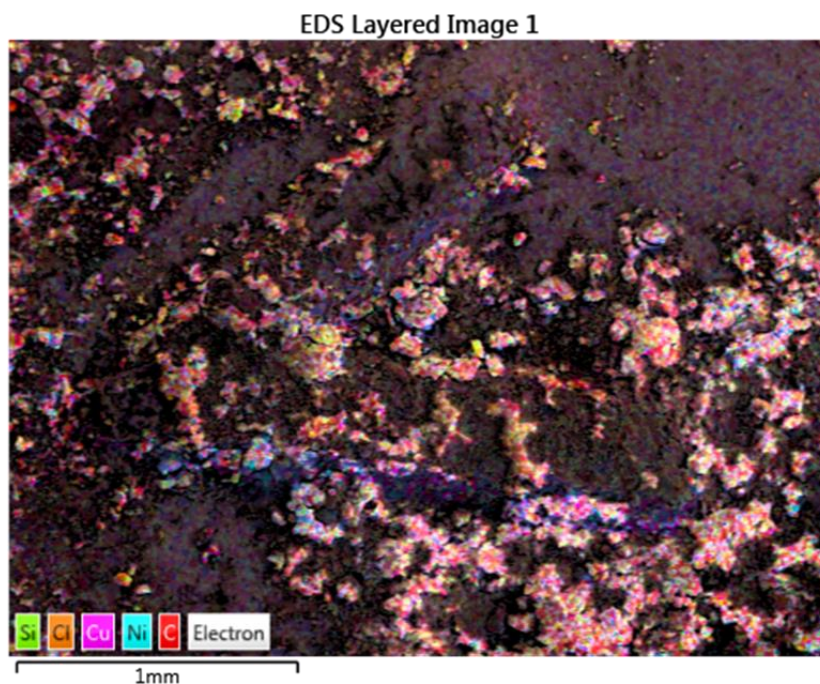
Ειδικότερα, στην αριστερή εικόνα, η οποία αποκτήθηκε μέσω δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEI), παρατηρείται έντονη ανομοιογένεια της επιφανειακής μορφολογίας, καθώς και πολυάριθμοι επιφανειακοί σχηματισμοί υπό μορφή στιγμάτων, οι οποίοι κατανέμονται επάνω και περιμετρικά του γράμματος «Λ».

Αντίστοιχα, στη δεξιά εικόνα, η οποία αποκτήθηκε μέσω οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BEC), οι διαφοροποιήσεις της φωτεινότητας αναδεικνύουν την έντονη ετερογένεια της επιφάνειας και την εκτεταμένη παρουσία υπερκείμενων σχηματισμών. Ως αποτέλεσμα της σημαντικής κάλυψης της μεταλλικής επιφάνειας από επικαθίσεις, το γράμμα «Λ» καθίσταται οριακά διακριτό.



Εικόνα 149. Εικόνα τέταρτου νομίσματος και εικόνες SEM δευτερογενών και οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων πριν τον καθαρισμό. Το κίτρινο πλαίσιο δείχνει την περιοχή εξέτασης

Σύμφωνα με την εικόνα της χαρτογράφησης και το φάσμα EDX, που ακολουθούν παρουσιάζονται η στοιχειακή κατανομή και σύσταση αντίστοιχα, της εξεταζόμενης περιοχής του νομίσματος. Η στοιχειακή ανάλυση της εξεταζόμενης περιοχής υποδεικνύει ότι και το τέταρτο νόμισμα αποτελείται από κράμα με βάση τον χαλκό. Ειδικότερα, ο χαλκός (Cu) ανιχνεύεται ως το κύριο στοιχείο, ενώ παράλληλα καταγράφεται η παρουσία νικελίου (Ni), υποδεικνύοντας πιθανώς κράμα χαλκού-νικελίου (Cu–Ni). Παράλληλα, στο καταγεγραμμένο φάσμα ανιχνεύονται άνθρακας (C), οξυγόνο (O), ασβέστιο (Ca), νάτριο (Na), πυρίτιο (Si), φώσφορος (P), θείο (S), χλώριο (Cl) και κάλιο (K). Η παρουσία των συγκεκριμένων στοιχείων δύναται να συσχετιστεί με σύνθετους επιφανειακούς σχηματισμούς, όπως άλατα και επικαθίσεις.

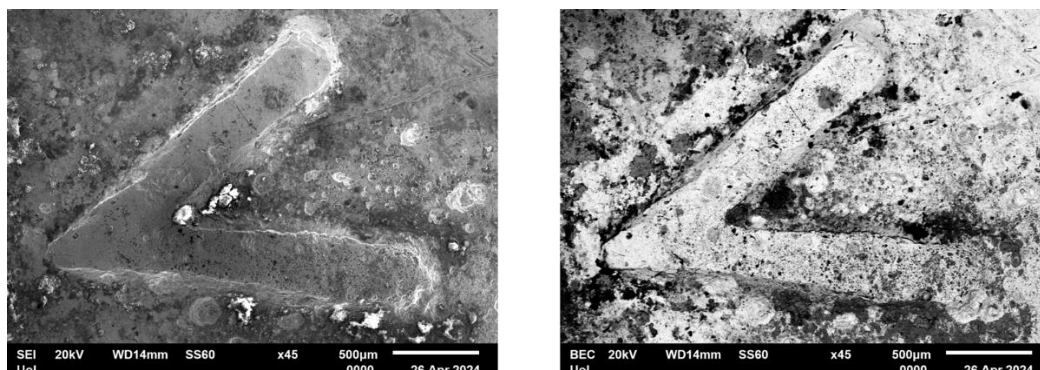


Εικόνα 150. Στοιχειακή χαρτογράφηση και φάσμα EDX

Μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας καθαρισμού, η ίδια περιοχή ενδιαφέροντος εξετάστηκε εκ νέου μέσω Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM). Στις δύο απεικονίσεις που ακολουθούν παρουσιάζεται αριστερά η εικόνα που αποκτήθηκε μέσω δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEI) και δεξιά η αντίστοιχη εικόνα μέσω οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BEC).

Η συγκριτική αξιολόγηση των απεικονίσεων πριν και μετά την επέμβαση υποδεικνύει σαφή βελτίωση της επιφανειακής κατάστασης του νομίσματος. Ειδικότερα, και στις δύο απεικονίσεις παρατηρείται εκτεταμένη απομάκρυνση των επικαθίσεων που προηγουμένως κάλυπταν σημαντικό τμήμα της εξεταζόμενης

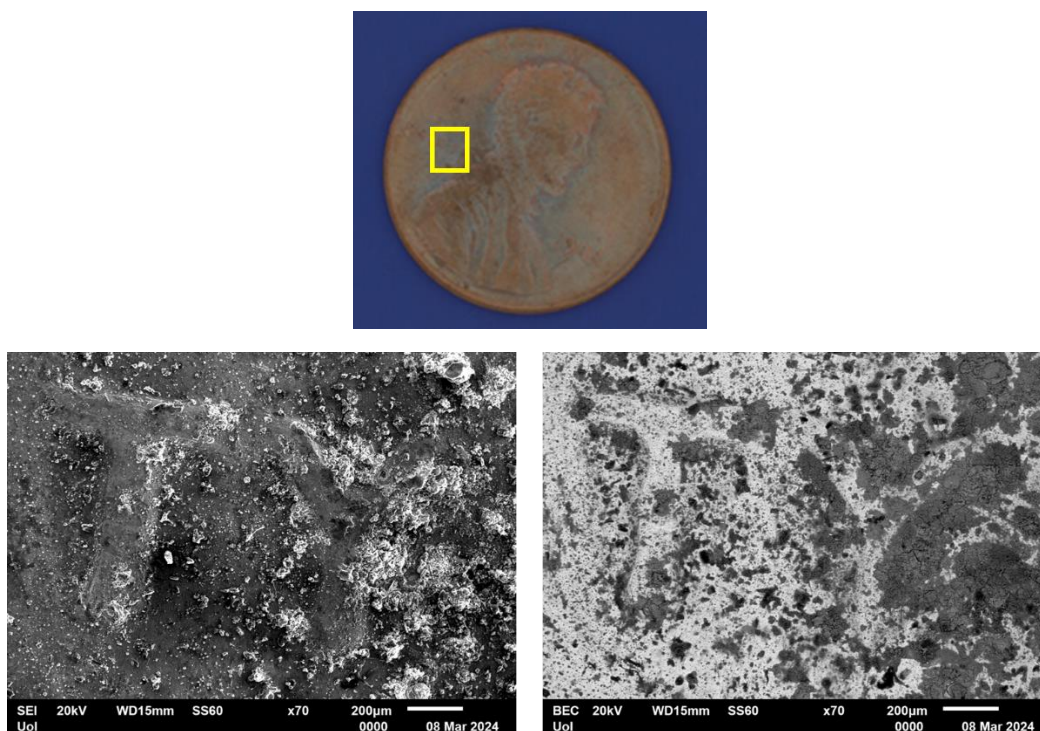
περιοχής. Ως αποτέλεσμα της διαδικασίας καθαρισμού, το γράμμα «Λ», το οποίο στην αρχική κατάσταση ήταν οριακά διακριτό, αποκαλύπτεται πλέον με σαφήνεια.



Εικόνα 151. Εικόνες SEM δευτερογενών και οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων μετά τον καθαρισμό

Ακολουθεί η εξέταση του πέμπτου νομίσματος, στο οποίο επιλέχθηκε ως περιοχή ενδιαφέροντος το σημείο της επιφάνειας όπου αποτυπώνονται τα γράμματα «ΤΥ». Η συγκεκριμένη περιοχή μελετήθηκε μέσω Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM), με την αριστερή εικόνα να αντιστοιχεί σε απεικόνιση μέσω δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEI) και τη δεξιά σε απεικόνιση μέσω οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BEC).

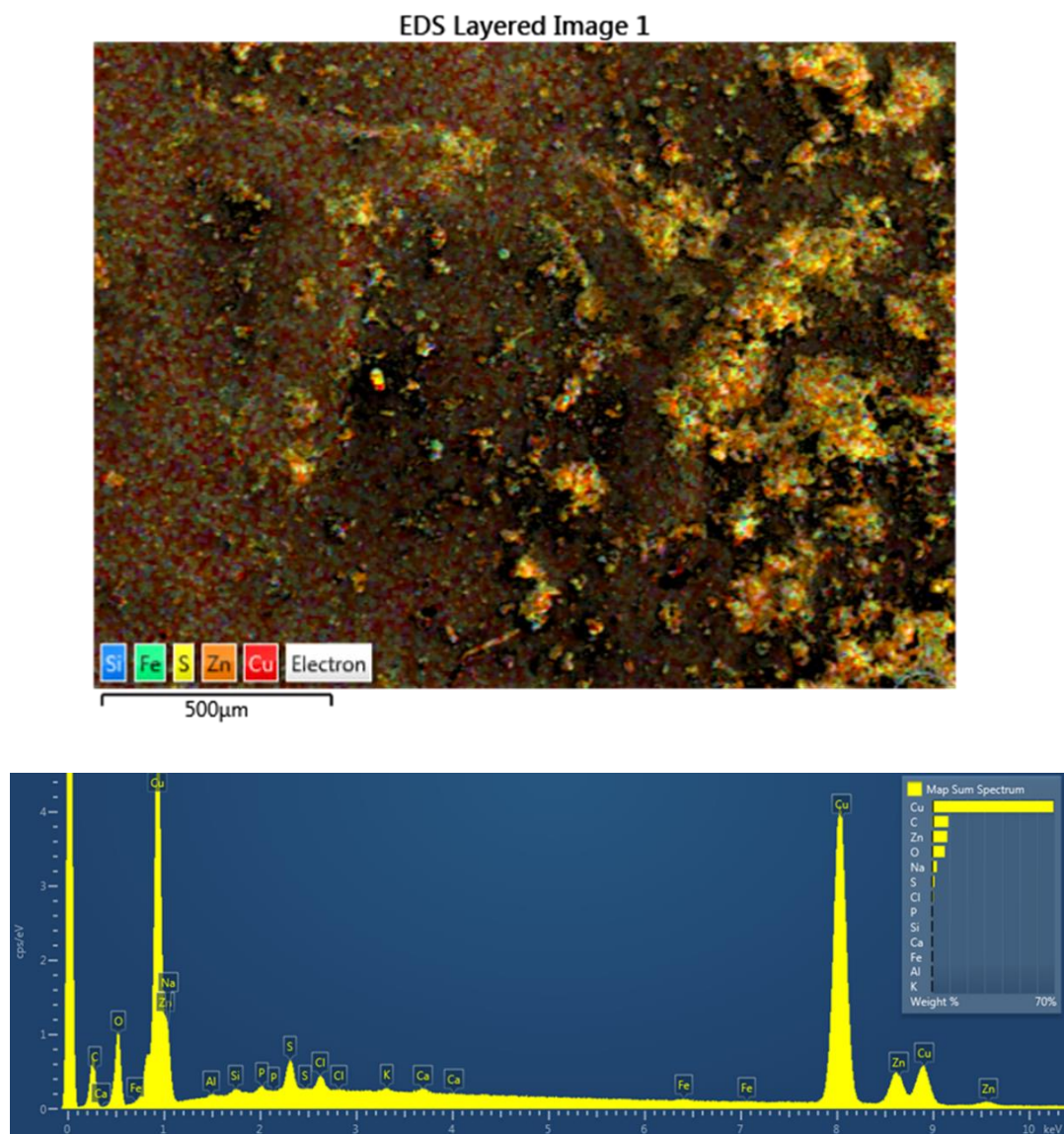
Και στην παρούσα περίπτωση, οι απεικονίσεις δείχνουν την εκτεταμένη παρουσία επιφανειακών επικαθίσεων, οι οποίες καλύπτουν σημαντικό τμήμα της εξεταζόμενης περιοχής και επηρεάζουν τη σαφήνεια των ορίων των γραμμάτων «ΤΥ». Στην απεικόνιση δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEI), οι επιφανειακοί σχηματισμοί εμφανίζονται ως περιοχές διαφοροποιημένης μορφολογίας και φωτεινότητας, με εντονότερους φωτεινούς τόνους σε επιμέρους σημεία της επιφάνειας. Αντίστοιχα, στην απεικόνιση οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BEC), οι υπερκείμενοι σχηματισμοί εμφανίζονται κυρίως με σκοτεινότερους τόνους σε σχέση με το φωτεινότερο μεταλλικό υπόστρωμα.



Εικόνα 152. Εικόνα πέμπτου νομίσματος και εικόνες SEM δευτερογενών και οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων πριν τον καθαρισμό. Το κίτρινο πλαίσιο δείχνει την περιοχή εξέτασης

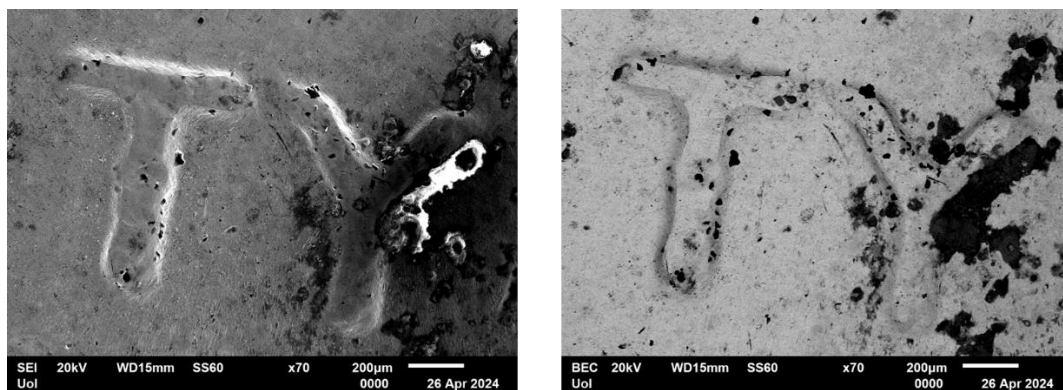
Ακολουθεί η στοιχειακή ανάλυση της εξεταζόμενης περιοχής του πέμπτου νομίσματος μέσω Φασματοσκοπίας Ενεργειακής Διασποράς Ακτίνων-X (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDX). Στην εικόνα της χαρτογράφησης παρουσιάζεται η στοιχειακή κατανομή της εξεταζόμενης περιοχής του νομίσματος, ενώ σύμφωνα με το καταγεγραμμένο φάσμα, το νόμισμα αντιστοιχεί και στην παρούσα περίπτωση σε κράμα με βάση τον χαλκό, καθώς ο χαλκός (Cu) ανιχνεύεται ως το κύριο στοιχείο. Παράλληλα, καταγράφεται η παρουσία ψευδαργύρου (Zn), αργιλίου (Al) και σιδήρου (Fe) σε μικρότερες αναλογίες, στοιχεία τα οποία ενδέχεται να σχετίζονται με τη σύσταση του μεταλλικού υποστρώματος.

Επιπροσθέτως, στο φάσμα ανιχνεύονται άνθρακας (C), οξυγόνο (O), ασβέστιο (Ca), νάτριο (Na), φώσφορος (P), πυρίτιο (Si), θείο (S), χλώριο (Cl) και κάλιο (K). Η παρουσία των συγκεκριμένων στοιχείων υποδηλώνει την ύπαρξη επιφανειακών αποθέσεων (π.χ. άλατα).



Εικόνα 153. Στοιχειακή χαρτογράφηση και φάσμα EDX

Στις απεικονίσεις της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM) που ακολουθούν, παρουσιάζεται η εξεταζόμενη περιοχή μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας καθαρισμού με τη χρήση των γελών. Η συγκριτική αξιολόγηση των απεικονίσεων σε σχέση με την προγενέστερη κατάσταση του νομίσματος, επιβεβαιώνει την εκτεταμένη απομάκρυνση των επιφανειακών επικαθίσεων. Ως αποτέλεσμα, η μεταλλική επιφάνεια εμφανίζεται σημαντικά καθαρότερη, ενώ παράλληλα αναδεικνύονται με μεγαλύτερη σαφήνεια τα μορφολογικά χαρακτηριστικά της εξεταζόμενης περιοχής.

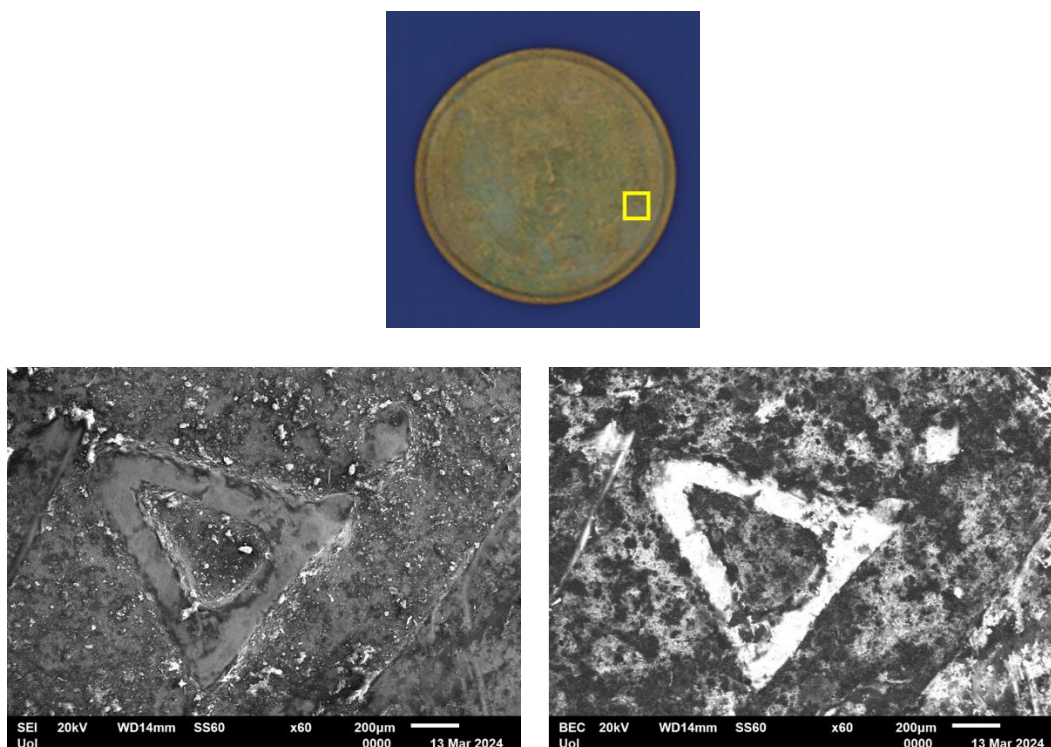


Εικόνα 154. Εικόνες SEM δευτερογενών και οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων μετά τον καθαρισμό

Στην έκτη και τελευταία υπό εξέταση περίπτωση επιλέχθηκε ως περιοχή ενδιαφέροντος το σημείο της επιφάνειας του νομίσματος στο οποίο αποτυπώνεται το γράμμα «Δ.». Η συγκεκριμένη περιοχή μελετήθηκε μέσω Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM), με την αριστερή εικόνα να αντιστοιχεί σε απεικόνιση μέσω δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEI) και τη δεξιά σε απεικόνιση μέσω οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BEC).

Όπως προκύπτει από την παρατήρηση των δύο απεικονίσεων, η εξεταζόμενη περιοχή χαρακτηρίζεται από εκτεταμένη παρουσία επιφανειακών επικαθίσεων, οι οποίες κατανέμονται σε σημαντικό τμήμα της επιφάνειας και επηρεάζουν την ευκρίνεια του γράμματος «Δ.». Στην απεικόνιση μέσω δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEI), παρατηρούνται πολυάριθμοι επιφανειακοί σχηματισμοί υπό μορφή στιγμάτων, οι οποίοι εμφανίζουν διαφοροποιημένη μορφολογία και φωτεινότητα σε επιμέρους περιοχές.

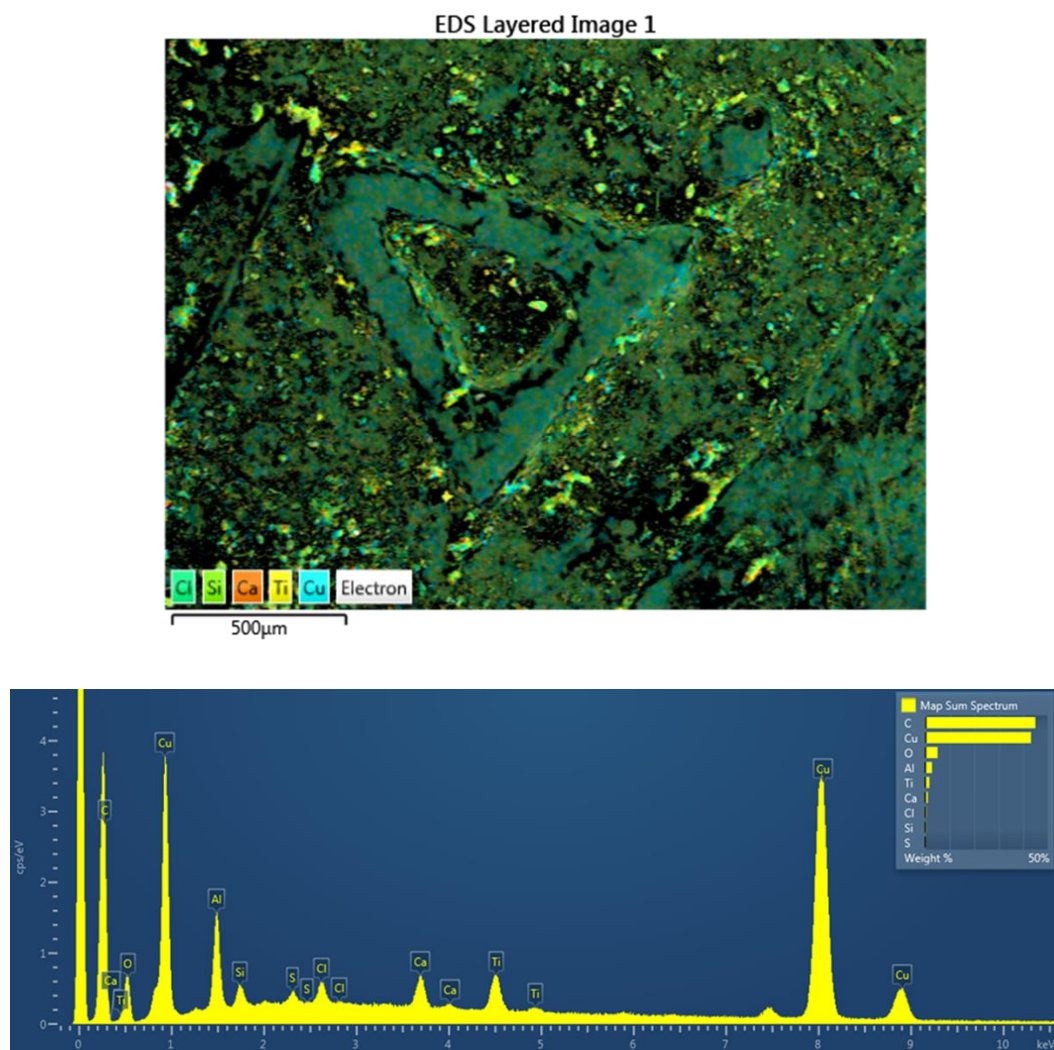
Αντίστοιχα, στην απεικόνιση μέσω οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BEC), οι επιφανειακοί σχηματισμοί εμφανίζονται κυρίως με σκοτεινότερους τόνους σε σχέση με το φωτεινότερο μεταλλικό υπόστρωμα. Η διαφοροποίηση αυτή αναδεικνύει την έντονη ετερογένεια της εξεταζόμενης επιφάνειας και την εκτεταμένη παρουσία υπερκείμενων σχηματισμών, οι οποίοι αποδίδονται σε επικαθίσεις. Συνολικά, οι δύο απεικονίσεις αποδεικνύουν τον σημαντικό βαθμό επιφανειακής αλλοίωσης του νομίσματος πριν από την εφαρμογή της διαδικασίας καθαρισμού.



Εικόνα 155. Εικόνα έκτου νομίσματος και εικόνες SEM δευτερογενών και οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων πριν τον καθαρισμό. Το κίτρινο πλαίσιο δείχνει την περιοχή εξέτασης.

Σύμφωνα με την εικόνα της χαρτογράφησης και το φάσμα EDX, που ακολουθούν παρουσιάζονται η στοιχειακή κατανομή και σύσταση αντίστοιχα, της εξεταζόμενης περιοχής του νομίσματος. Η στοιχειακή ανάλυση της εξεταζόμενης περιοχής υποδεικνύει ότι και το έκτο υπό μελέτη νόμισμα αποτελείται από κράμα με βάση τον χαλκό. Ειδικότερα, ο χαλκός (Cu) ανιχνεύεται ως το κύριο μεταλλικό στοιχείο, ενώ παράλληλα καταγράφεται η παρουσία αργιλίου (Al) και τιτανίου (Ti) σε μικρότερες αναλογίες. Τα στοιχεία αυτά ενδέχεται να σχετίζονται με τη σύσταση του μεταλλικού υποστρώματος.

Παράλληλα, στο καταγεγραμμένο φάσμα ανιχνεύονται άνθρακας (C), οξυγόνο (O), ασβέστιο (Ca), πυρίτιο (Si), θείο (S) και χλώριο (Cl). Η παρουσία των συγκεκριμένων στοιχείων δύναται να συσχετιστεί με τους επιφανειακούς σχηματισμούς, όπως άλατα και επικαθίσεις.

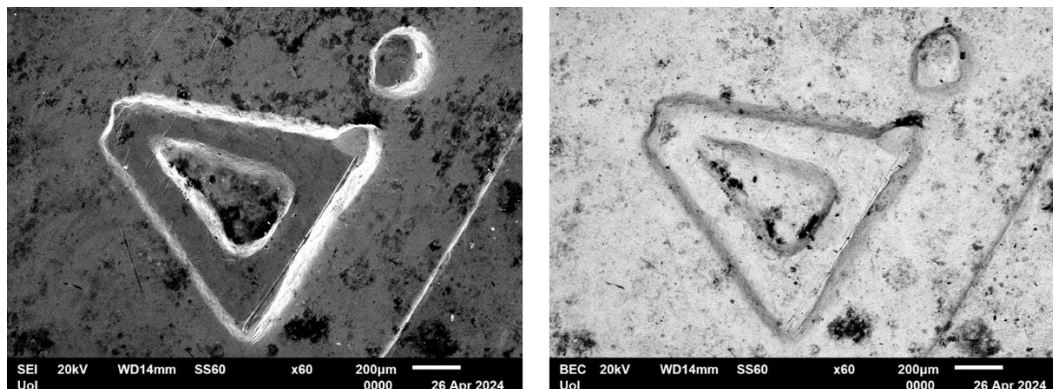


Εικόνα 156. Στοιχειακή χαρτογράφηση και φάσμα EDX

Ολοκληρώνοντας την έκτη και τελευταία υπό εξέταση περίπτωση, στις δύο απεικονίσεις SEM που ακολουθούν παρουσιάζεται η ίδια περιοχή ενδιαφέροντος μετά την εφαρμογή της διαδικασίας καθαρισμού με τη χρήση των γελών. Η αριστερή εικόνα αντιστοιχεί σε απεικόνιση μέσω δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEI), ενώ η δεξιά σε απεικόνιση μέσω οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BEC).

Η συγκριτική αξιολόγηση των απεικονίσεων, πριν και μετά την επέμβαση, δείχνει την σαφή βελτίωση της επιφανειακής κατάστασης του νομίσματος. Ειδικότερα, παρατηρείται εκτεταμένη απομάκρυνση των ανεπιθύμητων επιφανειακών επικαθίσεων, που κάλυπταν σημαντικό τμήμα της εξεταζόμενης περιοχής στην αρχική της κατάσταση. Ως αποτέλεσμα, η μεταλλική επιφάνεια εμφανίζεται σημαντικά

καθαρότερη, ενώ τα μορφολογικά χαρακτηριστικά της, συμπεριλαμβανομένου του γράμματος «Δ.», αναδεικνύονται με μεγαλύτερη σαφήνεια.



Εικόνα 157. Εικόνες SEM δευτερογενών και οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων μετά τον καθαρισμό

Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώνουν την αποτελεσματικότητα της εφαρμοζόμενης διαδικασίας καθαρισμού με τη χρήση γελών και βρίσκονται σε συμφωνία με τις παρατηρήσεις που προέκυψαν από τις προηγούμενες πέντε υπό εξέταση περιπτώσεις. Συνολικά, οι απεικονίσεις SEM πριν και μετά την επέμβαση τεκμηριώνουν τη σημαντική απομάκρυνση των ανεπιθύμητων επιφανειακών σχηματισμών και τη βελτίωση της κατάστασης και της αναγνωσιμότητας των μορφολογικών χαρακτηριστικών των εξεταζόμενων νομισμάτων.

Περνώντας προς την επόμενη τεχνική, η Προφίλομετρία (Profilometry) αποτελεί τεχνική υψηλής ακρίβειας για τη μορφομετρική διερεύνηση και τον ποσοτικό χαρακτηρισμό της τοπογραφίας μιας επιφάνειας σε μικρομετρική κλίμακα (μm). Μέσω της καταγραφής του επιφανειακού προφίλ, καθίσταται δυνατή η αξιολόγηση των υψομετρικών μεταβολών και των μορφολογικών ανομοιογενειών της εξεταζόμενης περιοχής.

Στην παρούσα μελέτη, η ανάλυση πραγματοποιήθηκε κατά μήκος της επιλεγμένης γραμμής σάρωσης, η οποία επισημαίνεται με κόκκινο χρώμα στην εικόνα που ακολουθεί. Το προκύπτον προφίλ επιτρέπει τη συγκριτική αξιολόγηση των υψομετρικών διακυμάνσεων της επιφάνειας πριν και μετά την εφαρμογή των γελών καθαρισμού. Με τον τρόπο αυτό καθίσταται δυνατή η διερεύνηση της μεταβολής της

επιφανειακής μορφολογίας και, ειδικότερα, της ενδεχόμενης εξομάλυνσης του προφίλ μετά την απομάκρυνση των αλάτων και των επικαθίσεων.

Η πρώτη μέτρηση μέσω της τεχνικής της Προφίλομετρίας πραγματοποιήθηκε στην περιοχή του αριθμού «6», ο οποίος αποτελεί τμήμα της ένδειξης «96» και αντιστοιχεί στην ίδια περιοχή ενδιαφέροντος που εξετάστηκε προηγουμένως με τις υπόλοιπες αναλυτικές τεχνικές. Ειδικότερα, το επιφανειακό προφίλ καταγράφηκε κατά μήκος επιλεγμένης γραμμής σάρωσης που διέρχεται από το κεντρικό τμήμα του αριθμού «6», επιτρέποντας τη συγκριτική αξιολόγηση της επιφανειακής μορφολογίας πριν και μετά την εφαρμογή των γελών καθαρισμού.

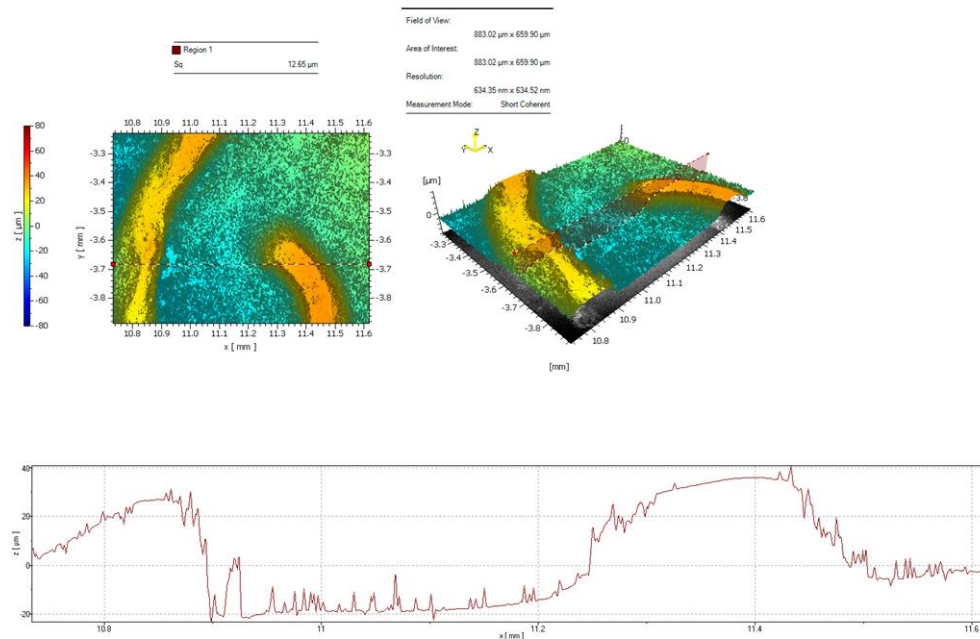
Από τη σύγκριση των αποτελεσμάτων πριν και μετά την επέμβαση προκύπτει σαφής διαφοροποίηση του επιφανειακού προφίλ. Πριν από τον καθαρισμό, όπως παρουσιάζεται στο διάγραμμα της Εικόνας 155, καταγράφονται εντονότερες υψομετρικές διακυμάνσεις και αυξημένη ανομοιογένεια της επιφάνειας, οι οποίες δύνανται να συσχετιστούν με την παρουσία υπερκείμενων επιφανειακών σχηματισμών, όπως άλατα και λοιπές επικαθίσεις.

Αντίθετα, μετά την εφαρμογή των γελών καθαρισμού, το αντίστοιχο προφίλ της Εικόνας 156 εμφανίζεται σαφώς πιο ομαλό, με περιορισμό των έντονων υψομετρικών διακυμάνσεων που καταγράφονταν στην αρχική κατάσταση. Οι εναπομένουσες τοπικές διαφοροποιήσεις, εντοπίζονται κυρίως στις πλευρικές περιοχές του αριθμού «6» και ενδέχεται να σχετίζονται είτε με υπολείμματα επιφανειακών επικαθίσεων, είτε με το μορφολογικό ανάγλυφο της μεταλλικής επιφάνειας του αριθμού. Συνολικά, η συγκριτική αξιολόγηση των δύο προφίλ υποστηρίζει τη σημαντική εξομάλυνση της εξεταζόμενης επιφάνειας και τη μείωση της τραχύτητας, μετά τη διαδικασία καθαρισμού και παρέχει συμπληρωματική τεκμηρίωση της αποτελεσματικότητας της εφαρμοζόμενης μεθόδου.



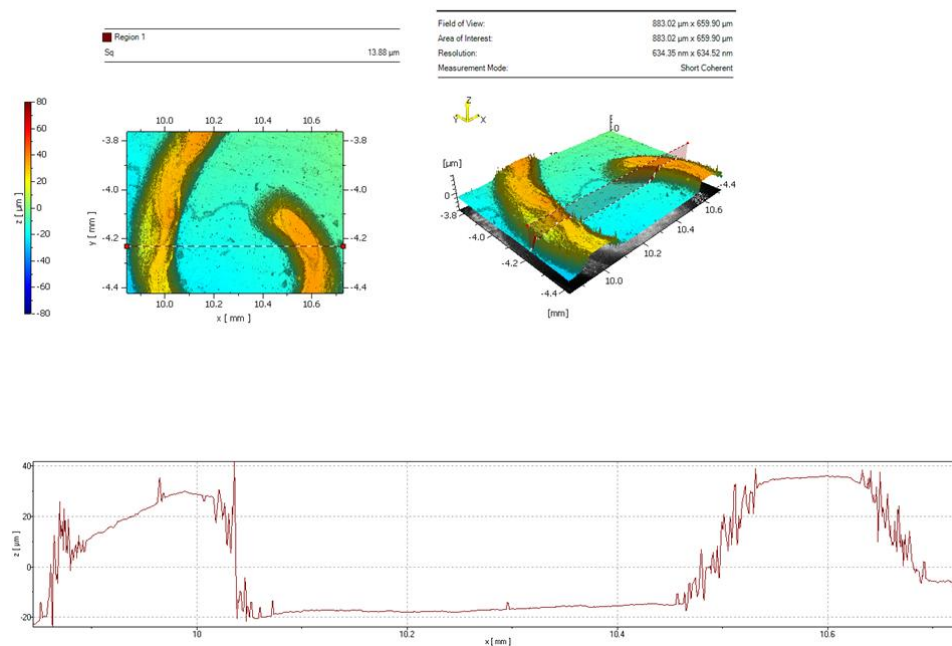
Εικόνα 158. Υπό μελέτη περιοχή νομίσματος

File Name: 1b_6



Εικόνα 159. Προφίλομετρία πριν τον καθαρισμό.

File Name: 1b_6_after



Εικόνα 160. Προφίλομετρία μετά τον καθαρισμό

Στη συνέχεια, η δεύτερη μέτρηση μέσω της τεχνικής της Προφίλομετρίας πραγματοποιήθηκε στην περιοχή του γράμματος «X» του επόμενου υπό εξέταση νομίσματος. Όπως διακρίνεται στην Εικόνα 157, στην αρχική κατάσταση της επιφάνειας το γράμμα «X» είναι οριακά αναγνωρίσιμο, εξαιτίας της εκτεταμένης παρουσίας επικαθίσεων, οι οποίες καλύπτουν σχεδόν πλήρως το μορφολογικό του ανάγλυφο. Η παρατήρηση αυτή βρίσκεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα των προηγούμενων αναλυτικών τεχνικών, οι οποίες κατέδειξαν επίσης τον σημαντικό βαθμό επιφανειακής αλλοίωσης της συγκεκριμένης περιοχής.

Κατά μήκος της επιλεγμένης γραμμής σάρωσης, η οποία επισημαίνεται με κόκκινο χρώμα στις Εικόνες 157 και 158, καταγράφηκαν τα αντίστοιχα διαγράμματα, τα οποία αποτυπώνουν τις υψομετρικές μεταβολές και τη μορφολογία του επιφανειακού προφίλ πριν και μετά την εφαρμογή των γελών καθαρισμού. Πριν από την επέμβαση, το προφίλ της επιφάνειας χαρακτηρίζεται από έντονες υψομετρικές διακυμάνσεις, οι οποίες δύνανται να συσχετιστούν με την εκτεταμένη παρουσία επικαθίσεων. Παράλληλα, στο αρχικό τμήμα του διαγράμματος καταγράφεται εντοπισμένη κοιλότητα, η οποία αντιστοιχεί στο αριστερό τμήμα του γράμματος «X» (Εικόνα 157).

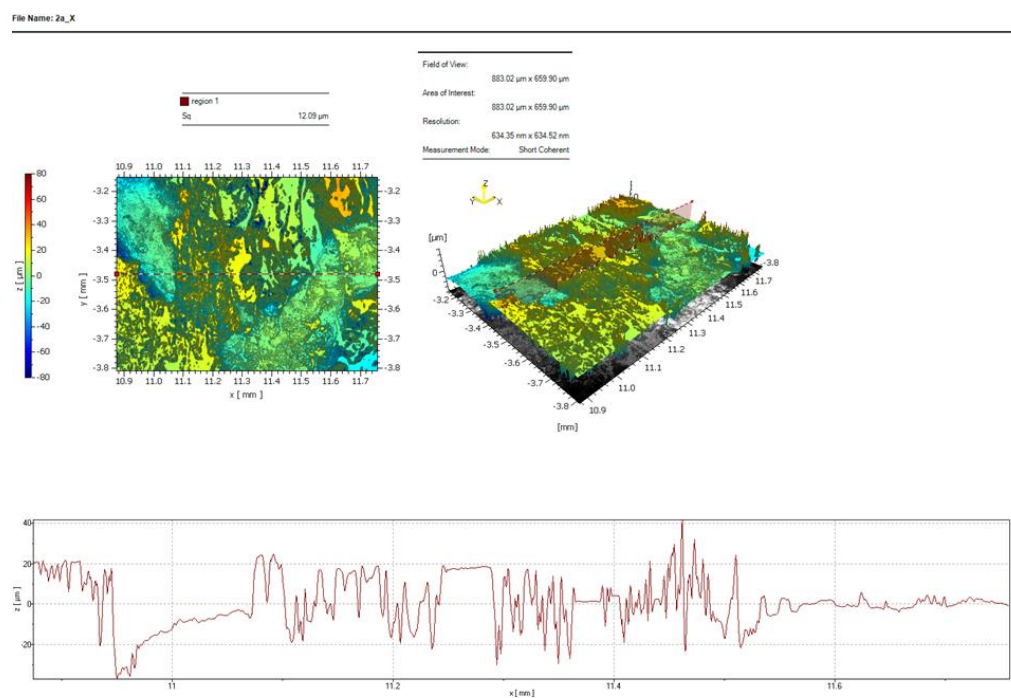
Αντίθετα, μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας καθαρισμού, όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 158, το επιφανειακό προφίλ εμφανίζεται σαφώς πιο ομαλό, με σημαντικό περιορισμό των έντονων υψομετρικών διακυμάνσεων που χαρακτήριζαν την αρχική κατάσταση. Οι εναπομένουσες τοπικές διαφοροποιήσεις περιορίζονται σε επιμέρους σημεία και δύνανται να αποδοθούν είτε στο ανάγλυφο της μεταλλικής επιφάνειας είτε σε περιορισμένα υπολείμματα επικαθίσεων.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η μορφή του διαγράμματος μετά τον καθαρισμό, στο οποίο διακρίνονται δύο ευρείες κορυφές και μία ενδιάμεση ευρεία κοιλότητα. Οι δύο κορυφές αντιστοιχούν στις δύο πάνω διαγώνιες γραμμές του γράμματος «X», ενώ η ενδιάμεση κοιλότητα αποδίδεται στη μεταξύ τους περιοχή. Η σαφής καταγραφή του επιφανειακού προφίλ μετά την επέμβαση, απόδεικνύει την αποκάλυψη του υποκείμενου μορφολογικού αναγλύφου του γράμματος, το οποίο πριν από τον καθαρισμό ήταν σε μεγάλο βαθμό συγκαλυμμένο από επικαθίσεις. Συνεπώς, η συγκριτική αξιολόγηση των δύο προφίλ παρέχει πρόσθετη τεκμηρίωση της

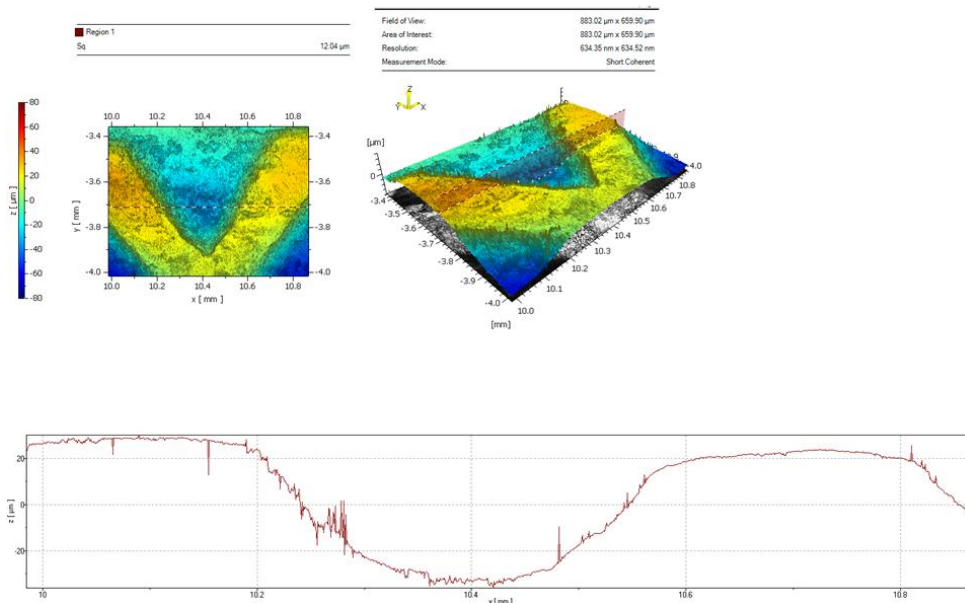
αποτελεσματικότητας της εφαρμοζόμενης διαδικασίας καθαρισμού με τη χρήση γελών.



Εικόνα 161. Υπό μελέτη περιοχή νομίσματος



Εικόνα 162. Προφίλομετρία πριν τον καθαρισμό



Εικόνα 163. Προφίλομετρία μετά τον καθαρισμό

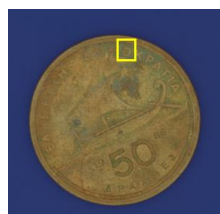
Προχωρώντας στην τρίτη υπό εξέταση περίπτωση, η προφίλομετρική ανάλυση πραγματοποιήθηκε στην περιοχή του γράμματος «Ο». Η συγκριτική αξιολόγηση της επιφάνειας πριν και μετά την εφαρμογή των γελών καθαρισμού, όπως παρουσιάζεται στις Εικόνες 159 και 160, αντίστοιχα, δείχνει σαφή μεταβολή της επιφανειακής μορφολογίας. Ειδικότερα, μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας καθαρισμού, η εξεταζόμενη περιοχή εμφανίζεται σημαντικά καθαρότερη και παρουσιάζει πιο ομαλό επιφανειακό προφίλ σε σύγκριση με την αρχική της κατάσταση.

Κάτω από τις αντίστοιχες εικόνες παρατίθενται τα διαγράμματα που προέκυψαν από την καταγραφή των υψομετρικών μεταβολών κατά μήκος της επιλεγμένης γραμμής σάρωσης, η οποία επισημαίνεται με κόκκινο χρώμα. Και στα δύο διαγράμματα διακρίνεται μία ευρεία κορυφή, εντοπιζόμενη περίπου στο κεντρικό τμήμα, η οποία αποδίδεται στο ανάγλυφο του γράμματος «Ο». Η παρουσία της συγκεκριμένης κορυφής τόσο πριν όσο και μετά την επέμβαση επιβεβαιώνει την καταγραφή του ίδιου επιφανειακού χαρακτηριστικού και επιτρέπει την άμεση συγκριτική αξιολόγηση της εξεταζόμενης περιοχής.

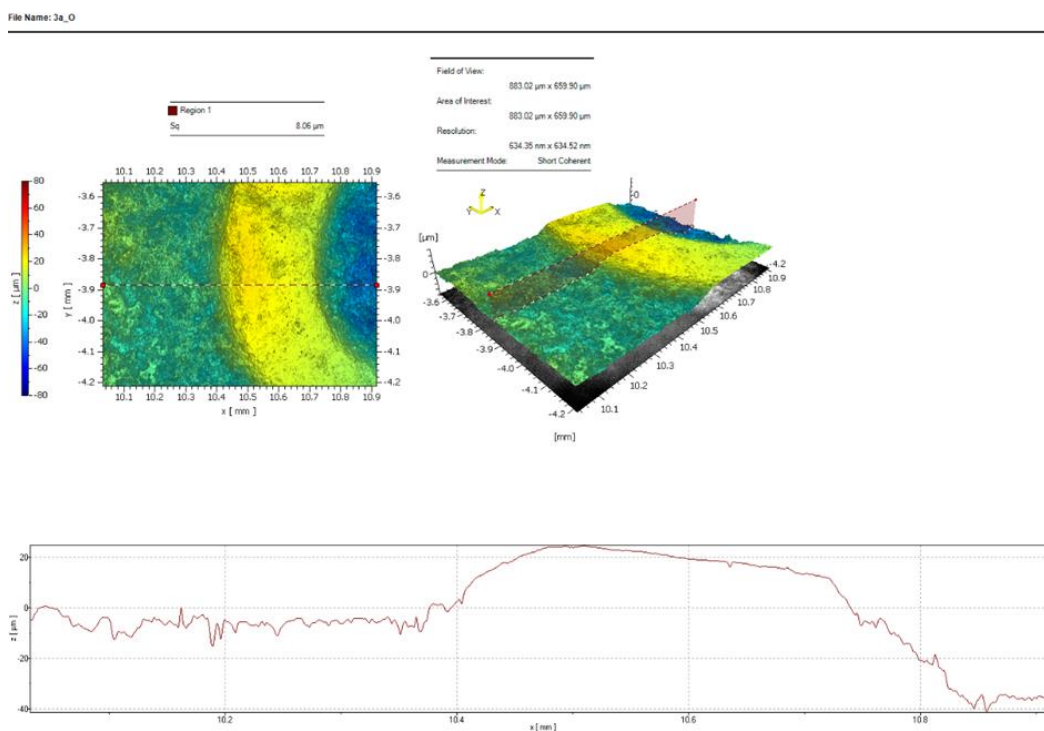
Στο πρώτο διάγραμμα, το οποίο αντιστοιχεί στην κατάσταση πριν από τον καθαρισμό (Εικόνα 159), καταγράφονται εντονότερες και περισσότερο ακανόνιστες υψομετρικές διακυμάνσεις κατά μήκος της γραμμής σάρωσης. Οι διαφοροποιήσεις

αυτές δύνανται να συσχετιστούν με την παρουσία αλάτων και επιφανειακών επικαθίσεων, οι οποίες αυξάνουν την ανομοιογένεια του εξεταζόμενου προφίλ.

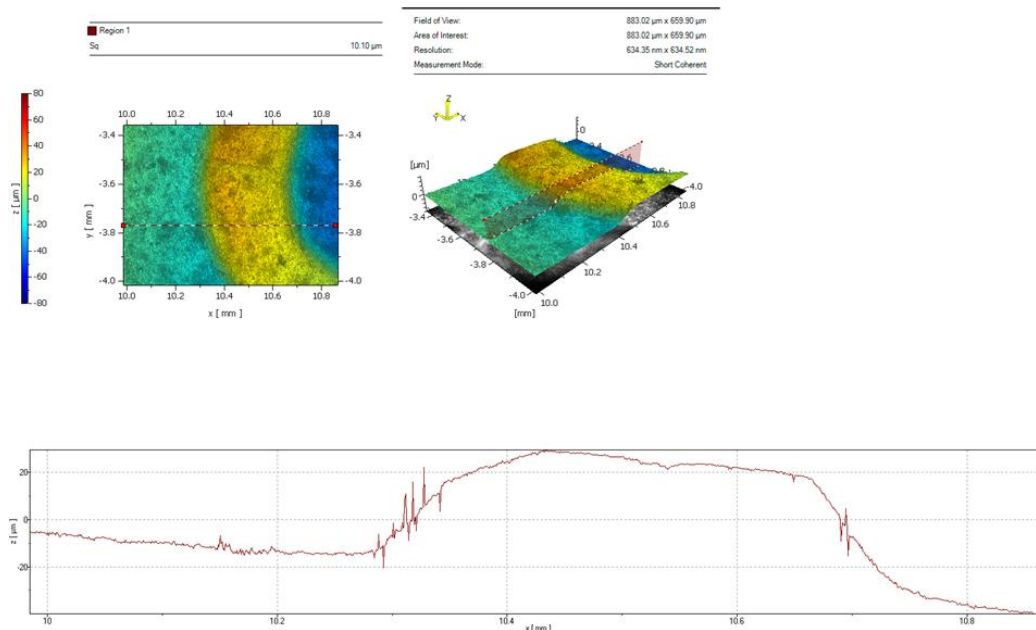
Αντίθετα, στο δεύτερο διάγραμμα, το οποίο αντιστοιχεί στην κατάσταση μετά την εφαρμογή των γελών καθαρισμού (Εικόνα 160), το επιφανειακό προφίλ εμφανίζεται σαφώς πιο ομαλό, με σημαντικό περιορισμό των ακανόνιστων υψομετρικών διακυμάνσεων. Η εναπομένουσα τραχύτητα εντοπίζεται κυρίως στις πλευρικές περιοχές του γράμματος «Ο» και ενδέχεται να σχετίζονται είτε με το ανάγλυφο της επιφάνειας του νομίσματος, είτε με υπολείμματα επικαθίσεων. Συνολικά, η συγκριτική αξιολόγηση, τεκμηριώνει τη σαφή εξομάλυνση της εξεταζόμενης επιφάνειας μετά τη διαδικασία καθαρισμού και παρέχει συμπληρωματική ένδειξη της αποτελεσματικότητας της εφαρμοζόμενης μεθόδου.



Εικόνα 164. Υπό μελέτη περιοχή νομίσματος



Εικόνα 165. Προφίλομετρία πριν τον καθαρισμό



Εικόνα 166. Προφίλομετρία μετά τον καθαρισμό

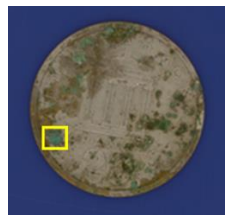
Τα επόμενα αποτελέσματα αφορούν την περιοχή του γράμματος «Λ» του τέταρτου κατά σειρά υπό εξέταση νομίσματος. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο αριστερό και κάτω τμήμα του γράμματος, κατά μήκος της επιλεγμένης γραμμής σάρωσης, και τα αντίστοιχα αποτελέσματα παρατίθενται συγκριτικά πριν και μετά την εφαρμογή των γελών καθαρισμού.

Αρχικά, η συγκριτική παρατήρηση των Εικόνων 161 και 162, επιβεβαιώνει τη σαφή βελτίωση της επιφανειακής κατάστασης μετά την επέμβαση, με σημαντική απομάκρυνση των επικαθίσεων. Η παρατήρηση αυτή υποστηρίζεται περαιτέρω από τα αντίστοιχα διαγράμματα. Ειδικότερα, στο προφίλ πριν από τον καθαρισμό (Εικόνα 161) καταγράφονται εντονότερες και περισσότερο ακανόνιστες υψομετρικές διακυμάνσεις, οι οποίες δύνανται να συσχετιστούν με την παρουσία υπερκείμενων επιφανειακών επικαθίσεων. Αντίθετα, μετά την εφαρμογή των γελών καθαρισμού (Εικόνα 162), το επιφανειακό προφίλ εμφανίζεται ομαλότερο, με σαφή περιορισμό των ακανόνιστων υψομετρικών μεταβολών.

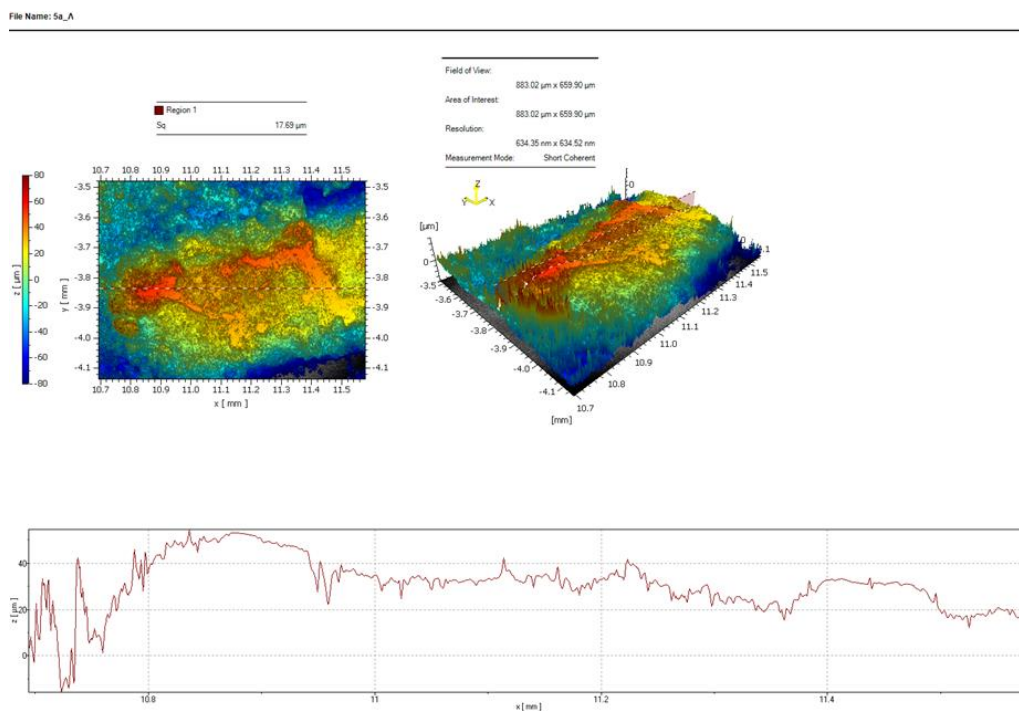
Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η μεταβολή της σχετικής υψομετρικής θέσης μεταξύ της επιφάνειας του νομίσματος και του γράμματος «Λ». Πριν από τον καθαρισμό, η επιφάνεια καταγράφεται σε υψηλότερο υψομετρικό επίπεδο σε σχέση με

τμήματα του γράμματος, γεγονός που δύναται να αποδοθεί στη συσσώρευση υπερκείμενων επικαθίσεων. Μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας καθαρισμού, η απομάκρυνση σημαντικού μέρους των συγκεκριμένων επιφανειακών σχηματισμών έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του καταγραφόμενου υψομετρικού επιπέδου της επιφάνειας, με συνέπεια η επιφάνεια του γράμματος «Λ» να προβάλλει πλέον υψηλότερα και να διακρίνεται σαφέστερα στην αντίστοιχη μέτρηση.

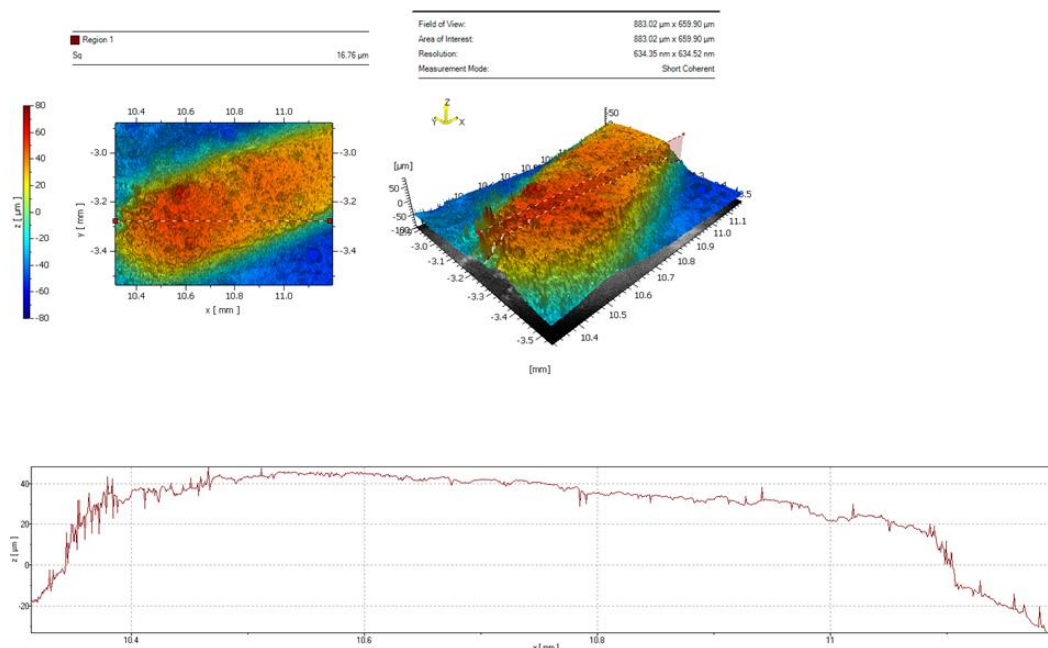
Συνολικά, η συγκριτική αξιολόγηση των αποτελεσμάτων πριν και μετά την επέμβαση, επιβεβαιώνει την εξομάλυνση του επιφανειακού προφίλ, αλλά και την αποκάλυψη της μορφολογικής και υψομετρικής διαφοροποίησης μεταξύ του γράμματος και της μεταλλικής επιφάνειας του νομίσματος. Τα αποτελέσματα αυτά παρέχουν πρόσθετη τεκμηρίωση της αποτελεσματικότητας της εφαρμοζόμενης διαδικασίας καθαρισμού με τη χρήση γελών.



Εικόνα 167. Υπό μελέτη περιοχή νομίσματος



Εικόνα 168. Προφίλομετρία πριν τον καθαρισμό



Εικόνα 169. Προφίλομετρία μετά τον καθαρισμό

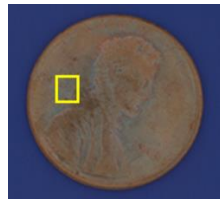
Προχωρώντας στη μελέτη του πέμπτου υπό εξέταση νομίσματος μέσω της τεχνικής της Προφίλομετρίας, επιλέχθηκε ως περιοχή ενδιαφέροντος το γράμμα «Υ», το οποίο αποτελεί τμήμα της ένδειξης «ΤΥ» και είχε ήδη εξεταστεί με τις προηγούμενες αναλυτικές τεχνικές. Για τη συγκριτική αξιολόγηση της επιφανειακής μορφολογίας πραγματοποιήθηκαν δύο μετρήσεις στην ίδια περιοχή ενδιαφέροντος, πριν και μετά την εφαρμογή των γελών καθαρισμού, ώστε να καταστεί δυνατή η άμεση σύγκριση των αντίστοιχων επιφανειακών προφίλ.

Όπως προκύπτει από τη συγκριτική παρατήρηση των Εικόνων 163 και 164, οι οποίες αντιστοιχούν στην κατάσταση πριν και μετά τον καθαρισμό, αντίστοιχα, καταγράφεται σαφής βελτίωση της επιφανειακής κατάστασης του νομίσματος μετά την εφαρμογή των γελών. Ειδικότερα, παρατηρείται εκτεταμένη απομάκρυνση των επιφανειακών επικαθίσεων που κάλυπταν την εξεταζόμενη περιοχή στην αρχική της κατάσταση. Η μεταβολή αυτή αποδεικνύεται, τόσο μέσω της άμεσης σύγκρισης των αντίστοιχων εικόνων, όσο και από την αξιολόγηση των διαγραμμάτων.

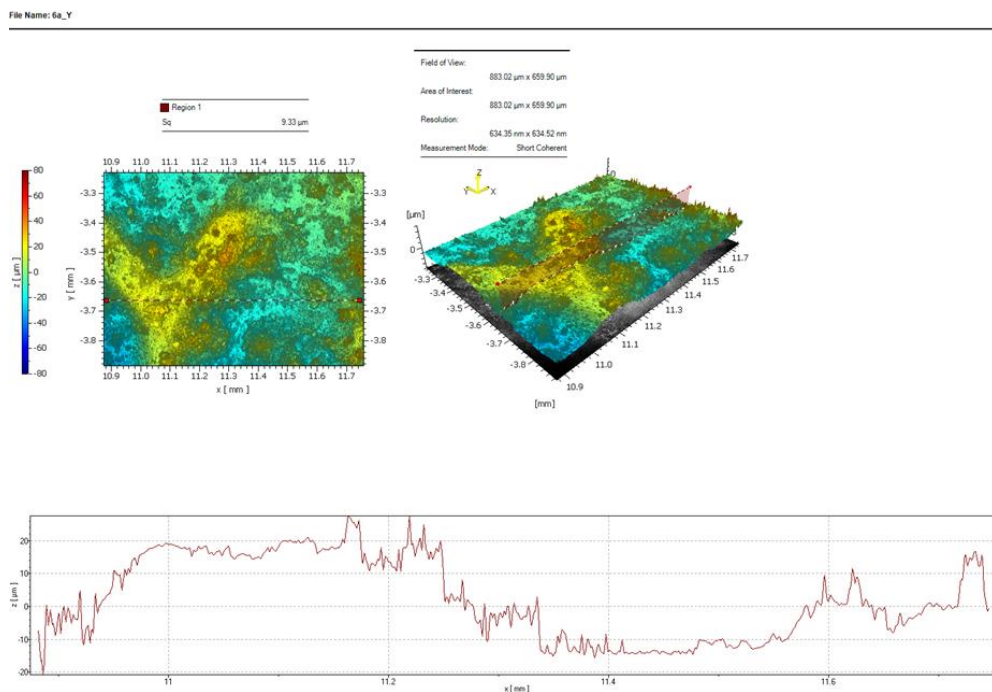
Στο πρώτο διάγραμμα, το οποίο αντιστοιχεί στην κατάσταση πριν από τον καθαρισμό (Εικόνα 163), καταγράφονται εντονότερες και περισσότερο ακανόνιστες

υψομετρικές διακυμάνσεις κατά μήκος της επιλεγμένης γραμμής σάρωσης. Οι διαφοροποιήσεις αυτές δύνανται να συσχετιστούν με την παρουσία υπερκείμενων επικαθίσεων. Αντίθετα, στο δεύτερο διάγραμμα, μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας καθαρισμού (Εικόνα 164), το επιφανειακό προφίλ εμφανίζεται σαφώς πιο ομαλοποιημένο, με σημαντικό περιορισμό της τραχύτητας και των ακανόνιστων υψομετρικών μεταβολών.

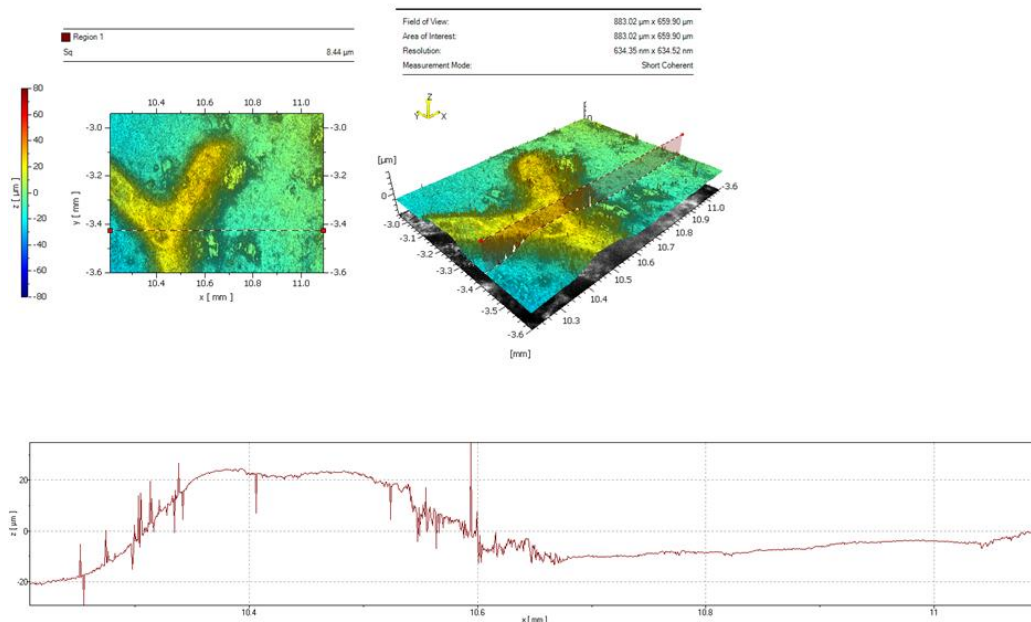
Οι εναπομένοντες τοπικές αυξομειώσεις, εντοπίζονται κυρίως στα πλευρικά τμήματα του γράμματος «Υ» και ενδέχεται να σχετίζονται είτε με το ανάγλυφο του συγκεκριμένου γράμματος, είτε με υπολείμματα επικαθίσεων. Συνολικά, η συγκριτική αξιολόγηση των δύο προφίλ τεκμηριώνει τη σημαντική εξομάλυνση της τραχύτητας της εξεταζόμενης επιφάνειας και παρέχει συμπληρωματική ένδειξη της αποτελεσματικότητας της εφαρμοζόμενης διαδικασίας καθαρισμού με τη χρήση γελών.



Εικόνα 170. Υπό μελέτη περιοχή νομίσματος



Εικόνα 171. Προφίλομετρία πριν τον καθαρισμό



Εικόνα 172. Προφίλομετρία μετά τον καθαρισμό

Ολοκληρώνοντας την προφίλομετρική διερεύνηση, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του έκτου και τελευταίου υπό εξέταση νομίσματος, με περιοχή ενδιαφέροντος το σημείο της επιφάνειας στο οποίο αποτυπώνεται το γράμμα «Δ.». Η συγκριτική αξιολόγηση της Εικόνας 165, η οποία αντιστοιχεί στην κατάσταση πριν από την επέμβαση, και της Εικόνας 166, η οποία αφορά την κατάσταση μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας καθαρισμού, δείχνει σαφή βελτίωση της επιφανειακής κατάστασης του νομίσματος. Ειδικότερα, μετά την εφαρμογή των γελών παρατηρείται εκτεταμένη απομάκρυνση των ανεπιθύμητων επιφανειακών επικαθίσεων, που κάλυπταν την εξεταζόμενη περιοχή στην αρχική της κατάσταση.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η μορφολογία των αντίστοιχων διαγραμμάτων. Και στις δύο περιπτώσεις καταγράφονται δύο ευρείες κορυφές εκατέρωθεν μιας ενδιάμεσης ευρείας κοιλότητας. Οι δύο κορυφές αντιστοιχούν, στην ακμή του ανάγλυφου γράμματος «Δ» και στην παρακείμενη τελεία «.», ενώ η ενδιάμεση κοιλότητα αποδίδεται στη μεταξύ τους περιοχή.

Στο πρώτο διάγραμμα, το οποίο αντιστοιχεί στην κατάσταση πριν από τον καθαρισμό (Εικόνα 165), η ενδιάμεση κοιλότητα χαρακτηρίζεται από έντονες και ακανόνιστες υψομετρικές διακυμάνσεις. Οι διαφοροποιήσεις αυτές δύνανται να

συσχετιστούν με την παρουσία υπερκείμενων επικαθίσεων στην περιοχή μεταξύ του γράμματος «Δ» και της τελείας.

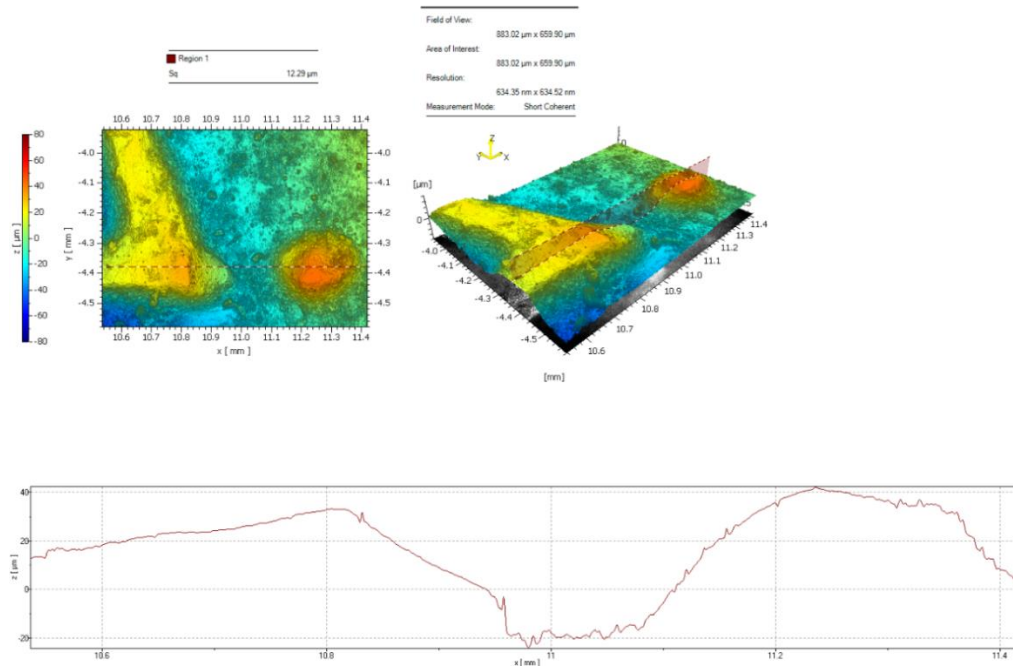
Αντίθετα, μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας καθαρισμού (Εικόνα 166), παρατηρείται σαφής εξομάλυνση του προφίλ στην περιοχή της ενδιάμεσης κοιλότητας, γεγονός που υποστηρίζει την αποτελεσματική απομάκρυνση των ανεπιθύμητων επιφανειακών σχηματισμών που καταγράφονταν στην αρχική κατάσταση. Παράλληλα, στις δύο ευρείες κορυφές εμφανίζονται εντονότερες τοπικές υψομετρικές διαφοροποιήσεις μετά τον καθαρισμό. Η μεταβολή αυτή δύναται να αποδοθεί στην αποκάλυψη του μορφολογικού αναγλύφου/μορφολογικών χαρακτηριστικών, της μεταλλικής επιφάνειας του γράμματος «Δ» και της παρακείμενης τελείας, τα οποία προηγουμένως συγκαλύπτονταν εν μέρει από επικαθίσεις.

Συνολικά, η συγκριτική αξιολόγηση των δύο προφίλ έδειξε ότι η διαδικασία καθαρισμού δεν οδήγησε σε γενικευμένη εξομάλυνση της τραχύτητας της επιφάνειας, αλλά σε επιλεκτική μεταβολή του καταγραφόμενου αναγλύφου, καθώς οι ακανόνιστες υψομετρικές διακυμάνσεις που σχετίζονταν με επιφανειακές επικαθίσεις περιορίστηκαν, ενώ παράλληλα αναδείχθηκαν σαφέστερα υψομετρικές μεταβολές, οι οποίες ανήκουν στα μορφολογικά χαρακτηριστικά του μεταλλικού υποστρώματος.



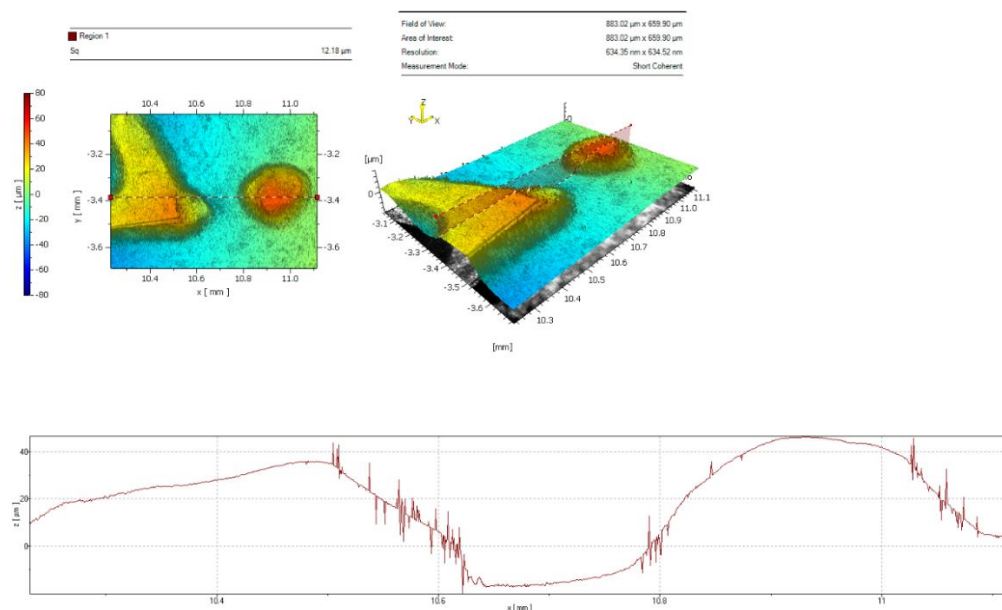
Εικόνα 173. Υπό μελέτη περιοχή νομίσματος

File Name: Ba_A



Εικόνα 174. Προφίλομετρία πριν τον καθαρισμό

File Name: Ba_A_after



Εικόνα 175. Προφίλομετρία μετά τον καθαρισμό

Συνοψίζοντας, στο τέταρτο και τελευταίο κεφάλαιο της παρούσας διδακτορικής διατριβής, διερευνήθηκε η εφαρμογή φυσικών γελών (physical gels), βασισμένων στον πολυσακχαρίτη Άγαρ (Agar), για τον ελεγχόμενο καθαρισμό μεταλλικών νομισμάτων. Οι γέλες παρασκευάστηκαν σύμφωνα με βιβλιογραφικά τεκμηριωμένες διαδικασίες σε δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις, 1% και 5% κ.β., με τη χρήση νερού ως διαλύτη. Η διαδικασία καθαρισμού κάθε νομίσματος πραγματοποιήθηκε με την εφαρμογή της εκάστοτε επιλεγμένης γέλης σε τέσσερις διαδοχικούς κύκλους, διάρκειας περίπου μίας ώρας ανά εφαρμογή. Η συγκεκριμένη πειραματική προσέγγιση επέτρεψε την ελεγχόμενη και σταδιακή δράση του συστήματος καθαρισμού στις μεταλλικές επιφάνειες, με στόχο την απομάκρυνση επιφανειακών αλάτων και λοιπών ανεπιθύμητων επικαθίσεων.

Για την πειραματική διερεύνηση επιλέχθηκαν έξι μεταλλικά νομίσματα, τα οποία εξετάστηκαν συστηματικά τόσο πριν όσο και μετά την εφαρμογή της διαδικασίας καθαρισμού, με τη συνδυαστική χρήση τεσσάρων αναλυτικών τεχνικών: Πολυφασματικής Απεικόνισης (Multispectral Imaging, MSI), Οπτικής Μικροσκοπίας (Optical Microscopy, OM), Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης σε συνδυασμό με Φασματοσκοπία Ενεργειακής Διασποράς Ακτίνων-X (Scanning Electron Microscopy–Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, SEM-EDX) και Προφίλομετρίας (Profilometry). Η εφαρμογή των συγκεκριμένων τεχνικών επέτρεψε την πολυπαραμετρική και συγκριτική αξιολόγηση της κατάστασης των επιφανειών των νομισμάτων πριν και μετά την επέμβαση.

Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα, η εφαρμογή των γελών Άγαρ οδήγησε σε σαφή βελτίωση της επιφανειακής κατάστασης των εξεταζόμενων νομισμάτων. Η συγκριτική αξιολόγηση των αποτελεσμάτων, πριν και μετά την επέμβαση κατέδειξε εκτεταμένη απομάκρυνση ανεπιθύμητων επιφανειακών σχηματισμών, καθώς και σαφέστερη ανάδειξη των μορφολογικών χαρακτηριστικών των νομισμάτων.

Ειδικότερα, τα αποτελέσματα της Πολυφασματικής Απεικόνισης (MSI) ανέδειξαν τη συνολική βελτίωση της επιφανειακής κατάστασης και επέτρεψαν τη συγκριτική αξιολόγηση των νομισμάτων μέσω RGB και επιλεγμένων φασματικών απεικονίσεων. Η Οπτική Μικροσκοπία (OM) επιβεβαίωσε σε μικρότερη κλίμακα τη σημαντική απομάκρυνση των επιφανειακών επικαθίσεων, συμπεριλαμβανομένων περιοχών

αυξημένης μορφολογικής πολυπλοκότητας. Παράλληλα, οι απεικονίσεις SEM κατέδειξαν την εκτεταμένη απομάκρυνση επικαθίσεων και την αποκάλυψη υποκείμενων μορφολογικών χαρακτηριστικών, ενώ η στοιχειακή ανάλυση EDX παρείχε συμπληρωματικές πληροφορίες σχετικά με τη σύσταση των κραμάτων και την παρουσία στοιχείων που δύνανται να συσχετιστούν με επιφανειακά άλατα και λοιπές επικαθίσεις. Τέλος, η Προφίλομετρία κατέγραψε τις μεταβολές των επιφανειακών προφίλ και ανέδειξε, στις εξεταζόμενες περιοχές, τον περιορισμό ακανόνιστων υψομετρικών διακυμάνσεων που σχετίζονταν με υπερκείμενους επιφανειακούς σχηματισμούς, καθώς και τη σαφέστερη αποκάλυψη του μορφολογικού αναγλύφου των νομισμάτων.

4.4 Μερικά συμπεράσματα κεφαλαίου

Συνολικά, η συσχέτιση και η συνδυαστική αξιολόγηση των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από την εφαρμογή των τεσσάρων συμπληρωματικών αναλυτικών τεχνικών κατέδειξαν την υψηλή αποτελεσματικότητα της διαδικασίας καθαρισμού με τη χρήση γελών με βάση τον πολυσακχαρίτη Άγαρ. Υπό τις συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες (σύσταση γελών, κύκλοι εφαρμογών και διάρκεια καθαρισμού) και για τα έξι εξεταζόμενα μεταλλικά νομίσματα (κράματα χαλκού), δεν παρατηρήθηκαν ενδείξεις ανεπιθύμητης μορφολογικής αλλοίωσης ή επιβάρυνσης των μεταλλικών επιφανειών μετά την εφαρμογή της διαδικασίας καθαρισμού. Αντιθέτως, καταγράφηκε σημαντική βελτίωση της επιφανειακής τους κατάστασης, η οποία εκφράστηκε μέσω της απομάκρυνσης αλάτων και λοιπών ανεπιθύμητων επικαθίσεων, καθώς και της σαφέστερης ανάδειξης των υποκείμενων μορφολογικών και ανάγλυφων χαρακτηριστικών των νομισμάτων. Η σύγκλιση των αποτελεσμάτων της Πολυφασματικής Απεικόνισης (MSI), η οποία εφαρμόστηκε πριν και μετά τον καθαρισμό, κατέδειξε τη συνολική βελτίωση της επιφανειακής κατάστασης των νομισμάτων, ενώ μέσω της συγκριτικής αξιολόγησης εικόνων RGB και επιλεγμένων φασματικών ζωνών κατέστη δυνατή η τεκμηρίωση της απομάκρυνσης των αλάτων και των επιφανειακών επικαθίσεων, καθώς και η ανάδειξη μορφολογικών χαρακτηριστικών που προηγουμένως δεν ήταν ευδιάκριτα. Ακόμη, η Οπτική Μικροσκοπία (OM) επιβεβαίωσε, σε μικροσκοπικό επίπεδο, την ουσιαστική

απομάκρυνση των επιφανειακών επικαθίσεων, ενώ οι απεικονίσεις της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM - δευτερογενών και οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων) τεκμηρίωσαν τη σημαντική μείωση των υπερκείμενων εναποθέσεων, καθώς και την αποκάλυψη μορφολογικών χαρακτηριστικών που έως τότε καλύπτονταν από τις επικαθίσεις, όπως αριθμητικοί και αλφαβητικοί χαρακτήρες. Συμπληρωματικά, η στοιχειακή ανάλυση EDX (SEM-EDX) επέτρεψε τον προσδιορισμό της σύστασης των μεταλλικών κραμάτων και την αναγνώριση στοιχείων που συνδέονται με τις επιφανειακές επικαθίσεις. Ιδιαίτερα σημαντική ήταν η συμβολή της Προφίλομετρίας (Profilometry), στη συγκριτική αξιολόγηση της μορφολογίας της επιφάνειας πριν και μετά τον καθαρισμό. Η ανάλυση των επιφανειακών προφίλ έδειξε, στις εξεταζόμενες περιοχές, τη μείωση των ακανόνιστων υψομετρικών διακυμάνσεων που οφείλονταν στην παρουσία επιφανειακών επικαθίσεων, καθώς και, σε επιμέρους περιπτώσεις, τη σαφέστερη ανάδειξη του αυθεντικού μορφολογικού αναγλύφου των νομισμάτων. Τα ευρήματα αυτά επιβεβαιώνουν την αποτελεσματικότητα της εφαρμοζόμενης διαδικασίας καθαρισμού, με ταυτόχρονη αποκάλυψη των πραγματικών μορφολογικών χαρακτηριστικών του μεταλλικού υποστρώματος.

Τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης ανέδειξαν τη σημασία της συνδυαστικής εφαρμογής συμπληρωματικών τεχνικών μη καταστροφικής αξιολόγησης για την αντικειμενική τεκμηρίωση και αξιόπιστη αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας επεμβάσεων καθαρισμού. Η πολυπαραμετρική αυτή προσέγγιση επέτρεψε τη συνεκτίμηση μορφολογικών, φασματικών και στοιχειακών δεδομένων, ενισχύοντας την αξιοπιστία των συμπερασμάτων.

Υπό τις εξεταζόμενες πειραματικές συνθήκες, τα ευρήματα υποστηρίζουν τη δυνατότητα αξιοποίησης φυσικών γελών με βάση τον πολυσακχαρίτη άγαρ ως ελεγχόμενων, αποτελεσματικών και ασφαλών συστημάτων καθαρισμού μεταλλικών αντικειμένων πολιτιστικής κληρονομιάς. Παράλληλα, η παρούσα έρευνα διαμορφώνει ένα επιστημονικά τεκμηριωμένο μεθοδολογικό πλαίσιο για την περαιτέρω διερεύνηση, βελτιστοποίηση και διεύρυνση της εφαρμογής των γελών άγαρ στη συντήρηση μεταλλικών αντικειμένων.

**ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 4 - ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ
ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΑ**

1. Cremonesi, P. and A. Casoli, *Enzymes as tools for conservation of works of art*. Journal of Cultural Heritage, 2021. **50**: p. 73-87.
2. Wolbers, R., *Cleaning Painted Surfaces: Aqueous Methods*. 2000: Archetype Publications.
3. Cremonesi, P., *Rigid Gels and Enzyme Cleaning*. 2012.
4. Carretti, E., et al., *A new class of gels for the conservation of painted surfaces*. Journal of Cultural Heritage, 2008. **9**(4): p. 386-393.
5. Carretti, E., et al., *A new family of high viscosity polymeric dispersions for cleaning easel paintings*. Journal of Cultural Heritage, 2010. **11**(4): p. 373-380.
6. Berrett, K., V. Naude, and R. Wolbers, *A new method for cleaning marble*. J. Am. Inst. Conserv., 2007. **14**: p. 197-211.
7. Parisi, E.I., et al., *Film forming PVA-based cleaning systems for the removal of corrosion products from historical bronzes*. 2018. **90**(3): p. 507-522.
8. Guaragnone, T., et al., *PVA-based peelable films loaded with tetraethylenepentamine for the removal of corrosion products from bronze*. Applied Materials Today, 2020. **19**: p. 100549.
9. Baglioni, P., et al., *Micelle, microemulsions, and gels for the conservation of cultural heritage*. Advances in Colloid and Interface Science, 2014. **205**: p. 361-371.
10. Sansonetti, A., et al., *A review in using agar gels for cleaning art surfaces*. Journal of Cultural Heritage, 2020. **44**: p. 285-296.
11. Giraud, T., et al., *Use of gels for the cleaning of archaeological metals. Case study of silver-plated copper alloy coins*. Journal of Cultural Heritage, 2021. **52**: p. 73-83.
12. Passaretti, A., et al. *Biologically Derived Gels for the Cleaning of Historical and Artistic Metal Heritage*. Applied Sciences, 2021. **11**, DOI: 10.3390/app11083405.
13. Mazzuca, C., et al., *Innovative chemical gels meet enzymes: A smart combination for cleaning paper artworks*. Journal of Colloid and Interface Science, 2017. **502**: p. 153-164.
14. Mazzuca, C., et al., *Gellan hydrogel as a powerful tool in paper cleaning process: A detailed study*. Journal of Colloid and Interface Science, 2014. **416**: p. 205-211.
15. Moropoulou, A. and S. Zervos, *The Immediate Impact of Aqueous Treatments on the Strength of Paper*. Restaurator-international Journal

- for The Preservation of Library and Archival Material - RESTAURATOR, 2003. **24**: p. 160-177.
16. Mazzuca, C., et al., *Cleaning of Paper Artworks: Development of an Efficient Gel-Based Material Able to Remove Starch Paste*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014. **6**(19): p. 16519-16528.
 17. Casoli, A., Z. Di Diego, and C. Isca, *Cleaning painted surfaces: evaluation of leaching phenomenon induced by solvents applied for the removal of gel residues*. Environmental Science and Pollution Research, 2014. **21**(23): p. 13252-13263.
 18. Burnstock, A., *Cleaning Painted Surfaces: Aqueous Methods*. Studies in Conservation, 2001. **46**.
 19. Casoli, A., et al., *Analytical evaluation, by GC/MS, of gelatine removal from ancient papers induced by wet cleaning: A comparison between immersion treatment and application of rigid Gellan gum gel*. Microchemical Journal, 2014. **117**: p. 61-67.
 20. Sullivan, M.R., *Rigid Polysaccharide Gels for Paper Conservation: A Residue Study*. 2017: Archetype Publications.
 21. Bertasa, M., et al., *A study of non-bounded/bounded water and water mobility in different agar gels*. Microchemical Journal, 2018. **139**: p. 306-314.
 22. Canevali, C., et al., *A multi-analytical approach for the study of copper stain removal by agar gels*. Microchemical Journal, 2016. **129**: p. 249-258.
 23. Warda, J., et al., *Analysis of Agarose, Carbopol, and Laponite Gel Poultices in Paper Conservation*. Journal of the American Institute for Conservation, 2007. **46**(3): p. 263-279.
 24. Arnott, S., et al., *The agarose double helix and its function in agarose gel structure*. Journal of Molecular Biology, 1974. **90**(2): p. 269-284.
 25. Martín, L.A., et al., *Seasonal variation in agar composition and properties from Gracilaria gracilis (Gracilariales, Rhodophyta) of the Patagonian coast of Argentina*. Phycological Research, 2013. **61**(3): p. 163-171.
 26. Chopin, T. and E. Whalen, *A new and rapid method for carrageenan identification by FT IR diffuse reflectance spectroscopy directly on dried, ground algal material*. Carbohydrate Research, 1993. **246**(1): p. 51-59.
 27. Pereira, L., et al., *Identification of selected seaweed polysaccharides (phycocolloids) by vibrational spectroscopy (FTIR-ATR and FT-Raman)*. Food Hydrocolloids, 2009. **23**(7): p. 1903-1909.
 28. Gómez-Ordóñez, E. and P. Rupérez, *FTIR-ATR spectroscopy as a tool for polysaccharide identification in edible brown and red seaweeds*. Food Hydrocolloids, 2011. **25**(6): p. 1514-1520.

29. Mazzuca, C., et al., *Rheoreversible hydrogels in paper restoration processes: a versatile tool*. Chemistry Central Journal, 2014. **8**(1): p. 10.
30. Cremonesi, P., *Surface cleaning? Yes, freshly grated Agar gel, please*. Studies in Conservation, 2016. **61**(6): p. 362-367.
31. Wolbers, R. *Gels, green chemistry, gurus and guides*. in *Gels in the Conservation, proceedings from the international conference*. 2017.
32. Bertasa, M., et al., *Agar gel strength: A correlation study between chemical composition and rheological properties*. European Polymer Journal, 2020. **123**: p. 109442.
33. Cremonesi, P. and A. Casoli, *Thermo-reversible rigid agar hydrogels: their properties and action in cleaning*, in *Gels in the Conservation of Art*. 2017, Archetype Publications. p. 19-28.
34. Sansonetti, A., et al. *A cleaning method based on the use of agar gels: new tests and perspectives*. in *12th international congress on the deterioration and conservation of stone*, Columbia University. 2012.
35. Parisi, E.I., et al. *Development of an innovative film-forming cleaning system for the removal of corrosion products from copper alloy artifacts*. in *ICOM-CC 18th Triennial Conference Preprints, Copenhagen, 4–8 September 2017*. 2017. ed. J. Bridgland, Paris: International Council of Museums.
36. Khandekar, N., *Research into potential problems arising from the use of aqueous cleaning systems*. Solvent Gels for the Cleaning of Works of Art: the Residue Question, ed. D. Stulik, D. Miller, N. Khanjian, RC Wolbers, J. Carlson, WC Petersen and V. Dorge, Getty Trust Publications: Getty Conservation Institute, 2004: p. 5-11.
37. Galli, A., et al., *Imaging and spectroscopic data combined to disclose the painting techniques and materials in the fifteenth century Leonardo atelier in Milan*. Dyes and Pigments, 2021. **187**: p. 109112.
38. Daniel Jiménez Desmond, J.S.P.-A., *Evaluation of different gels and poultices to chemically remove graffiti from a Lioz limestone (Lisbon, Portugal)*. Cadernos do Laboratorio Xeolóxico de Laxe. Revista de Xeoloxía Galega e do Hercínico Peninsular, 2024. **46**: p. 51-67.
39. Rosa, I., et al., *Conservation intervention in the plaster panel “Os Pescadores” from the collection of the Faculty of Fine Arts of Oporto University (Portugal)*. Ge-conservacion, 2023. **23**: p. 171-181.
40. Yeong Gyeong Yu, H.S.L., Gyu-Seong Han, Kyeong Soon Han, *Study on the Gel Cleaning System for Removal of Poly(Vinyl Acetate) Fixative of the Mural Paintings of the Payathonzu temple in Bagan, Myanmar (II) :Focusing on Applicability of Gel Cleaners*. Journal of Conservation Science, 2023.

41. Leach, R., et al., *Open questions in surface topography measurement: a roadmap*. Surface Topography: Metrology and Properties, 2015. **3**: p. 013001.
42. Liang, H., et al., *Optical Coherence Tomography for Art Conservation and Archaeology*. Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering, 2007. **6618**.
43. Jones, C., et al., *Understanding multispectral imaging of cultural heritage: Determining best practice in MSI analysis of historical artefacts*. Journal of Cultural Heritage, 2020. **45**: p. 339-350.
44. Claros, C.E., et al., *Preliminary study of the anti-corrosion performance of different protection systems applied to two World War II aluminium alloy archaeological objects with different surface finishes*. Journal of Cultural Heritage, 2025. **71**: p. 419-430.
45. Liu, W., et al., *Investigation on restoration materials and techniques on bronze artifacts using non-invasive imaging and spectroscopic methods*. Advances in Archaeomaterials, 2024. **5**: p. 100043.
46. Lopes, F., et al., *Micro-EDXRF, SEM-EDS and OM characterisation of tin soldering found in handle attachments of Roman situlae from Conimbriga (Portugal)*. Microchemical Journal, 2018. **138**: p. 438-446.
47. Bertasa, M. and C. Korenberg, *Successes and challenges in laser cleaning metal artefacts: A review*. Journal of Cultural Heritage, 2022. **53**: p. 100-117.
48. Martin, V., *Reconstructing manufacturing technologies: microscale analysis on the first Greek metals*. Journal of Archaeological Science: Reports, 2025. **67**: p. 105379.
49. Targowski, P. and M. Iwanicka, *Optical Coherence Tomography: its role in the non-invasive structural examination and conservation of cultural heritage objects—a review*. Applied Physics A, 2011. **106**.
50. Lenz, M., et al. *Spectral Domain Optical Coherence Tomography for Non-Destructive Testing of Protection Coatings on Metal Substrates*. Applied Sciences, 2017. **7**, 364 DOI: 10.3390/app7040364.
51. Salerno, E., et al., *Analysis of multispectral images in cultural heritage and archaeology*. Journal of Laser and Applied Spectroscopy, 2014. **1**: p. 22-27.
52. Keheyany, Y. and G. Lanterna *Micro-Stratigraphical Investigation on Corrosion Layers in Ancient Bronze Artefacts of Urartian Period by Scanning Electron Microscopy, Energy-Dispersive Spectrometry, and Optical Microscopy*. Heritage, 2021. **4**, 2526-2543 DOI: 10.3390/heritage4030143.
53. Gimeno-Adelantado, J.V., et al., *Application of SEM/EDX and metallographic techniques to the diachronic study (6th-18th century) of*

- metallurgical materials found in archaeological excavations on the island of Ibiza (Spain)*. Analytical and bioanalytical chemistry, 2003. **375**: p. 1161-8.
54. Petan, A., et al. *Microstructural Investigation of Some Bronze Artifacts Discovered in a Dacian Site Using Non-Destructive Methods*. Metals, 2023. **13**, 863 DOI: 10.3390/met13050863.
 55. Pagano, S., et al. *Archaeometric Characterisation and Assessment of Conservation State of Coins: The Case-Study of a Selection of Antoniniani from the Hoard of Cumae (Campania Region, Southern Italy)*. Heritage, 2023. **6**, 2038-2055 DOI: 10.3390/heritage6020110.
 56. Farmaki, S.G., et al. *Micro-Structured Multifunctional Greener Coatings Obtained by Plasma Spray*. Applied Mechanics, 2025. **6**, 76 DOI: 10.3390/applmech6040076.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 – ΣΥΝΟΨΗ – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ- ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΟΙ ΣΤΟΧΟΙ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 – ΣΥΝΟΨΗ – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ- ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΟΙ ΣΤΟΧΟΙ

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή διερευνήθηκε η εφαρμογή και η συμπληρωματική αξιοποίηση τεχνικών μη καταστροφικής αξιολόγησης (Non-Destructive Evaluation, NDE) για τη μελέτη διαφορετικών κατηγοριών αντικειμένων πολιτιστικής κληρονομιάς. Ειδικότερα, εξετάστηκαν δύο φορητές εικόνες, τρία βιβλία και έξι μεταλλικά νομίσματα, με στόχο αφενός τη διερεύνηση των υλικών, των τεχνικών κατασκευής και της κατάστασης διατήρησής τους και αφετέρου, στην περίπτωση των μεταλλικών νομισμάτων, την αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας και της ασφάλειας μιας διαδικασίας καθαρισμού με τη χρήση φυσικών γελών βασισμένων στον πολυσακχαρίτη άγαρ. Η συνολική μεθοδολογική προσέγγιση βασίστηκε στην επιλογή και συνδυαστική εφαρμογή διαφορετικών αναλυτικών και απεικονιστικών τεχνικών, ανάλογα με τη φύση, τη δομή και τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά κάθε κατηγορίας αντικειμένων.

Στο πρώτο πειραματικό μέρος, το οποίο αφορούσε τη μελέτη των δύο φορητών εικόνων, εφαρμόστηκαν η Lock-in Υπέρυθρη Θερμογραφία (Infrared Thermography, IRT), η φορητή Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων-X (portable X-ray Fluorescence, pXRF), η Μακροσκοπική Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων-X με Σάρωση (Macro X-ray Fluorescence Scanning, MA-XRF) και η Πολυφασματική Απεικόνιση (Multispectral Imaging, MSI). Στην πρώτη φορητή εικόνα εφαρμόστηκε σημειακή στοιχειακή ανάλυση μέσω pXRF, ενώ στη δεύτερη πραγματοποιήθηκε εκτεταμένη στοιχειακή χαρτογράφηση μέσω MA-XRF, καλύπτοντας τη ζωγραφική επιφάνεια και επιλεγμένες περιοχές του περιμετρικού πλαισίου.

Η εφαρμογή των τεχνικών XRF παρείχε σημαντικές πληροφορίες για τη στοιχειακή σύσταση των επιμέρους χρωματικών περιοχών και συνέβαλε στην τεκμηριωμένη απόδοση των ανόργανων χρωστικών και λοιπών υλικών της ζωγραφικής επιφάνειας. Στην περίπτωση της MA-XRF, η χωρική χαρτογράφηση της κατανομής των στοιχείων επέτρεψε την πληρέστερη διερεύνηση της παλέτας του αγιογράφου, των επιμέρους τεχνικών εκτέλεσης και της χρήσης διαφορετικών πρακτικών χρυσής διακόσμησης. Ιδιαίτερα σημαντική υπήρξε η διάκριση μεταξύ της εφαρμογής φύλλων χρυσού και της

χρήσης χρυσής χρωστικής, επάνω στα χρωματικά στρώματα, εύρημα που παρείχε ουσιαστικές πληροφορίες για την τεχνολογία κατασκευής του έργου.

Συμπληρωματικά, η Πολυφασματική Απεικόνιση, στη δεύτερη υπό μελέτη εικόνα, συνέβαλε στην αποκάλυψη χαρακτηριστικών της ζωγραφικής επιφάνειας που δεν ήταν δυνατό να διερευνηθούν επαρκώς μέσω στοιχειακής ανάλυσης. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτέλεσε η βελτίωση της αναγνωσιμότητας του ειληταρίου του Αγίου Ιωάννη του Προδρόμου, του οποίου το μαύρο υλικό γραφής αποδόθηκε σε οργανικής φύσης υλικό και, ως εκ τούτου, δεν μπορούσε να χαρακτηριστεί άμεσα μέσω XRF. Παράλληλα, η MSI ανέδειξε επιγραφές και λεπτομέρειες της ζωγραφικής σύνθεσης, καθώς και περιοχές απώλειας των ζωγραφικών στρωμάτων και της προετοιμασίας, ιδιαίτερα στο κατώτερο τμήμα της εικόνας και σε περιοχές του πλαισίου που παρουσίαζαν ενδείξεις θερμικής αποδόμησης (ευρήματα που επιβεβαιώθηκαν και μέσω θερμογραφίας).

Η εφαρμογή της Lock-in Υπέρυθρης Θερμογραφίας παρείχε συμπληρωματικές πληροφορίες για την κατάσταση διατήρησης και τα υποεπιφανειακά χαρακτηριστικά των φορητών εικόνων. Μέσω της ανάλυσης της θερμικής απόκρισης, αναδείχθηκαν περιοχές διαφοροποιημένης θερμικής συμπεριφοράς, οι οποίες συσχετίστηκαν με φαινόμενα υγρασίας, αποκολλήσεις και άλλες υποεπιφανειακές ανομοιογένειες. Παράλληλα, αποκαλύφθηκαν τμήματα του υποκείμενου προσχεδίου–σκαριφήματος, πιθανές μεταγενέστερες επεμβάσεις και επιζωγραφίσεις, καθώς και χαρακτηριστικά του ξύλινου φορέα και του περιμετρικού πλαισίου. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσίασαν οι θερμογραφικές ενδείξεις που συσχετίστηκαν με πιθανή παρουσία ρόζων, μεταβολές στη διεύθυνση των νερών του ξύλου και διαφοροποιήσεις μεταξύ του ξύλινου υποστρώματος και των επιμέρους τμημάτων του πλαισίου, παράγοντες που δύνανται να συμβάλλουν στην ανάπτυξη μηχανικών τάσεων και παραμορφώσεων.

Στο δεύτερο πειραματικό μέρος της διατριβής μελετήθηκαν τρία βιβλία, μέσω της συμπληρωματικής εφαρμογής της Lock-in Υπέρυθρης Θερμογραφίας, της Πολυφασματικής Απεικόνισης, της Οπτικής Μικροσκοπίας (Optical Microscopy, OM), της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης σε συνδυασμό με Φασματοσκοπία Ενεργειακής Διασποράς Ακτίνων-X (Scanning Electron Microscopy–Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, SEM-EDX) και της MA-XRF. Η επιλογή των

επιμέρους τεχνικών διαφοροποιήθηκε ανάλογα με τα χαρακτηριστικά και τα ερευνητικά ερωτήματα κάθε περίπτωσης.

Στα δύο πρώτα βιβλία, η Οπτική Μικροσκοπία και η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης εφαρμόστηκαν για τη μορφολογική διερεύνηση των ινών του χαρτιού. Η συνδυαστική αξιολόγηση των μικροσκοπικών χαρακτηριστικών επέτρεψε την αναγνώριση ινών που αποδόθηκαν σε λινό και βαμβάκι, καθώς και πιθανώς κάνναβης, παρέχοντας σημαντικές πληροφορίες για τις πρώτες ύλες παραγωγής του χαρτιού. Παράλληλα, η εφαρμογή της EDX συνέβαλε στη στοιχειακή διερεύνηση των τυπογραφικών μελανιών. Τα αναλυτικά αποτελέσματα υποστήριξαν την απόδοση του μαύρου μελανιού σε ανθρακούχο / οργανικής προέλευσης υλικό, ενώ η συνδυαστική ανίχνευση υδραργύρου και θείου στις κόκκινες περιοχές υποστήριξε ισχυρά τη χρήση κιννάβαρης (HgS).

Η Πολυφασματική Απεικόνιση παρείχε πρόσθετες πληροφορίες για διαφορετικά χαρακτηριστικά, όπως στην περίπτωση του δερματοδέτου Ευαγγελίου, που συνέβαλε στην ανάδειξη και βελτίωση της ευκρίνειας των διακοσμητικών στοιχείων του καλύμματος, στην παρατήρηση λιπαρών λεκέδων και στη συμπληρωματική διερεύνηση των ορίων των κλείστρων. Στο τρίτο βιβλίο, η MSI βελτίωσε σημαντικά την αναγνωσιμότητα των γραμμάτων στο περγαμινό κάλυμμα και ανέδειξε εγχάρακτες γραμμές που λειτουργούσαν ως οδηγοί για την οριοθέτηση και ευθυγράμμιση του κειμένου. Παράλληλα, η μεταβολή της φασματικής απόκρισης του μαύρου μελανιού στην υπέρυθη περιοχή παρείχε ποιοτικές ενδείξεις για τη φύση του, οι οποίες διερευνήθηκαν περαιτέρω μέσω MA-XRF.

Στην περίπτωση του τρίτου βιβλίου, η εφαρμογή MA-XRF επέτρεψε τη μη καταστροφική στοιχειακή χαρτογράφηση των μελανιών και του περγαμινού υποστρώματος. Η χωρική κατανομή του σιδήρου (Fe), παρουσίασε σαφή συσχέτιση με περιοχές του μαύρου κειμένου και, σε συνδυασμό με τη φασματική συμπεριφορά που καταγράφηκε μέσω MSI, υποστήριξε την απόδοση του υλικού γραφής σε μελάνι με βάση τον σίδηρο (μεταλλογαλλικό μελάνι). Αντίστοιχα, η παρουσία υδραργύρου (Hg) στις ερυθρές περιοχές του κειμένου και σε επιλεγμένα αρχικά και κεφαλαία γράμματα, υποστήριξε τη χρήση κιννάβαρης, ενώ η εκτεταμένη παρουσία ασβεστίου (Ca) στο περγαμινό κάλυμμα συσχετίστηκε με πιθανές διαδικασίες κατεργασίας του δέρματος κατά την παραγωγή της περγαμινής.

Η Lock-in Υπέρυθρη Θερμογραφία, εφαρμόστηκε για τη μη επεμβατική διερεύνηση της βιβλιοδεσίας και των υποεπιφανειακών χαρακτηριστικών των βιβλίων. Μέσω των θερμογραφικών δεδομένων, αναδείχθηκαν επιμέρους στοιχεία της εσωτερικής βιβλιοδετικής δομής, όπως τα όρια των καλυμμάτων, τα νεύρα της ράχης, τα κλείστρα και πιθανές περιοχές σύνδεσης του σώματος του βιβλίου με τις πινακίδες. Παράλληλα, εντοπίστηκαν περιοχές διαφοροποιημένης θερμικής απόκρισης, που συσχετίστηκαν με οπές από προσβολή εντόμων, παρουσία υγρασίας, αποκολλήσεις και λιπαρούς λεκέδες. Η τεχνική συνέβαλε, συνεπώς, τόσο στην τεχνολογική διερεύνηση της βιβλιοδεσίας, όσο και στην αξιολόγηση επιμέρους φαινομένων φθοράς.

Στο τελευταίο πειραματικό μέρος της διατριβής, διερευνήθηκε η αποτελεσματικότητα επέμβασης καθαρισμού έξι μεταλλικών νομισμάτων, τα οποία χαρακτηρίστηκαν ως κράματα με βάση τον χαλκό. Για τον καθαρισμό των επιφανειών παρασκευάστηκαν, σύμφωνα με βιβλιογραφικά τεκμηριωμένες διαδικασίες, φυσικές γέλες βασισμένες στον πολυσακχαρίτη άγαρ, σε συγκεντρώσεις 1% και 5%, με τη χρήση νερού ως διαλύτη. Οι γέλες εφαρμόστηκαν ελεγχόμενα στις επιφάνειες των νομισμάτων με στόχο την απομάκρυνση αλάτων και λοιπών ανεπιθύμητων επικαθίσεων.

Η αξιολόγηση της διαδικασίας καθαρισμού πραγματοποιήθηκε συγκριτικά πριν και μετά την εφαρμογή των γελών, μέσω της συνδυαστικής χρήσης της Πολυφασματικής Απεικόνισης, της Οπτικής Μικροσκοπίας, της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης σε συνδυασμό με EDX και της Προφίλομετρίας. Η MSI ανέδειξε τη συνολική βελτίωση της επιφανειακής κατάστασης και επέτρεψε τη συγκριτική αξιολόγηση των νομισμάτων μέσω RGB και επιλεγμένων φασματικών απεικονίσεων. Η Οπτική Μικροσκοπία επιβεβαίωσε, σε μικρότερη κλίμακα, την απομάκρυνση σημαντικού μέρους των επιφανειακών επικαθίσεων, ενώ οι απεικονίσεις SEM κατέδειξαν την εκτεταμένη μείωση των υπερκείμενων προϊόντων φθοράς και την αποκάλυψη υποκείμενων μορφολογικών χαρακτηριστικών, όπως αριθμητικοί και αλφαβητικοί χαρακτήρες. Παράλληλα, η EDX παρείχε πληροφορίες για τη στοιχειακή σύσταση των κραμάτων και για στοιχεία που δύνανται να συσχετιστούν με επιφανειακά άλατα και προϊόντα επικαθίσεων.

Ιδιαίτερα σημαντική υπήρξε η συμβολή της Προφίλομετρίας στη συγκριτική αξιολόγηση των επιφανειακών προφίλ πριν και μετά τον καθαρισμό. Τα αποτελέσματα κατέδειξαν, στις εξεταζόμενες περιοχές, περιορισμό των ακανόνιστων υψομετρικών διακυμάνσεων που σχετίζονταν με υπερκείμενους επιφανειακούς σχηματισμούς και, σε επιμέρους περιπτώσεις, σαφέστερη αποκάλυψη του μορφολογικού αναγλύφου των νομισμάτων. Το εύρημα αυτό κατέδειξε ότι η αποτελεσματικότητα του καθαρισμού δεν εκφράζεται αποκλειστικά ως γενικευμένη εξομάλυνση της επιφάνειας, αλλά και ως απομάκρυνση των ανεπιθύμητων σχηματισμών και ανάδειξη των πραγματικών μορφολογικών χαρακτηριστικών του μεταλλικού υποστρώματος.

Συνολικά, τα πειραματικά αποτελέσματα των τεσσάρων συμπληρωματικών τεχνικών κατέδειξαν σαφή βελτίωση της επιφανειακής κατάστασης των έξι μεταλλικών νομισμάτων, μετά την εφαρμογή των γελών άγαρ. Υπό τις συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες και για τα εξεταζόμενα δείγματα, δεν προέκυψαν ενδείξεις ανεπιθύμητης μορφολογικής αλλοίωσης ή επιβάρυνσης των μεταλλικών επιφανειών. Αντιθέτως, καταγράφηκε εκτεταμένη απομάκρυνση επικαθίσεων, καθώς και σαφέστερη ανάδειξη των υποκείμενων μορφολογικών χαρακτηριστικών. Τα αποτελέσματα αυτά υποστηρίζουν την αποτελεσματικότητα της εφαρμοζόμενης διαδικασίας καθαρισμού και αναδεικνύουν τη χρησιμότητα της μη καταστροφικής αξιολόγησης για την αντικειμενική τεκμηρίωση επεμβάσεων συντήρησης.

Συμπερασματικά, η παρούσα διδακτορική διατριβή ανέδειξε τη σημασία της συνδυαστικής εφαρμογής τεχνικών μη καταστροφικής αξιολόγησης στη μελέτη σύνθετων και ετερογενών αντικειμένων πολιτιστικής κληρονομιάς. Η εφαρμογή διαφορετικών τεχνικών σε φορητές εικόνες, βιβλία και μεταλλικά νομίσματα κατέδειξε ότι καμία μεμονωμένη μέθοδος δεν μπορεί να παρέχει πλήρη εικόνα για τη σύσταση, την τεχνική κατασκευής, την εσωτερική δομή και την κατάσταση διατήρησης ενός πολιτιστικού αντικειμένου. Αντιθέτως, η συσχέτιση θερμογραφικών, φασματικών, στοιχειακών, μικροσκοπικών και μορφομετρικών δεδομένων επέτρεψε την αλληλοσυμπλήρωση και διασταύρωση των επιμέρους ευρημάτων, ενισχύοντας την αξιοπιστία της συνολικής ερμηνείας.

Η κύρια επιστημονική συνεισφορά της διατριβής έγκειται, συνεπώς, στην ανάπτυξη και εφαρμογή μιας προσαρμοζόμενης μεθοδολογικής προσέγγισης, στην οποία η επιλογή των τεχνικών καθορίζεται από τη φύση του αντικειμένου και το εκάστοτε

ερευνητικό ερώτημα. Η προσέγγιση αυτή επέτρεψε την ταυτόχρονη διερεύνηση της υλικής σύστασης, των τεχνικών κατασκευής, των υποεπιφανειακών χαρακτηριστικών, των μηχανισμών φθοράς και, στην περίπτωση των μεταλλικών νομισμάτων, της αποτελεσματικότητας της επέμβασης καθαρισμού. Ως εκ τούτου, τα αποτελέσματα της παρούσας έρευνας, υποστηρίζουν τη μη καταστροφική αξιολόγηση, ως ισχυρό επιστημονικό εργαλείο για την τεκμηρίωση, τη διάγνωση και τον σχεδιασμό στοχευμένων, συμβατών και τεκμηριωμένων επεμβάσεων συντήρησης σε αντικείμενα πολιτιστικής κληρονομιάς.

Κλείνοντας, αξίζει να αναφερθούν ορισμένες μελλοντικές ερευνητικές κατευθύνσεις που προκύπτουν από τα αποτελέσματα της παρούσας διδακτορικής διατριβής. Μία ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα προοπτική αφορά τη διεύρυνση της εφαρμογής των τεχνικών μη καταστροφικής αξιολόγησης σε πρόσθετες κατηγορίες αντικειμένων πολιτιστικής κληρονομιάς, όπως τα ιστορικά υφάσματα, καθώς και σε σύνθετα έργα στα οποία συνυπάρχουν διαφορετικά υλικά και υποστρώματα. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελούν οι επιτάφιοι και άλλα εκκλησιαστικά αντικείμενα σύνθετης κατασκευής, στα οποία δύνανται να συνδυάζονται υφασμάτινα υποστρώματα, ζωγραφικές επιφάνειες, κεντήματα, μεταλλικά νήματα και επιμέρους διακοσμητικά στοιχεία. Η εφαρμογή μη καταστροφικών τεχνικών σε τέτοιου είδους έργα θα μπορούσε να παρέχει σημαντικές πληροφορίες για τη δομή, τα υλικά κατασκευής, τις τεχνικές εκτέλεσης, πιθανές μεταγενέστερες επεμβάσεις και την κατάσταση διατήρησής τους.

Παράλληλα, σημαντικό πεδίο μελλοντικής έρευνας αποτελεί η περαιτέρω διερεύνηση διαφορετικών συστημάτων γελών για τον ελεγχόμενο καθαρισμό αντικειμένων πολιτιστικής κληρονομιάς. Στη διεθνή βιβλιογραφία απαντάται ευρύ φάσμα φυσικών και συνθετικών γελών, οι οποίες μπορούν να προσαρμοστούν στις ιδιαίτερες απαιτήσεις διαφορετικών υποστρωμάτων και τύπων ρύπων ή επικαθίσεων. Η χρήση τους παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, καθώς δύναται να επιτρέψει περισσότερο ελεγχόμενη και τοπικά περιορισμένη εφαρμογή των συστημάτων, μειώνοντας τη διασπορά υγρών στο υπόστρωμα και περιορίζοντας τον κίνδυνο ανεπιθύμητων επιδράσεων ή απωλειών.

Περαιτέρω ερευνητικό ενδιαφέρον παρουσιάζει η τροποποίηση των βασικών συστημάτων γελών μέσω της ενσωμάτωσης κατάλληλων δραστικών παραγόντων, ανάλογα με τη φύση του υποστρώματος και το είδος των προς απομάκρυνση ουσιών. Ειδικότερα, θα μπορούσαν να διερευνηθούν συστήματα που περιλαμβάνουν επιφανειοδραστικές ουσίες, χηλικούς παράγοντες, όπως το EDTA, ή ένζυμα, με στόχο τη βελτιστοποίηση της αποτελεσματικότητας και της επιλεκτικότητας της διαδικασίας καθαρισμού.

Η αποτελεσματικότητα και η ασφάλεια των επιμέρους συστημάτων καθαρισμού θα μπορούσαν να αξιολογούνται συγκριτικά, πριν και μετά την εφαρμογή τους μέσω τεχνικών μη καταστροφικής αξιολόγησης. Με τον τρόπο αυτό, θα καθίστατο δυνατή όχι μόνο η οπτική εκτίμηση του βαθμού καθαρισμού, αλλά και η αντικειμενική διερεύνηση πιθανών μεταβολών στη μορφολογία, τη χημική σύσταση και τη συνολική κατάσταση της επιφάνειας.

Υπό αυτό το πρίσμα, μία βασική μελλοντική ερευνητική προοπτική αφορά την ανάπτυξη ενός ολοκληρωμένου μεθοδολογικού πλαισίου, στο οποίο οι τεχνικές μη καταστροφικής αξιολόγησης θα εφαρμόζονται τόσο για την αρχική διάγνωση και τεκμηρίωση των αντικειμένων, όσο και για την αξιολόγηση και παρακολούθηση των επεμβάσεων συντήρησης. Η συνδυαστική διερεύνηση διαφορετικών συστημάτων γελών σε ποικίλα και σύνθετα υποστρώματα, σε συνδυασμό με την εφαρμογή μη καταστροφικών τεχνικών, δύναται να συμβάλει ουσιαστικά στην ανάπτυξη περισσότερο ελεγχόμενων, ασφαλών και επιστημονικά τεκμηριωμένων στρατηγικών καθαρισμού και συντήρησης αντικειμένων πολιτιστικής κληρονομιάς.

