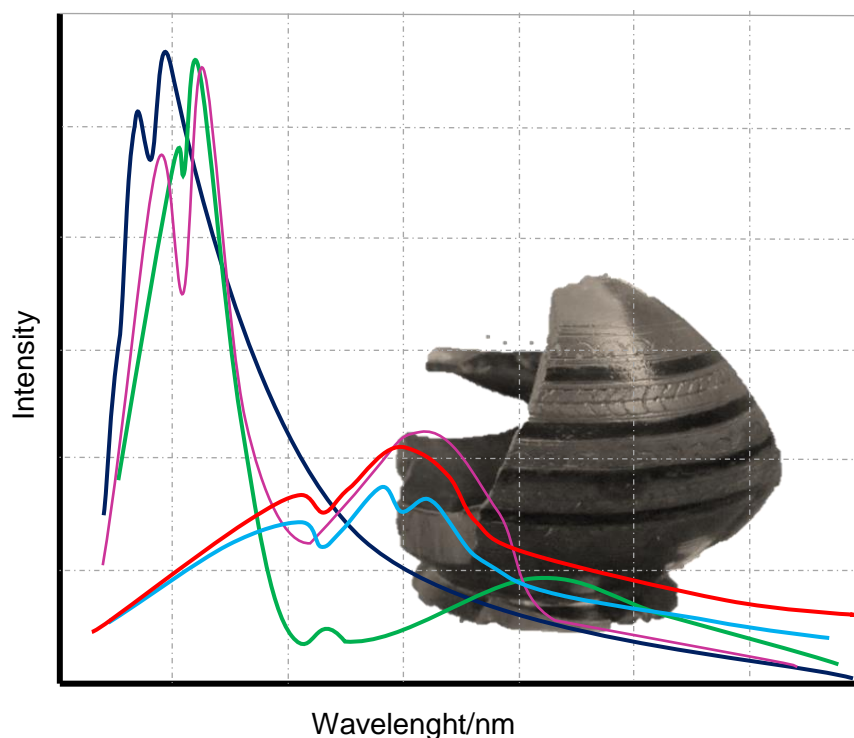


ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΕΣ ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ»

Εφαρμογή Φασματοσκοπικών μη Καταστροφικών Τεχνικών (XRF, Raman, FTIR) στη Μελέτη της Ζωγραφικής Επιφάνειας Ένυδρων Ξύλινων Αντικειμένων του 5ου αι. π.Χ.

Η περίπτωση των Ευρημάτων του Ιερού της Βραυρωνίας Αρτέμιδος



Ευαγγελία Παπαθωμά | ΠΜΣ «Εφαρμοσμένες Αρχαιολογικές Επιστήμες» | Τμήμα Μεσογειακών Σπουδών, Πανεπιστήμιο Αιγαίου | 19 Σεπτεμβρίου 2017



Επιβλέπων: Καθ. Θ. Γκανέτσος (ΑΕΙ ΠΕΙΡΑΙΑ ΤΤ)

Εξεταστική Επιτροπή: Αν. Καθ. Γ. Καραπαναγιώτης (Ανώτ. Εκκλησιαστική Ακαδημία),
Αν. Καθ. Ν. Ζαχαριάς (Πανεπιστήμιο Πελοποννήσου)

ΡΟΔΟΣ 2017

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Αντικείμενο της παρούσας μελέτης είναι η εφαρμογή Φασματοσκοπικών μη Καταστροφικών Φορητών Τεχνικών στην αναγνώριση των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν για τη ζωγραφική διακόσμηση και την προστασία της επιφάνειας των ξύλινων ευρημάτων του 5ου αι. π.Χ., τα οποία εντοπίστηκαν στο ιερό της Βραυρωνίας Αρτέμιδος σε ένυδρη κατάσταση.

Από το σύνολο των ευρημάτων επιλέχθηκαν να μελετηθούν σε αυτήν την εργασία ένα *ειδώλιο γυναικείας μορφής* που διατηρεί κόκκινο χρώμα, ένα *σκεύος* με μαύρες, διακοσμητικές ταινίες, ένα *πόμα πυξίδας* που σώζει κόκκινο και μαύρο χρώμα καθώς και ένα *τμήμα σώματος πυξίδας* που είναι διακοσμημένο επίσης με μαύρες ταινίες.

Οι βασικοί άξονες επιλογής των αντικειμένων ήταν το πλήθος των ευρημάτων με ζωγραφική διακόσμηση, η ποικιλία του είδους των αντικειμένων και ο διαφορετικός βαθμός αλλοίωσης των επιφανειών τους.

Η σπανιότητα του αρχαιολογικού ευρήματος και η κατάσταση διατήρησης των αντικειμένων κατέστησε απαραίτητη την εφαρμογή μη δειγματοληπτικών τεχνικών και τη χρήση φορητών οργάνων μέτρησης. Έτσι, για την αναγνώριση των ανόργανων χρωστικών εφαρμόστηκε XRF και φασματοσκοπία Raman, ενώ για τη διερεύνηση των οργανικών ενώσεων, του συνδετικού μέσου και του επικαλυπτικού υλικού έγινε συνδυασμός της Φασματοσκοπίας Raman και της Φασματοσκοπίας IR.

Από την αξιολόγηση και σύνθεση των αποτελεσμάτων των μεθόδων που εφαρμόστηκαν προέκυψαν πολύ ενδιαφέροντα συμπεράσματα. Συγκεκριμένα, στα κόκκινα χρώματα ταυτοποιήθηκαν οι χρωστικές κιννάβαρι, κόκκινη ώχρα, και σανδαράχη, ενώ στο μαύρο χρώμα αναγνωρίστηκαν το μαύρο οξείδιο του σιδήρου και το μαύρο της αιθάλης. Σε όλα τα αντικείμενα εξάλλου επιβεβαιώθηκε ως συνδετικό μέσο το κερί μέλισσας και ως επικαλυπτικό-βερνίκι το κολοφώνιο.

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από αυτήν την ερευνητική εργασία επιβεβαιώνουν την ορθότητα του σχεδιασμού και της συνδυαστικής εφαρμογής των XRF, Raman και IR.

SUMMARY

The research topic of this study is the application of Non-destructive Spectroscopic Techniques for the identification of the materials used for the painted decoration and the protection of the surface of the 5th c. B.C wooden objects, that have been discovered at the sanctuary of Artemis in Brauron under waterlogged condition.

From the total set of the discovered objects, the following ones have been chosen for analysis in the framework of the present research: *a female figurine* preserving red colour, *a vessel* with black decorative lines, *the lid of a pyxis*, preserving red and black colour, and the partial *body of a pyxis*, also decorated with black lines.

The basic criteria for the selection of these particular objects were the multitude of the discovered objects with painted decoration, the variety of these four objects' typology and the degree of their surface degradation.

The rarity of the archaeological finds and their state of preservation made indispensable the application of non-destructive techniques and the use of portable measurement devices. Therefore, Fluorescence Spectroscopy (XRF) and Raman Spectroscopy have been applied for the detection of pigments, while for the detection of the organic compounds of the binder and the coating material has been applied a combination of Raman Spectroscopy and IR Spectroscopy.

The evaluation and the synthesis of the results from the applied methods have been proven very interesting. More specifically, cinnabar, red ochre and realgar pigments have been identified in the red colours, while black iron oxide and lamp black pigments have been detected in the black colours have been detected. Furthermore, the use of beeswax as binder and colophony as varnish or as coating material has been verified on all objects.

Finally, it should be noted that the results of this research study also verify the correctness of the planning process and the usefulness of the combined application of the methods *XRF*, *Raman* and *IR*.

ΠΡΟΛΟΓΟΣ - ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα μελέτη πραγματοποιήθηκε στο πλαίσιο του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών με τίτλο «Εφαρμοσμένες Αρχαιολογικές Επιστήμες» του Τμήματος Μεσογειακών Σπουδών του Πανεπιστημίου Αιγαίου, με σκοπό την αποκάλυψη της επεξεργασίας και της ζωγραφικής διακόσμησης της επιφάνειας ξύλινων τέχνηργων του 5^{ου} αι. π.Χ. από το Ιερό της Βραυρωνίας Αρτέμιδος στα Μεσόγεια Αττικής.

Όλες οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν στο Αρχαιολογικό Μουσείο Βραυρώνας, όπου και φυλάσσονται όλα τα ευρήματα του Ιερού της Βραυρωνίας Αρτέμιδος όπως και τα ξύλινα αντικείμενα που εξετάστηκαν.

Θερμές ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω στον επιβλέποντα καθηγητή Δρ. κ. Θ. Γκανέτσο για την βοήθειά του, την συμπαράστασή του, τις πολύτιμες συμβουλές του και την άριστη καθοδήγησή του καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης αυτής της εργασίας.

Ιδιαίτερος δε, θα ήθελα να ευχαριστήσω την φυσικό Δρ. κ. Βασ. Καντερέλου, ειδική στην ανάπτυξη και εφαρμογή της τεχνικής XRF, η οποία, ως συνεργάτιδα του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος, επισκέφθηκε το αρχαιολογικό μουσείο Βραυρώνας με την μεταφερόμενη διάταξη milli-XRF που διαθέτει το εργαστήριο ανάλυσης υλικών του Ινστιτούτου Πυρηνικής και Σωματιδιακής Φυσικής του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος», προκειμένου να εξετάσουμε το σύνολο των αντικειμένων που διατηρούσαν χρώματα.

Κλείνοντας, θα ήθελα να ευχαριστήσω από καρδιάς τη συνάδελφο αρχαιολόγο της ΕΦΑΑΝΑΤ αλλά πρωτίστως τη φίλη Βίκυ Σκαράκη για την υποστήριξή της σε όλη αυτή τη διαδρομή. Ήταν πραγματικά ένας ουσιαστικός διάλογος ανταλλαγής απόψεων, προβληματισμών, και ερωτημάτων γύρω από ένα τόσο ιδιαίτερο ανασκαφικό εύρημα που δεν χωράει σε «στενά» επιστημονικά στερεότυπα.

Αφιερωμένο
στους γονείς μου
και στους φίλους μου

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

| | |
|--|---|
| <i>Ιστορικά – Τοπογραφικά στοιχεία</i> | 1 |
| <i>Εντοπισμός και Παθητική Συντήρηση των Ευρημάτων</i> | 6 |

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ

1.1 Οπτική μικροσκοπία

| | |
|--|----|
| <i>1.1.1 Στερεομικροσκόπιο</i> | 12 |
| <i>1.1.2 Ψηφιακό μικροσκόπιο</i> | 13 |

1.2 Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων -X (XRF)

| | |
|--|----|
| <i>1.2.1 Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου XRF</i> | 14 |
| <i>1.2.2 Χαρακτηριστικές Ακτίνες – X</i> | 18 |
| <i>1.2.3 Περιορισμοί και Παρεμβολές στο φάσμα φθορισμού δείγματος που αναλύεται με XRF</i> | 21 |
| <i>1.2.4 Διάταξη Φασματογράφου XRF</i> | 26 |
| <i>1.2.5 Πηγές Ακτίνων – X</i> | 26 |
| <i>1.2.6 Ανιχνευτές Ακτινών – X</i> | 28 |

1.3 Φασματοσκοπία Raman (Raman Spectroscopy)

| | |
|---|----|
| <i>1.3.1 Αρχή λειτουργίας της μεθόδου Raman</i> | 29 |
| <i>1.3.2 Περιορισμοί της φασματοσκοπίας Raman</i> | 33 |
| <i>1.3.3 Διάταξη Φασματοσκοπίας Raman</i> | 34 |
| <i>1.3.3-1 Laser</i> | 36 |
| <i>1.3.3-2 Φασματόμετρο</i> | 36 |
| <i>1.3.3-3 Ανιχνευτής</i> | 36 |

1.4 Φασματοσκοπία Υπερύθρου (IR)

| | |
|---|----|
| <i>1.4.1 Αρχή λειτουργίας IR</i> | 38 |
| <i>1.4.2 Διάταξη Φασματόμετρου IR</i> | 42 |
| <i>1.4.3 Διάταξη Φασματόμετρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR)</i> | 43 |

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2.

ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

2.1 Τύπος στερεομικροσκοπίου.....47

2.1.2 Τύπος μικροσκοπίου USB.....47

2.2 Μετρήσεις XRF

2.2.1 Το Φασματόμετρο XRF που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση του υλικού.....48

2.2.2 Βαθμονόμηση της διάταξης.....49

2.2.3 Δυνατότητες Ανάλυσης.....50

2.2.4 Φάσματα XRF.....52

2.3 Μετρήσεις RAMAN

2.3.1 Το φασματόμετρο RAMAN που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση του υλικού.....57

2.3.2 Βαθμονόμηση της διάταξης.....58

2.3.3 Δυνατότητες Ανάλυσης.....58

2.3.4 Φάσματα Raman.....62

2.4 Μετρήσεις FTIR

2.4.1 Το φασματόμετρο FTIR που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση του υλικού.....69

2.4.2 Βαθμονόμηση της διάταξης.....70

2.4.3 Δυνατότητες Ανάλυσης του Φασματόμετρου FTIR που χρησιμοποιήθηκε
στη μελέτη του υλικού.....70

2.4.4 Φάσματα FTIR.....73

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3.

ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ - ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

3.1 Πίνακας μετρήσεων XRF.....79

3.2 Πίνακας μετρήσεων Raman..... 81

3.3 Πίνακας μετρήσεων FTIR.....87

3.4 Αποτελέσματα Μετρήσεων.....88

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

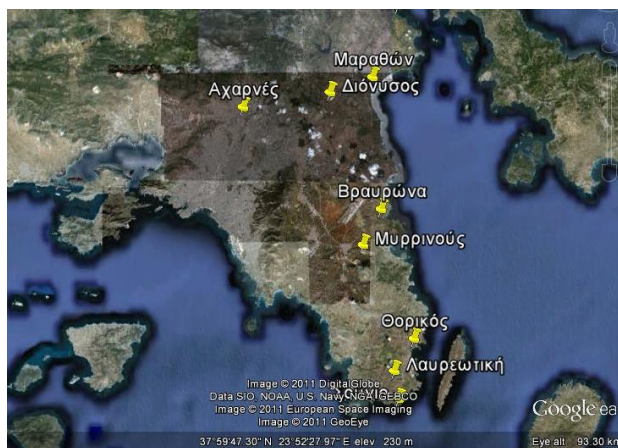
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ..... 97

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

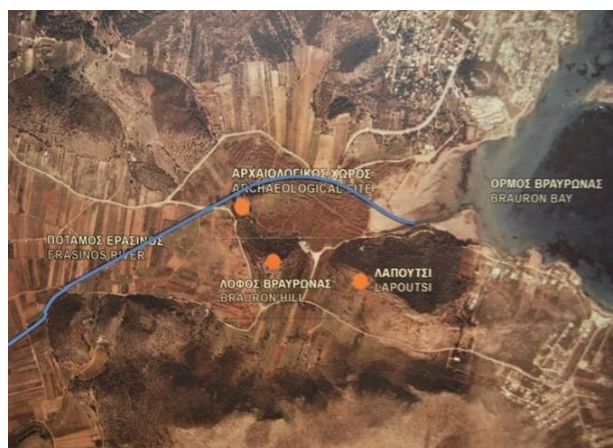
ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ιστορικά – Τοπογραφικά στοιχεία

Στην ανατολική περιοχή της Αττικής, μεταξύ του Πόρτο – Ράφτη και της Ραφήνας, στην περιοχή της Βραυρώνας¹ του σύγχρονου δήμου της Αρτέμιδος, βρίσκεται ένα από τα σημαντικότερα ιερά της αρχαιότητας, αυτό της Βραυρωνίας Αρτέμιδος, το οποίο τοποθετείται στις εκβολές του ποταμού Ερασίνου. Το ιερό αποκαλύφθηκε στο πλαίσιο της διεξαγωγής ανασκαφών κατά τα έτη 1948 – 1950 και 1955 – 1963 υπό τη διεύθυνση του τότε Γενικού Διευθυντή Αρχαιοτήτων Ιωάννη Παπαδημητρίου².



εικ.1. Τοπογραφία της περιοχής



εικ.2. Ο ποταμός Ερασίνοσ που διαρρέει την περιοχή

Ο σημαντικός πλούτος των ευρημάτων που ήρθαν στο φως μας πληροφορεί διαχρονικά για την λατρεία στο ιερό, η οποία ξεκινά από τον 8^ο αι. π.Χ. και φτάνει έως τον 3^ο αι. π.Χ., οπότε ο χώρος εγκαταλείπεται, πιθανώς εξαιτίας πλημμυρών³.

¹ Γύρω από τον αρχαιολογικό χώρο και το μουσείο αλλά και στην ευρύτερη περιοχή της Βραυρώνας έχουν θεσμοθετηθεί ζώνες για την προστασία και ανάδειξη τόσο του αρχαιολογικού χώρου του ιερού και των μνημείων της ευρύτερης περιοχής, όσο και του ειδυλλιακού φυσικού περιβάλλοντος. Η περιοχή της Βραυρώνας, έχει επίσης ενταχθεί στο δίκτυο των Τόπων Κοινωνικής Σημασίας με βάση την Οδηγία 92/43 για την προστασία των υγροτόπων και μαζί με το Εθνικό Πάρκο Σχοινιά-Μαραθώνα αποτελούν τους μοναδικούς υγροτόπους της Αττικής, που ανήκουν στο δίκτυο Natura 2000 (ευρωπαϊκό δίκτυο προστατευόμενων περιοχών).

² Papadimitriou, 1963, p.111 – 120

³ Πωλογιώργη, 2015, σελ. 123, 2015

Μέχρι και σήμερα καταγράφονται πλημμυρικά επεισόδια από τον ποταμό Ερασίνο. Τις 3 τελευταίες δεκαετίες δε, έχουν καταγραφεί τουλάχιστον 12 πλημμυρικά επεισόδια (1991, 1993, 1998, 1998β, 2001, 2002, 2003, 2004, 2005, 2006, 2008, 2013), περιορισμένης αλλά και μεγαλύτερης έκτασης.



εικ. 3. Η Στοά στον Αρχαιολογικό χώρο της Βραυρώνας μετά από ένα πλημμυρικό επεισόδιο (αρχείο Β'ΕΠΚΑ)

Παρόλα αυτά, η επιλογή ίδρυσης του ιερού στις εκβολές του ποταμού Ερασίνου δεν μοιάζει τυχαία. Αντιθέτως, φαίνεται βασισμένη στον κατεξοχήν αγροτικό χαρακτήρα⁴ της περιοχής και στα ιδιαίτερα στοιχεία του φυσικού περιβάλλοντος⁵ αυτής, όπως είναι οι χαμηλοί δασώδεις λόφοι και η έντονη παρουσία του υγρού στοιχείου⁶.

web site: <http://mthymettosgreece.com/topothesies/erasinos-potamos/>

⁴ Simantoni –Bournia 2000, 269-270, σημ.1: στο νησί της Νάξου το τοπωνύμιο Ύρια ορίζει μία περιοχή στο κέντρο μίας μεγάλης και εύφορης κοιλάδας, που ονομάζεται Λιβάδι. Η ονομασία Λιβάδι αποτελεί τον σύγχρονο ελληνικό όρο για τη λέξη «λειμών» η οποία αναφέρεται σε θραύσμα επιγραφής που βρέθηκε στην περιοχή (1994) και στην οποία αναφέρεται επίσης ένα *ιερόν άλσος* με αμπέλια και συκίες. Είναι αξιοσημείωτη η ομοιότητα με την περιοχή της Βραυρώνας για την κοιλάδα της οποίας διατηρείται το τοπωνύμιο Λιβάδι ή Καλό Λιβάδι, ενώ αμπέλια και συκίες αποτελούν τα χαρακτηριστικά προϊόντα της περιοχής (Για τα τοπωνύμια βλ. χάρτης με τοπωνύμια στο: *Ελευθέριος-Ειρήναρχος Θεοδώρου, Μαρκόπουλο Μεσοαγίας. Εκκλησίες, τοιχογραφίες, πορεία στο χρόνο, Αθήνα 1994*)

⁵ Η μελέτη γυρεοκόκκων οι οποίοι εντοπίστηκαν στα ιζήματα της περιοχής έδωσε σημαντικές πληροφορίες για τα είδη βλάστησης, τις καλλιέργειες, και τις ασχολίες των κατοίκων. Γενικά επικρατούν δάση πεύκης, φυλλοβόλα και μεικτά δάση που εναλλάσσονται με μεσογειακή βλάστηση μακί, θαμνοτόπων και λιβαδιών. Ήδη από το 3000 πΧ, διαπιστώνεται η καλλιέργεια της ελιάς και δημητριακών, η οποία αυξομειώνεται στις διάφορες περιόδους. Για παράδειγμα κατά τη Μυκηναϊκή Περίοδο παρατηρείται εντατικοποίηση των καλλιεργειών, ενώ μετά την καταστροφή του τεμένους από τις πλημμύρες του Ερασίνου, παρατηρείται μείωση της καλλιέργειας της ελιάς. (βλέπε:1. *Triantaphyllou M., et all 2010 Paleoenvironmental changes since 3000 BC in the coastal marsh of Vravron (Attica, SE Greece). Quaternary International 216 (2010) 14–22* και 2. *Kouli K. Vegetation development and human activities in Attiki (SE Greece) during the last 5,000 years Veget Hist Archaeobot (2012) 21:267–278*)

<http://mthymettosgreece.com/topothesies/erasinos-potamos/>

⁶ Kahil, 1979, σελ..82.

Παράλληλα ιερά με το ιερό της Βραυρώνιας είναι:

Το *Αρτεμίσιο της Εφέσου*, το οποίο ιδρύθηκε επίσης σε μία ελώδη, πεδινή θέση, στις εκβολές του ποταμού Καῦστρου και των παραποτάμων του, πολύ κοντά στην αρχαία ακτογραμμή⁷ και αποτέλεσε τόπο λατρείας ήδη από την Εποχή του Χαλκού. Τα μυκηναϊκά κατάλοιπα συνηγορούν υπέρ της λατρευτικής χρήσης του χώρου⁸, ωστόσο τα πρωιμότερα οικοδομήματα που ανήκαν στο ιερό, τοποθετούνται στα τέλη του 8^{ου} αι. π.Χ.

Το *ιερό της Άρτεμις Ορθίας* στη δυτική όχθη του ποταμού Ευρώτα, ιδρύεται τον 9^ο αι. π.Χ., και καταστρέφεται από πλημμύρα το β' τέταρτο του 6^{ου} αι. π.Χ.⁹ Η ευρύτερη περιοχή στην οποία ιδρύθηκε το ιερό, αναφέρεται και ως *Λιμναίον*, καθώς ήταν βαλτώδης και κατάφυτη από καλαμιές, χαρακτηριστικά δηλαδή που προσidiaζαν απόλυτα στο χαρακτήρα της λατρείας της Αρτέμιδος¹⁰.

Το *Ηραίο της Σάμου*¹¹ εγκαθιδρύεται τον 8^ο αι. π.Χ. σε εύφορη κοιλάδα, η οποία είχε διαμορφωθεί από τις προσχώσεις του ποταμού Ίμβρασου, που διέρχεται πολύ κοντά στον ευρύτερο χώρο του ιερού¹².

Η σχέση δε της λατρείας της Αρτέμις με το υγρό στοιχείο¹³ υποδηλώνεται και μέσα από τα επίθετα που αποδίδονται στην θεά όπως για παράδειγμα *Λιμενίτις*, *λιμενοσκόπος*, *ποταμία* και *ελεία*.

⁷ Bammer 2008β, pp.17-19. και Falkener, E., 1862, p.198

http://www.ehw.gr/asiaminor/Forms/flLemmaBody.aspx?lemmaId=4351#noteendNote_1

⁸ Για τα μυκηναϊκά ευρήματα του Αρτεμισίου βλ. Bammer 1994, pp.29-40.

http://digi.ub.uni-heidelberg.de/diglit/bammer_muss1996/0026?sid=c49b860c541f366faa92411089c0589a
Muss 2008α, p.111.

⁹ Χαρακτηριστικό της στρωματογραφίας σύμφωνα με τους ανασκαφείς ήταν ένα στρώμα άμμου, το οποίο κάλυψε ολόκληρη την περιοχή και το οποίο σφράγισε αποθέσεις παλαιότερες από το 600 π.Χ. τουλάχιστον. Κάτω από το στρώμα άμμου υπήρχε μία διαδοχή αποθέσεων έως το φυσικό έδαφος ως αποτέλεσμα συσσώρευσης χόματος και απορριφθέντων αναθημάτων κατά ομάδες.

¹⁰ Παπαχατζής 2004, Π – III, 368, σημ.2.

¹¹ Στο πλαίσιο των ανασκαφών από το Γερμανικό Αρχαιολογικό Ινστιτούτο ήρθαν στο φως σύνολο ένυδρων ξύλινων αντικειμένων που περιλαμβάνει *ειδώλια*, *αγγεία*, *τμήματα σκευών και επίπλων*, *ομοιώματα πλοίων*, *εξαρτήματα μουσικών οργάνων κ.α.* (βλεπε Hel. Kyrielaïs, *Archaische Holzfunde aus Samos*, Mitteilungen des Deutschen Archäologischen Instituts Athenische Abteilung, Tafeln 1840, vol.95 pp.87 – 147, 1980) Αξίζει να επισημανθεί η ομοιότητα του συνόλου με αυτό της Βραυρώνιας.

¹² Baumbach 2004, p.147, ιδιαιτ. σημ.1: η γεωμορφολογία της περιοχής έχει αλλάξει πολύ σε σχέση με το παρελθόν, αφού ο η κοίτη του ποταμού έχει μετατοπισθεί αρκετές φορές. Ιδιαίτερα, η ακτή ήταν αρχικά πολύ πιο κοντά στο ιερό από ότι είναι σήμερα. Είναι αξιοσημείωτο ότι σχεδόν ίδια είναι η εικόνα και στο ιερό της Βραυρώνιας με τον ποταμό Ερασίνο να εκβάλει στη θάλασσα διερχόμενος μέσα από το ιερό της Άρτεμις.

¹³ Κοντής 1967, pp.163-165, ιδιαιτ.σημ. 33-36: η Άρτεμις ήταν κατεξοχήν αγροτική θεότητα, προστάτιδα της γεωργικής παραγωγής (Πρβλ. Καλλίμαχος, Ύμν.εις Άρτεμιν, 129 κε. IG II² 1526: ανάθεση δρεπάνων θεριστικών και αμπελουργικών). Osborne 1985, 157. Πρβλ. Camp 1979, 404-405 και Εφημερίδα “Καθημερινή” 27/1/1998 όπου διατυπώθηκε η άποψη ότι η λατρεία της Αρτέμιδος στη Βραυρόνα καθιερώθηκε από τους Αθηναίους και άρχισε προς τα τέλη του 8ου αι.π.Χ., ύστερα από μία σοβαρή, μεγάλης διάρκειας επιδημία που έπεσε στην Αττική και προκάλεσε μεγάλες απώλειες.



εικ.4. Η αρχαία λίθινη γέφυρα η οποία υπογραμμίζει τη συνειδητή επιλογή της περιοχής για την εγκαθίδρυση του ιερού

Αυτά τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του τοπίου ανταποκρίνονταν πλήρως στις ειδικές απαιτήσεις της λατρείας της Αρτέμιδος, καθώς πρόκειται για τη θεά που κυριαρχούσε καθολικά στη φύση και σε όλα τα έμβια όντα. Στο ιερό της Βραυρώνας η Άρτεμις λατρεύεται ως προστάτιδα του τοκετού¹⁴ και κουροτρόφος και οι λατρευτικές εκδηλώσεις προς τιμήν της πραγματοποιούνταν με αφορμή δύο βασικά γεγονότα της ζωής του ανθρώπου, τη γέννηση και το γάμο. Αυτό άλλωστε εξηγεί τα πολλά μαρμάρινα αγάλματα παιδιών τα οποία έχουν βρεθεί στο χώρο, των επονομαζόμενων «άρκτων», καθώς και τα πολυάριθμα αντικείμενα που αποδίδονται στον καλλωπισμό αλλά και στις δραστηριότητες των γυναικών, όπως κάτοπτρα, πυξίδες, χτένια, κοσμήματα, αγνύθες, επίνητρα¹⁵ κ.α. (εικ.5).

¹⁴ Nails, Oakley, 2003, p.152

¹⁵ Πωλογιώργη, 2015, σελ. 124



εικ.5. Οι άρκτοι όπως παρουσιάζονται στο αρχαιολογικό μουσείο της Βραυρώνας

Τα ξύλινα αντικείμενα που έχουν διασωθεί μέχρι τις μέρες μας και φιλοξενούνται στο μουσείο της Βραυρώνας αποτελούν μια μοναδική πηγή πληροφοριών για τη χρήση του ξύλου, όχι μόνο ως δομικό στοιχείο αλλά και ως στοιχείο τελετουργίας¹⁶ υπό την μορφή σκευών, μουσικών οργάνων και αναθημάτων¹⁷.

¹⁶ Αυτή η υπόθεση βρίσκεται υπό διερεύνηση από την αρχαιολογική κοινότητα, καθώς δεν είναι συνηθισμένη η διατήρηση ξύλινων τέχνηργων σε χερσαίο περιβάλλον συνδεδεμένο με τη λατρεία, με αποτέλεσμα οι σχετικές πληροφορίες να είναι περιορισμένες έως και πενιχρές.

¹⁷ Kahil, 1988, p.802

Εντοπισμός και Παθητική Συντήρηση των Ευρημάτων

Τον Αύγουστο του 2011 στο πλαίσιο του προγράμματος ΕΣΠΑ 2007 – 2013 «Διαμόρφωση του αρχαιολογικού χώρου και συντήρηση της στοάς του Ιερού Αρτέμιδος της Βραυρώνας» (εικ.6.) και κατά τις εργασίες διάνοιξης φρεατίου μέσα στον αρχαιολογικό χώρο, εντοπίστηκαν νέα ένυδρα ξύλινα ευρήματα. Έως τον Οκτώβριο του 2011 ανακτήθηκαν τελικά 107 ανασκαφικά σύνολα.

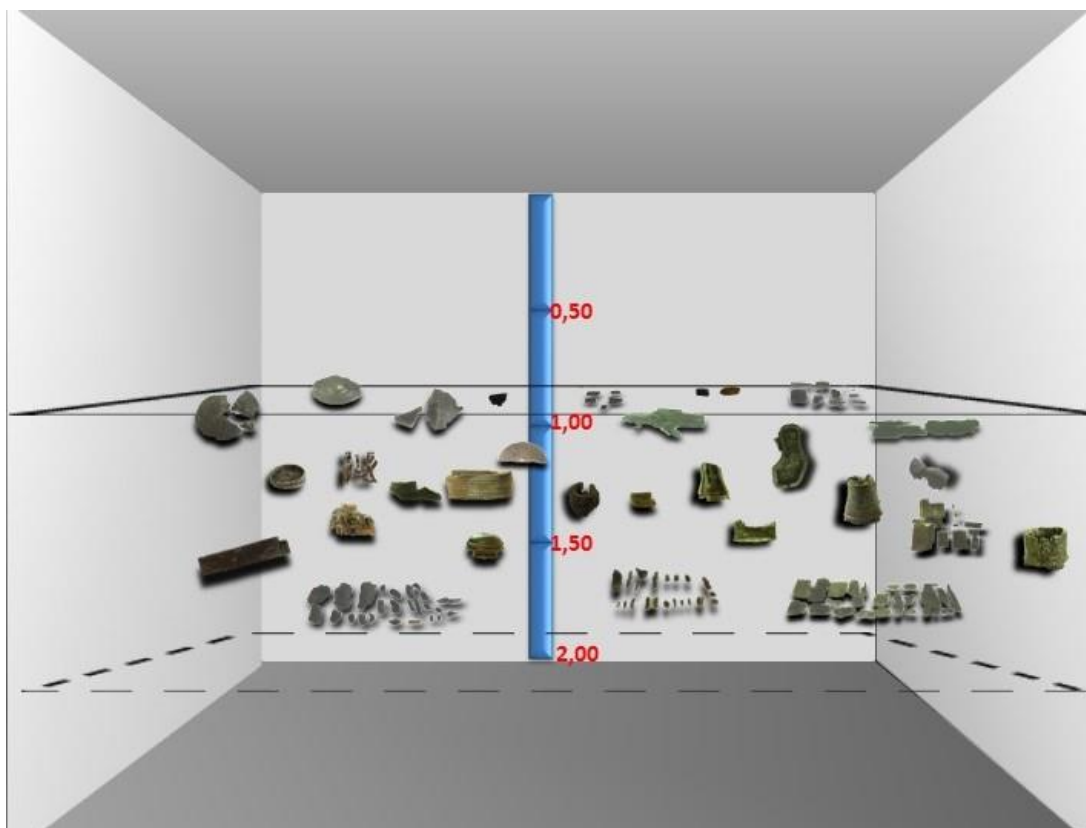


εικ.6. Επισήμανση της περιοχής διάνοιξης φρεατίου εντός του αρχαιολογικού χώρου

Το στοιχείο που συνέβαλε καθοριστικά στη διατήρηση αυτών των πολύ ευαίσθητων αντικειμένων είναι ο ποταμός Ερασίνος που διαρρέει την ευρύτερη περιοχή. Πιο συγκεκριμένα, η χημική και η κοκκομετρική σύσταση του ιζήματος στον πυθμένα του ποταμού καθορίζει την περιεκτικότητά του σε O_2 και κατ' επέκταση τους μικροοργανισμούς¹⁸ που θα αναπτυχθούν στο περιβάλλον ταφής των αντικειμένων και θα αποδομήσουν το ξύλο. Σύγχρονες μελέτες αποδεικνύουν ότι σε υγροτόπους με ανοξικά ιζήματα όπως στην περίπτωση της Βραυρώνας τα

¹⁸ Blanchette, Nilsson, Daniel, and Abad ,1990, pp. 141– 174
Kretschmar, Gelbrich, Militz, Lamersdorf, 2008, pp.69 – 848

βακτήρια διάβρωσης¹⁹ είναι ίσως οι μοναδικοί μικροοργανισμοί αλλοίωσης του ένυδρου ξύλου. Κατά συνέπεια γνωρίζαμε πως το προς ανάκτηση υλικό ήταν ήδη αλλοιωμένο.



σχ.1. Σχηματική αναπαράσταση του σκάμματος. Τα αντικείμενα εντοπίστηκαν σε ένα στρώμα ιλύος πάχους περίπου ενός μέτρου (1m)

Κατά συνέπεια έπρεπε η ανάκτηση των ευρημάτων να είναι άμεση ώστε να προστατευτούν από την υπεριώδη ακτινοβολία του ήλιου αλλά και από τις υψηλές θερμοκρασίες της εποχής. Για το λόγο αυτό αξιοποιήθηκαν απλά υλικά που είχαμε στη διάθεσή μας, όπως μαύρο πλαστικό και μεμβράνη²⁰. Το μαύρο πλαστικό χρησιμοποιήθηκε για την κάλυψη όλων των περιοχών του σκάμματος στις οποίες είχαν εντοπιστεί ξύλινα αντικείμενα ώστε να προφυλαχτούν από τη UV ακτινοβολία²¹ αλλά και να αποτραπεί η εξάτμιση του νερού που τα περιέβαλε, εξ αιτίας της ζέστης

¹⁹ Pournou & Bogomolova, 2009, pp.371-8

Klaassen, 2008, pp. 45-60

Kretschmar., 2006.

²⁰ *Waterlogged Wood*, Guidelines on the recording, sampling, conservation and curation of waterlogged wood. 2010. *English Heritage*, p.37.

Watkinson, and Neal, 2001, pp.102 - 104

²¹ Dickison, 2000, p.476

- που επικρατούσε λόγω εποχής - μέχρι τη στιγμή της ανάκτησης του κάθε αντικειμένου. Είναι γνωστό ότι η έκθεση στην υπεριώδη ακτινοβολία οδηγεί στην αποδόμηση των κοιλοτήτων των κυτταρικών τοιχωμάτων και κατ' επέκταση στην κατάρρευση των ινών του ξύλου, ενώ η αφυδάτωση – ξήρανση του ένυδρου ξύλου έχει ως αποτέλεσμα την διαστασιακή μεταβολή των αντικειμένων και τη ρίκνωσή τους εξαιτίας των τάσεων που αναπτύσσονται σε κυτταρικό επίπεδο προς διαφορετικές διευθύνσεις.

Για τους παραπάνω λόγους, κάθε φορά αποκαλυπτόταν μόνο μία περιοχή του σκάμματος, αυτή στην οποία θα γινόταν ανάκτηση.



εικ.7,8,9. Στάδια προετοιμασίας για την ανάκτηση του αντικειμένου

Μία πλαστική, άκαμπτη βάση είχε ήδη προετοιμαστεί να υποδεχθεί το αντικείμενο, το οποίο στη συνέχεια καλυπτόταν με μεμβράνη και αποθηκευόταν σε δοχείο μέσα στο οποίο υπήρχε

νερό από το σκάμμα. Όλα τα δοχεία έκλειναν με καπάκι. Η παραπάνω μεθοδολογία²² ανταποκρίθηκε απόλυτα στις απαιτήσεις για σταθερότητα και συνοχή των τμημάτων κάθε συνόλου, καθώς διασφάλισε την υφιστάμενη ακεραιότητα του εκάστοτε αντικειμένου κατά τη μεταφορά του στο εργαστήριο.



εικ.10, 11. Συσσκευασία και μεταφορά των αντικειμένων στο εργαστήριο

²² Παπαθωμά, 2015 (υπό έκδοση)

Ακολούθησε το επόμενο στάδιο συντήρησης, ο καθαρισμός, μια απαραίτητη διαδικασία ώστε τα αντικείμενα να απαλλαγούν από κάθε ξένο υλικό, όπως είναι οι ρίζες που τα διαπερνούν και η λάσπη που τα περιβάλλει. Για τον καθαρισμό χρησιμοποιήθηκαν πινέλα, γλυφίδες, λαβίδες και υδροβολείς, προκειμένου να αποκαλυφθούν κατασκευαστικά στοιχεία των αντικειμένων, φθορές, όπως ρηγματώσεις, απολεπίσεις και διατρήσεις από ρίζες, επιφανειακές διαβρώσεις έως και αλλαγές στη μορφή τους, αλλά και λεπτομέρειες της διακόσμησής τους, καθώς και χρώματα.



εικ. 12, 13. Στάδια καθαρισμού του ειδωλίου από την ιλύ που το περιέβαλε.

Κατά τη διαδικασία καταγραφής και τεκμηρίωσης του υλικού και στο πλαίσιο της σύνταξης του απαραίτητου διαγνωστικού πρωτοκόλλου²³ προκειμένου να επιλεγεί και να σχεδιαστεί η καταλληλότερη μέθοδος συντήρησης για κάθε αντικείμενο, προέκυψαν πολλά ερωτήματα – προβληματισμοί σε επίπεδο συντήρησης.

Ένα από τα κύρια θέματα μελέτης μετά από το ζήτημα της διαστασιακής σταθερότητας των αντικειμένων είναι η παρουσία των χρωμάτων στην επιφάνεια κάποιων εξ αυτών. Καθώς σπανίως αποκαλύπτονται ξύλινα αντικείμενα του 5^{ου} αι. π.Χ. σε ένυδρη κατάσταση τα οποία να διατηρούν χρώμα, είναι ιδιαίτερα σημαντικό να αντλήσουμε κάθε δυνατή πληροφορία σχετικά με την τεχνολογία κατασκευής τους και την τεχνογνωσία της εποχής πριν από την οποιαδήποτε επέμβαση ενεργητικής συντήρησης.

²³ Papathoma, Kavvouras, Moraitou, 2013, pp. 77 – 84

Η μοναδικότητα αυτών των τέχνηργων του 5^{ου} αι. π.Χ., καθώς και η κατάσταση διατήρησής τους καθιστά την οποιαδήποτε δειγματοληπτική διαγνωστική προσέγγιση απαγορευτική. Προκειμένου λοιπόν να ταυτοποιηθούν οι χρωστικές, να προσδιοριστεί το συνδετικό μέσο που έχει χρησιμοποιηθεί αλλά και να αναγνωριστεί το υλικό με το οποίο έχουν επικαλυφθεί όλες οι επιφάνειες του αντικειμένου από τον τεχνίτη της εποχής, επιλέχθηκαν φορητές και μη καταστροφικές φασματοσκοπικές τεχνικές και ειδικότερα XRF, RAMAN και FTIR.

Στην παρούσα μελέτη εξετάστηκαν ένα ειδώλιο γυναικείας μορφής με αρ. κατ. *BE.6722*, ένα σκεύος με αρ. κατ. *BE.6718*, ένα τμήμα από σώμα πυξίδας με αρ. κατ. *BE.7005*, και ένα πώμα πυξίδας με αρ. κατ. *BE.6713*.



BE.6722



BE.6718



BE.7005



BE.6713

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1.

ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ

1.1 Οπτική Μικροσκοπία

Τα πρώτα στοιχεία για την αναγνώριση - ανάλυση ενός αντικειμένου ή ενός υλικού κατά τη διαδικασία της συντήρησης αρχαιοτήτων έρχεται μέσα από την οπτική παρατήρηση. Ένα από τα βασικά εργαλεία που χρησιμοποιείται ευρύτατα στα εργαστήρια συντήρησης αρχαιολογικών αντικειμένων είναι η οπτική μικροσκοπία, καθώς παρέχει υψηλή διακριτική δυνατότητα στον παρατηρητή, με αποτέλεσμα να αντλούνται στοιχεία σχετικά με την υφή, τη μορφολογία, τη δομή, τη σύσταση, τη διαστρωμάτωση και εν γένει την χαρτογράφηση της εξεταζόμενης περιοχής.

Έτσι, τα αντικείμενα που μελετώνται σε αυτήν την εργασία εξετάστηκαν καταρχήν με στερεοσκόπιο και ψηφιακό μικροσκόπιο, ώστε να εντοπιστούν και να χαρτογραφηθούν οι περιοχές που χρήζουν περαιτέρω διερεύνησης με τις τεχνικές XRF, RAMAN και FTIR.

Η σπουδαιότητα δε της χρήσης της οπτικής μικροσκοπίας αποδεικνύεται όταν βλέπουμε πως όλο και περισσότερες οργανολογίες των παραπάνω τεχνικών περιλαμβάνουν και οπτικά μικροσκόπια για ακόμα πιο επιλεκτική και στοχευμένη ανάλυση.

1.1.2 Στερεομικροσκόπιο

Πρόκειται για μια διάταξη που μας επιτρέπει την τρισδιάστατη απεικόνιση και παρατήρηση της μορφολογίας ενός υλικού ή ενός αντικειμένου, αξιοποιώντας την στερεοσκοπική του εικόνα που δημιουργείται εξαιτίας των δύο οπτικών διαδρομών των ματιών μέσω των δύο προσοφθάλμιων και των δύο αντικειμενικών φακών του μικροσκοπίου που παρεμβάλλονται έως το εξεταζόμενο αντικείμενο. Τα σύγχρονα στερεομικροσκόπια διαθέτουν φακούς σταθερής αλλά και μεταβαλλόμενης εστίασης (zoom) με δυνατότητα μεγέθυνσης της τάξεως έως και 80X.

Ο φωτισμός του αντικειμένου γίνεται με τη χρήση προσπίπτοντος ή και πλάγιου φωτός στο φάσμα του ορατού.



σχ.2. Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης των κατόπτρων του στερεοσκοπίου που παρέχουν υψηλή ευκρίνεια, επιπεδότητα και βάθος πεδίου στην εστίαση αποδίδοντας τη 3D απεικόνιση του αντικειμένου

1.1.3 Ψηφιακό μικροσκόπιο

Τα ψηφιακά ή αλλιώς USB μικροσκόπια είναι μια εξέλιξη των τελευταίων χρόνων τα οποία κατακτούν γρήγορα και τον χώρο της συντήρησης. Πρόκειται για μικροσκόπια που συνδέονται με ηλεκτρονικό υπολογιστή και βασίζονται στην τεχνολογία των οπτικών ινών και των ψηφιακών καμερών.

Τα USB στερεομικροσκόπια έχουν δυνατότητα μεγέθυνσης έως και 200X, ενώ η φωτιστική πηγή τους είναι τα LEDs που βρίσκονται διατεταγμένα περιμετρικά του φακού. Ο φωτισμός μπορεί να ενεργοποιείται ή να απενεργοποιείται ανάλογα με τις ανάγκες της λήψης μέσω ειδικού λογισμικού. Επίσης μέσω του λογισμικού και της τιμής της μεγέθυνσης ορίζεται η κλίμακα, ενώ βαθμονομούνται αυτόματα οι μετρήσεις μεταξύ των επισημασμένων σημείων.

Τέλος, σημαντικό πλεονέκτημά του είναι η άμεση δημιουργία αρχείου στον υπολογιστή με όλες τις λήψεις ή τα video, ενώ μπορεί κανείς να επεξεργαστεί περαιτέρω τα δεδομένα.

1.2 Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων -X (XRF)

Η Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων – X στις μέρες μας αποτελεί μια από τις κύριες αναλύσεις της αρχαιομετρίας²⁴.

Η συγκεκριμένη τεχνική βασίζεται στην ανάλυση του φάσματος των χαρακτηριστικών ακτίνων - X, τις οποίες εκπέμπει το δείγμα όταν ακτινοβολείται με ακτίνες X από εξωτερική πηγή, με στόχο τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό των συστατικών στοιχείων του δείγματος.

Ως εκ τούτου πρόκειται για μια μέθοδο ανάλυσης η οποία βρίσκει εφαρμογή σε πολλούς τομείς της βιομηχανίας και της επιστήμης, καθώς παρέχει τη δυνατότητα του άμεσου στοιχειακού προσδιορισμού (ταυτοποιώντας το μεγαλύτερο μέρος των στοιχείων του Περιοδικού Πίνακα). Χαρακτηρίζεται επίσης από μεγάλη ευαισθησία ανάλυσης ανιχνεύοντας ποσότητες από g/mg ως ppm²⁵ ενώ έχει υψηλή διακριτική ικανότητα στην ανίχνευση βαρέων στοιχείων όπως το βάριο (Ba), το αντιμόνιο (Sb), ο μόλυβδος (Pb) και το στρόντιο (Sr) ακόμα και σε επίπεδο ιχνών²⁶. Υπάρχουν όμως και κάποιοι περιορισμοί της μεθόδου, καθώς δεν μπορούν να ανιχνευθούν χημικά στοιχεία με μικρούς ατομικούς αριθμούς όπως π.χ. το Na.

Η μέθοδος είναι πολυστοιχειακή²⁷ δηλ. αναλύονται ταυτόχρονα πολλά στοιχεία. Έτσι, σε μια ανάλυση που διαρκεί λίγα λεπτά μπορούν να προσδιορισθούν πολλά δεκάδες στοιχεία. Το δείγμα δεν παραμένει ραδιενεργό μετά την ανάλυση και δεν υφίσταται καμιά αλλαγή²⁸.

Βεβαίως, το γεγονός πως δεν απαιτείται δειγματοληψία σε συνάρτηση με τις εξελίξεις των τελευταίων χρόνων στο επίπεδο της φορητότητας (μεταφερόμενα και φορητά όργανα) αλλά και των εύχρηστων λογισμικών, αναδεικνύουν την Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων – X ως την πρώτη επιλογή στη διερεύνηση αρχαιολογικών ερωτημάτων.

1.2.1 Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου XRF

Η τεχνική βασίζεται στο φθορισμό των ακτίνων X και ειδικότερα στο γεγονός ότι οι ενέργειες των φωτονίων που εκπέμπει κατά την αποδιέγερσή του ένα διεγερμένο άτομο είναι

²⁴ Η αρχαιομετρία (archaeological science, archaeometry) συνίσταται στην εφαρμογή επιστημονικών τεχνικών και πιο συγκεκριμένα τεχνικών μέτρησης, για την ανάλυση αρχαιολογικού υλικού και για τη συμβολή στη χρονολόγηση αυτού. Μπίκα Δαφ., 2015

²⁵ Σιανούδης Ι. Α., Καρύδας Α. Γ., Ζαρκάδας Χ. , Δρακάκη Ε., 2006, σελ. 83-103

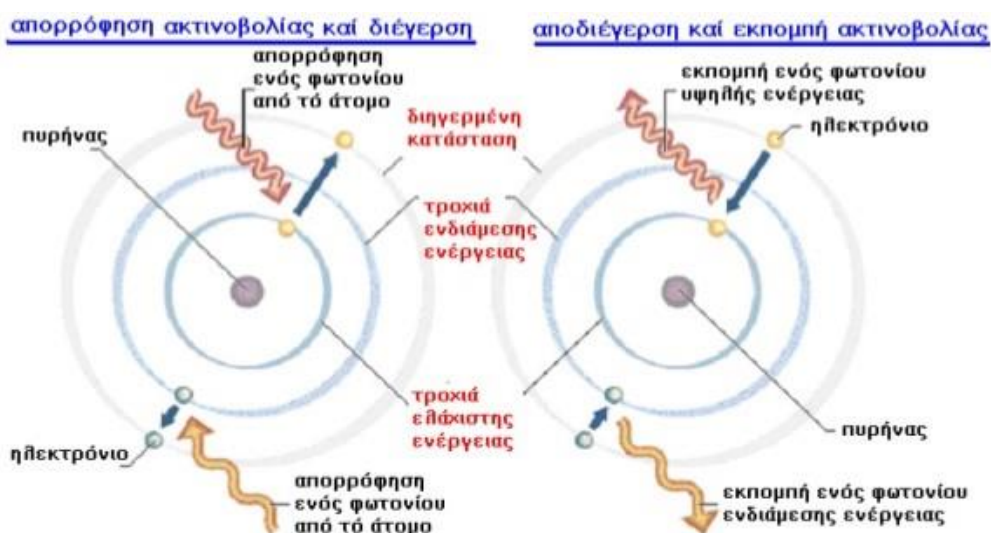
²⁶ Liritzis, Zacharias, 2010, p.109

²⁷ Μπίκα Δαφ., 2015, σελ.141

²⁸ Βαρδαβά Αικ., 2008, σελ.21

χαρακτηριστικές²⁹ για το είδος του ατόμου και οδηγούν στον προσδιορισμό του. Οι χαρακτηριστικές ακτίνες X είναι επιταχυνόμενα φωτόνια που εκπέμπονται είτε κατά τις αποδιεγέρσεις διεγερμένων ατόμων, είτε κατά την επιβράδυνση ηλεκτρονίων μεγάλης ταχύτητας στα πεδία πυρήνων βαρέων υλικών (δηλ. μεγάλο Z)³⁰.

Έτσι, όταν μια δέσμη ακτίνων – X βομβαρδίσει ένα υλικό, τότε ένα ηλεκτρόνιο από μια εσωτερική στοιβάδα απορροφά ενέργεια από τη δέσμη των ακτίνων – X και απομακρύνεται από τη στοιβάδα, δημιουργώντας μια κενή θέση (ιονισμός). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη διέγερση του ατόμου. Στη συνέχεια ένα άλλο ηλεκτρόνιο από μια ανώτερη ενεργειακά στοιβάδα μεταπίπτει συμπληρώνοντας την κενή θέση και το άτομο αποδιεγείρεται³¹.



σχ.3. Παραγωγή χαρακτηριστικών ακτίνων – X

Κατά τη διαδικασία αποδιέγερσης το άτομο εκπέμπει την διαφορά της ενέργειας που έχει προκύψει με δύο διαφορετικούς μηχανισμούς³².

²⁹ Η ενέργεια της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας είναι ανάλογη της διαφοράς ενέργειας μεταξύ της αρχικής και της τελικής κατάστασης.

³⁰ Βαρδαβά Αικ., 2008, σελ.14

³¹ Σιανούδης, Καρύδας, Ζαρκάδας, Δρακάκη, 2006

http://physics.teiath.gr/activities/XRF_LAB/ylika/kalamata.pdf

³² Σιανούδης, Καρύδας, Ζαρκάδας, Δρακάκη, 2006

http://physics.teiath.gr/activities/XRF_LAB/ylika/kalamata.pdf

Όρκουλα Μαλ., Ενόργανη Ανάλυση ΙΙ - Φασματοσκοπία Ακτίνων X, Τμήμα Φαρμακευτικής <https://eclass.upatras.gr/courses/PHA1614/>

Στην πρώτη περίπτωση το άτομο κατά τη διαδικασία της αποδιέγερσής του εκπέμπει μια δευτερογενή ακτινοβολία που δεν είναι τίποτα άλλο από φωτόνια με καθορισμένες ενέργειες χαρακτηριστικές για τα άτομα του υλικού. Η εκπομπή αυτής της δευτερογενούς ακτινοβολίας ονομάζεται *φθορισμός*³³ και οι ακτίνες X που παράγονται από αυτή τη διαδικασία ονομάζονται *χαρακτηριστικές ακτίνες X*³⁴.

Στη δεύτερη περίπτωση ένα ηλεκτρόνιο διέρχεται πολύ κοντά από τον πυρήνα ενός ατόμου, με συνέπεια να αλλάζει τροχιά εξ αιτίας της ισχυρής ελκτικής δύναμης που ασκεί σε αυτό ο πυρήνας του ατόμου (θετικά φορτισμένος). Αποτέλεσμα αυτής της λειτουργίας είναι η μείωση της ενέργειας του ηλεκτρονίου και η απότομη επιβράδυνσή του, η οποία οδηγεί τελικά στην εκπομπή ακτινοβολίας, η οποία ονομάζεται ακτινοβολία πεδήσεως (Bremsstrahlung ή White radiation-λευκή ακτινοβολία). Αξίζει εδώ να επισημανθεί πως ο συγκεκριμένος μηχανισμός παρατηρείται σε φωτόνια υψηλών ενεργειών³⁵.

Σε κάποιες περιπτώσεις όμως κατά την αποδιέγερση του ατόμου εμφανίζονται δύο ακόμα φαινόμενα και πιο συγκεκριμένα το φαινόμενο *Auger* και η μετάπτωση *Coster-Kroning*.

Στο φαινόμενο Auger, όταν το άτομο αποδιεγείρεται και τείνει να επανέρθει στη θεμελιώδη κατάσταση του, δεν εκπέμπονται χαρακτηριστικές ακτίνες X (σχήμα 2.2) αλλά η ενέργειά του μεταφέρεται σ' ένα από τα εξωτερικά ηλεκτρόνια, προκαλώντας την απομάκρυνσή του από το άτομο. Το ηλεκτρόνιο αυτό ονομάζεται *ηλεκτρόνιο Auger*. Το φαινόμενο αυτό εμφανίζεται κυρίως σε στοιχεία με μικρό ατομικό αριθμό Z ³⁶.

³³ KOYH et al.,2015, σελ.172

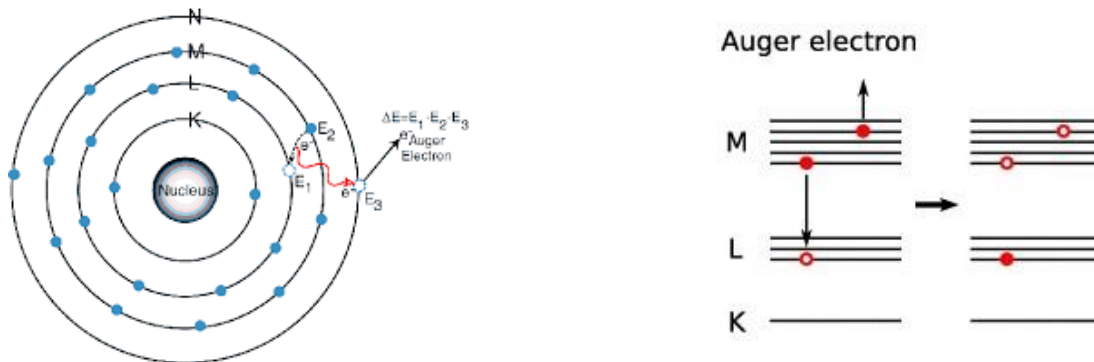
https://repository.kallipos.gr/bitstream/11419/6173/2/01_chapter_6.pdf

web site: http://archaeometry.missouri.edu/xrf_overview.html

³⁴ Ο G.Moseley μέτρησε τις χαρακτηριστικές ενέργειες της ακτινοβολίας X σε μεγάλο αριθμό στοιχείων (κυρίως μετάλλων) και συσχέτισε τη χαρακτηριστική ενέργεια κάθε στοιχείου με τον ατομικό αριθμό αυτού (Z) https://en.wikipedia.org/wiki/Henry_Moseley

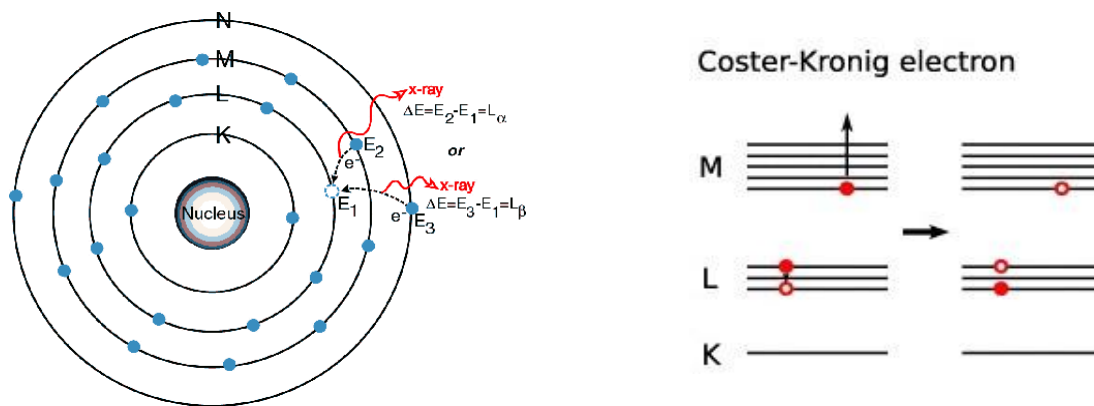
³⁵ Βαρδαβά Αικ 2008, σελ.14

³⁶ Σιανούδης Ι. Α., Καρύδας Α. Γ., Ζαρκάδας Χ., Δρακάκη Ε., 2006, σελ. 92
Βαρδαβά Αικ 2008, σελ.14



σχ.4. Σχηματική απεικόνιση του φαινομένου Auger και της εκπομπής του ομώνυμου ηλεκτρονίου κατά την αποδιέγερση του ατόμου

Στο φαινόμενο μετάπτωσης *Coster-Kronig*, οι ενέργειες των ηλεκτρονίων του ατόμου είναι τέτοιες ώστε ένα ηλεκτρόνιο μπορεί να μετακινηθεί σε χαμηλότερης ενέργειας υποστοιβάδες μέσα στην ίδια κύρια στοιβάδα χωρίς την εκπομπή ακτινοβολίας X. Για παράδειγμα, ένα ηλεκτρόνιο της υποστοιβάδας L_3 μπορεί να καλύψει μια κενή θέση στην L_2 στοιβάδα. Αυτό δεν δημιουργεί πρόβλημα λόγω εκπομπής κάποιου είδους ακτινοβολίας, αλλά δυσκολεύει τον υπολογισμό του ποσοστού φθορισμού για τις L υποστοιβάδες. Από τη στιγμή δε που οι μεταπτώσεις αυτές λαμβάνουν χώρα εντός της ίδιας κύριας στοιβάδας δεν επηρεάζουν το συνολικό ποσοστό φθορισμού της κύριας στοιβάδας³⁷.



σχ.5. Απεικόνιση του φαινομένου μετάπτωσης *Coster-Kronig*

³⁷ Βαρδαβά Αικ., 2008, σελ.15

1.2.2 Χαρακτηριστικές Ακτίνες – X

Ο Henry Moseley, το 1913, μέτρησε τις παραγόμενες χαρακτηριστικές ενέργειες των ακτίνων – X σε ένα μεγάλο αριθμό στοιχείων του Περιοδικού Πίνακα (κυρίως μετάλλων) από το Al ως το Au και συσχέτισε τη χαρακτηριστική ενέργεια κάθε στοιχείου με τον ατομικό του αριθμό (Z)³⁸. Έτσι συνέβαλε στην αναδιάταξη των στοιχείων του περιοδικού πίνακα με βάση τον ατομικό τους αριθμό και όχι το ατομικό τους βάρος που ίσχυε ως τότε. Ο Moseley διατύπωσε τη μαθηματική σχέση μεταξύ των μηκών κύματος (λ), της ακτινοβολίας που παράχθηκε από μέταλλα, τα οποία χρησιμοποίησε ως στόχους σε λυχνίες ακτίνων X, και των ατομικών αριθμών (Z) των μετάλλων αυτών³⁹.

Η σχέση αυτή είναι γνωστή ως νόμος του Moseley⁴⁰.

$$1/\lambda=C\cdot(Z-\sigma)^2 \quad \text{Νόμος του Moseley}$$

Όπου, λ το μήκος κύματος της ακτινοβολίας X, Z ο ατομικός αριθμός του στοιχείου, το σ είναι η σταθερά προάσπισης και εξαρτάται όπως και η σταθερά C ($C \approx R$, σταθερά Rydberg) από την ομάδα στην οποία ανήκει η εκπεμπόμενη χαρακτηριστική ακτίνα – X⁴¹.

Ο νόμος του Moseley αποτέλεσε τη βάση για τη φασματοσκοπία ακτίνων – X.

Κάθε στοιχείο έχει πάνω από μία χαρακτηριστικές φασματικές γραμμές⁴². Αυτό γίνεται κατανοητό μέσω των ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων που συμβαίνουν σε ένα άτομο. Κάθε τροχιά του ατόμου χαρακτηρίζεται από έναν κβαντικό αριθμό n και ένα αντίστοιχο γράμμα. Έτσι για την τροχιά με την μικρότερη ακτίνα έχουμε $n=1$ και είναι γνωστή ως K, ακολουθεί η τροχιά με $n=2$, γνωστή ως L, η επόμενη με $n=3$, γνωστή ως M κ.λπ. Όταν λοιπόν ένα ηλεκτρόνιο απομακρύνεται από το άτομο δημιουργώντας μια κενή θέση στη δομή των ηλεκτρονιακών τροχιών, τότε ένα ηλεκτρόνιο από μια υψηλότερη ενεργειακά τροχιά μεταπίπτει σε μια χαμηλότερη, εκπέμποντας χαρακτηριστική ακτινοβολία – X⁴³.

³⁸ <http://learnxrf.com/introduction/>

³⁹ https://en.wikipedia.org/wiki/Henry_Moseley

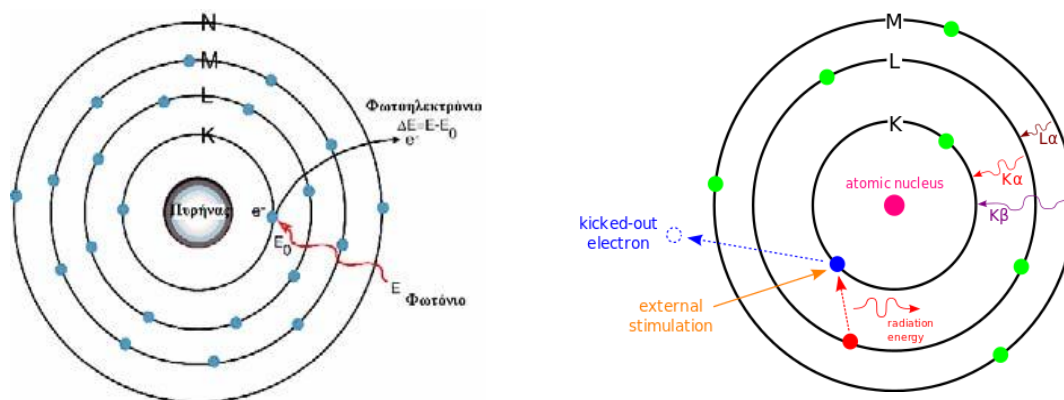
⁴⁰ Heilbron J. L., 1972, p.107

⁴¹ Μπίκα, 2015, σελ. 135

⁴² Οι ατομικές φασματικές γραμμές προέρχονται από συγκεκριμένες ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις μεταξύ διαφορετικών ενεργειακών επιπέδων των ατόμων (IUPAC, Gold Book), 2012, p.118

<http://www.ufjf.br/baccan/files/2011/05/goldbook-IUPAC1.pdf>

⁴³ Σιανούδης Ι. Α., Καρύδας Α. Γ., Ζαρκάδας Χ., Δρακάκη Ε., 2006, σελ. 89



σχ.6. Βασική αρχή λειτουργίας της φασματοσκοπίας ακτίνων -X. Ο ιονισμός του ηλεκτρονίου e^- της στοιβάδας K του ατόμου προκαλεί το φθορισμό του ατόμου καθώς ηλεκτρόνια από τις εξωτερικές στοιβάδες μεταπίπτουν ενεργειακά καταλαμβάνοντας την κενή θέση και εκπέμποντας χαρακτηριστική ακτινοβολία - X

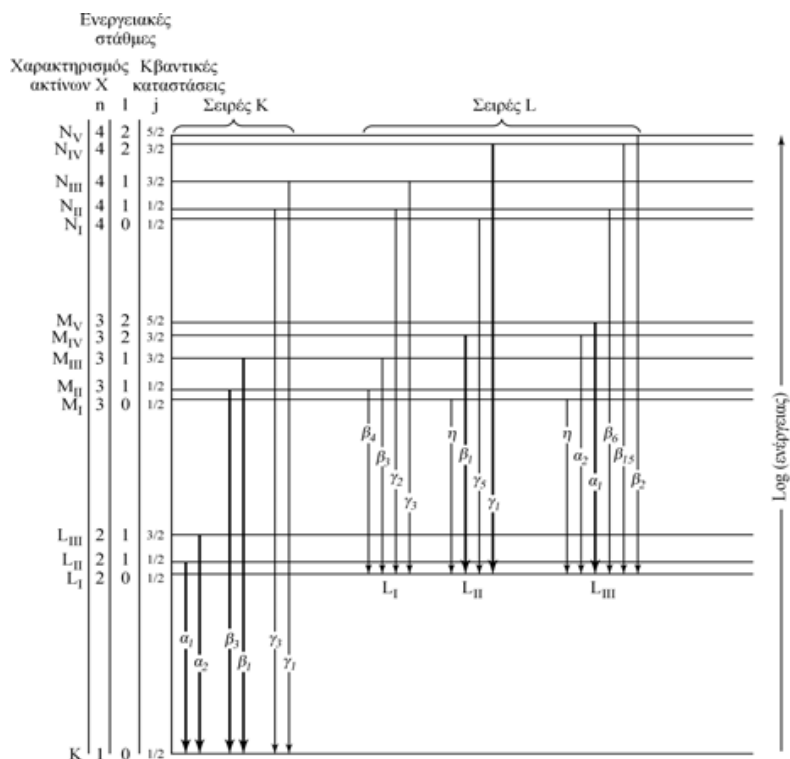
Έτσι οι ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις που καταλήγουν στην K στοιβάδα παράγουν χαρακτηριστικές ακτίνες X γνωστές ως *K γραμμές*. Έτσι η μετάπτωση από την L στοιβάδα εκπέμπει την χαρακτηριστική *Kα γραμμή* ενώ η μετάπτωση από την M στοιβάδα στην K εκπέμπει την χαρακτηριστική *Kβ γραμμή*, κοκ. Αντίστοιχα, οι μεταπτώσεις που καταλήγουν στην L στοιβάδα χαρακτηρίζονται ως *L γραμμές*, όπως και οι μεταπτώσεις που καταλήγουν στην M ως *M γραμμές*. Οι *K γραμμές* είναι υψηλότερης ενέργειας από τις *L γραμμές* και αυτές αντίστοιχα υψηλότερης ενέργειας από τις *M γραμμές*⁴⁴.

Επίσης μέσα σε μία συγκεκριμένη ομάδα χαρακτηριστικών γραμμών, π.χ. στις *K γραμμές*, η *Kα γραμμή* έχει χαμηλότερη ενέργεια από ό,τι η *Kβ*, και η *Kβ* έχει χαμηλότερη ενέργεια από ό,τι η *Kγ γραμμή*. Οι περισσότερες από τις στοιβάδες περιέχουν υποστοιβάδες και για το λόγο αυτό παρατηρούνται γραμμές *Kα1*, *Kα2* κλπ., ανάλογα με τις υποστοιβάδες από τις οποίες γίνεται η μετάβαση στη K. Για στοιχεία με μικρό ατομικό αριθμό οι ενεργειακές διαφορές μεταξύ των υποστοιβάδων είναι σχετικά μικρές⁴⁵.

⁴⁴ Σιανούδης, Καρύδας, Ζαρκάδας, Δρακάκη, 2006, σελ. 89

⁴⁵ Σιανούδης, Καρύδας, Ζαρκάδας, Δρακάκη, 2006, σελ. 89

Η περίπτωση των Ευρημάτων του Ιερού της Βραυρωνίας Αρτέμιδος



σχ.7. Σχηματική παρουσίαση των ενεργειακών μεταπτώσεων και των χαρακτηριστικών φασματικών γραμμών που προκύπτουν κατά τη διαδικασία μετάπτωσης των ηλεκτρονίων από τις εξωτερικές στοιβάδες του ατόμου οι οποίες και αποτελούν το δακτυλικό αποτύπωμά του

Έτσι σε στοιχεία με χαμηλό ατομικό αριθμό, ο ευκολότερος τρόπος για να καθοριστεί η σύσταση του δείγματος είναι να βρεθούν οι K φασματικές γραμμές, διότι σε αυτά τα στοιχεία οι γραμμές L έχουν πολύ μικρή ενέργεια και δεν μπορούν εύκολα να ανιχνευτούν.

Αντίθετα στα στοιχεία με υψηλό ατομικό αριθμό οι K γραμμές εκπέμπουν σε πολύ υψηλές ενέργειες, με αποτέλεσμα αυτά τα στοιχεία να μπορούν να ταυτοποιηθούν ευκολότερα μέσα στο δείγμα, αν αξιοποιηθούν οι L γραμμές, οι οποίες παρουσιάζουν μικρότερη ενέργεια κατά την ανάλυση με την τεχνική XRF ⁴⁶.

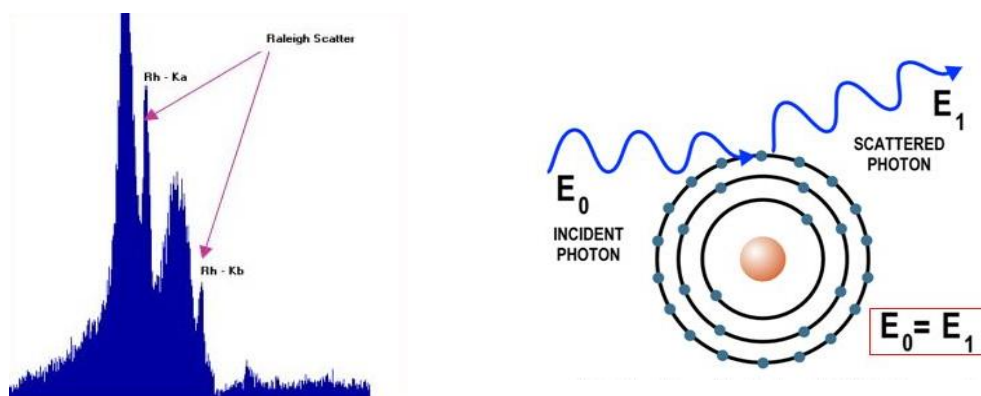
⁴⁶ Σιανούδης, Καρύδας, Ζαρκάδας, Δρακάκη, 2006, σελ. 89, 90

1.2.3 Περιορισμοί και Παρεμβολές στο φάσμα φθορισμού ενός δείγματος που αναλύεται με XRF

Το φάσμα που λαμβάνεται στο πλαίσιο της ανάλυσης ενός δείγματος με την τεχνική XRF είναι αρκετά πολύπλοκο, καθώς εκτός από: α) τις ακτίνες -X που προέρχονται από την πηγή, οι οποίες σκεδάζονται ελαστικά ή ανελαστικά στο δείγμα και β) τις χαρακτηριστικές ακτίνες - X που εκπέμπονται από το δείγμα λόγω φθορισμού, περιλαμβάνονται και άλλες κορυφές όπως είναι: γραμμές σκέδασης *Rayleigh*, γραμμές σκέδασης *Compton*, γραμμές διαφυγής, γραμμές αθροίσματος, γραμμές εμπέδησης⁴⁷.

Αναλυτικότερα:

Γραμμές σκέδασης *Rayleigh*: είναι κορυφές οι οποίες προκύπτουν κατά την ελαστική σκέδαση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας όταν αυτή αλληλεπιδρά με το δείγμα. Τα φωτόνια των πρωτογενών ακτίνων - X σκεδάζονται κατά την αλληλεπίδρασή τους με τα ηλεκτρόνια του υλικού χωρίς να προκαλείται φθορισμός. Η ενέργεια των ακτίνων X διατηρείται και δεν χάνεται κατά την σύγκρουση, αλλάζει μόνον η διεύθυνσή τους. Σε αυτή την περίπτωση οι ακτίνες X σκεδάζονται κυρίως από τα εξωτερικά ηλεκτρόνια του ατόμου όπου οι δεσμοί μεταξύ τους είναι χαλαροί. Οι γραμμές σκέδασης *Rayleigh* εμφανίζονται στο φάσμα ως κορυφές της πηγής⁴⁸.



σχ.8. Κορυφές και απεικόνιση της ελαστικής σκέδασης *Rayleigh*

⁴⁷ Introduction to X-Ray Fluorescence X-Ray Fluorescence Analysis.pptx, LearnXRF.com
<http://share.its.ac.id/mod/resource/view.php?id=9012>

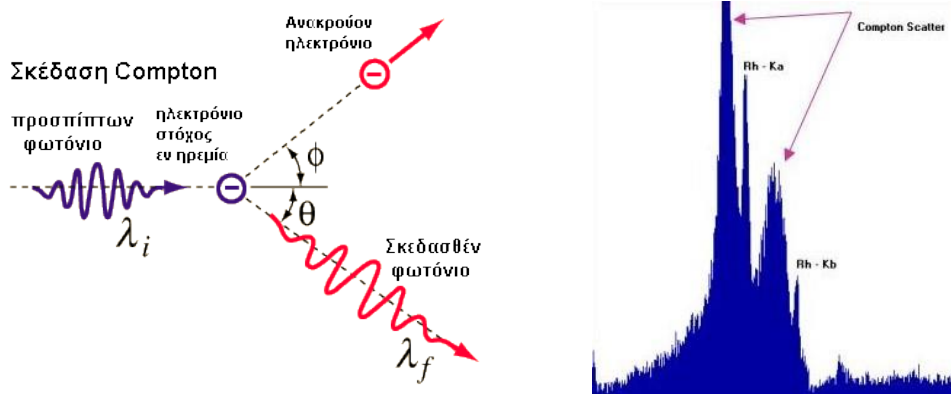
⁴⁸Αναλυτικές μέθοδοι: Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων X (X-ray fluorescence spectroscopy, XRF),
http://physics.teiath.gr/activities/XRF_LAB/ylika/SAET_XRF_ppt.pdf

Βαρδαβά Αικ., 2008, σελ.29

Σιανούδης, Καρύδας, Ζαρκάδας, Δρακάκη, 2006, σελ. 92

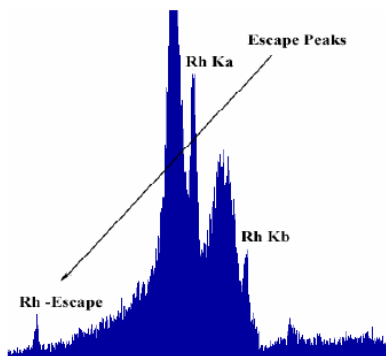
Γραμμές σκέδασης Compton: οι κορυφές αυτές οφείλονται στην ανελαστική σκέδαση που συμβαίνει όταν οι πρωτογενείς ακτίνες -X διεγείρουν το δείγμα. Εδώ η ενέργεια των ακτίνων X μειώνεται ($E_{αρχ.} > E_{τελ.}$), και αλλάζει και η διεύθυνσή τους.

Η σχέση δε, μεταξύ των κορυφών ελαστικής και ανελαστικής σκέδασης έχει ως εξής : Για κάθε μία κορυφή ελαστικής σκέδασης υπάρχει και μία κορυφή ανελαστικής σκέδασης προς την πλευρά των χαμηλότερων ενεργειών, ενώ η σχετική τους θέση και η σχετική τους ένταση εξαρτάται κατά βάση από τη γεωμετρία πηγής-δείγματος-ανιχνευτή⁴⁹.



σχ. 9. Η ανελαστική σκέδαση Compton και οι κορυφές που εμφανίζονται στο φάσμα XRF

Γραμμές διαφυγής: αυτές οι κορυφές εμφανίζονται κατά την αλληλεπίδραση ενός φωτονίου με ενέργεια (E) και του ανιχνευτή, από όπου προκύπτει η χαρακτηριστική ακτίνα X του υλικού του ανιχνευτή, με ενέργεια ($E_{ανιχ.}$) η οποία διαφεύγει από αυτόν, με συνέπεια την εμφάνιση μιας κορυφής στο φάσμα με ενέργεια E (keV) – $E_{ανιχ.}$ (keV). Έτσι για κάθε κορυφή που ανιχνεύεται στο φάσμα, υπάρχει και μια αντίστοιχη κορυφή διαφυγής⁵⁰.



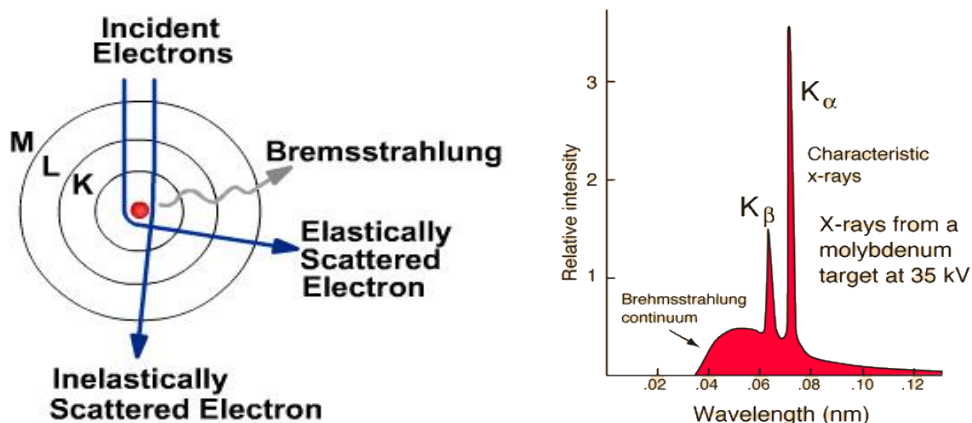
σχ.10. Οι κορυφές διαφυγής όπως εμφανίζονται στο φάσμα XRF

⁴⁹ Σιανούδης, Καρύδας, Ζαρκάδας, Δρακάκη, 2006 σελ.92
Βαρδαβά Αικ., 2008, σελ.29

⁵⁰ Σιανούδης, Καρύδας, Ζαρκάδας, Δρακάκη, 2006, σελ.93
Βαρδαβά Αικ., 2008, σελ.30

Γραμμές αθροίσματος: είναι κορυφές που σχηματίζονται εξαιτίας της ταυτόχρονης πρόσκρουσης στον ανιχνευτή δύο φωτονίων, με συνέπεια ο φθορισμός τους να γίνεται «αντιληπτός» από τον ανιχνευτή ως ένα φωτόνιο με διπλάσια ενέργεια (ίση με το άθροισμα των ενεργειών των δύο φωτονίων)⁵¹.

Γραμμές εμπέδησης: όταν τα ηλεκτρόνια κινούνται με ενέργεια (E keV) προσκρούουν σε μεταλλικό στόχο και επιβραδύνονται σε πολύ μικρή απόσταση, έχουν ως αποτέλεσμα την εκπομπή φωτονίων με σχετικά μεγάλη ενέργεια (ακτίνες - X). Άλλες κρούσεις όμως οι οποίες είναι ασθενέστερες έχουν ως αποτέλεσμα μια μικρή μείωση της κινητικής ενέργειας των προσπίπτόντων ηλεκτρονίων και παράγουν φωτόνια χαμηλής ενέργειας (π.χ. UV ακτινοβολίας). Έτσι, εξ αιτίας του διαφορετικού βαθμού επιβράδυνσης κάθε προσπίπτοντος ηλεκτρονίου τα φωτόνια τα οποία εκπέμπονται έχουν διαφορετικές τιμές ενέργειας⁵².



σχ.11. Οι χαρακτηριστικές γραμμές Bremsstrahlung και το συνεχές φάσμα εμφανίζεται εξαιτίας της οπισθοσκέδασης των ακτίνων-Χ⁵³

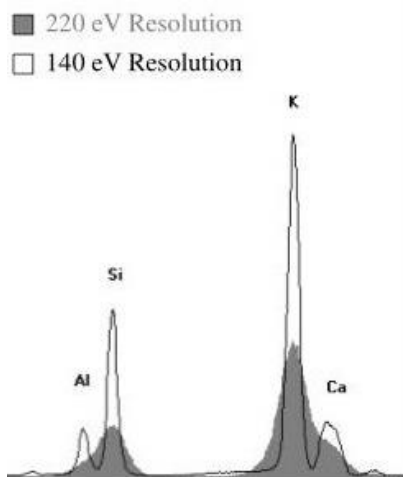
Πέρα όμως από τους ενδογενείς περιορισμούς που είδαμε παραπάνω, σε ένα φάσμα XRF εμφανίζονται παρεμβολές, όπως οι φασματικές, οι περιβαλλοντικές και οι παρεμβολές μήτρας.

⁵¹ Σιανούδης, Καρύδας, Ζαρκάδας, Δρακάκη, 2006, σελ.93

⁵² το ίδιο

⁵³ https://chem.libretexts.org/Core/Analytical_Chemistry/Analytical_Sciences_Digital_Library/JASDL/Courseware/Introduction_to_XRF- An Analytical Perspective/2. Interpretation_of_XRF_Spectra

Φασματικές παρεμβολές: εμφανίζονται κορυφές που επικαλύπτουν τις κορυφές που μας ενδιαφέρουν στο δείγμα. Γεγονός το οποίο συμβαίνει, για παράδειγμα, με την αλληλοεπικάλυψη των γραμμών *K* και *L* για τα στοιχεία όπως: S - Mo, Cl - Rh, As - Pb, ή με την αλληλοεπικάλυψη γειτονικών κορυφών μεταξύ των στοιχείων Al - Si, S - Cl, K - Ca. Αυτό το πρόβλημα μπορεί να αντιμετωπιστεί με την κατάλληλη ανάλυση του ανιχνευτή ώστε να γίνει διαχωρισμός των επικαλυπτόμενων κορυφών⁵⁴



σχ.12. Απεικόνιση των φασματικών παρεμβολών

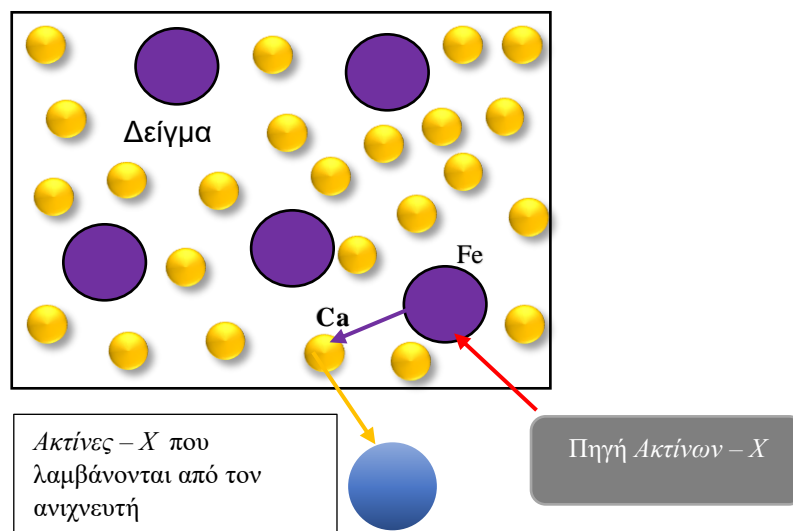
Περιβαλλοντικές παρεμβολές: Σε αυτή την ομάδα παρεμβολών τα ελαφρά στοιχεία (Na - Cl) του δείγματος εκπέμπουν ασθενείς ακτίνες X, οι οποίες απορροφούνται από την ατμόσφαιρα του χώρου στον οποίο εκτελείται η μέτρηση. Για να ανιχνευθούν λοιπόν αυτές οι ακτίνες υπάρχουν δύο τρόπους: είτε να εμπλουτίσουμε τον αέρα με *He* (έχει μικρότερη πυκνότητα από τον αέρα), με συνέπεια να επιτυγχάνεται η μικρότερη εξασθένησή τους, είτε να εκτελούμε τη μέτρηση υπό κενό⁵⁵.

Παρεμβολές μήτρας: Εδώ τα φαινόμενα απορρόφησης/ενίσχυσης εμφανίζονται είτε όταν ένα στοιχείο του δείγματος απορροφά ή σκεδάζει τον φθορισμό του στοιχείου που μας ενδιαφέρει, είτε όταν οι χαρακτηριστικές κορυφές ενός στοιχείου διεγείρουν ένα άλλο στοιχείο ενισχύοντας το σήμα του. Για παράδειγμα, κατά την διέγερση ενός δείγματος, το οποίο αποτελείται από σίδηρο [Fe] και ασβέστιο [Ca], οι προσπίπτουσες ακτίνες X διεγείρουν το σίδηρο, του οποίου ο φθορισμός

⁵⁴ Σιανούδης, Καρύδας, Ζαρκάδας, Δρακάκη, 2006, σελ.94

⁵⁵ το ίδιο

είναι ικανός να διεγείρει το ασβέστιο. Έτσι μπορούμε να ανιχνεύουμε μόνο το ασβέστιο και όχι και τον σίδηρο. Ο τρόπος αντιμετώπισης αυτών των παρεμβολών είναι μαθηματικός⁵⁶.



σχ.13. Σχηματική προσέγγιση των παρεμβολών μήτρας σε ένα φάσμα XRF

1.2.4 Διάταξη Φασματογράφου XRF

Η τυπική διάταξη ενός Φασματογράφου XRF περιλαμβάνει: μια λυχνία ή μια πηγή ακτίνων X, φίλτρα, συστήματα εστίασης και κατευθυντήρα (collimator), έναν ενισχυτή σήματος, έναν ανιχνευτή, έναν πολυκαναλικό αναλυτή και έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή με το κατάλληλο λογισμικό.



σχ. 14. Σχηματική αναπαράσταση μιας τυπικής διάταξης XRF

⁵⁶ Σιανούδης, Καρύδας, Ζαρκάδας, Δρακάκη, 2006, σελ.94

1.2.5 Πηγές Ακτίνων – X

Όπως έχει ήδη αναφερθεί οι ακτίνες X είναι το αποτέλεσμα μετάπτωσης ενός ηλεκτρονίου ανάμεσα στις εσωτερικές στοιβάδες ενός ατόμου. Για να συμβεί μια τέτοια μετάπτωση πρέπει να έχει δημιουργηθεί κενή θέση σε μια από αυτές τις εσωτερικές στοιβάδες ώστε ένα ηλεκτρόνιο από άλλη στοιβάδα να μπορεί να μετακινηθεί. Η δημιουργία της κενής ηλεκτρονιακής θέσης σε μια εσωτερική στοιβάδα μπορεί να επιτευχθεί με τρεις τρόπους: α) τον βομβαρδισμό του δείγματος με ηλεκτρόνια μεγάλης ταχύτητας, β) την ακτινοβόληση του δείγματος με ενεργητικά φωτόνια και γ) με ραδιενεργό διάσπαση. Στις περιπτώσεις α. και β. το σωματίδιο που προσπίπτει στο δείγμα πρέπει να διαθέτει μεγαλύτερη ενέργεια από την ενέργεια δεσμού του ηλεκτρονίου, ώστε να καταφέρει να το εκτοπίσει από την εσωτερική στοιβάδα. Στην τρίτη περίπτωση, ο μητρικός πυρήνας αλλάζει από Z σε Z-1 με την λήψη ενός ηλεκτρονίου από την ενεργειακή στοιβάδα K, δημιουργώντας ένα ηλεκτρονιακό κενό στην δομή της στοιβάδας του θυγατρικού ατόμου⁵⁷.

Έτσι, η παραγωγή πρωτογενών ακτίνων – X μπορεί να επιτευχθεί με τη χρήση διατάξεων σύγχροτρου, λυχνίας παραγωγής και ραδιενεργών ισοτόπων⁵⁸. Βεβαίως, ανάλογα με τις περιπτώσεις στις οποίες θέλουμε να αξιοποιήσουμε τις ακτίνες – X, επιλέγουμε και την κατάλληλη πηγή ακτίνων – X ή ακόμα και συνδυασμό αυτών. Για παράδειγμα, στην πηγή ραδιενεργών ισοτόπων η εκπεμπόμενη ακτινοβολία έχει συγκεκριμένη ενέργεια με αποτέλεσμα να διεγείρονται ορισμένα στοιχεία του περιοδικού πίνακα. Κατά συνέπεια οι διατάξεις XRF δομούνται με συνδυασμούς ραδιενεργών πηγών προκειμένου να μπορούν να ανιχνεύουν ένα ευρύ φάσμα στοιχείων του περιοδικού πίνακα. Μια άλλη επιλογή είναι η χρήση λυχνιών ακτίνων X με συνεχές φάσμα. Εδώ σημαντικό ρόλο παίζει το υλικό κατασκευής ανόδου της λυχνίας, το οποίο επιλέγεται με βάση τα στοιχεία που επιθυμούμε να ανιχνεύσουμε⁵⁹. Η παραγωγή μιας ακτινοβολίας με μεγάλο εύρος είναι κατάλληλη για τη διέγερση των χαρακτηριστικών γραμμών ευρείας κλίμακας ατομικών αριθμών. Όσο υψηλότερος είναι, δε, ο ατομικός αριθμός του υλικού ανόδου, τόσο μεγαλύτερη είναι η δέσμη της ακτινοβολίας που παράγεται με αποτέλεσμα την ανάγνωση στοιχείων με μικρότερους ατομικούς αριθμούς⁶⁰.

Στις φορητές διατάξεις XRF που χρησιμοποιούνται στο χώρο της πολιτιστικής κληρονομιάς επιλέγεται κυρίως ως πηγή η λυχνία παραγωγής ακτίνων X και για λόγους

⁵⁷ Σιανούδης Καρύδας, Ζαρκάδας, Δρακάκη, 2006, σελ.90

⁵⁸ Κουη et al., 2015, σελ. 177

⁵⁹ Βαρδαβά Αικ., 2008, σελ.21

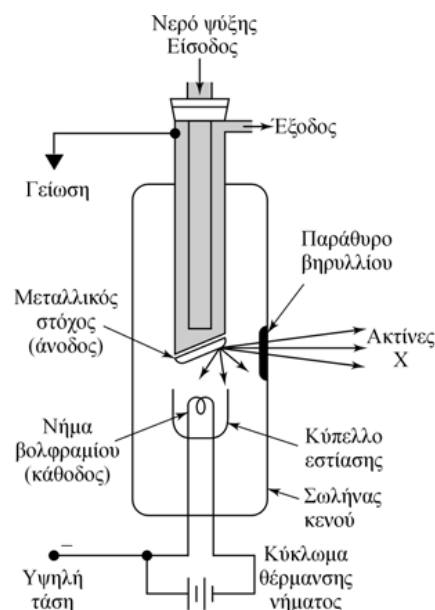
⁶⁰ Liritzis, Zacharias, 2010, p.111

ασφαλείας⁶¹. Η λυχνία είναι ένας γυάλινος σωλήνας που είναι εφοδιασμένος με δύο ηλεκτρόδια, την *άνοδο* και την *κάθοδο*. Η κάθοδος θερμαίνεται και εκπέμπει ηλεκτρόνια, ενώ μεταξύ της ανόδου και της καθόδου εφαρμόζεται υψηλή τάση, η οποία επιταχύνει τα ηλεκτρόνια.

Τα ηλεκτρόνια προσπίπτουν στην άνοδο με μεγάλη ταχύτητα με αποτέλεσμα την εκπομπή ακτίνων X. Ο σωλήνας επίσης περιέχει αέριο σε πολύ χαμηλή πίεση (10⁻⁷ atm), ώστε να περιορίζονται οι συγκρούσεις των ηλεκτρονίων με τα μόρια του αερίου. Επειδή αναπτύσσεται πολύ υψηλή θερμοκρασία στην άνοδο, το υλικό της ανόδου είναι δύστηκτο μέταλλο και «ψύχεται» για να μη λιώνει⁶².

Συνήθως η κάθοδος είναι κατασκευασμένη από νήμα βολφραμίου. Τα μέταλλα που επιλέγονται έχουν ενέργεια η οποία δεν αυξάνει το υπόβαθρο στην περιοχή των σημαντικών στοιχείων και παρέχει την ιδανική διέγερση των στοιχείων του δείγματος.

Τα μέταλλα που χρησιμοποιούνται συνήθως, είναι Sc, Ti, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, Rh, Pd, Ag, W⁶³. Το ρόδιο (Rh) ως άνοδος συναρτήσεως του πάχους του παραθύρου της λυχνίας δίνει τη δυνατότητα ανάλυσης μεγαλύτερου αριθμού στοιχείων μειώνοντας παράλληλα τα προβλήματα επικαλύψεων⁶⁴, ενώ χρησιμοποιείται ευρέως σε *EDXRF*⁶⁵.



σχ.15. Σχηματική απεικόνιση λυχνίας εκπομπής ακτίνων -X από Skoog, Holler, Nieman «Αρχές της Ενόργανης Ανάλυσης»

⁶¹ ΚΟΥΗ *et al*, 2015, σελ.177.

https://repository.kallipos.gr/bitstream/11419/6173/2/01_chapter_6.pdf

⁶² <http://ebooks.edu.gr/modules/ebook/show.php/DSGL-C107/144/1032.3727/>

⁶³ ΚΟΥΗ *et al*, 2015, σελ.177

https://repository.kallipos.gr/bitstream/11419/6173/2/01_chapter_6.pdf

⁶⁴ Αλούπη Ε., Πασχάλης Β., Στασινόπουλος Στ., Τορναρη Β., Άγγλος, Δ., Καρύδας, Αν.- Γ., Γκιώνης Β., Χρυσικός Γ., 2005, Εξέταση, ανάλυση και τεκμηρίωση της Βάπτισης του Χριστού του Δομήνικου Θεοτοκόπουλου με μη καταστρεπτικές φυσικοχημικές τεχνικές, *ΜΟΥΣΕΙΟ ΜΠΕΝΑΚΗ*, 5, σελ. 87-114 σελ.80

⁶⁵ ΚΟΥΗ *et al*, 2015, σελ.177

https://repository.kallipos.gr/bitstream/11419/6173/2/01_chapter_6.pdf

1.2.6 Ανιχνευτές Ακτινών – X

Η ανίχνευση της δευτερογενούς ακτινοβολίας X η οποία παράγεται από το δείγμα γίνεται συνήθως με ανιχνευτές στερεάς κατάστασης τύπου Si(Li) και HPGe, οι οποίοι λειτουργούν σε θερμοκρασία υγρού αζώτου και επιλέγονται κυρίως λόγω της υψηλής διακριτικής τους ικανότητας. Τα τελευταία χρόνια όμως έχει καθιερωθεί η χρήση ημιαγωγών μικρού μεγέθους όπως HgIB 2B, Si-PIN, SiDRIFT και CdZnTe, οι οποίοι ψύχονται μέσω θερμοηλεκτρικών κυκλωμάτων (Peltier) σε θερμοκρασίες περίπου -30°C . Οι ανιχνευτές Si(Li) και HPGe αν και έχουν μικρότερη διακριτική ικανότητα, καθίστανται επιλέξιμοι σε φορητές διατάξεις φασματοσκοπίας XRF εξ αιτίας των μικρών διαστάσεών τους και της ευκολίας ψύξης τους⁶⁶.

⁶⁶ Σιανούδης., Καρύδας, Ζαρκάδας, Δρακάκη, 2006, σελ.96

1.3 Φασματοσκοπία Raman

Η φασματοσκοπία Raman είναι φασματοσκοπία εκπομπής κατά την οποία η αλληλεπίδραση μεταξύ φωτονίων και μορίων γίνεται σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα και οι κορυφές του παραγόμενου φάσματος αντιστοιχούν σε φωτόνια που σκεδάζονται ανελαστικά από τα μόρια της ύλης.

Η φασματοσκοπία Raman αποτελεί ένα ακόμα εργαλείο στην μελέτη του πολιτιστικού αποθέματος, καθώς πρόκειται για μια τεχνική η οποία μπορεί να δώσει πληροφορίες για τη δομή των μορίων μιας χημικής ένωσης και να επιβεβαιώσει - συνθέσει τα αποτελέσματα άλλων αναλύσεων.

Τα τελευταία χρόνια κερδίζει συνεχώς έδαφος στην αρχαιομετρική μελέτη διότι γίνεται πιο «φιλική» προς τον χρήστη, λόγω της εξέλιξης των λογισμικών, αλλά και προς τα αντικείμενα μέσω της φορητότητάς της και της δυνατότητας να αναλυθούν τα υλικά χωρίς να απαιτείται δειγματοληψία.

1.3.1 Αρχή λειτουργίας της μεθόδου Raman

Η φασματοσκοπία Raman⁶⁷ βασίζεται στο φαινόμενο της σκέδασης⁶⁸ μιας ακτίνας φωτός όταν αλληλεπιδρά με το δείγμα διεγείροντας έτσι τις χαρακτηριστικές ομάδες του υλικού. Για παράδειγμα, όταν μια ακτίνα φωτός με συγκεκριμένη συχνότητα (ν) και ενέργεια ($h\nu$) προσπίπτει σε ένα υλικό, τότε τα φωτόνια της ακτινοβολίας θα σκεδαστούν ελαστικά (σκέδαση Rayleigh, κλασσική σκέδαση φωτός), ενώ ένα πολύ μικρό μέρος αυτής θα σκεδαστεί ανελαστικά από τα μόρια της ύλης (*φαινόμενο Raman*) προς διαφορετικές διευθύνσεις από τη διεύθυνση της προσπίπτουσας ακτίνας⁶⁹.

Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μεταβολή της συχνότητας της ακτινοβολίας, η οποία διαφοροποιείται από τη συχνότητα της αρχικής ακτίνας. Έτσι το μέγεθος αυτής της μεταβολής ονομάζεται *συχνότητα Raman* ενώ το σύνολο των χαρακτηριστικών συχνοτήτων του σκεδάζοντος υλικού αποτελεί το *φάσμα Raman* του συγκεκριμένου υλικού⁷⁰.

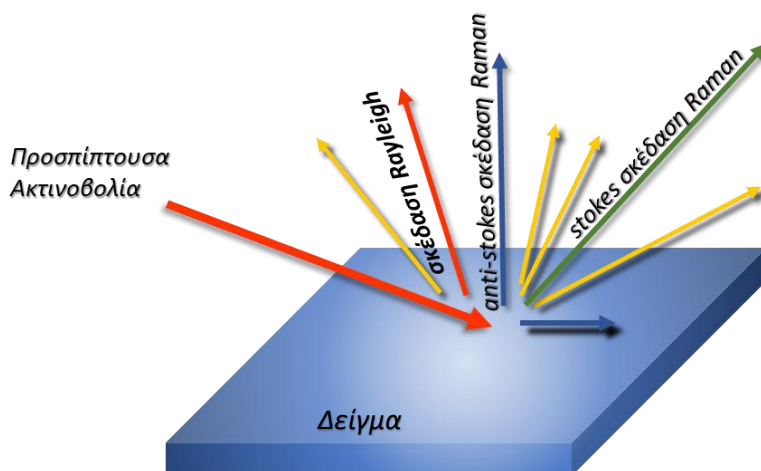
⁶⁷ Η ονομασία δόθηκε από τον Ινδό φυσικό Sir C.V. Raman, ο οποίος απέδειξε τη μοριακή σκέδαση φωτός το 1928 και τιμήθηκε με το Νόμπελ Φυσικής το 1930.

<https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A6%CE%B1%CF%83%CE%BC%CE%B1%CF%84%CE%BF%CF%83%CE%BA%CE%BF%CF%80%CE%AF%CE%B1%CE%A1%CE%AC%CE%BC%CE%B1%CE%BD>

⁶⁸ Ταραντίλης, <https://mediasrv.aua.gr/eclass/modules/document/file.php/EFP130/11-FT-Raman.pdf>

⁶⁹ Smith, Dent, 2005, p.2

⁷⁰ Κούσουλας, Τζούτζης, 2013, σελ.3



σχ.16. Σχηματική απεικόνιση της σκέδασης του φωτός κατά την φασματοσκοπία Raman

Σε κάθε φάσμα Raman λοιπόν, καταγράφεται η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας συναρτήσει της συχνότητας και αποδίδεται σε μονάδες κυματαριθμών (wavenumbers), δηλαδή στον αριθμό των κυμάτων ανά *cm*. Ειδικότερα, όταν ένα μόριο το οποίο βρίσκεται σε θεμελιώδη κατάσταση διεγερθεί και μεταβεί σε ένα άλλο υψηλότερο ενεργειακό επίπεδο εξαιτίας της απορρόφησης της ενέργειας του φωτονίου, τότε το φωτόνιο σκεδάζεται με χαμηλότερη συχνότητα ($\Delta\nu -$). Το αποτέλεσμα αυτής της διαδικασίας είναι οι φασματικές γραμμές Stokes.

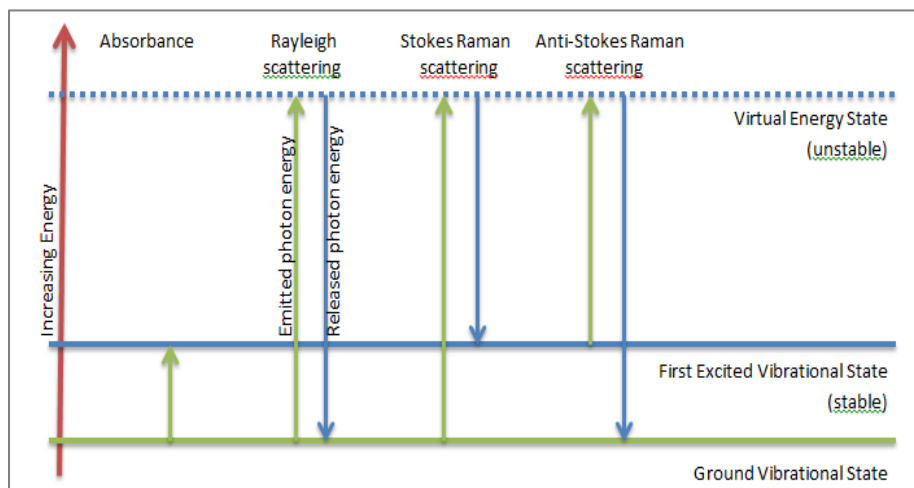
Αντίθετα, όταν ένα μόριο το οποίο βρίσκεται ήδη σε ενεργειακή κατάσταση υψηλότερη της θεμελιώδους και αποδιεγείρεται, τότε η ενέργεια του μεταφέρεται στο φωτόνιο, το οποίο σκεδάζεται με υψηλότερη συχνότητα από την αρχική ακτινοβολία ($\Delta\nu +$) και έτσι παράγονται οι γραμμές anti-Stokes⁷¹.

⁷¹ Smith, Dent, 2005 pp. 4 -5

Ταραντίλης,

<https://mediasrv.ua.gr/eclass/modules/document/file.php/EFP130/11-FT-Raman.pdf>

Κούσουλας, Τζούτζης, 2013, σελ. 4

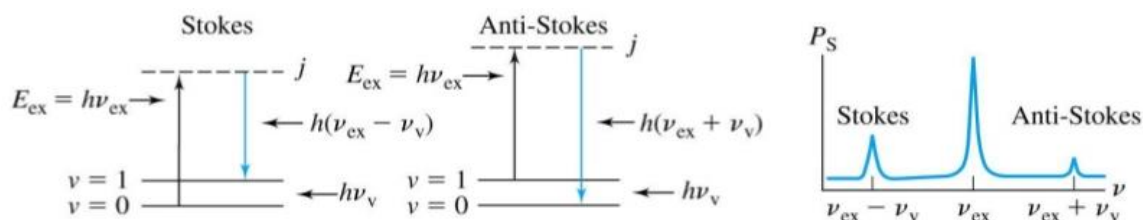


σχ.17. Διάγραμμα των επιπέδων ενέργειας όπως διαμορφώνονται σε ένα φάσμα Raman

Κατά συνέπεια η μορφή του φάσματος διαμορφώνεται ως εξής:

Στην περιοχή του φάσματος όπου η συχνότητα είναι χαμηλότερη από αυτή της αρχικής ακτινοβολίας ($\Delta\nu$ αρνητικό) εμφανίζονται οι γραμμές Stokes, οι οποίες αποτελούν και το αντικατοπτρικό είδωλο της μορφής του φάσματος που εμφανίζεται στην άλλη πλευρά της γραμμής Rayleigh όπου το $\Delta\nu$ είναι θετικό και εμφανίζονται οι γραμμές anti-Stokes⁷².

Η διαφορά που παρατηρείται μεταξύ τους είναι ως προς την ένταση των κορυφών, καθώς η ένταση στις γραμμές Stokes είναι μεγαλύτερη από την ένταση των γραμμών anti-Stokes, εφόσον οι τελευταίες είναι το αποτέλεσμα μεταπτώσεων από μια διεγερμένη κατάσταση στην θεμελιώδη⁷³.



σχ.18. Σχηματικό διάγραμμα όπου περιγράφεται η ενεργειακή διαφορά μεταξύ των γραμμών Stock και anti-Stock και η απεικόνισή τους σε ένα φάσμα Raman.

⁷² Κούσουλας, Τζούτζης, 2013, σελ.4

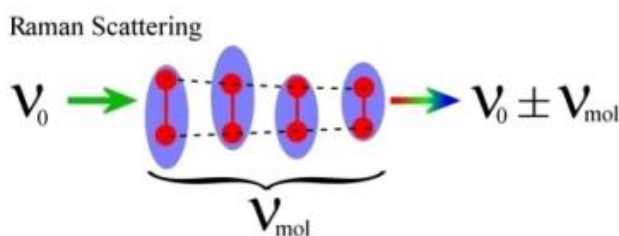
⁷³ Χειλάκου, 2011, σελ.14

Η διαφορά ενέργειας που λαμβάνει χώρα μεταξύ μορίων και φωτονίων στο πλαίσιο της ανελαστικής σκέδασης σχετίζεται με τις αλλαγές στη δονητική και περιστροφική ενέργεια των μορίων⁷⁴.

Μια ακόμα ιδιότητα των μορίων η οποία συμμετέχει-συμβάλει στο φαινόμενο Raman είναι η *Πολωσιμότητα*. Για παράδειγμα, όταν ένα μόριο βρεθεί σε ένα στατικό ηλεκτρικό πεδίο υπόκειται σε ένα είδος ελαστικής σκέδασης, με αποτέλεσμα οι πυρήνες του (που εξ ορισμού είναι φορτισμένοι θετικά) να έλκονται προς τον αρνητικό πόλο του πεδίου, ενώ τα ηλεκτρόνια αντίστοιχα προς τον θετικό. Αυτή η μετατόπιση προκαλεί επαγωγική διπολική ροπή⁷⁵ στο μόριο, το οποίο χαρακτηρίζεται ως πολωμένο⁷⁶. Έτσι η πολωσιμότητα ενός μορίου – η ευκολία του μορίου να στρεβλωθεί – σε σχέση με την ενέργεια του πεδίου καθορίζουν την τιμή του επαγόμενου διπόλου⁷⁷.

Σε ένα διατομικό μόριο για παράδειγμα, όπως αυτό του υδρογόνου H_2 , η πολικότητα είναι ανισότροπη διότι τα ηλεκτρόνια του δεσμού μετατοπίζονται πιο εύκολα όταν το ηλεκτρικό πεδίο εφαρμοστεί κατά μήκος του δεσμού παρά όταν εφαρμοστεί κάθετα προς αυτόν. Στην περίπτωση που κάποια μόρια δεχθούν μια δέσμη φωτός με συχνότητα ν , τότε το ηλεκτρικό πεδίο κάθε μορίου ποικίλει και το επαγόμενο δίπολο υπόκειται σε δονήσεις συχνότητας ν ⁷⁸.

Ένα τέτοιο δονούμενο δίπολο εκπέμπει ακτινοβολία με συχνότητα ίδια με την δική του συχνότητα δόνησης και έτσι έχουμε την εξήγηση της κλασική της σκέδασης Rayleigh.



σχ.19. Σχηματική παρουσίαση της εσωτερικής κίνησης του διπολικού μορίου κατά τη σκέδαση Raman

⁷⁴ Βαλαβανίδης, 2006, σελ.290

⁷⁵ Η διπολική ροπή μ ισούται με το ηλεκτρικό πεδίο της ακτινοβολίας F επί την σταθερά a που είναι η Πολωσιμότητα $\mu=aF$ (Βαλαβανίδης, 2006)

⁷⁶ Ταραντίλης Π., σελ.10,

<https://mediasrv.uaa.gr/eclass/modules/document/file.php/EFP130/11-FT-Raman.pdf>

⁷⁷ Κοντογιάννης, 2015, σελ.14

<https://eclass.upatras.gr/courses/PHA1614/>

⁷⁸ Βαλαβανίδης Αθ., 2006, σελ.290,

Πανεπιστήμιο Κρήτης, Διάλεξη 8η, Φασματοσκοπία Raman, σελ. 8,

https://www.materials.uoc.gr/el/undergrad/courses/ETY248/notes/2011/lecture_8.pdf

Κοντογιάννης, 2015, σελ.9

<https://eclass.upatras.gr/courses/PHA1614/>

Στην περίπτωση όμως που το μόριο υπόκειται και σε εσωτερική κίνηση, όπως δόνηση ή περιστροφή, που μεταβάλλει περιοδικά την πολικότητά του, τότε το δονούμενο δίπολο θα προσθέσει πάνω στην κύρια δόνηση και τη δονητική ή περιστροφική του δόνηση.

Κατά συνέπεια ένα φάσμα Raman παράγεται όταν η δόνηση ή η περιστροφή ενός μορίου προκαλεί κάποια μεταβολή στην πολικότητά του. Οι μεταβολές της πολικότητας είναι δύο ειδών, η ποσοτική και η μεταβολή της κατεύθυνσης του ελλειψοειδούς της πολικότητας⁷⁹. Έτσι, κάθε χημική ένωση παράγει ένα χαρακτηριστικό δονητικό φάσμα Raman, το οποίο λειτουργεί ως «δακτυλικό αποτύπωμα» της ένωσης και αξιοποιείται στον ποιοτικό προσδιορισμό της⁸⁰.

1.3.2 Περιορισμοί της φασματοσκοπίας Raman

Οι κυριότεροι περιορισμοί που μπορούν να εμφανιστούν στη φασματοσκοπία Raman σχετίζονται με :

- Την θέρμανση του δείγματος, η οποία είναι συνέπεια της προσπίπτουσας ακτινοβολίας (πχ. *Laser*) και ενδέχεται να επιφέρει αλλαγές στο δείγμα όπως αφυδάτωση, μετασχηματισμό φάσεων, αναγωγή κλπ. Για να αποφευχθούν τέτοιες συνέπειες, επιλέγεται συνήθως μια χαμηλής ισχύος ακτινοβολία στο δείγμα ή η χρήση κατάλληλου φακού εστίασης της διεγείρουσας δέσμης, με στόχο τη διασπορά της και τη μείωση της ισχύος της στο δείγμα κατά τη λήψη του φάσματος Raman.
- Το φαινόμενο του φθορισμού το οποίο αποτελεί σύνηθες πρόβλημα στη φασματοσκοπία Raman. Οι κύριες αιτίες που σχετίζονται με την εμφάνιση του φθορισμού στα φάσματα είναι: η παρουσία οργανικών προσμίξεων (ακαθαρσιών) που περιέχονται στο δείγμα, οι βασικές ομάδες OH, η υπερπολωσιμότητα των πρωτονίων και οι ανηγμένες καταστάσεις οξειδίων μετάλλων μετάπτωσης, με συνέπεια κατά τη διέγερσή τους με συντονισμό, να προκαλείται ολική ή μερική επικάλυψη του φάσματος Raman. Η εξέλιξη των *Laser* συνέβαλε στην αντιμετώπιση του φθορισμού, εφόσον το συγκεκριμένο πρόβλημα μπορεί να επιλυθεί ικανοποιητικά με την αλλαγή της συχνότητας του *Laser*, καθώς λύσεις όπως η πύρωση των

⁷⁹ Βαλαβανίδης Αθ., 2006, σελ.291

Πανεπιστήμιο Κρήτης, Διάλεξη 8η, Φασματοσκοπία Raman, σελ.9

https://www.materials.uoc.gr/el/undergrad/courses/ETY248/notes/2011/lecture_8.pdf

⁸⁰ Κοντογιάννης, 2015, σελ.9

<https://eclass.upatras.gr/courses/PHA1614/>

οργανικών συστατικών ή η από-υδροξυλίωση της επιφάνειας του δείγματος, είναι απαγορευτικές σε αντικείμενα της πολιτιστικής κληρονομιάς.

- Την χαμηλή ικανότητα σκέδασης των περισσότερων οξειδίων των μετάλλων τα οποία αναπτύσσονται επιφανειακά, σε σχέση με κρυσταλλικές δομές των αντίστοιχων οξειδίων των μετάλλων. Για την αντιμετώπιση αυτού του απαιτείται η ορθή επιλογή διαφόρων παραμέτρων ώστε να ληφθούν καλής ποιότητας φάσματα Raman.
- Την ποσοτική επεξεργασία των φασμάτων Raman. Πρόκειται για ένα από τα δυσκολότερα πεδία της μεθόδου, καθώς οι απόλυτες αλλά και οι σχετικές εντάσεις των κορυφών πολλές φορές δεν μπορούν να υπολογιστούν με ακρίβεια, εφόσον και η ικανότητα σκέδασης ακόμα και σε καθαρά σύμπλοκα μεταβάλλεται συναρτήσει της θερμοκρασίας, της πίεσης αλλά και γενικότερα των ατμοσφαιρικών συνθηκών που επικρατούν στο χώρο. Υπάρχουν δε περιπτώσεις, όπου η σκέδαση από επιφανειακά είδη δεν μπορεί να συγκριθεί με τα αντίστοιχα δεδομένα αναφοράς τους (καθαρά σύμπλοκα), ακόμα και αν οι δομές τους παραμένουν ίδιες, εξαιτίας της επίδρασης του φορέα. Οι εντάσεις Raman δε σε επιφανειακά είδη τα οποία βρίσκονται πάνω σε κάποιο υπόστρωμα δεν εμφανίζουν πάντοτε γραμμική εξάρτηση από τη συγκέντρωσή τους.
- Αλλαγές της έντασης των κορυφών Raman σε οξειδία των μετάλλων μετάπτωσης κατά την *in situ* επεξεργασία του δείγματος. Έτσι, μια ενδεχόμενη αναγωγή του δείγματος θα μπορούσε να οδηγήσει σε αλλαγή του χρώματός του, με αποτέλεσμα, η ένταση της προσπίπτουσας και σκεδαζόμενης ακτινοβολίας να μειωθεί σημαντικά λόγω μεγαλύτερης απορρόφησης από το δείγμα⁸¹.

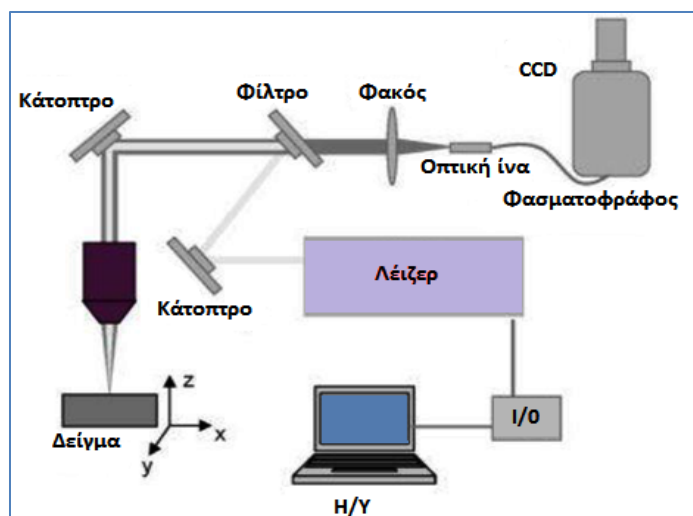
1.3.3 Διάταξη Φασματοσκοπίας Raman

Μια τυπική διάταξη ενός φασματομέτρου Raman περιλαμβάνει τα εξής:

1. *Laser* ως πηγή της προσπίπτουσας ακτινοβολία, το οποίο συνήθως είναι συνεχούς λειτουργίας.

⁸¹ Κούσουλας, Τζούτζης, 2013, σελ. 9– 10
Κοντογιάννης, 2015, σελ.19
<https://eclass.upatras.gr/courses/PHA1614/>
Βαλαβανίδης, 2006, σελ.295

2. *Κάτοπτρα* για την καθοδήγηση και *φακούς εστίασης* της δέσμης. Ειδικότερα για την εστίαση στο προς ανάλυση δείγμα χρησιμοποιείται αντικειμενικός φακός, ο οποίος συμβάλει και στην συλλογή της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας. Απαραίτητη δε είναι η χρήση κατάλληλου φίλτρου πριν την είσοδο της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας Raman στο φασματογράφο, ώστε να αφαιρείται η ακτινοβολία σκέδασης Rayleigh από το μήκος κύματος του λέιζερ και να επιτρέπεται μόνο η διέλευση και η ανίχνευση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας Raman (Stokes), η οποία αντιστοιχεί σε μήκος κύματος $\lambda > \lambda_{LASER}$. Η χρήση αυτού του φίλτρου σημαντική γιατί οι κορυφές Raman μπορεί να εμφανίζονται κοντά στη γραμμή του λέιζερ με συνέπεια να μην γίνονται διακριτές.
3. Οπτική ίνα για την συλλογή και μεταφορά της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας στον φασματογράφο.
4. Απεικονιστικός φασματογράφος ο οποίος λαμβάνει τη σκεδαζόμενη ακτινοβολία μέσω της οπτικής ίνας.
5. Ανιχνευτής CCD για την καταγραφή του σήματος εκπομπής.
6. Ηλεκτρονικός υπολογιστής με κατάλληλο λογισμικό για τον έλεγχο της μέτρησης και την απεικόνιση των φασμάτων⁸²».



σχ.20. Απεικόνιση μιας τυπικής διάταξης Raman

⁸² Κούσουλας, Τζούτζης, 2013, σελ. 10 – 11
Κοντογιάννης, 2015, σελ.15
<https://eclass.upatras.gr/courses/PHA1614/>

1.3.3-1 Laser

Οι πηγές παραγωγής της ακτινοβολίας παλαιότερα ήταν λάμπες υδραργύρου, σήμερα όμως έχουν αντικατασταθεί από πηγές ακτινών λέιζερ. Οι πηγές ακτινών λέιζερ δίνουν μια στενή δέσμη και υψηλής ακρίβειας μονοχρωματική ακτινοβολία, η οποία συγκεντρώνει σχετικά μεγάλη ενέργεια μέσα σε μια μικρή περιοχή συχνοτήτων. Επίσης έχει διαπιστωθεί πως οι ακτίνες Laser είναι κατάλληλες για τη μελέτη στερεών ουσιών υπό μορφή σκόνης και διάφανων πλακιδίων.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί οι ακτίνες Laser λειτουργούν σε χαμηλότερες συχνότητες από τις λάμπες υδραργύρου με αποτέλεσμα να μην προκαλούν τον έντονο φθορισμό του δείγματος⁸³.

1.3.3-2 Φασματογράφος

Ο φασματογράφος είναι η συσκευή του οργάνου στην οποία κατευθύνεται η σκεδαζόμενη ακτινοβολία που διαχέεται από το δείγμα. Ο μονοχρωμάτορας αποτελείται από ένα πρίσμα χαλαζία Si ή φράγμα περίθλασης⁸⁴.

Ο μονοχρωμάτορας είναι το μέσο ανάλυσης και διασποράς της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας και αποτελείται από ένα οπτικό σύστημα κατόπτρων και φράγματα περίθλασης τα οποία διαχωρίζουν το σκεδαζόμενο φως σε παράλληλες δέσμες διαφορετικής ενέργειας. Τα φράγματα περίθλασης φέρουν αύλακες, των οποίων οι αποστάσεις καθορίζουν την περίθλαση. Οι συνήθεις τιμές είναι περίπου 1800 αύλακες/mm. Οι σχισμές δεν μεταξύ των φραγμάτων περίθλασης και των κατόπτρων, έχουν μεταβλητό μέγεθος με αποτέλεσμα να καθορίζουν τη διακριτική ικανότητα του οργάνου⁸⁵.

1.3.3-3 Ανιχνευτής

Ο ανιχνευτής είναι η συσκευή η οποία λαμβάνει το αναλυόμενο σήμα από τον μονοχρωμάτορα το οποίο συνήθως είναι ασθενές και το ενισχύει ηλεκτρονικά. Στη συνέχεια αυτά τα σήματα καταγράφονται σε Η/Υ ενώ με τη χρήση κατάλληλου λογισμικού γίνεται η διαχείριση των ληφθέντων φασμάτων.

⁸³ Κούσουλας, Τζούτζης, 2013, σελ. 1

Βαλαβανίδης, 2006, σελ.295,

⁸⁴ Βαλαβανίδης, 2006, σελ.296

⁸⁵ Βογιατζής Γ., Γιαννόπουλος Σ. & Παπαθεοδώρου Γ., 1999,

http://tccc.iesl.forth.gr/AMS_EPEAEK/courses/VGP/ICEHT-Lab_Course.htm

Αυτό μας δίνει τη δυνατότητα να μπορούμε να τα επεξεργαστούμε, να τα συγκρίνουμε με φάσματα αναφοράς τα οποία είναι διαθέσιμα μέσα από βάσεις δεδομένων και να τα ερμηνεύσουμε⁸⁶.

Τη θέση του ανιχνευτή μπορεί να καταλαμβάνει κατά περίπτωση είτε ένας φωτοπολλαπλασιαστής, στην περίπτωση που η καταγραφή γίνεται με σάρωση (στροφή των φραγμάτων περίθλασης γύρω από τον άξονά τους, έτσι ώστε να φτάνει κάθε χρονική στιγμή συγκεκριμένη δέσμη ενέργειας στον ανιχνευτή) ή σε άλλες περιπτώσεις ένα στοιχείο συζευγμένου φορτίου (CCD) για στιγμιαία καταγραφή προκαθορισμένου ενεργειακού “παραθύρου” του φάσματος⁸⁷.

⁸⁶ Κούσουλας, Τζούτζης, 2013, σελ.6

Βαλαβανίδης, 2008, σελ.296,

⁸⁷ Βογιατζής Γ., Γιαννόπουλος Σ. & Παπαθεοδώρου Γ., 1999

http://tccc.iesl.forth.gr/AMS_EPEAEK/courses/VGP/ICEHT-Lab_Course.htm

1.4.Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier (FTIR)

Πρόκειται για μια ακόμα φασματοσκοπική τεχνική, η οποία βασίζεται στη διέγερση των μορίων σε υψηλότερες στάθμες δόνησης ή περιστροφής μέσω της ακτινοβολήσης του δείγματος.

Με την υπέρυθη φασματοσκοπία μπορούμε να προσδιορίσουμε τη μοριακή δομή και σύσταση οργανικών και ανόργανων ενώσεων, αλλά και τον προσανατολισμό των μορίων στον χώρο. Βασικό πλεονέκτημα της μεθόδου είναι ότι έχει υψηλή διακριτική ικανότητα ανάλυσης (από πολύ μεγάλες συγκεντρώσεις ως το επίπεδο ιχνών μιας ένωσης). Αυτή η μεγάλη εκλεκτικότητά της κάνει το φάσμα που προκύπτει να χαρακτηρίζεται ως το δακτυλικό αποτύπωμα της ένωσης⁸⁸.

Σημαντικό σημείο στην εξέλιξη της μεθόδου είναι η ανάπτυξη των φασματοφωτόμετρων υπέρυθρου με μετασχηματισμό *Fourier*, τα οποία και αντικατέστησαν τα έως τότε κοινά φασματοφωτόμετρα. Αποτέλεσμα αυτής της εξέλιξης είναι ότι τις τελευταίες δεκαετίες η μέθοδος να έχει επεκταθεί σε ένα ευρύ πεδίο εφαρμογών εξαιτίας της ταχύτητας και της υψηλής διακριτικής ικανότητας της⁸⁹.

1.4.1 Αρχή λειτουργίας της υπέρυθρης φασματογραφίας

Η μέθοδος της υπέρυθρης φασματοσκοπίας βασίζεται στην αλληλεπίδραση της υπέρυθρης ακτινοβολίας με τα μόρια μιας ένωσης, με αποτέλεσμα τη διέγερσή τους σε υψηλότερες ενεργειακές στάθμες δόνησης ή περιστροφής.

Στο ηλεκτρομαγνητικό φάσμα, η περιοχή του υπέρυθρου εκτείνεται από την περιοχή του ορατού ως την περιοχή των μικροκυμάτων, δηλαδή από το 0,7μm ως 300μm και διακρίνεται σε τρεις επιμέρους περιοχές.

Ειδικότερα:

α) Το εγγύς IR (*NIR*) το οποίο καταλαμβάνει την περιοχή μεταξύ 0.7μm και 2,5μm, ήτοι από 14000cm^{-1} – 4000cm^{-1} , όπου παρατηρούνται συνδυασμοί ταλαντώσεων των υπερτονικών και των αρμονικών δονήσεων, καθώς και μεγάλης τάξεως σκεδάσεις. β) Το κύριο IR (*MIR*) μεταξύ

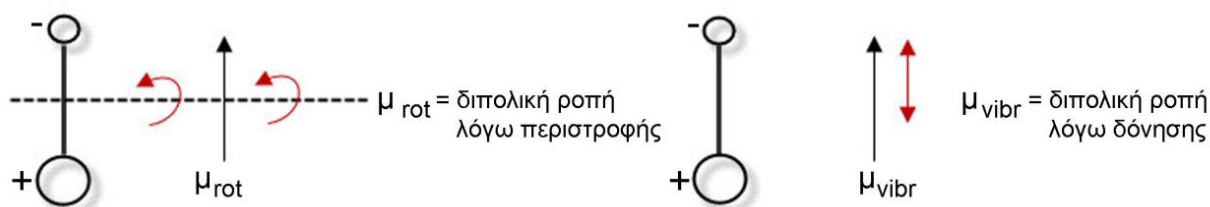
⁸⁸ ΠΑΡΑΔΩΣΕΙΣ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ – Φασματοσκοπία IR

<http://eclass.uth.gr/eclass/modules/document/file.php/SEYC123/%CE%94%CE%99%CE%91%CE%9B%CE%95%CE%9E%CE%95%CE%99%CE%A3/11.%20%CE%A5%CE%A0%CE%95%CE%A1%CE%A5%CE%98%CE%A1%CE%97%20%CE%A6%CE%91%CE%A3%CE%9C%CE%91%CE%A4%CE%9F%CE%A3%CE%9A%CE%9F%CE%A0%CE%99%CE%91%20IR.pdf>

⁸⁹ Κούη *et al*, 2015, σελ.198

2,5 μm και 25 μm ήτοι από 4000 – 400 cm^{-1} , όπου διεγείρονται θεμελιώδεις ταλαντώσεις και παρατηρούνται οι βασικές μεταβολές στη δόνηση των μορίων λόγω απορρόφησης ακτινοβολίας. γ) Το άπω IR (FIR) από 25 μm έως 300 μm ήτοι από 400 – 5 cm^{-1} , όπου καλύπτονται οι συχνότητες ταλάντωσης των μεγάλων μορίων. Ειδικότερα παρέχονται πληροφορίες για τις μοριακές περιστροφές και τις δονήσεις βαρέων ατόμων αλλά και του κρυσταλλικού πλέγματος⁹⁰.

Η υπέρυθη ακτινοβολία κατά την αλληλεπίδρασή της με την ύλη προκαλεί διεγέρσεις μεταξύ διαφόρων ενεργειακών στάθμεων δόνησης και περιστροφής του μορίου, ενώ το μόριο παραμένει στη θεμελιώδη ηλεκτρονιακή κατάσταση⁹¹. Οι ενώσεις οι οποίες υπόκεινται σε μεταβολή της πολικότητάς τους εξαιτίας των δονήσεων και των περιστροφών των ατόμων τους χαρακτηρίζονται ως «ενεργά υπέρυθρες». Αυτό συμβαίνει σε μόρια που αποτελούνται από δύο ετεροάτομα όπως το CO, HCl, NO ή ενώσεις με ομοιοπολικό δεσμό [– C – C –] όπου αλλάζει η διπολική ροπή κατά τη διάρκεια της δονητικής και περιστροφικής διαδικασίας⁹².



σχ.21. Μεταβολή της διπολικής ροπής κατά τη διάρκεια της δονητικής και περιστροφικής διαδικασίας

⁹⁰ Κούη *et al*, 2015, σελ.190

Theophanides, 2002, pp. 1-10,

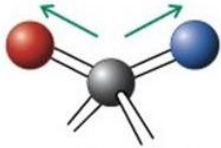
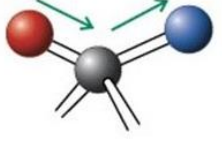
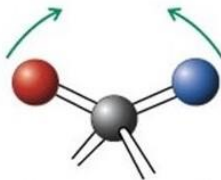
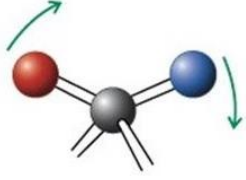
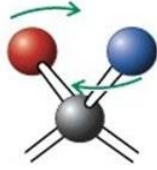
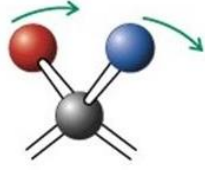
<http://www.intechopen.com/books/infrared-spectroscopy-materials-science-engineering-and-technology/introduction-to-infrared-spectroscopy>

⁹¹ Χατζηλαζάρου, 2014, <https://ocp.teiath.gr/>

⁹² Καραπαναγιώτης, 2016 σελ.7

Θεοφανίδης και Αναστασοπούλου, 1997

Στα πολυατομικά μόρια δε, οι δονήσεις⁹³ θα μπορούσαν να περιγραφούν ως εξής:

| | | |
|---|--|---|
| <p><u>Δονήσεις έκτασης</u></p> <p>α. <i>Συμμετρική</i>: και τα δύο άτομα κινούνται ταυτόχρονα από το κέντρο προς τα έξω. β. <i>Ασύμμετρη</i>: όταν το ένα άτομο απομακρύνεται από το κέντρο το άλλο πλησιάζει σε αυτό.</p> | α.  | β.  |
| <p><u>Δονήσεις κάμψης</u></p> <p>γ. <i>Συμμετρική</i> (Δόνηση ψαλίδισης): όταν τα δύο άτομα συγκλίνουν και απομακρύνονται μεταξύ τους αλλάζοντας τη γωνία που σχηματίζουν οι δύο δεσμοί τους με το τρίτο άτομο εντός του πεδίου. δ. <i>Ασύμμετρη</i> (Δόνηση αιώρησης): και τα δύο άτομα στρέφονται προς την ίδια διεύθυνση και επανέρχονται - ως εκκρεμές - εντός του πεδίου.</p> | γ.  | δ.  |
| <p><u>Δονήσεις συστροφής</u></p> <p>Τα δύο άτομα συστρέφονται γύρω από το δεσμό τους εκτός του πεδίου. Η συστροφή του ατόμου συμβολίζεται με (+) όταν είναι πάνω από το πεδίο και (-) όταν είναι κάτω από αυτό.</p> |  | |
| <p><u>Δονήσεις σείσης</u></p> <p>Εδώ τα δύο άτομα διατηρώντας μεταξύ τους το σχήμα V κινούνται παλλόμενα μαζί μπροστά και πίσω από το πεδίο. Σε αυτήν την περίπτωση και τα δύο παλλόμενα άτομα επισημαίνονται με (+).</p> |  | |

Στις περιπτώσεις όπου έχουμε διατομικά μόρια αποτελούμενα από όμοια άτομα, δεν προκαλείται διπολική ροπή κατά τη δόνηση τους, οπότε δεν παρατηρείται απορρόφηση στο IR

⁹³ Organic chemistry- What are the differences between stretching vibration and bending vibrations?
<https://socratic.org/questions/what-are-the-differences-between-stretching-vibration-and-bending-vibrations>
Shadid A. Khalid, <http://slideplayer.com/slide/8335494/>
Κούη *et al*, 2015, σελ..193

φάσμα⁹⁴. Η μεταβολή της διπολικής ροπής εξαιτίας της δόνησης ή της περιστροφής προκύπτει σε ορισμένες συχνότητες, έτσι η απορρόφηση επιτυγχάνεται όταν η προσπίπτουσα ακτινοβολία έχει την ίδια συχνότητα με τη συχνότητα του διπλού⁹⁵.

Το ποσό της απορροφούμενης ενέργειας⁹⁶ επίσης είναι συνάρτηση του αριθμού των μορίων της ένωσης, με αποτέλεσμα από το παραγόμενο φάσμα IR να λαμβάνουμε πληροφορίες σχετικά με την συγκέντρωση ενός συστατικού στο εξεταζόμενο δείγμα όταν συγκρίνουμε την ένταση μιας χαρακτηριστικής κορυφής απορρόφησης με την ένταση της ίδιας ταινίας ενός φάσματος με γνωστή τη συγκέντρωση του προς ανάλυση συστατικού⁹⁷.

Συνοψίζοντας, ένα φάσμα IR, πέρα από την αποκρυπτογράφηση της δομής και της διάταξης μιας ένωσης, συμβάλει ακόμα στον ποιοτικό προσδιορισμό της ενώ μπορούμε να έχουμε και το ποσοστό με το οποίο αυτή η ένωση συμμετέχει στο εξεταζόμενο δείγμα⁹⁸.

Στα απλά μόρια η ερμηνεία των φασμάτων είναι σχετικά εύκολη υπόθεση. Σε περιπτώσεις μορίων όμως όπου ο αριθμός των ατόμων είναι μεγάλος, τότε αντίστοιχα θα λάβουμε και μεγάλο αριθμό απορροφήσεων στο φάσμα, με αποτέλεσμα η ερμηνεία του να γίνεται αρκετά περίπλοκη και η διαχείριση των πληροφοριών δύσκολη. Ωστόσο, αυτό το πρόβλημα αντιμετωπίζεται και η ερμηνεία του φάσματος απλουστεύεται αν εξαρτήσουμε – συσχετίσουμε τα φάσματα απορρόφησης των χαρακτηριστικών ομάδων των μορίων με συγκεκριμένες περιοχές του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος στη ζώνη του IR, εφόσον γνωρίζουμε ότι οι θέσεις απορρόφησης των χαρακτηριστικών ομάδων δεν εξαρτώνται και δεν αλλάζουν ανάλογα με τη θέση που οι ίδιες ομάδες κατέχουν σε διαφορετικά μόρια.

Έτσι μπορούμε ενδεικτικά να χωρίσουμε το υπέρυθρο φάσμα σε περιοχές ανάλογα με την απορρόφηση των χαρακτηριστικών των ενώσεων⁹⁹.

⁹⁴ Theophanides, 2002, pp.2-3

<http://www.intechopen.com/books/infrared-spectroscopy-materials-science-engineering-and-technology/introduction-to-infrared-spectroscopy>

⁹⁵ Κούη *et al*, 2015, σελ.191

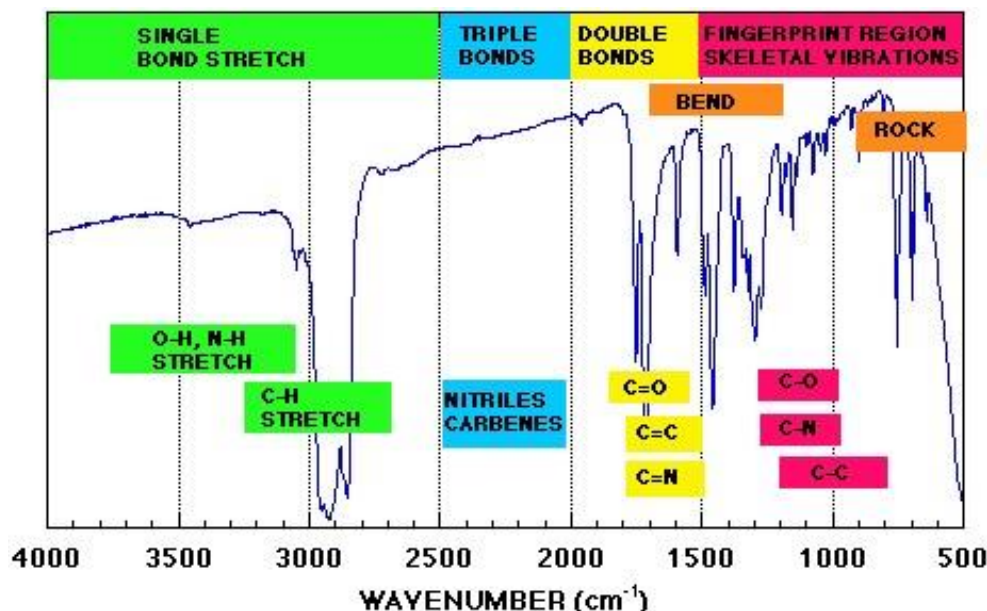
⁹⁶ Η μαθηματική έκφραση της απορρόφησης δίνεται από το νόμο LAMBERT-BEER.

http://ecourse.uoi.gr/pluginfile.php/89341/mod_resource/content/1/intr%204%20%CE%A6%CE%B1%CF%83%CE%BC%CE%B1%CF%84%CE%BF%CF%86%CF%89%CF%84%CE%BF%CE%BC%CE%B5%CF%84%CF%81%CE%B9%CE%B1.pdf

⁹⁷ Ντούση Ι., 2013, σελ.50

⁹⁸ το ίδιο

⁹⁹ Κούη *et al*, 2015, σελ.196

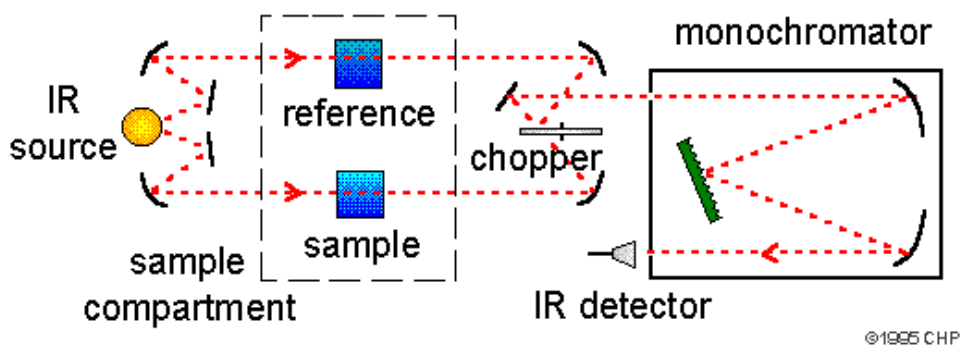


σχ.22. Ενδεικτική κατανομή των ενώσεων σε ένα φάσμα απορρόφησης στο IR

1.4.2. Διάταξη φασματοσκοπίας IR

Η τυπική διάταξη ενός φασματόμετρου IR¹⁰⁰ αποτελείται από:

1. Την πηγή παραγωγής της υπέρυθρης ακτινοβολίας η οποία εκπέμπει σε όλη την περιοχή του υπέρυθρου στο ηλεκτρομαγνητικό φάσμα.
2. Τον μονοχρωμάτορα, ο οποίος είναι είτε πρίσμα είτε φράγμα περίθλασης.
3. Τον ανιχνευτή υπέρυθρου ο οποίος συνήθως είναι θερμικός ανιχνευτής.
4. Το οπτικό σύστημα των κατόπτρων



σχ.23. Σχηματική παρουσίαση του φασματόμετρου IR

¹⁰⁰ Theophanides T, 2012, pp.7 - 8
Anastasopoulou J. and Theophanides Th., 1997, p.94
Κούη *et al*, 2015, σελ.197

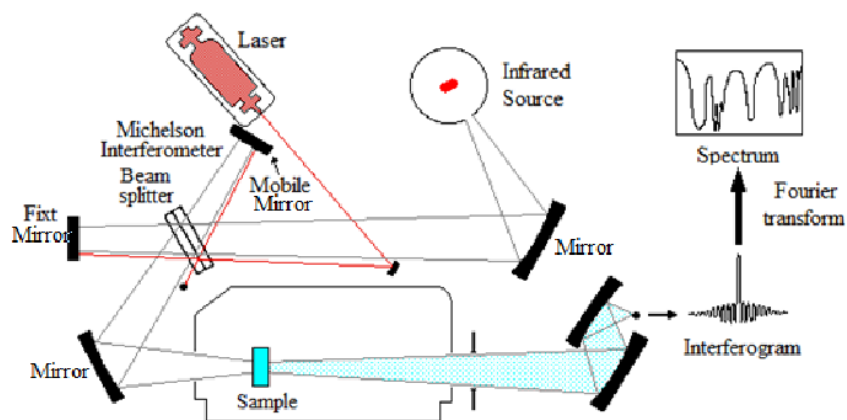
1.4.3. Διάταξη υπέρυθρου Φασματόμετρου μετασχηματισμού Fourier

Κατά τη δεκαετία του '50 έγινε σημαντική πρόοδος στη φασματοσκοπία υπέρυθρου μέσα από την εξέλιξη της οργανολογίας και των ηλεκτρονικών συστημάτων.

Καθοριστική ήταν επίσης συμβολή του Laser και των ηλεκτρονικών υπολογιστών υψηλής απόδοσης στην εξέλιξη της μεθόδου καθώς οι τελευταίοι βοήθησαν στην ταχύτερη επίλυση των μαθηματικών συναρτήσεων Fourier¹⁰¹.

Στη δεκαετία του '80 δε, αναπτύχθηκαν τα σύγχρονα φασματόμετρα μετασχηματισμού Fourier, στη διάταξη των οποίων έχει αντικατασταθεί¹⁰² ο μονοχρωμάτορας με το συμβολόμετρο Michelson¹⁰³. Το αποτέλεσμα όλων αυτών των εξελίξεων αποτυπώνεται στη σχηματική αναπαράσταση του φασματόμετρου FTIR με συμβολόμετρο Michelson (Michelson interferometer), το οποίο περιλαμβάνει τα εξής:

- i. Την πηγή παραγωγής της υπέρυθρης ακτινοβολίας.
- ii. Το συμβολόμετρο Michelson
- iii. Τον ανιχνευτή υπέρυθρου.
- iv. Το οπτικό σύστημα σταθερών κατόπτρων



σχ.24 Σε αυτή τη διάταξη βλέπουμε πως ο μονοχρωμάτορας έχει αντικατασταθεί από το συμβολόμετρο Michelson

¹⁰¹ Theophanides T., 2012, pp.5-6,

<http://www.intechopen.com/books/infrared-spectroscopy-materials-science-engineering-and-technology/introduction-to-infrared-spectroscopy>

¹⁰² Χατζηλαζάρου Αρχ., 2014 σελ. 3, ocp.teiath.gr

¹⁰³ Το συμβολόμετρο Michelson επινοήθηκε και κατασκευάστηκε το 1881 από τον Α.Α. Michelson. Πρόκειται για μια συσκευή η οποία χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση μεταβολών του μήκους. Μια διάταξη κατόπτρων χωρίζει μια δέσμη ακτινοβολίας η οποία προσκρούει στον διαχωριστή δέσμης σε δύο δέσμες. Αυτές με τη σειρά τους ακολουθούν ξεχωριστές διαδρομές οι οποίες διαφέρουν σε μήκος. Η μεταβολή του μήκους κύματος των δύο δεσμών ακτινοβολίας, συναρτήσει της διαφοράς των οπτικών διαδρομών μετράτε και καταγράφεται ως διαφορά φάσης από έναν ανιχνευτή. HALLIDAY & RESNICK, *FUNDAMENTALS OF PHYSICS - CHAPTER 35 INTERFERENCE*, 35.8, vol.2, part 4, p.980

Οι πηγές παραγωγής υπέρυθρης ακτινοβολίας για τα φασματοφωτόμετρα FTIR στο *MIR* είναι του ίδιου τύπου με αυτές των κλασικών φασματόμετρων IR. Για τις περιοχές όμως *FIR* και *NIR* τα δεδομένα αλλάζουν και χρησιμοποιούνται αντίστοιχα λάμπα υδραργύρου υψηλής πίεσης και λάμπες βολφραμίου-αλογόνου¹⁰⁴.

Η προσθήκη δε της πηγής laser στο συμβολόμετρο Michelson συνέβαλε στην ακρίβεια της μεθόδου, καθώς παρακολουθεί τις κινήσεις του κινητού κατόπτρου του συμβολόμετρου, ενώ με την υποστήριξη H/Y υψηλής απόδοσης το σύνθετο συμβολογράφημα αναλύεται και μετατρέπεται μέσω των μετασχηματισμών Fourier στο γνωστό μας φάσμα απορρόφησης FTIR¹⁰⁵.

Επίσης σημαντικό ρόλο στο συμβολόμετρο παίζει ο διαχωριστής δέσμης, ο οποίος ανάλογα με την εξεταζόμενη περιοχή για την οποία επιλέγεται είναι κατασκευασμένος είτε από βρομιούχο κάλιο είτε από ιωδιούχο καίσιο και είναι επικαλυμμένος με υλικά όπως γερμάνιο ή οξείδιο του σιδήρου για τις περιοχές *MIR* και *NIR* αντίστοιχα, ενώ για την περιοχή *FIR* του υπέρυθρου φάσματος χρησιμοποιείται συνήθως λεπτό οργανικό φιλμ πολυαιθυλενίου¹⁰⁶.

¹⁰⁴ Κούη *et al*, 2015, σελ.198

¹⁰⁵ Theophanides T., 2012, p.6, Website:<http://www.intechopen.com/books/infrared-spectroscopy-materials-science-engineeringandtechnology/introduction-to-infrared-spectroscopy>

¹⁰⁶ Κούη *et al*, 2015, σελ.198

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2.

ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ

Εισαγωγή

Στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης εξετάστηκαν:

Ένα ειδώλιο γυναικείας μορφής με αρ. κατ. *BE.6722*, το οποίο είναι ξυλόγλυπτο και παρουσιάζει διαφορετικές μορφές διατήρησης στις επιφάνειές του. Στην δεξιά πλευρά της κεφαλής έχει χαθεί σχεδόν πλήρως η διακόσμηση, η οποία, ευτυχώς για μας, διατηρείται στην αριστερή πλευρά της κεφαλής και μας πληροφορεί για την περίτεχνη κόμμωση και τον κεφαλόδεσμο που κοσμεί την γυναικεία μορφή. Στην αριστερή πλευρά της κεφαλής και ειδικότερα σε δύο πολύ μικρές – γειτονικές – περιοχές του κεφαλόδεσμου, διατηρείται κοκκινωπό χρώμα, χωρίς όμως να είναι εύκολα διακριτό μακροσκοπικά.

Ένα σκεύος με αρ. κατ. *BE.6718* το οποίο είναι τορνευτό και στην εξωτερική του επιφάνεια εναλλάσσονται ζώνες εγχάρακτης διακόσμησης και μαύρου χρώματος. Το συγκεκριμένο αντικείμενο έχει υποστεί πλαστική παραμόρφωση και θραύση τμημάτων, δίνοντάς μας την δυνατότητα να παρατηρήσουμε την λεπτή στοιβάδα που περιβάλλει σε μικρό βάθος τα τοιχώματά του, ανεξάρτητα από τη διακοσμημένη ή μη επιφάνειά τους. Πρόκειται λοιπόν για κάποιο υλικό το οποίο έχει εφαρμοστεί σε ολόκληρο το αντικείμενο, με στόχο πιθανώς να «προστατεύσει» το ξύλο.

Ένα τμήμα από σώμα πυξίδας με αρ. κατ. *BE.7005*, το οποίο επίσης είναι τορνευτό και έχει υποστεί πλαστική παραμόρφωση, ενώ η διακόσμησή του περιλαμβάνει οριζόντιες ταινίες από μαύρο χρώμα διαφορετικού πλάτους, οι οποίες οριοθετούνται μεταξύ αυλακώσεων κοντά στη βάση αλλά και στο χείλος του σκεύους.

Τέλος, ένα πώμα πυξίδας με αρ. κατ. *BE.6713*, κατασκευασμένο στον τόρνο, το οποίο επίσης έχει υποστεί πλαστική παραμόρφωση. Το άνω μέρος του πώματος είναι διαμορφωμένο σε δύο επίπεδα τα οποία συνδέονται μεταξύ τους με μία πατούρα, στην οποία διατηρείται μαύρο χρώμα. Το υψηλότερο επίπεδο καταλαμβάνει την περιοχή γύρω από την κεντρική οπή του κομβίου και είναι διακοσμημένο με εγχάρακτο ρόδακα, ο οποίος στις εγχαράξεις διατηρεί κοκκινωπό χρώμα.

Οι περιοχές εξέτασης επιλέχθηκαν με βάση την μακροσκοπική και μικροσκοπική παρατήρηση, συνυπολογίζοντας την κατάσταση διατήρησης, τη γεωμετρία των επιφανειών των

αντικειμένων αλλά και των χαρακτηριστικών των διατάξεων που χρησιμοποιήθηκαν αντίστοιχα για τις αναλύσεις XRF, Raman και FTIR, ενώ καταρτίστηκε σχετικός κατάλογος.

| ΦΩΤΟΓΡΑΦΙΑ ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟΥ | ΕΠΙΛΕΓΜΕΝΗ ΠΕΡΙΟΧΗ | ΧΡΩΜΑ |
|---|---|--|
|  |  | Επικαλυπτικό Κόκκινο Χρώμα |
|  |  | Μαύρο Χρώμα Επικαλυπτικό (εσωτ. και εξωτ.) |
|  |  | Κόκκινο Χρώμα Μαύρο Χρώμα Επικαλυπτικό |
|  |  | Μαύρο Χρώμα Επικαλυπτικό |

2.1.1 Τύπος στερεομικροσκοπίου

Το στερεοσκόπιο που χρησιμοποιήθηκε στην πρώτη μικροσκοπική εξέταση των ευρημάτων ήταν το SZ61 της OLYMPUS¹⁰⁷ το οποίο έχει ικανότητα μεγέθυνσης από 0.67X ως 4.5X ενώ η απόσταση εργασίας είναι 110 mm. Το συγκεκριμένο μοντέλο φέρει προσοφθάλμιους φακούς 10X με τελική μεγέθυνση 45X .

Το μικροσκόπιο είναι εξοπλισμένο με δύο φωτιστικές πηγές, καθώς, εκτός από την βασική πηγή ανακλώμενου φωτισμού, διαθέτει στην βάση του (τράπεζα εργασίας) και πηγή διερχομένου φωτός (και στις δύο περιπτώσεις χρησιμοποιούνται LEDs).



εικ.14.Το στερεομικροσκόπιο SZ61 της OLYMPUS



εικ.15.Εν ώρα εργασίας με το USB μικροσκόπιο

2.1.2 Τύπος USB μικροσκοπίου

Το μοντέλο USB μικροσκοπίου AM4113T¹⁰⁸ της Dino - Lite το οποίο και χρησιμοποιήθηκε στην εξέταση των αντικειμένων διαθέτει αισθητήρα εικόνας 1.3 megapixel υψηλής ποιότητας, μέσω του οποίου επιτυγχάνεται η προβολή της εξεταζόμενης περιοχής με μεγάλη λεπτομέρεια. Επίσης, επιτρέπει στο χρήστη να εκτελεί μετρήσεις ακριβείας μέσω της δυνατότητας βαθμονόμησής του, ενώ η σχέση οπτικού πεδίου και απόστασης εργασίας μεταβάλλεται κάθε φορά ανάλογα με την μεγέθυνση. Το μοντέλο αυτό υποστηρίζεται από τα απαιτούμενα λογισμικά ώστε να μπορεί να λειτουργεί αντίστοιχα σε περιβάλλον Windows αλλά και Mac OS.

¹⁰⁷ <http://www.olympus-ims.com/en/microscope/sz61>

¹⁰⁸ <http://www.dinolite.us/products/am413t>

2.2 Μετρήσεις XRF

2.2.1 Το Φασματόμετρο XRF που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση του υλικού

Το μεταφερόμενο φασματόμετρο *milli-XRF*¹⁰⁹ το οποίο και χρησιμοποιήθηκε για την εξέταση των αντικειμένων στην παρούσα μελέτη, έχει αναπτυχθεί από το Ινστιτούτο Πυρηνικής και Σωματιδιακής Φυσικής του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος» και αποτελείται από μία λυχνία ακτίνων X με άνοδο Ροδίου (μοντέλο XTF5011 της Oxford Instruments INC, USA, μέγιστης ισχύος 50 Watt, τάσης 50 kV και ρεύματος 1 mA.), έναν ανιχνευτή Πυριτίου (μοντέλο XR-100 CR της Amptek, Inc), που περιλαμβάνει μία φωτοδίοδο Si-PIN ψυχόμενη από μια διπλή βαθμίδα ενός θερμοηλεκτρικού στοιχείου Peltier και έναν προενισχυτή. Ο κρύσταλλος έχει επιφάνεια 6 mm² και πάχος 500 μm. Η διάμετρος της δέσμης του είναι περίπου 2.5mm. Η «κεφαλή» του φασματομέτρου συμπεριλαμβάνει έναν ανεμιστήρα για την ψύξη του σώματος της λυχνίας και την διατήρηση σε αυτό μιας σταθερής θερμοκρασίας και από ένα σύστημα σκόπευσης της περιοχής ανάλυσης. Το σύστημα αυτό αποτελείται από δύο lasers τοποθετημένα έτσι, ώστε η τομή των δεσμών τους να συμπίπτει με το σημείο που τέμνονται η διεύθυνση της διεγείρουσας δέσμης των ακτίνων X και ο άξονας του ανιχνευτή. Με τον τρόπο αυτό ελέγχεται η ακριβής τοποθέτηση της κεφαλής του φασματόμετρου ως προς το σημείο ανάλυσης και επιτυγχάνεται η επαναληψιμότητα των μετρήσεων.

Για την βελτίωση της ποιότητας της φασματικής κατανομής της διεγείρουσας ακτινοβολίας, η κεφαλή του φασματομέτρου διαθέτει έναν επιλογέα φίλτρων. Το φίλτρο που χρησιμοποιήθηκε αποτελείται από Νικέλιο και Βανάδιο με αντίστοιχα πάχη: Ni :42.5 mg/cm² και V:33.0 mg/cm². Η χρήση φίλτρου, με εφαρμογή τάσης 40kV, βελτιώνει σημαντικά τις αναλυτικές δυνατότητες του φασματομέτρου, κυρίως όσον αφορά την δυνατότητα προσδιορισμού της συγκέντρωσης ιχνοστοιχείων προσφέροντας πολύ ικανοποιητικά ελάχιστα όρια ανιχνευσιμότητας (μερικά μέρη στο εκατομμύριο) σε μεγάλο σχετικό εύρος ατομικών αριθμών.

¹⁰⁹ Karydas A.G, 2007, pp. 419–432,

Τα χαρακτηριστικά του φασματόμετρου περιγράφηκαν από την φυσικό Δρ. κ. Βασ. Κανταρέλου ειδική στην ανάπτυξη και εφαρμογή της τεχνικής XRF η οποία ως συνεργάτιδα του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος επισκέφθηκε το αρχαιολογικό μουσείο Βραυρώνας με την μεταφερόμενη διάταξη *milli-XRF* που διαθέτει το εργαστήριο ανάλυσης υλικών του Ινστιτούτου Πυρηνικής και Σωματιδιακής Φυσικής του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» και πραγματοποίησε τις μετρήσεις.

Για τον προσδιορισμό-ανίχνευση των ελαφριών στοιχείων του περιοδικού πίνακα με ατομικό αριθμό πάνω από 12 (Mg) αλλά και κάτω από 26 (Fe) εφαρμόζεται τάση 15kV χωρίς τη χρήση του φίλτρου.

Η διάμετρος της δέσμης διέγερσης στη θέση του δείγματος είναι περίπου στα 2,7 mm.

Οι χαρακτηριστικές ακτίνες X που εκπέμπονται από το εκάστοτε δείγμα ανιχνεύονται από έναν ανιχνευτή διόδου ακτίνων – X *Si-PIN* (Amptek XR-100CR, με 165 eV FWHM σε Mn *K α* , 500 μ m κρύσταλλο *Si* και 12,7 μ m παράθυρο *Be*) ο οποίος είναι τοποθετημένος σε γωνία 45° σε σχέση με το δείγμα.

Στην κεφαλή του φασματόμετρου είναι τοποθετημένες και ευθυγραμμισμένες δύο συζευγμένες ακτίνες λέιζερ, με τέτοιο τρόπο ώστε να εξασφαλίζεται η ορθή τοποθέτηση του φασματόμετρου προς την περιοχή ανάλυσης στο επίπεδο αναφοράς.

Οι επίπεδες επιφάνειες των δειγμάτων μετρήθηκαν σε δύο διαφορετικές συνθήκες στα 40kV με ένταση 300 μ A και διάρκεια 1000s καθώς και στα 15kV, με ένταση 300 μ A και διάρκεια 500s. Με αυτόν τον τρόπο μπορούν να ανιχνευθούν αντίστοιχα τα βαριά και τα ελαφρά στοιχεία που εμπεριέχονται στα προς εξέταση αντικείμενα.

2.2.2 Βαθμονόμηση της διάταξης

Η βαθμονόμηση της διάταξης βασίζεται στη μέθοδο των θεμελιωδών παραμέτρων (ΠΠ) με τη βοήθεια του ανεπτυγμένου in-house (N.C.S.R. "Δημόκριτος") λογισμικού¹¹⁰.

Ο ποσοτικός προσδιορισμός της σύστασης του δείγματος μέσω της μεθόδου Θεμελιωδών Παραμέτρων (Fundamental parameters technique), στηρίζεται σε θεωρητικούς υπολογισμούς που λαμβάνουν υπόψη τις αλληλεπιδράσεις της πρωτογενούς ακτινοβολίας με τα άτομα του δείγματος. Για τον ακριβή προσδιορισμό της περιεκτικότητας ενός δείγματος είναι απαραίτητη η γνώση της ποιοτικής του σύστασης, ενώ για τον έλεγχο των θεωρητικών αλγορίθμων αρκεί η ανάλυση ενός μόνο προτύπου δείγματος. Μερικές φορές η ανάλυση μπορεί να βασίζεται μόνο σε θεωρητικούς υπολογισμούς και μια βάση δεδομένων βασικών παραμέτρων, χωρίς να χρειάζεται η χρήση βαθμονόμησης με πρότυπο δείγμα.

¹¹⁰ Η αρχή βαθμονόμησης της διάταξης έχει περιγραφεί από την φυσικό Δρ. κ. Βασ. Κανταρέλου συνεργάτιδα του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος.

Αυτό είναι πιο πιθανό να συμβεί σε δείγμα ενός στοιχείου ή δείγματα ενός λεπτού επιστρώματος, γνωστού πάχους¹¹¹.

Στη μελέτη των συγκεκριμένων δειγμάτων δεν έγινε ποσοτικός αλλά μόνο ποιοτικός προσδιορισμός της σύστασής τους.

2.2.3 Δυνατότητες Ανάλυσης του Φασματόμετρου XRF που χρησιμοποιήθηκε στη μελέτη του υλικού

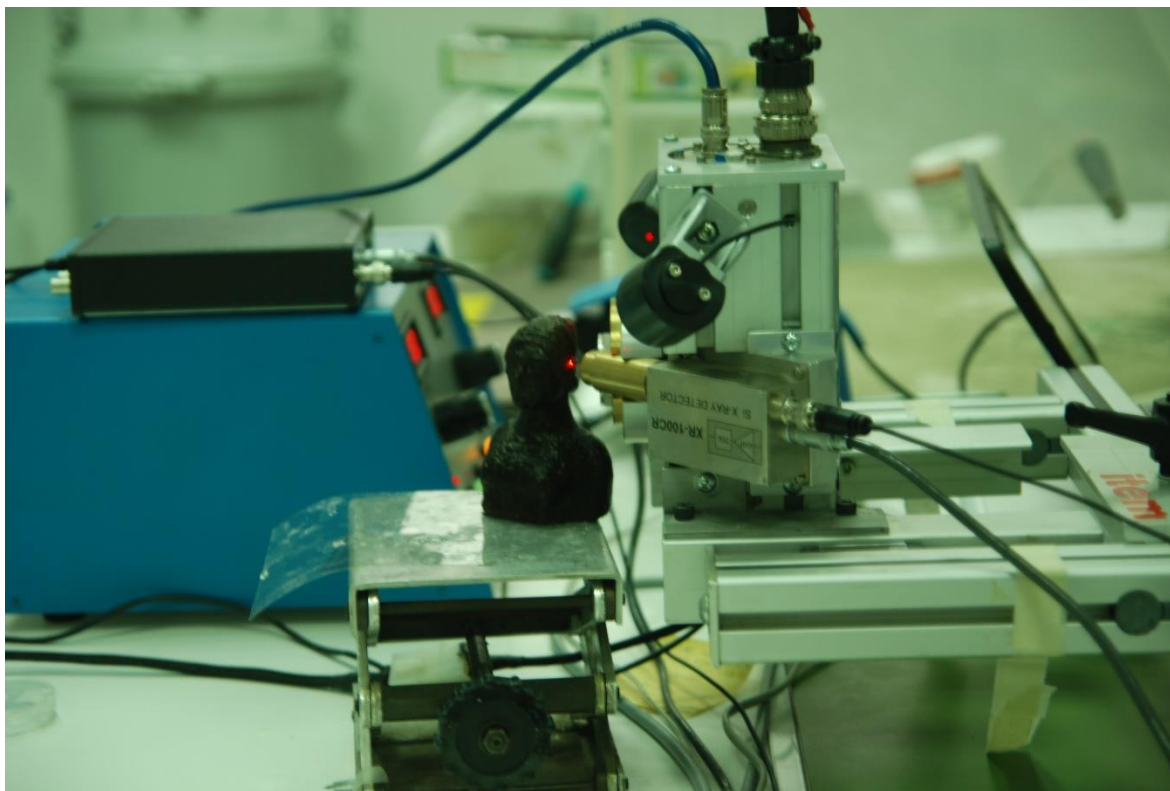
Η παρούσα διάταξη μπορεί να αναλύσει στερεά και αερολύματα, ενώ ανιχνεύει σχεδόν όλα τα χημικά στοιχεία με ατομικό αριθμό μεγαλύτερο από αυτόν του Si. Η ανίχνευση των ελαφρύτερων στοιχείων μπορεί να επιτευχθεί είτε με τη χρήση ατμόσφαιρας He ως φίλτρο στη διάταξη είτε με τη διεξαγωγή των μετρήσεων εντός θαλάμου κενού. Ο χρόνος ανάλυσης διαρκεί συνήθως λίγα λεπτά (1-15 min).

Για κάθε αντικείμενο αρχικά έγινε μέτρηση σε ακόσμητη περιοχή (στα φάσματα αναφέρεται ως «ξύλο»), προκειμένου να ληφθεί φάσμα «οδηγός», ώστε με την μέθοδο της αφαίρεσης να μπορεί να απεικονιστεί με μεγαλύτερη σαφήνεια το υπόβαθρο προέλευσης των στοιχείων. Οι μετρήσεις έγιναν σε συνθήκες δωματίου και συγκεκριμένα στο εργαστήριο συντήρησης του αρχαιολογικού μουσείου Βραυρώνας.

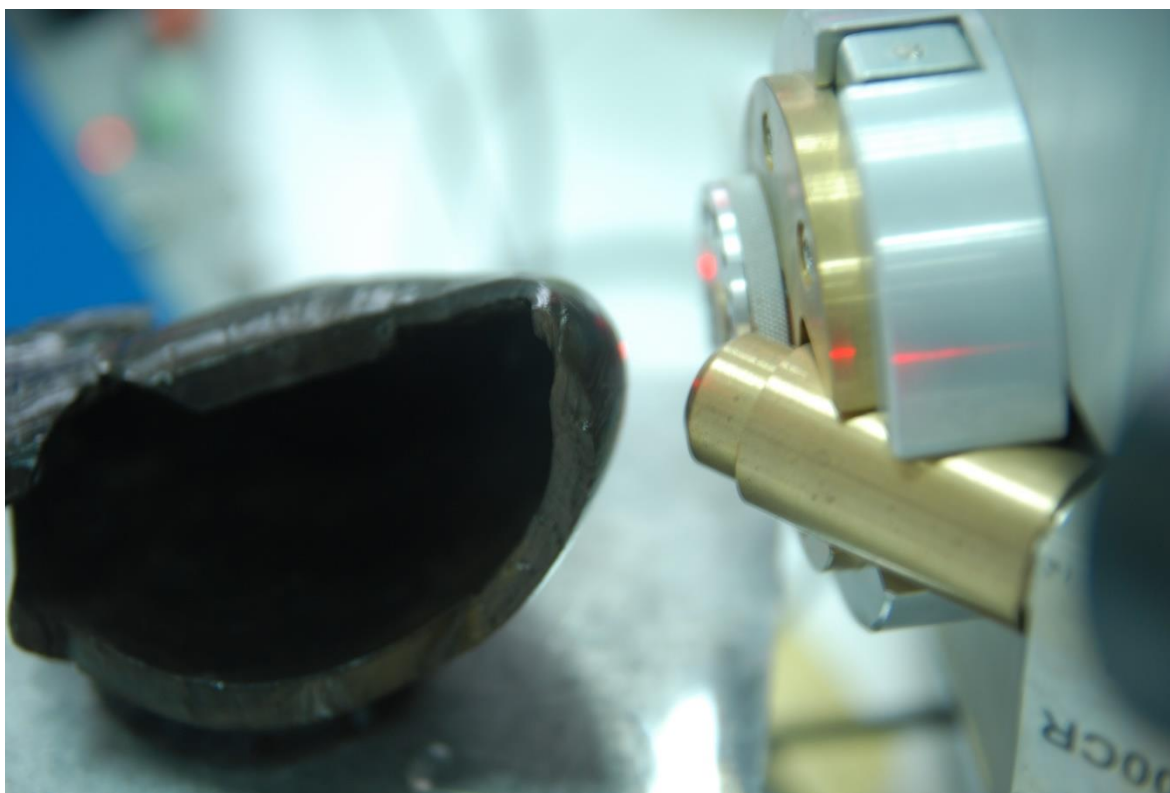
Η ιδιαιτερότητα της κατάστασης διατήρησης των αντικειμένων απαιτούσε την διαβροχή τους ανά τακτά διαστήματα κατά τη διαδικασία μέτρησης. Οι επιφάνειες των δειγμάτων μετρήθηκαν σε δύο διαφορετικές συνθήκες στα 40kV με ένταση 100μΑ και διάρκεια 1000s καθώς και στα 15kV, με ένταση 100μΑ και διάρκεια 500s. Με αυτόν τον τρόπο μπορούν να ανιχνευθούν αντίστοιχα τα βαριά και τα ελαφρά στοιχεία που εμπεριέχονται στα προς εξέταση αντικείμενα.

Για την ανάλυση των αντικειμένων δεν απαιτήθηκε προετοιμασία των δειγμάτων. Τα δεδομένα της κάθε μέτρησης αποθηκεύτηκαν σε Η/Υ (laptop), ενώ η επεξεργασία των φασμάτων έγινε με το λογισμικό Qxas.

¹¹¹ Σιανούδης Ι. Α., Καρύδας Α. Γ., Ζαρκάδας Χ., Δρακάκη Ε., 2006
<http://hypatia.teiath.gr/xmlui/bitstream/handle/11400/4687/sianoudis.pdf?sequence=1>
www.amptek.com



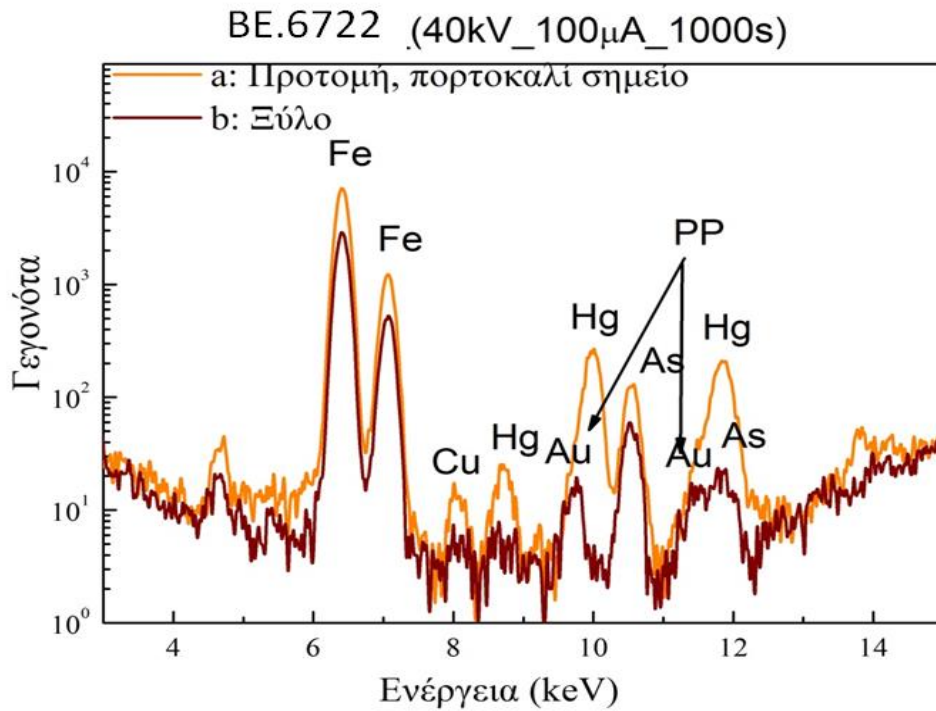
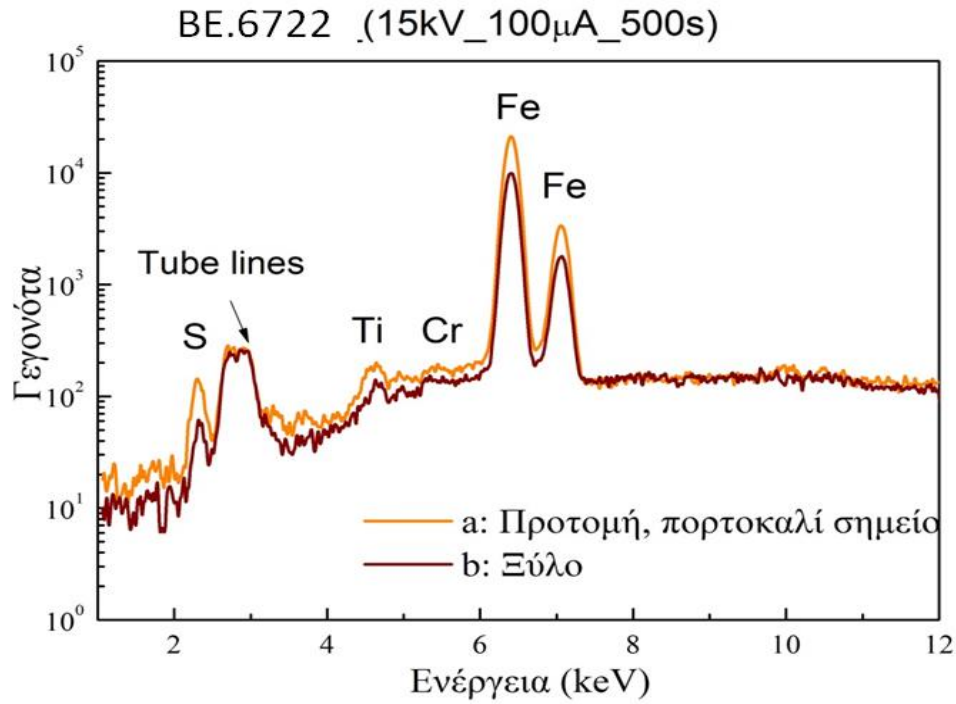
εικ.16.Μετρήσεις XRF στην περιοχή της κεφαλής του ειδωλίου όπου εντοπίζεται η κόκκινη χρωστική



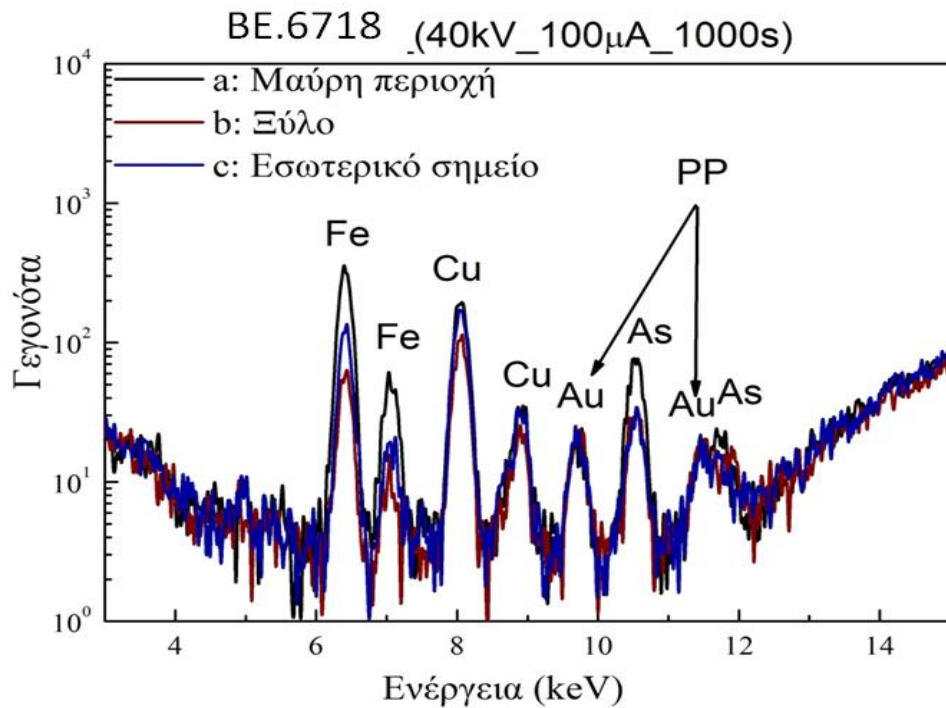
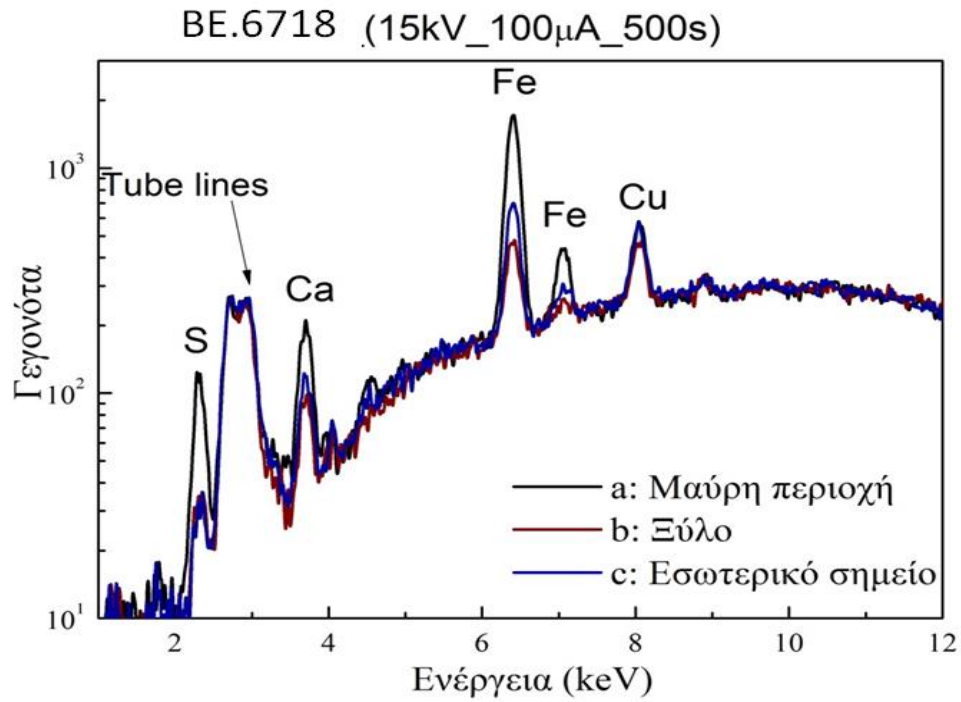
εικ.17.Μετρήσεις XRF στις μαύρες διακοσμητικές ταινίες του σκεύους.



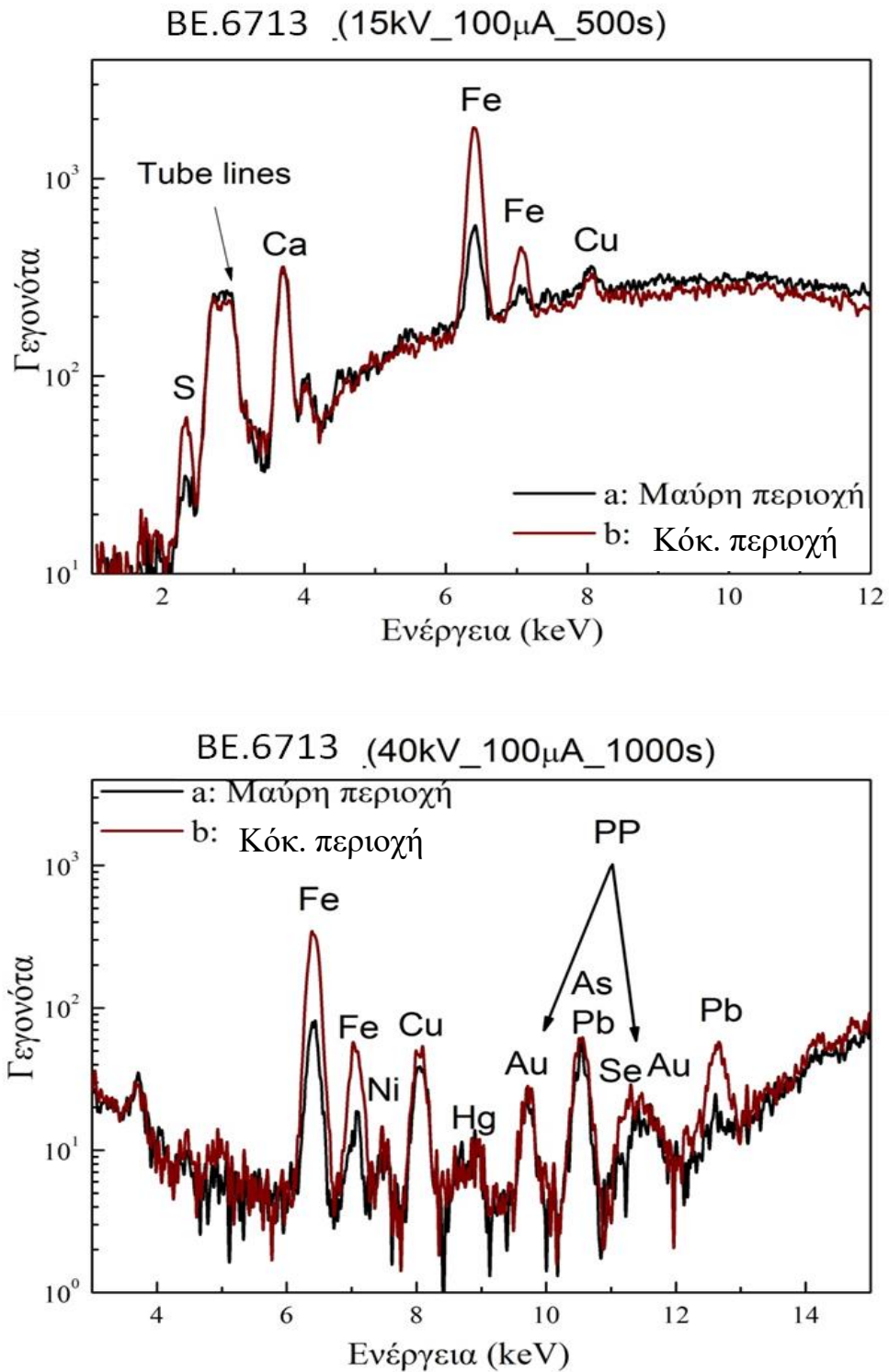
2.2.4 Φάσματα XRF



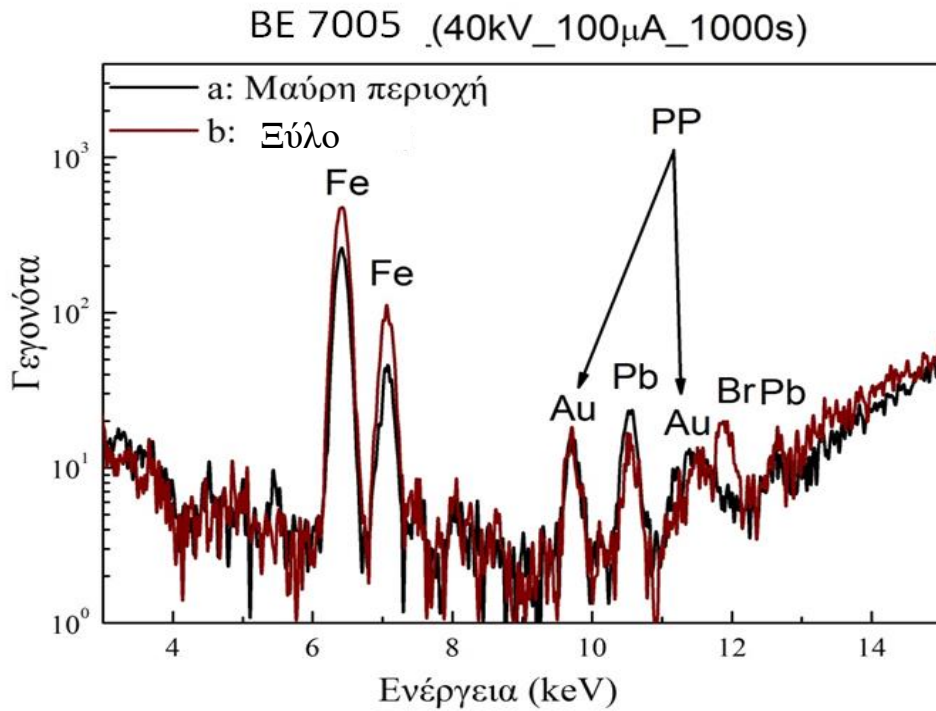
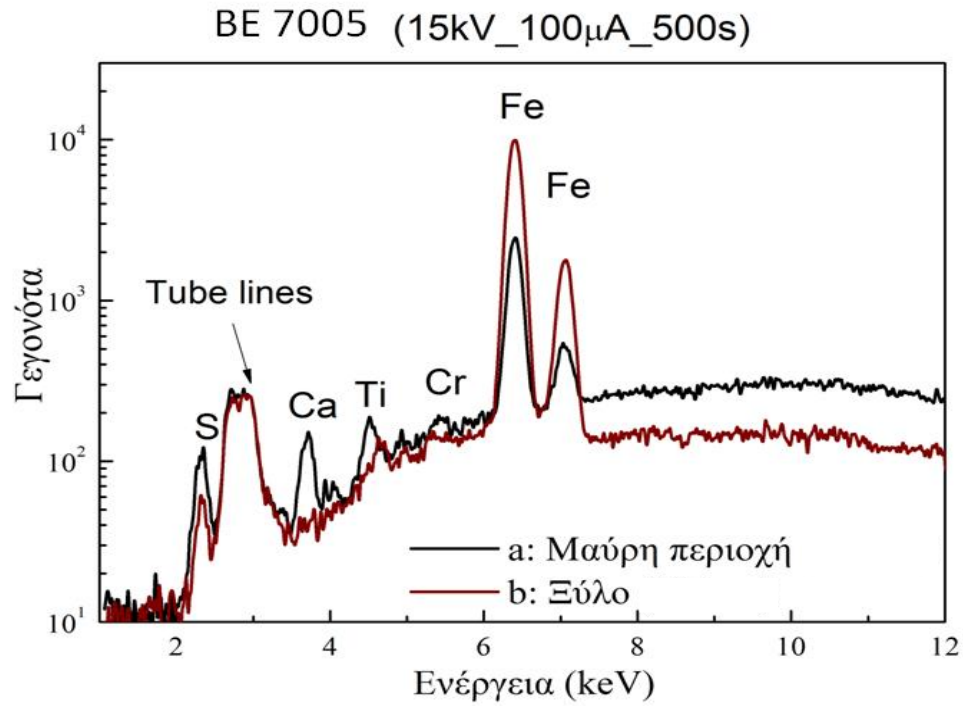
εικ.18. Τα φάσματα XRF 1 και 2 για το ειδώλιο γυναικείας μορφής



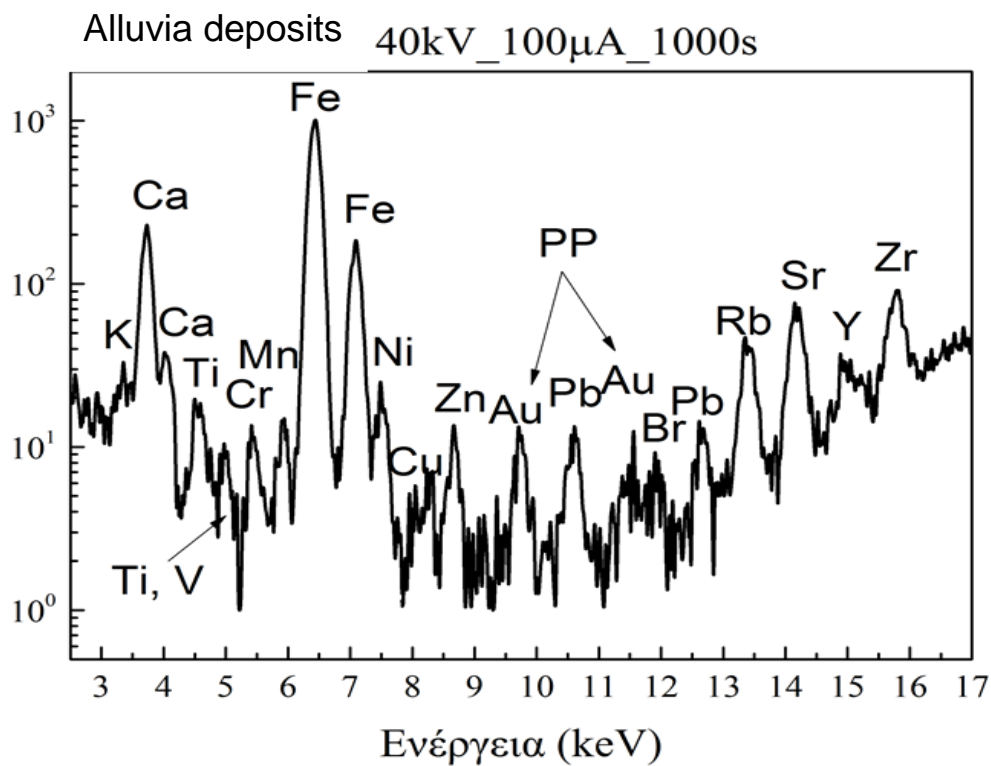
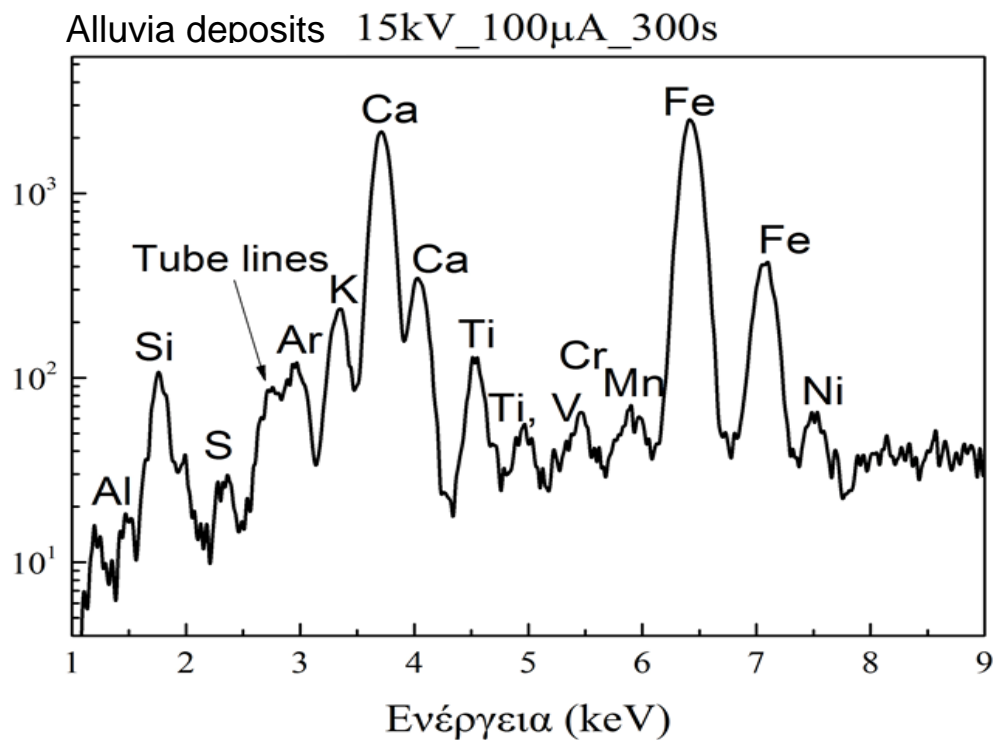
εικ.19. Τα φάσματα XRF 3 και 4 της στοιχειακής ανάλυσης του σκεύους με αρ. κατ. BE 6718



εικ.20. Τα φάσματα XRF 5 και 6 της στοιχειακής ανάλυσης του πόματος πωξίδα με αρ. κατ. BE 6713



εικ.21. Τα φάσματα XRF 7 και 8 της στοιχειακής ανάλυσης του σώματος πυξίδας με αρ. κατ. BE 7005



εικ.22. Τα φάσματα XRF 9 και 10 της στοιχειακής ανάλυσης των αλλουβιακών αποθέσεων που περιέβαλαν τα ευρήματα

2.3 Μετρήσεις Raman

2.3.1 Το Φασματόμετρο Raman που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση του υλικού

Το φορητό φασματόμετρο Raman που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση του υλικού στη συγκεκριμένη μελέτη είναι το *Inspector Raman* της εταιρίας DeltaNu, το οποίο είναι εφοδιασμένο με οπτικό μικροσκόπιο *NuScope* και κατάλληλη βάση για την υποδοχή του δείγματος, η οποία έχει τη δυνατότητα να κινείται στους τρεις άξονες XYZ¹¹².

Αναλυτικότερα :

Φορητότητα

- Βάρος κάτω από 5 λίβρες (2.267 kg).
- Τηλεχειριζόμενη σκανδάλη.
- Ασύρματη συνδεσιμότητα Bluetooth (ή USB).
- Μπαταρία αντοχής 5 ωρών συνεχούς χρήσης

Προδιαγραφές της συσκευής

- Ισχύς Laser: 120mW
- Μήκος κύματος ακτινοβολίας: 785 nm
- Μέγεθος ακτίνας laser: 35 micron
- Ανάλυση: 8 cm⁻¹
- Φασματική περιοχή: 200 - 2000 cm⁻¹

Εξοπλισμός

- Οπτικό μικροσκόπιο με μεγέθυνση: 100x
- Έγχρωμη βιντεοκάμερα
- Φορητός υπολογιστής.
- Λογισμικό NuSpec και αναπτυγμένες βιβλιοθήκες.

¹¹² http://www.camo.com/downloads/partners/deltanu/Inspector_Raman_Datasheet.pdf
www.intevac.com/deltanu
http://52ebad10ee97eea25d5e-d7d40819259e7d3022d9ad53e3694148.r84.cf3.rackcdn.com/UK_Z22-DELTANU_Portable_Raman_Spectrometer_-_Inspector_Raman_DS.pdf

- Βάση δεδομένων ορυκτών με πάνω από 500 πρότυπα φάσματα.



NuScope Inspector Raman combination with optional XYZ accessory

<http://www.iesmat.com/tecnologias-raman.htm>

2.3.2 Βαθμονόμηση του φασματόμετρου Raman που χρησιμοποιήθηκε στην μελέτη

Η βαθμονόμηση του φασματόμετρου έγινε με 20 πρότυπα δείγματα αναφοράς, τα οποία καλύπτουν όλο το εύρος των συχνοτήτων του φάσματος. Τα δείγματα αναφοράς παρέχονται από την κατασκευάστρια εταιρεία συνοδεύοντας απαραίτητα κάθε όργανο. Επίσης υπάρχει διαθέσιμη βάση δεδομένων η οποία περιλαμβάνει πάνω από 10.000 οργανικά και ανόργανα δείγματα.

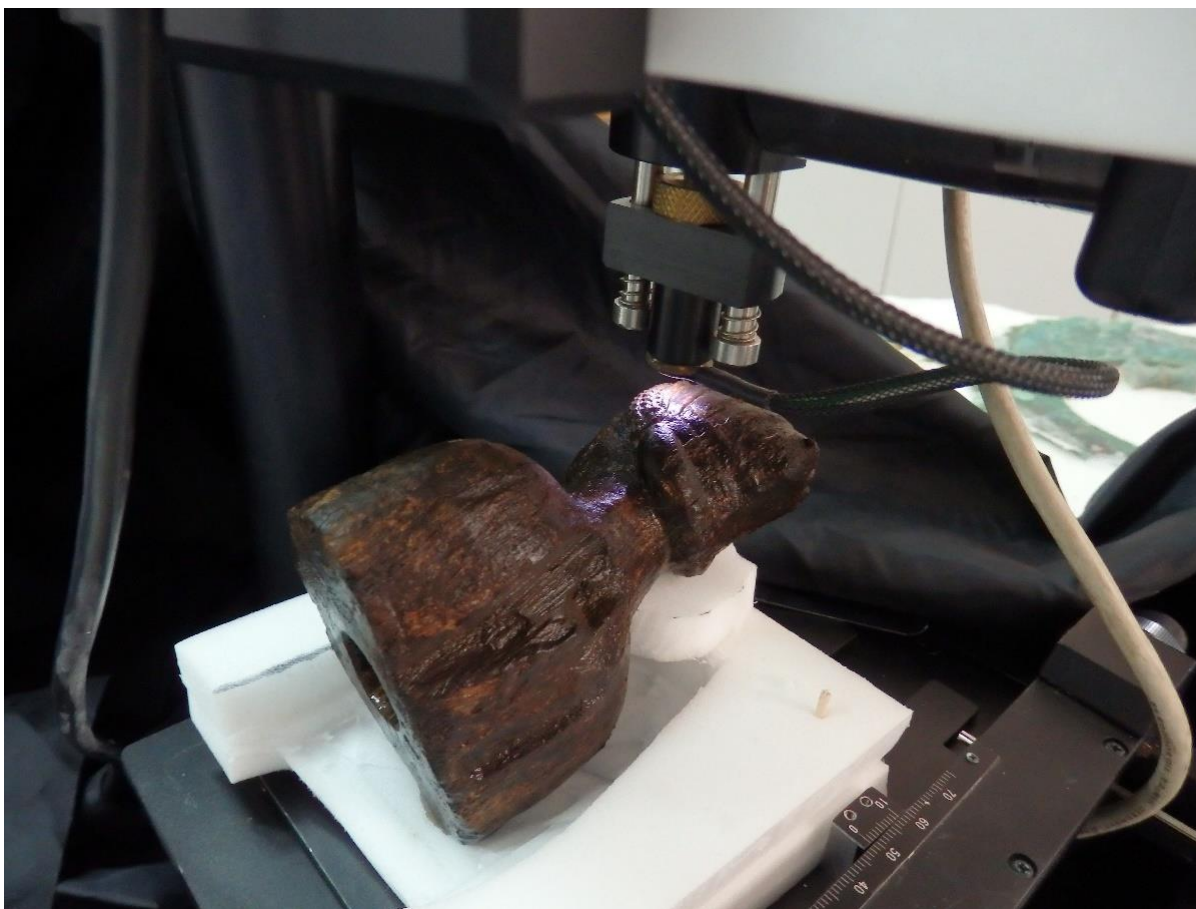
2.3.3 Δυνατότητες Ανάλυσης του Φασματόμετρου Raman που χρησιμοποιήθηκε στη μελέτη του υλικού

Το συγκεκριμένο φασματόμετρο, αν και φορητό, είναι εφοδιασμένο με μια βάση όπου τοποθετείται, η οποία το μετατρέπει σε επιτραπέζιο και του προσδίδει απόλυτη σταθερότητα κατά τις μετρήσεις, δίνοντάς του παράλληλα τη δυνατότητα να μεταβάλλει το χώρο εργασίας ανάλογα με τις ανάγκες του προς εξέταση αντικειμένου. Αυτό επιτρέπει την ανάλυση περισσότερων από μίας περιοχών του αντικειμένου, καθώς δεν απαιτείται δειγματοληψία και προετοιμασία των δειγμάτων. Η διάρκεια κάθε μέτρησης είναι της τάξεως των 2 – 5 min.

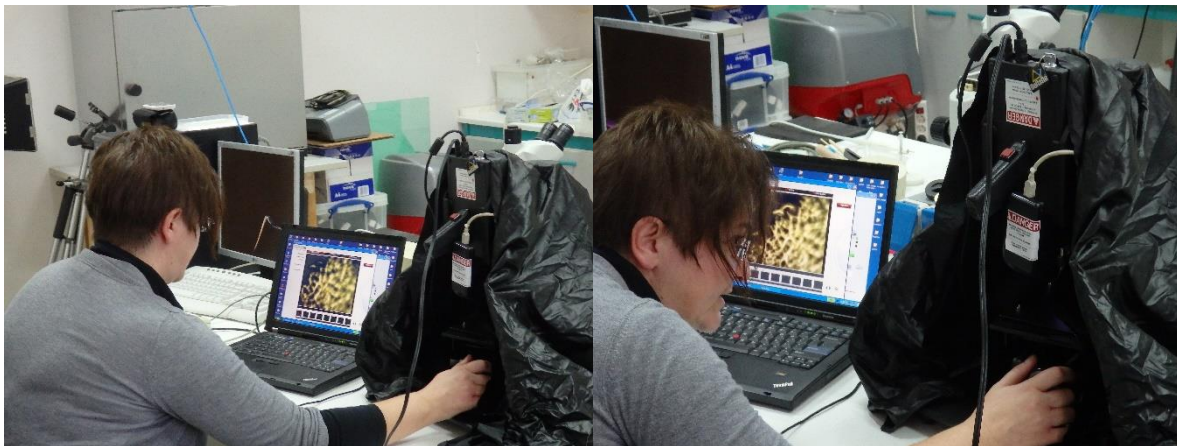
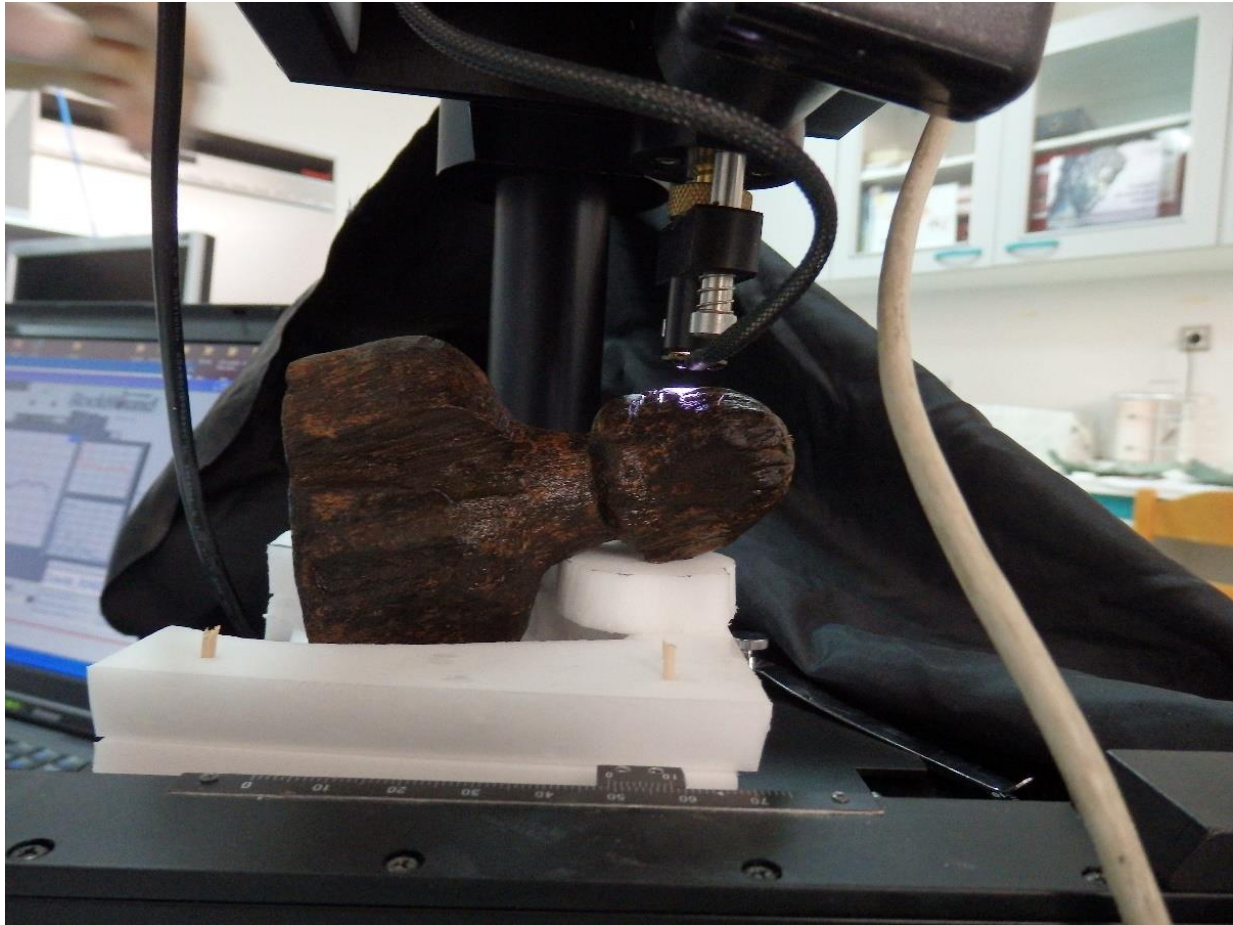
Όλες οι μετρήσεις έγιναν στο εργαστήριο συντήρησης του αρχαιολογικού μουσείου Βραυρώνας σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Πριν από κάθε μέτρηση γινόταν εντοπισμός της περιοχής που θα εξεταζόταν με το μικροσκόπιο του φασματόμετρου και λήψη φωτογραφίας, η οποία αποθηκευόταν στον υπολογιστή. Στη συνέχεια και πριν να ενεργοποιηθεί το laser, όλο το μηχάνημα καθώς και η βάση που έφερε το εξεταζόμενο αντικείμενο καλύπτονταν πλήρως με

μαύρο μαλακό ύφασμα, προκειμένου να μειωθούν «παρεμβολές» από το περιβάλλον (οι οποίες πιθανώς να ενισχύονταν) εξαιτίας της ένυδρης κατάστασης των επιφανειών των αντικειμένων.

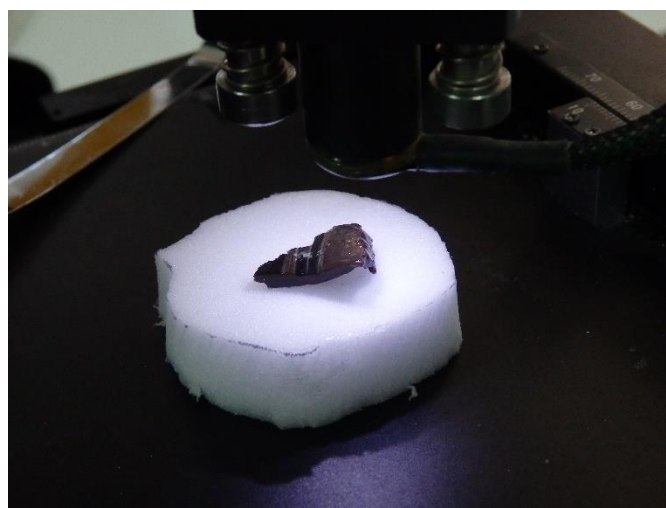
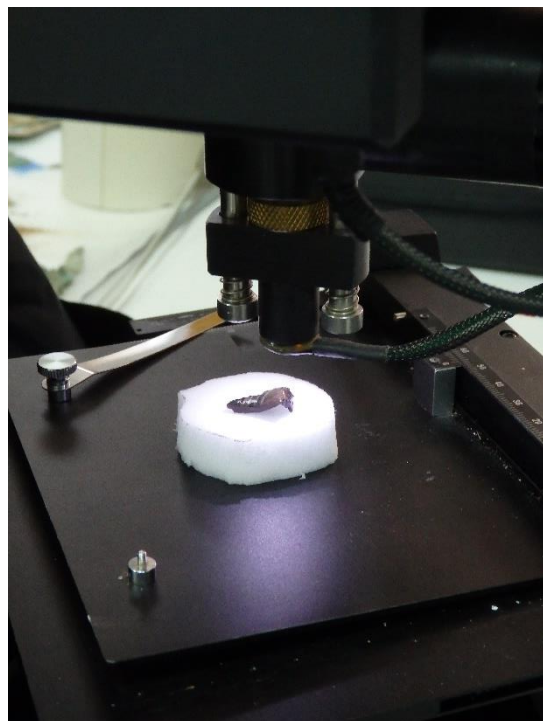
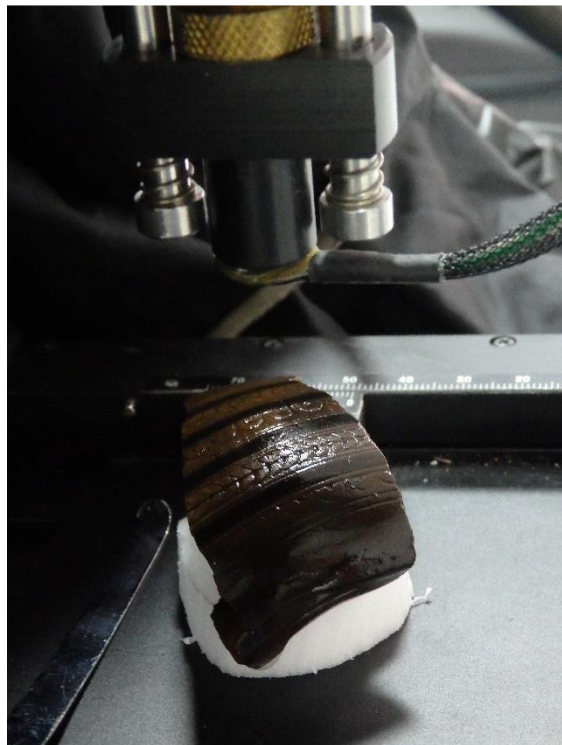
Κάθε περιοχή μέτρησης επιλέχθηκε με τη βοήθεια του οπτικού μικροσκοπίου, ακολούθησε φωτογραφική τεκμηρίωση και στη συνέχεια έγινε λήψη του φάσματος. Τα δεδομένα της κάθε μέτρησης αποθηκεύτηκαν στον Η/Υ (laptop).



εικ.24. Προετοιμασία νάρθηκα για την εξασφάλιση της θέσης του ειδωλίου κατά τη διαδικασία των μετρήσεων Raman



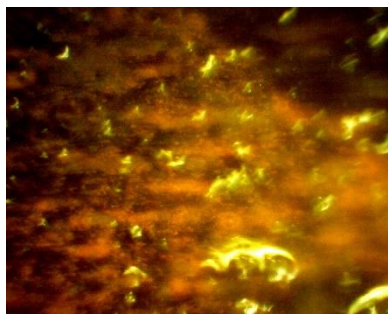
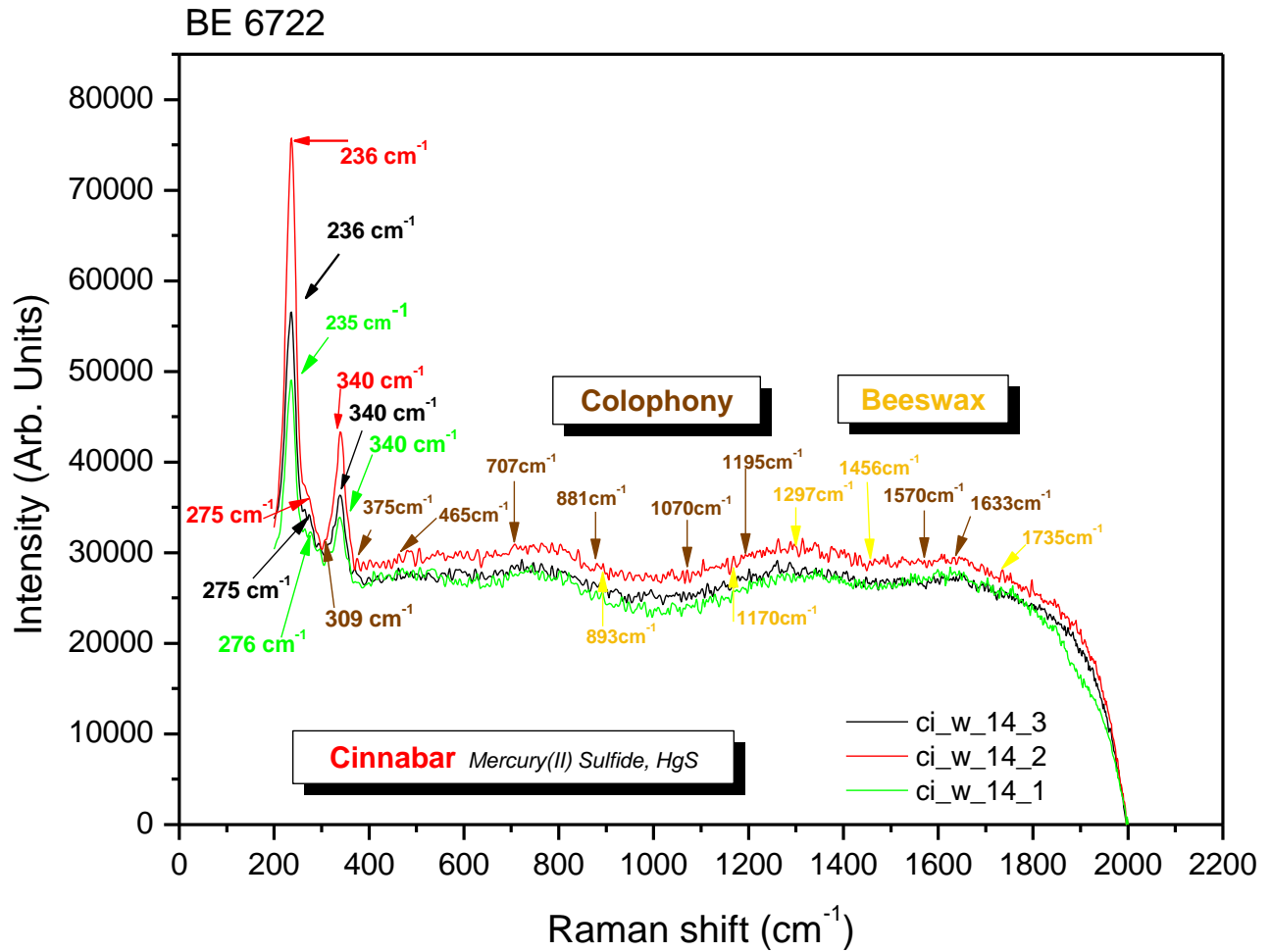
εικ.25,26,27. Εντοπισμός και φωτογραφική τεκμηρίωση της προς ανάλυση περιοχής



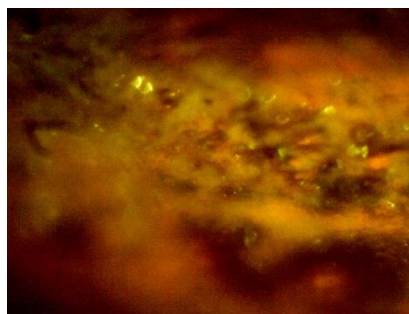
εικ.28, 29, 30, 31.Μετρήσεις Raman



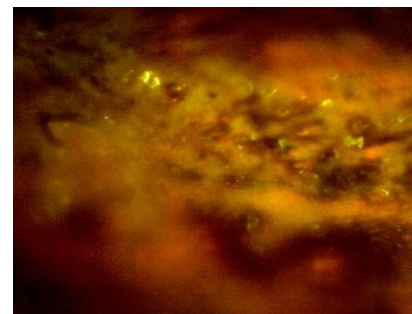
2.3.4 Φάσματα Raman



ci_BE.6722_1

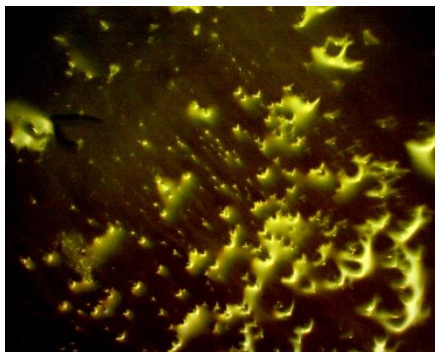
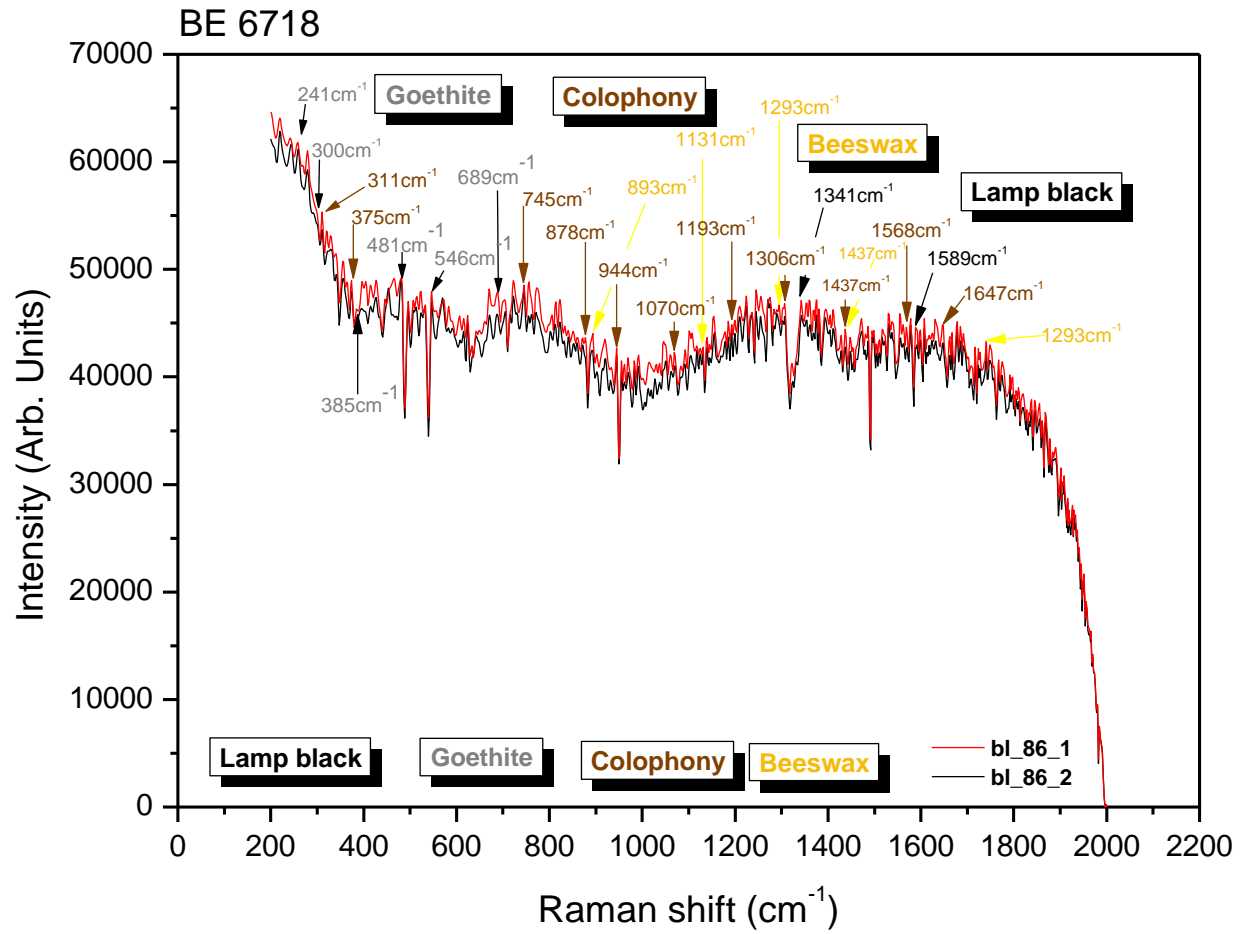


ci_BE.6722_2

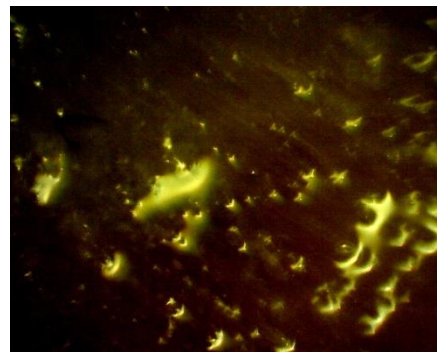


ci_BE.6722_3

εικ.32. Οι μετρήσεις Raman για το ειδώλιο γυναικείας μορφής BE 6722 και μικροφωτογράφηση των εξεταζόμενων περιοχών μέσω του μικροσκοπίου του φασματομέτρου.

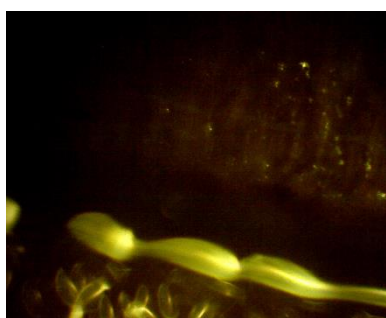
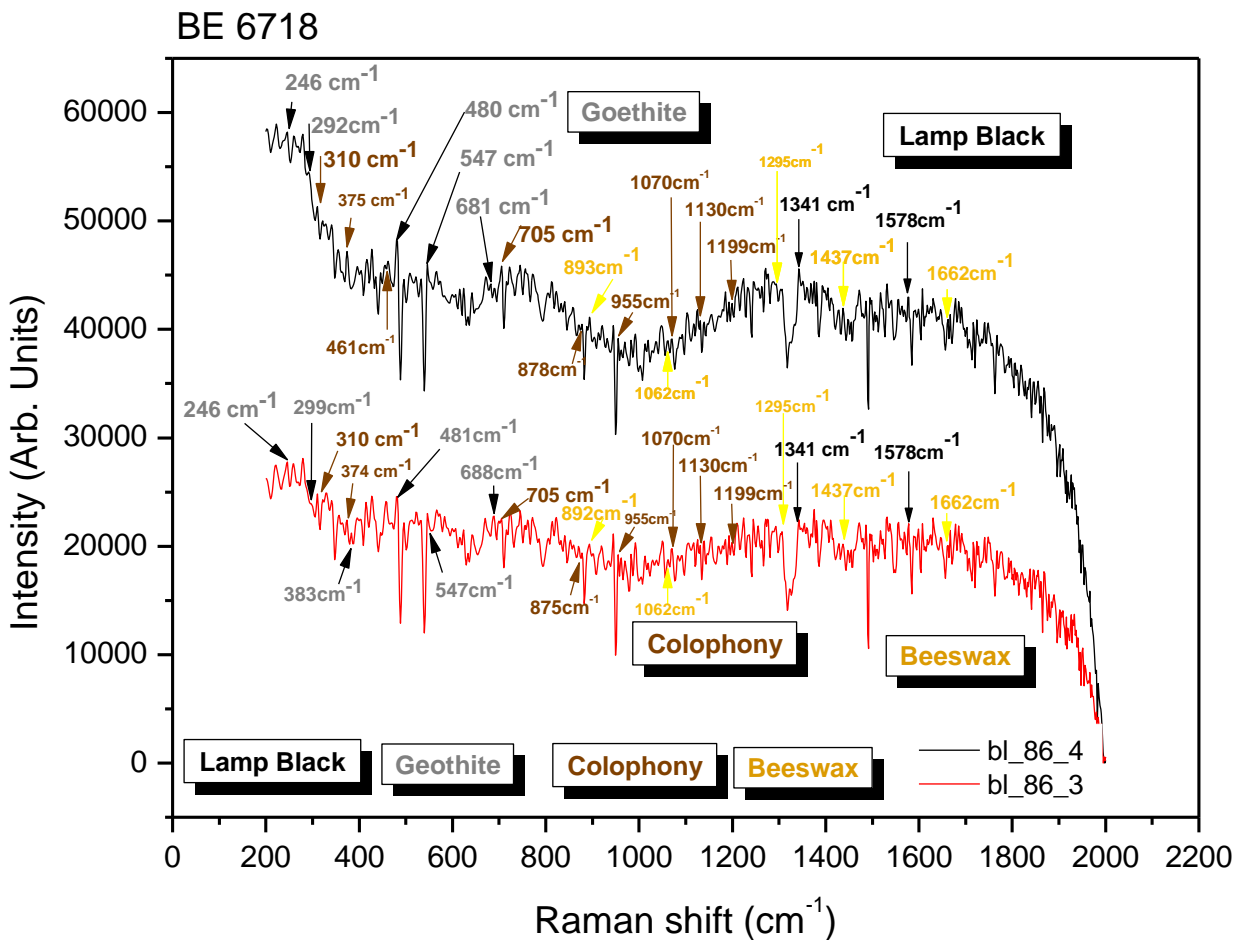


bl_86_1

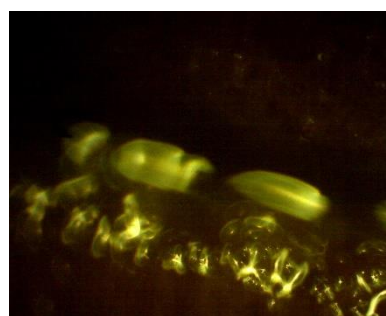


bl_86_2

εικ.33.Οι μετρήσεις Raman για το σκεύος BE 6718 και μικροφωτογράφιση των εξεταζόμενων περιοχών μέσω του μικροσκοπίου του φασματομέτρου.

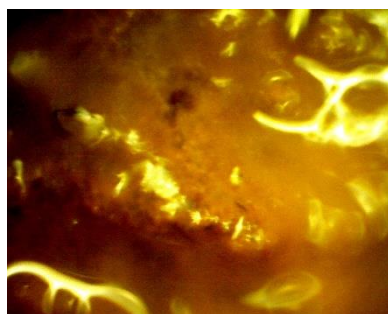
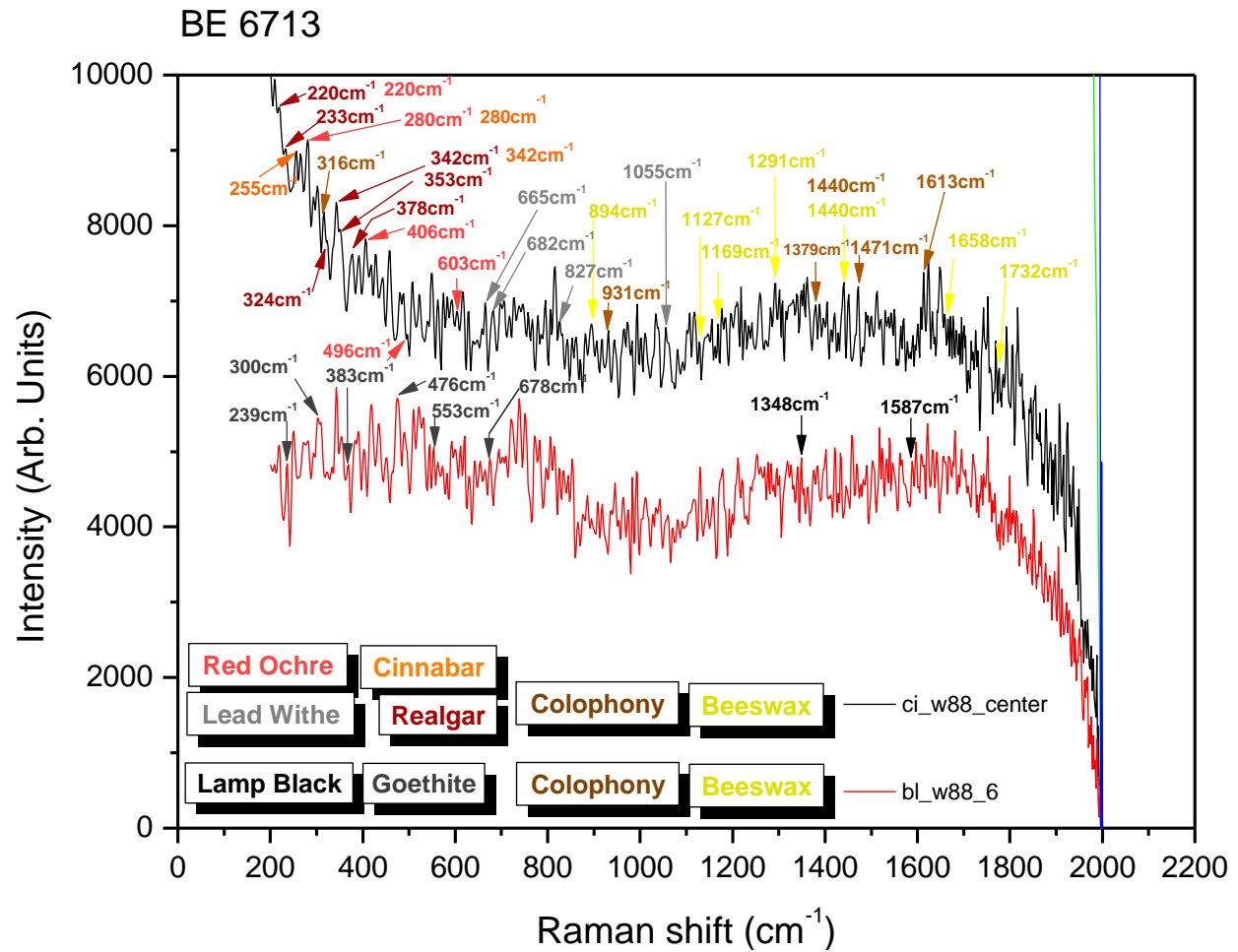


bl_86_3

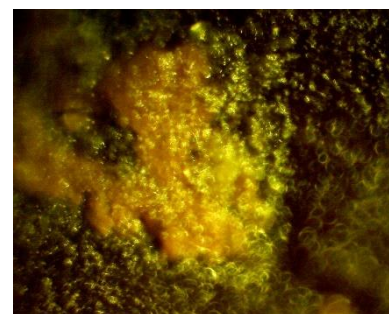


bl_86_4

εικ.34. Οι μετρήσεις Raman για το σκεύος BE 6718 και μικροφωτογράφιση των εξεταζόμενων περιοχών μέσω του μικροσκοπίου του φασματομέτρου

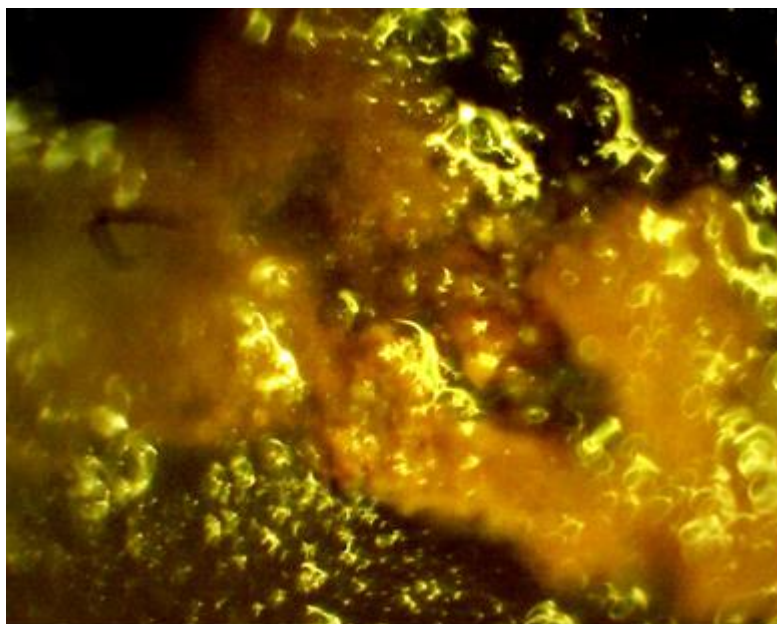
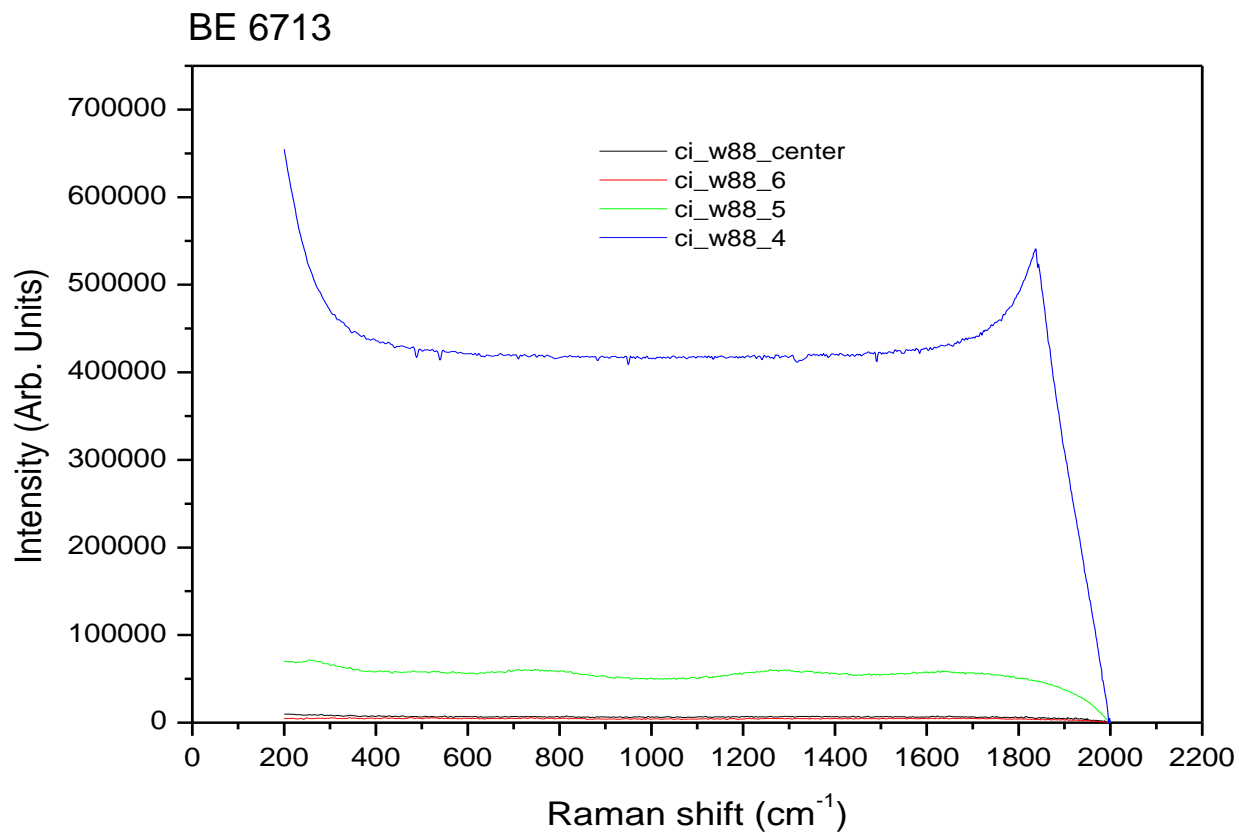


ci_w88_center

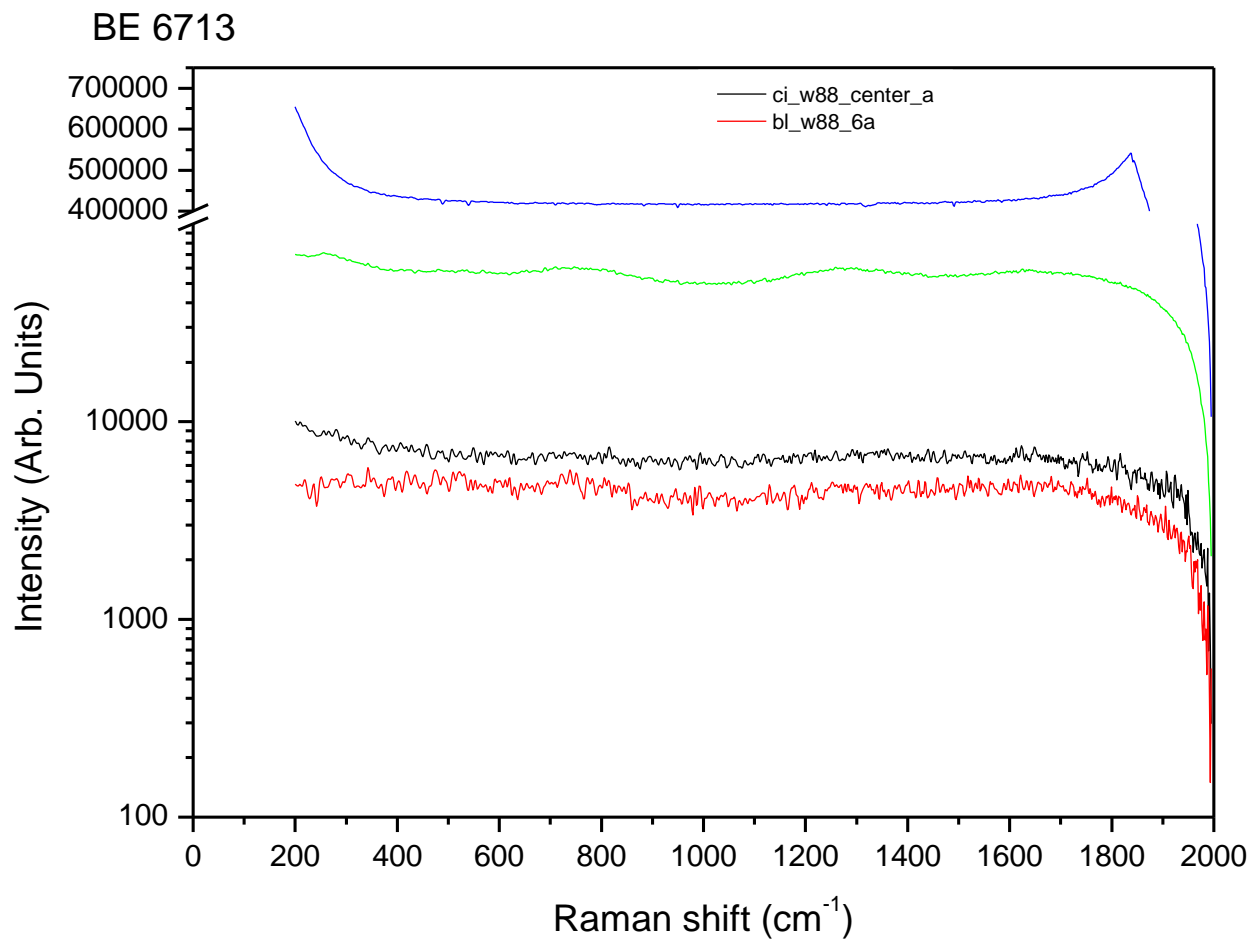


bl_w88_6

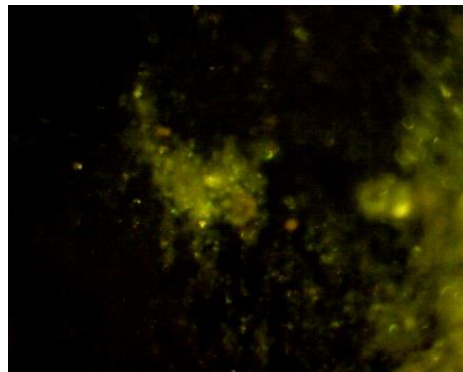
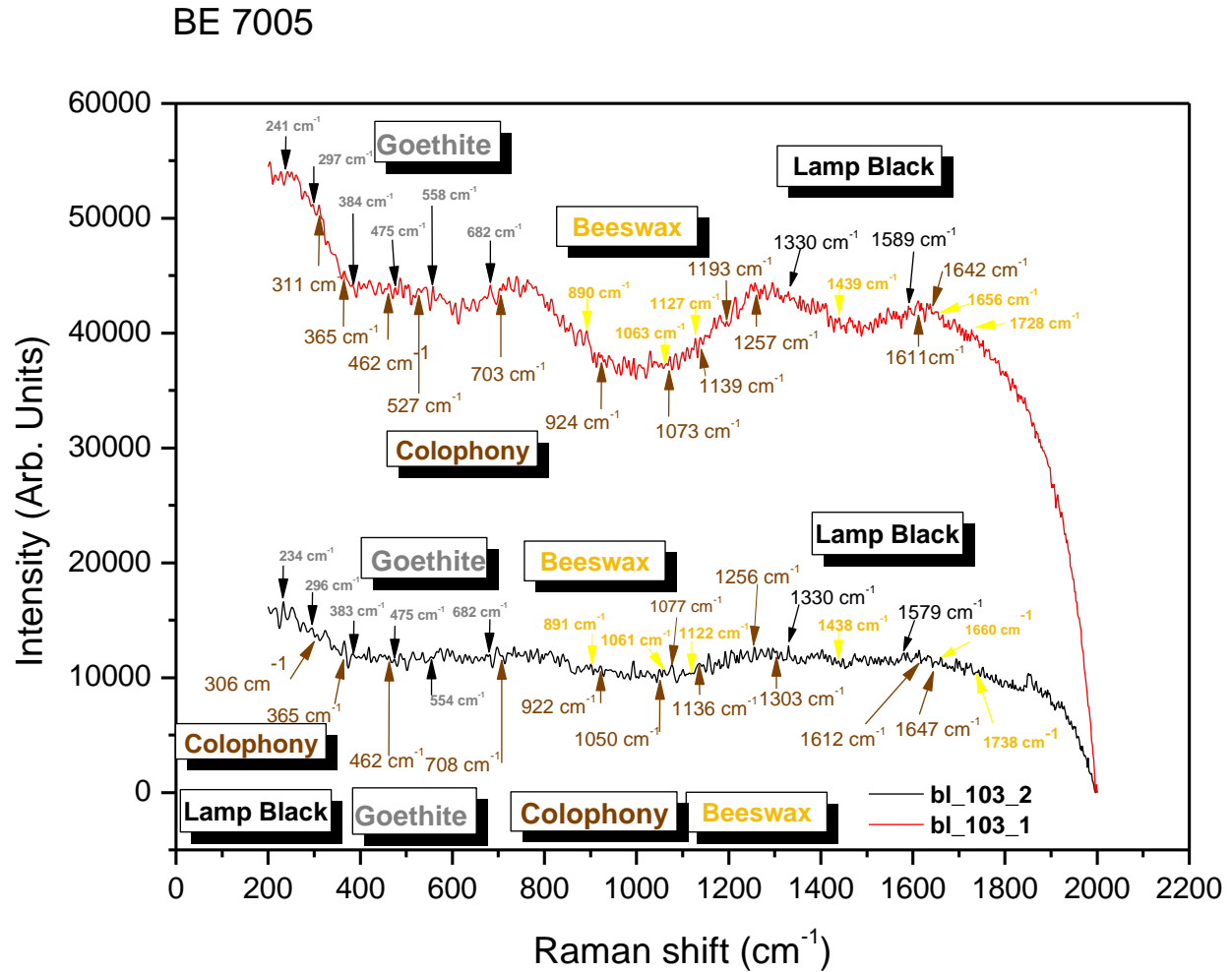
εικ.35. Οι μετρήσεις Raman για το πόμα πυξίδας BE 6718 και μικροφωτογράφιση των εξεταζόμενων περιοχών μέσω του μικροσκοπίου του φασματομέτρου



εικ.36. Φάσμα Raman από το πόμα πυξίδας όπου βλέπουμε χαρακτηριστικά τον φθορισμό που προκλήθηκε κατά τη μέτρηση και σε μικροφωτογραφία μέσω του μικροσκοπίου του φασματομέτρου την εξεταζόμενη περιοχή



εικ.37. Εδώ παρουσιάζεται το φάσμα της εικ.32 όπου μετά την επεξεργασία του με το λογισμικό NuSpec γίνεται αξιοποιήσιμο.



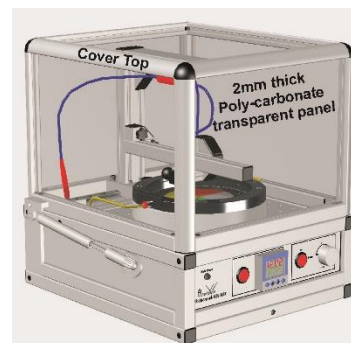
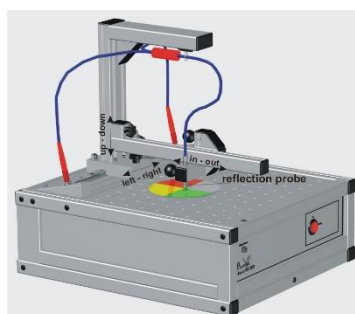
bl_BE.7005_1

εικ.38. Οι μετρήσεις Raman για το σώμα πνξίδαας με αρ. κατ. BE 6718 και μικροφωτογράφιση της εξεταζόμενης περιοχής μέσω του μικροσκοπίου του φασματομέτρου

2.4 Μετρήσεις FTIR

2.4.1 Το Φασματόμετρο FTIR που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση του υλικού

Το Φασματόμετρο που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση των αντικειμένων στην παρούσα μελέτη είναι το *FR-Basic VIS / NIR* της εταιρίας Theta Metrisis¹¹³. Τα μέρη που συνθέτουν τη συσκευή είναι το πλαίσιο της μονάδας, η επιφάνεια εργασίας, η οποία είναι κατασκευασμένη από διάτρητο ανοδιωμένο αλουμίνιο, ένα σύστημα αξόνων που επιτρέπει την κίνηση της οπτικής ίνας στους άξονες XYZ και, τέλος, ένα διάφανο κάλυμμα κατασκευασμένο από πολυκαρβονικό υλικό.



Τα χαρακτηριστικά του φασματόμετρου έχουν ως εξής :

Φορητότητα

- Διαστάσεις (Μ x Π x Υ): 320mm x 360mm x 180mm
- Βάρος: ~ 9 Kg

Προδιαγραφές της συσκευής

- Ανιχνευτής: Γραμμική συστοιχία CCD
- Φασματική περιοχή: 350 nm - 1100 nm
- Αριθμός εικονοστοιχείων: 3648
- Υποδοχή οπτικών ινών: SMA 905 έως 0.22 NA μονής έλικας οπτική ίνα
- Μέγεθος δείγματος: 8mm - 200mm (ακανόνιστο σχήμα)

¹¹³ Thetametrisis, <https://www.thetametrisis.com/>

- Ανάλυση: 16 bit

Πηγή φωτός

- Πηγή φωτός: Λαμπτήρας αλογόνου βολφραμίου (μεταβλητή ένταση)
- Εύρος μήκους κύματος: > 360nm
- Ισχύς: 20W
- Διάρκεια Ζωής: ~ 2000 ώρες
- Χρόνος σταθεροποίησης: ~ 10 λεπτά

Εξοπλισμός

- Φορητός υπολογιστής
- Λογισμικό FR-Monitor
- Βάση δεδομένων υλικών

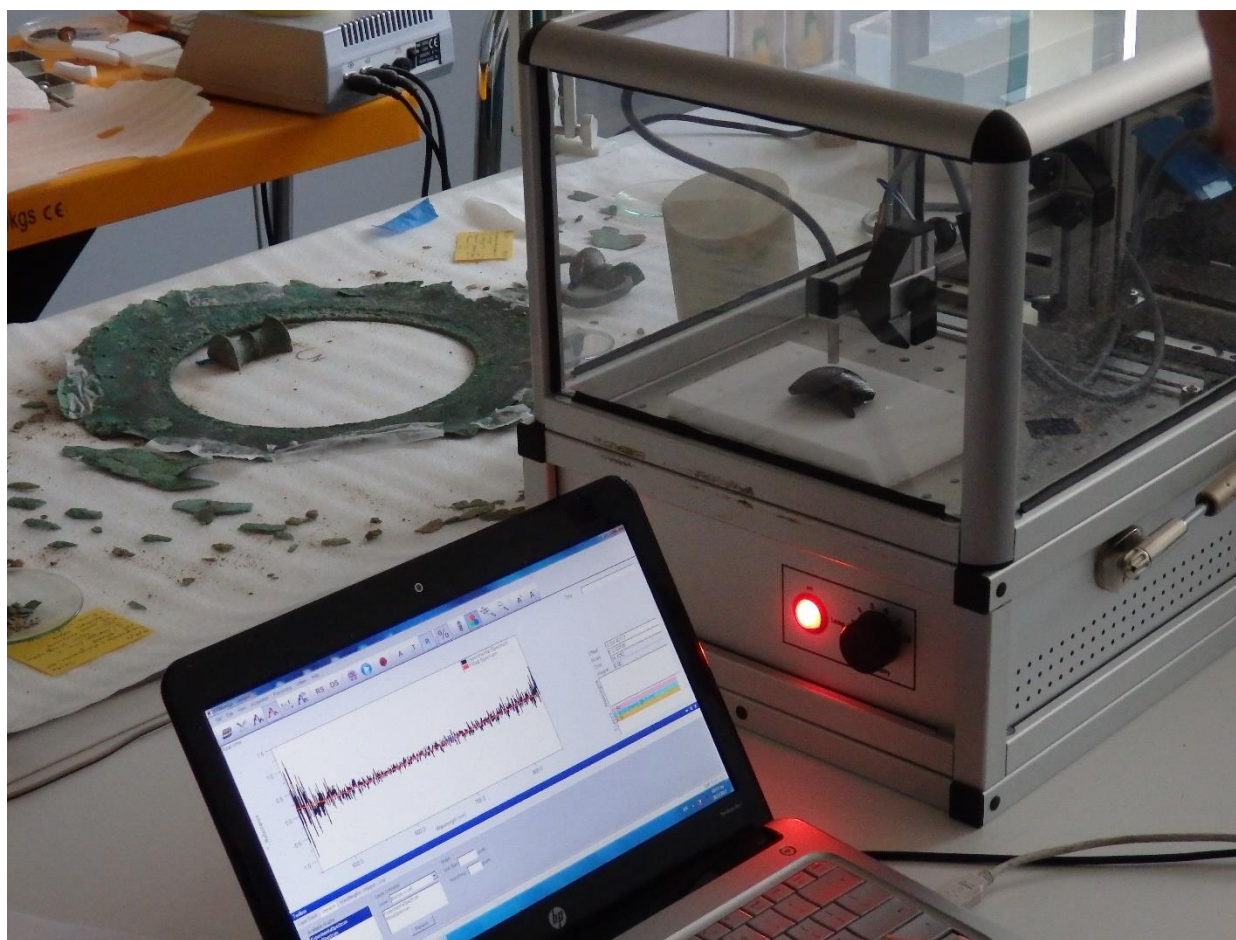
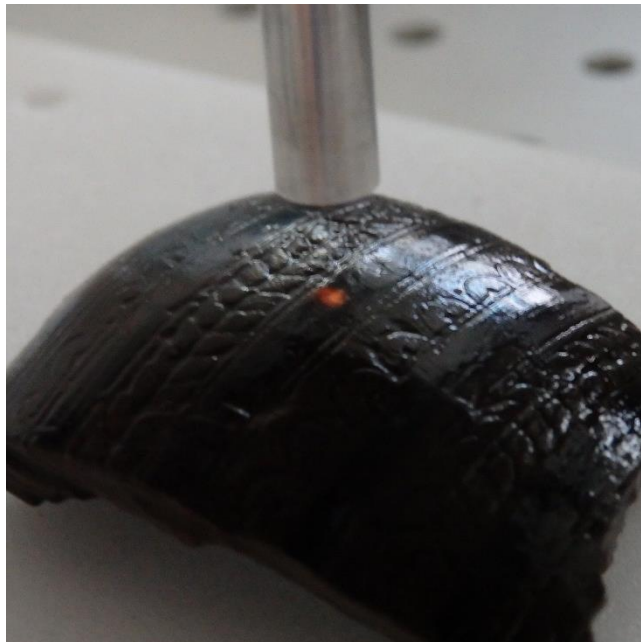
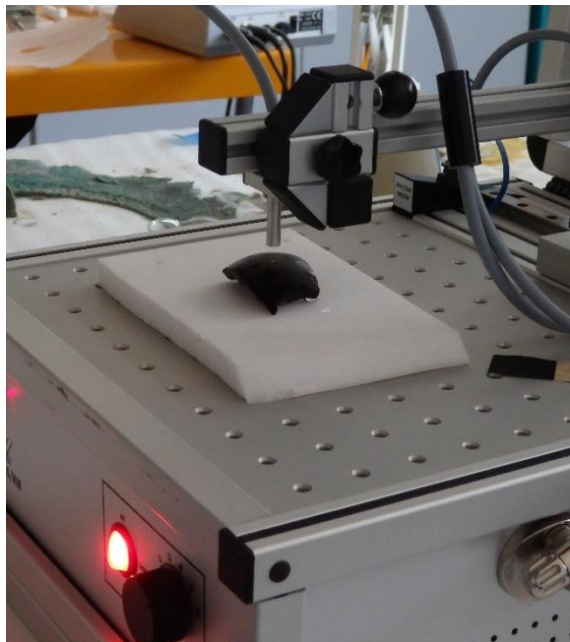
2.4.2 Βαθμονόμηση του φασματόμετρου FTIR που χρησιμοποιήθηκε στην μελέτη

Το *FR-Basic VIS / NIR* είναι ρυθμισμένο να εκτελεί όλες τις μετρήσεις στο φασματικό εύρος από 530-980nm. Το φάσμα αναφοράς διορθώνεται είτε με βαθμονομημένο δείγμα AI, είτε με πρότυπο δισκίο Si. Τα δείγματα αναφοράς παρέχονται από την κατασκευάστρια εταιρεία συνοδεύοντας απαραίτητα κάθε όργανο.

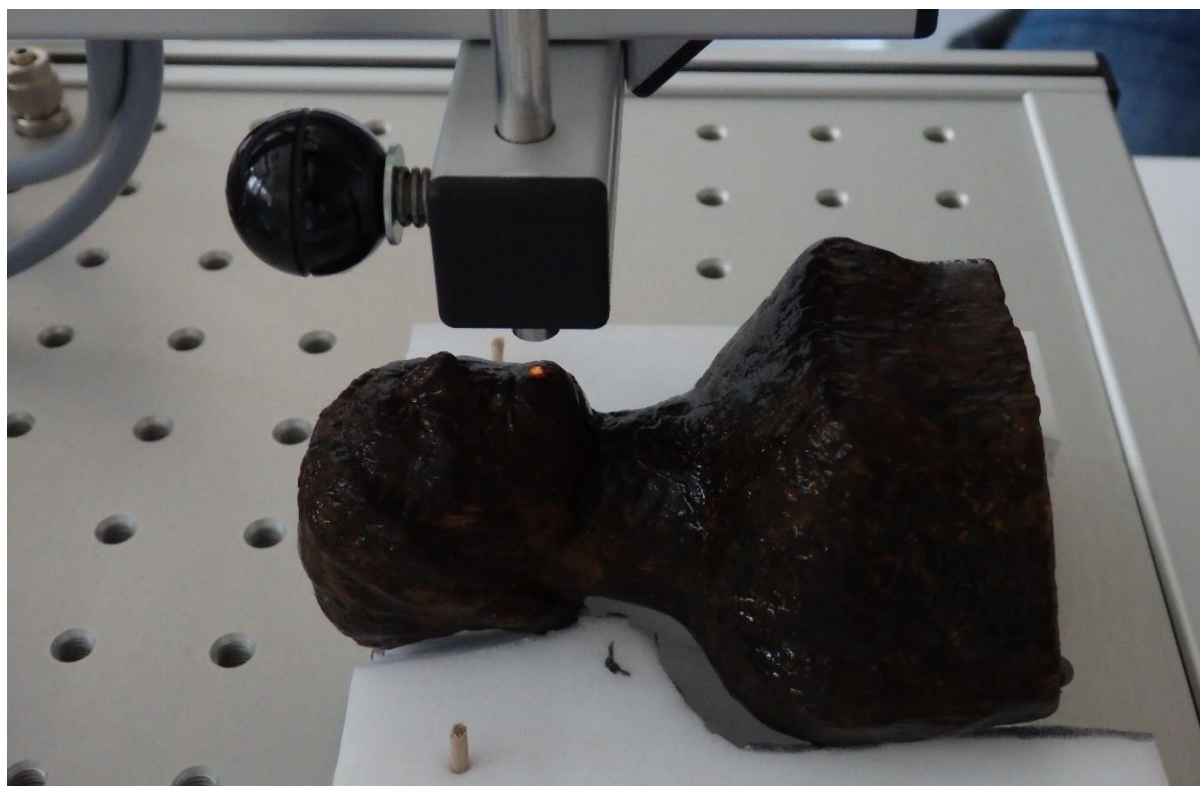
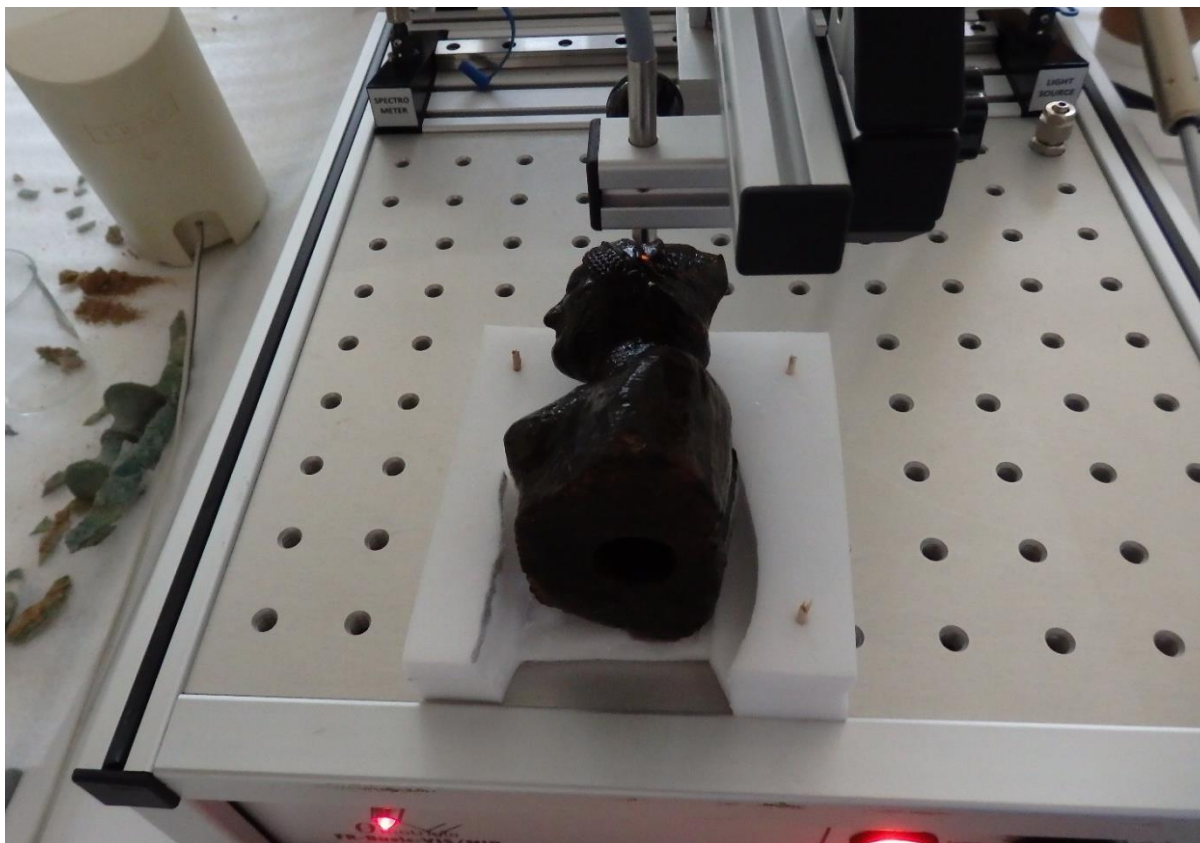
2.4.3 Δυνατότητες Ανάλυσης του Φασματόμετρου FTIR που χρησιμοποιήθηκε στη μελέτη του υλικού

Το εν λόγω φασματόμετρο, όπως έχει ήδη αναφερθεί, είναι φορητό αλλά συναρτήσσει των χαρακτηριστικών κατασκευής του θα μπορούσε να θεωρηθεί επιτραπέζιο. Ο σχεδιασμός αυτός προσδίδει στο όργανο απόλυτη σταθερότητα κατά τις μετρήσεις και ευελιξία προσαρμογής ανάλογα με τις ανάγκες του προς εξέταση δείγματος, καθώς έχει τη δυνατότητα να μεταβάλλει το χώρο εργασίας. Το κάλυμμα, δε, με το οποίο είναι εξοπλισμένο το φασματόμετρο εξασφαλίζει τις συνθήκες κάτω από τις οποίες εκτελείται η μέτρηση.

Όλες οι μετρήσεις έγιναν στο εργαστήριο συντήρησης του αρχαιολογικού μουσείου Βραυρώνας σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Πριν από κάθε μέτρηση γινόταν εντοπισμός της περιοχής που θα εξεταζόταν και η μέτρηση άρχιζε εφόσον είχε κλίσει το κάλυμμα του οργάνου. Ακολουθούσε αποθήκευση του κάθε φάσματος σε H/Y (laptop).



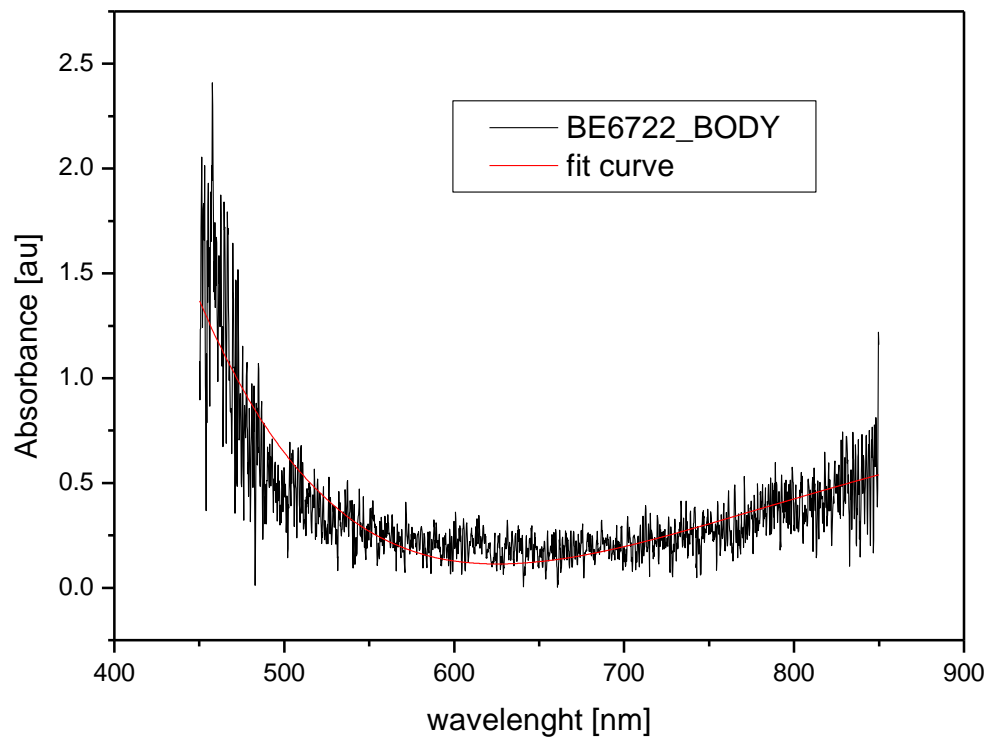
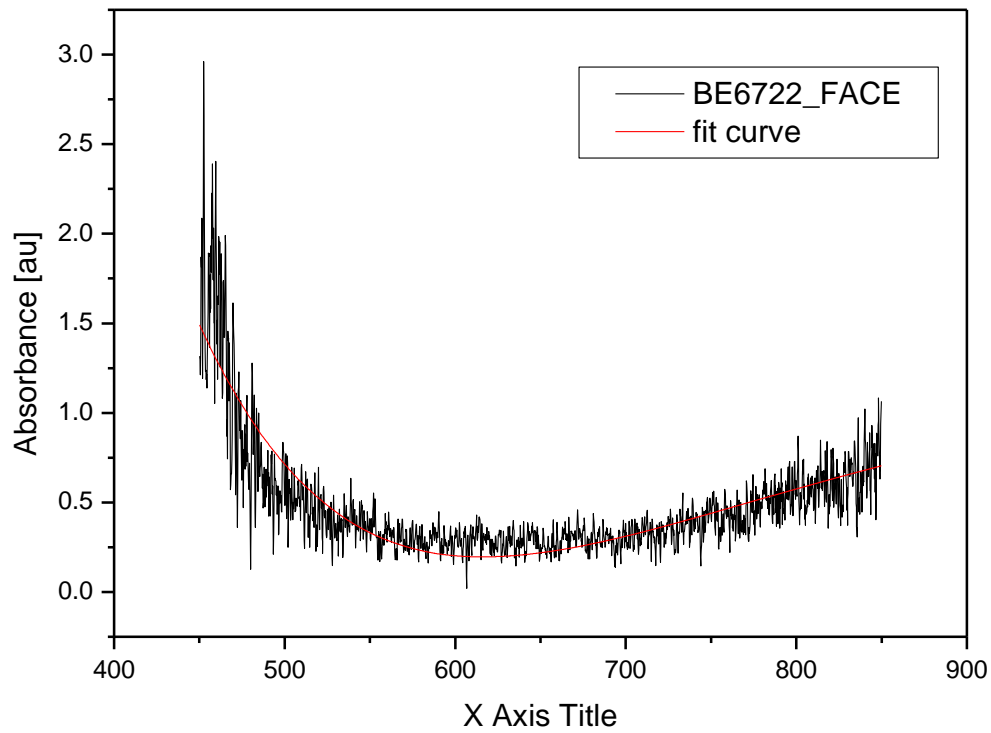
εικ.39, 40, 41. Προετοιμασία και μέτρηση με το φασματόμετρο Vis- Nir στο εργαστήριο συντήρησης μετάλλων του Αρχαιολογικού μουσείου Βραυρώνας

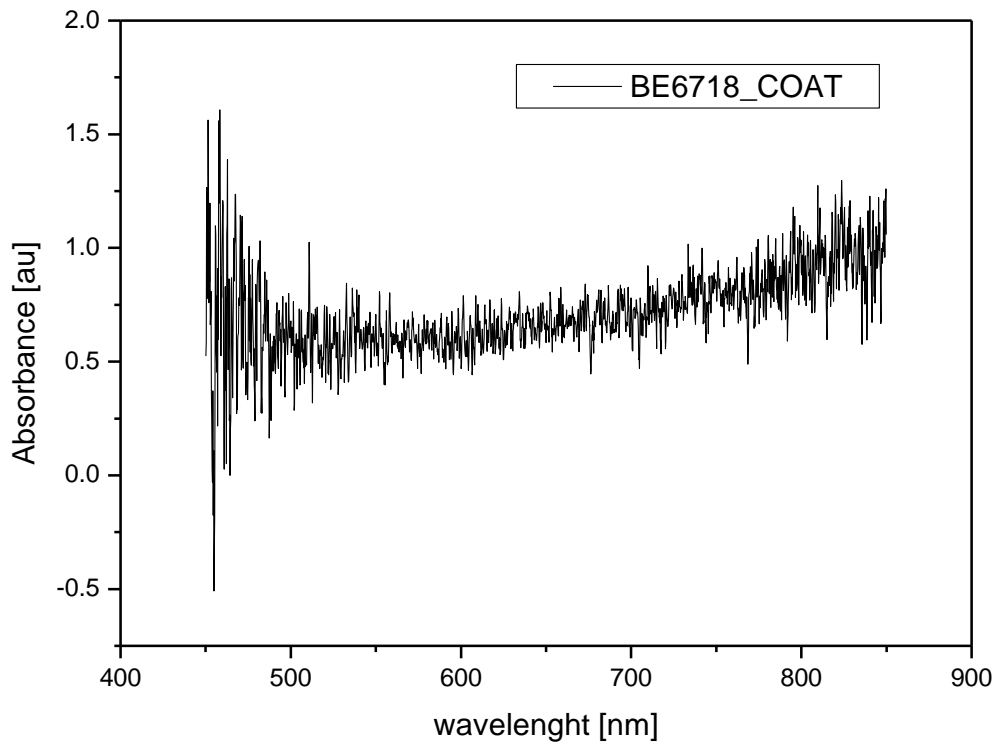
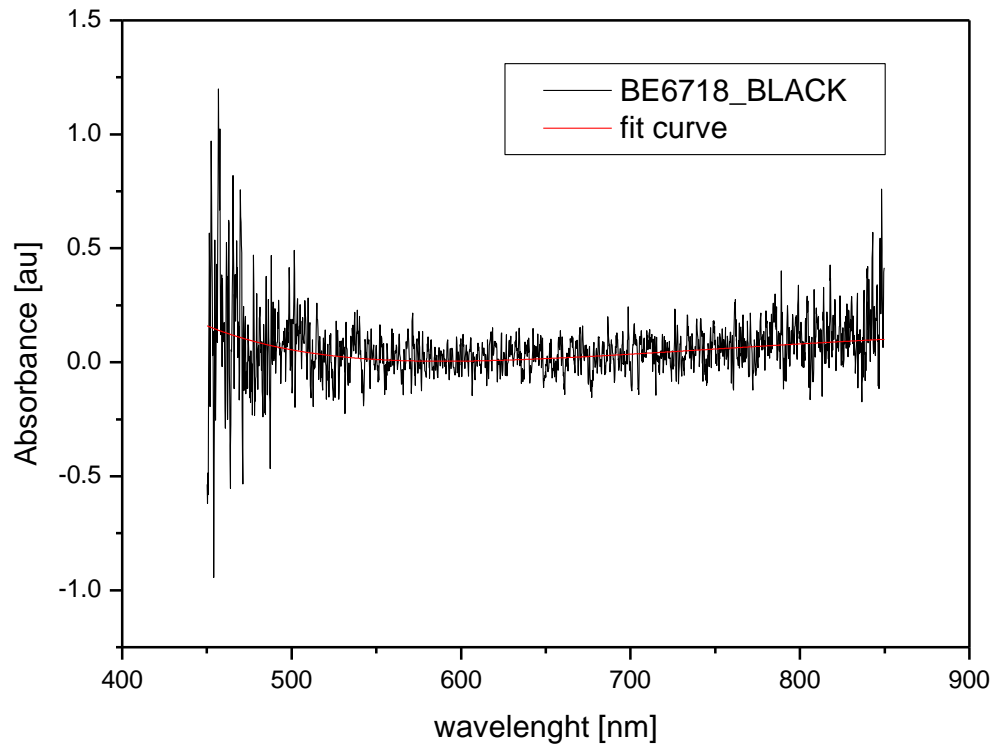


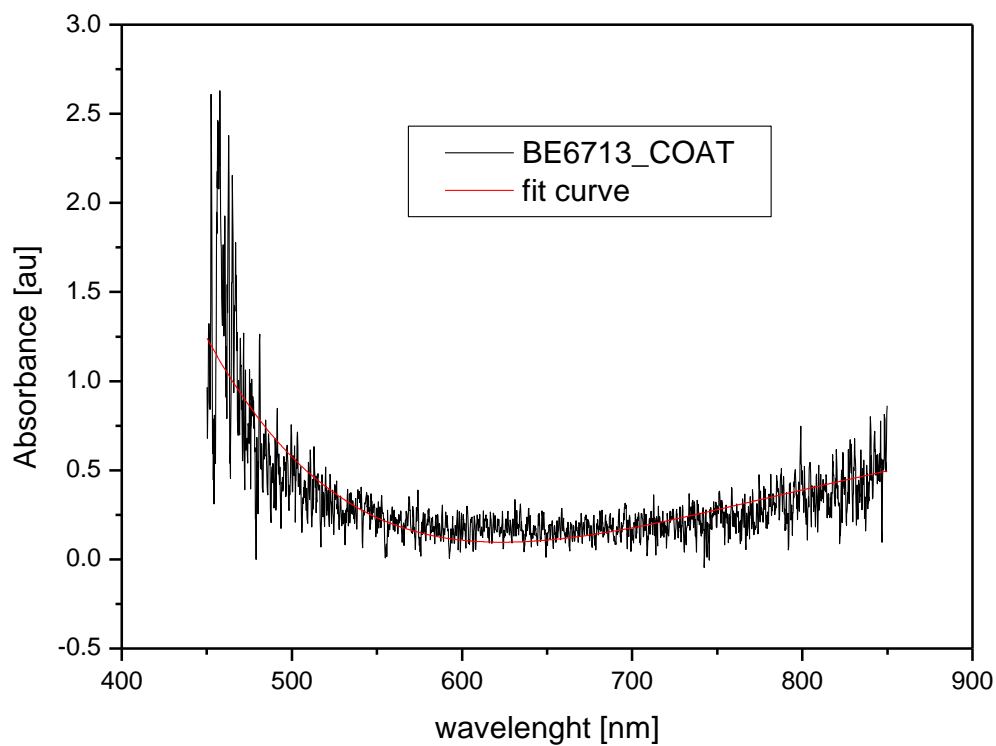
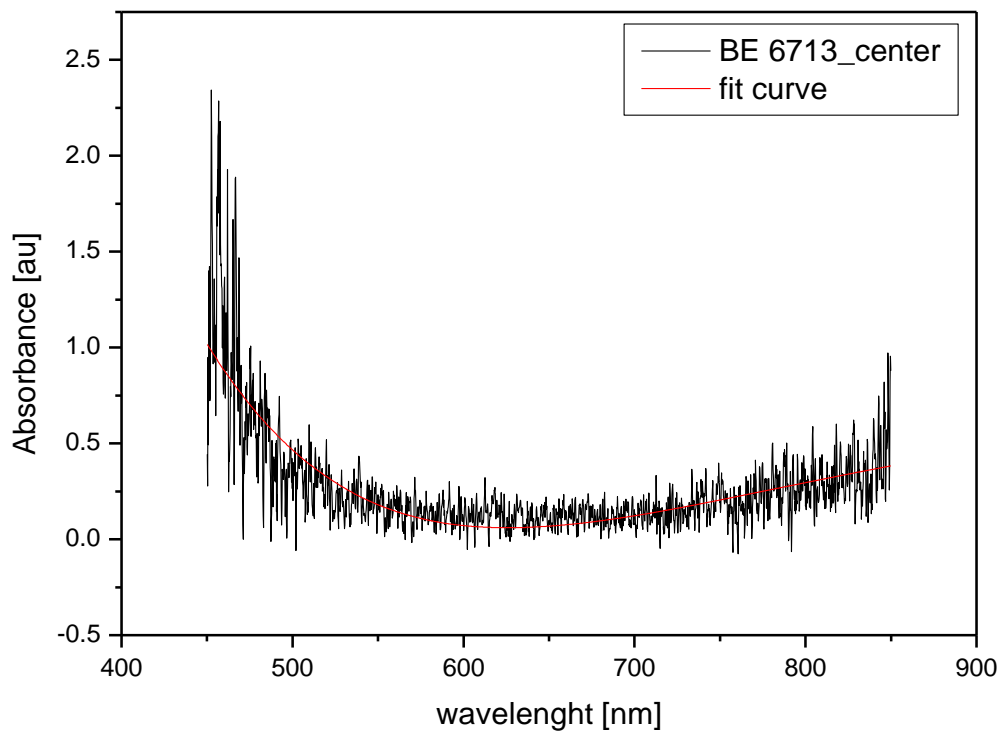
εικ.42. Κατά την εξέταση του ειδωλίου

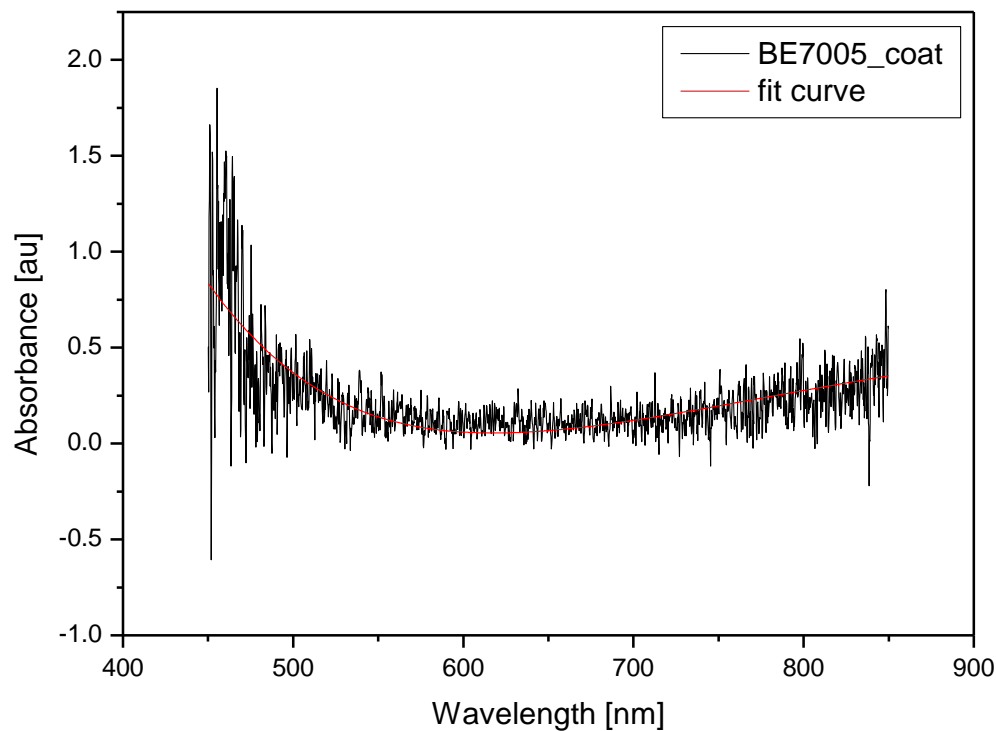
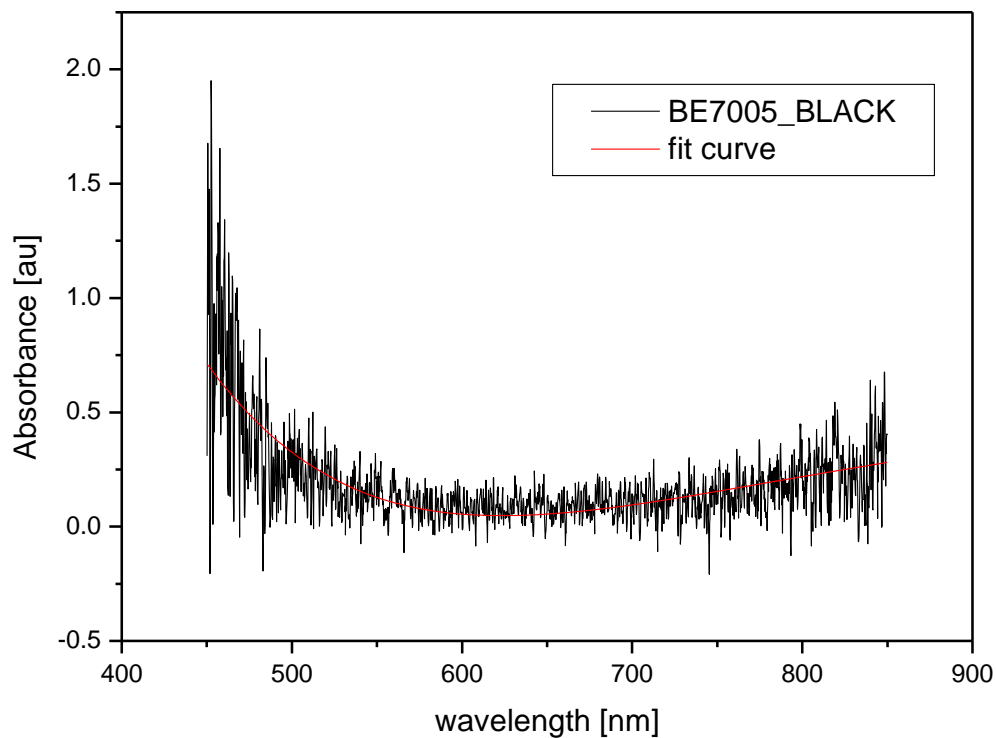


2.4.4 Φάσματα Vis-Nir

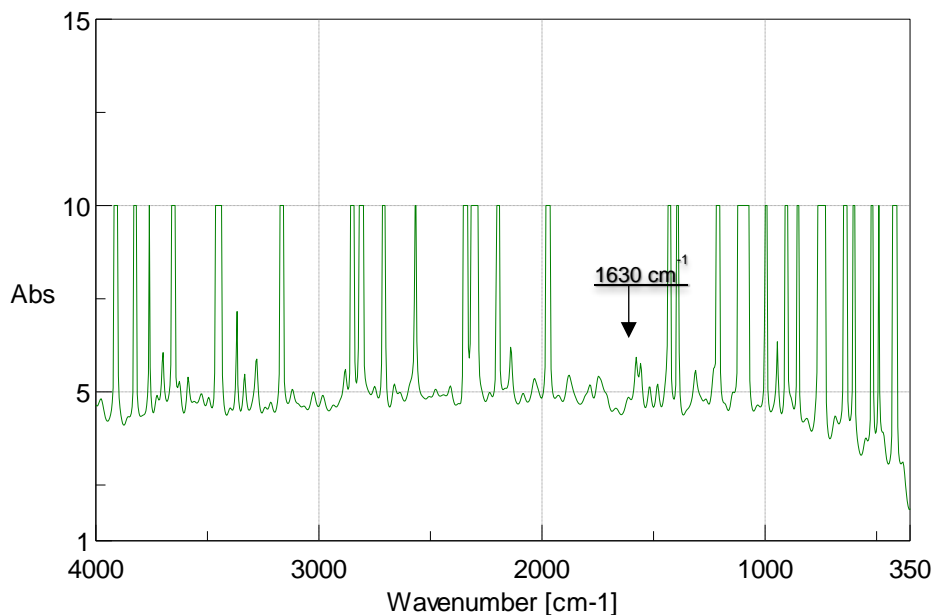




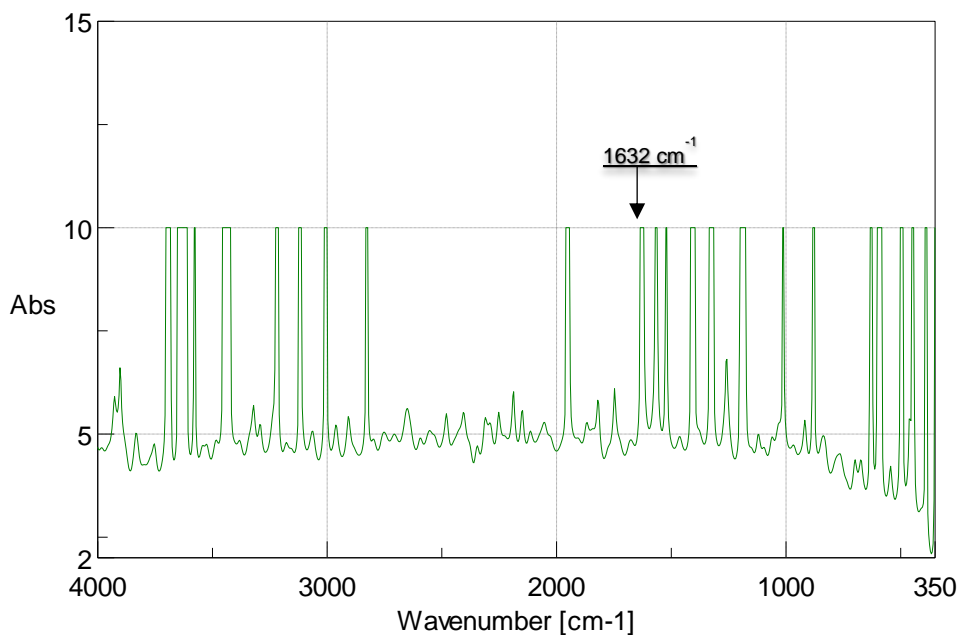




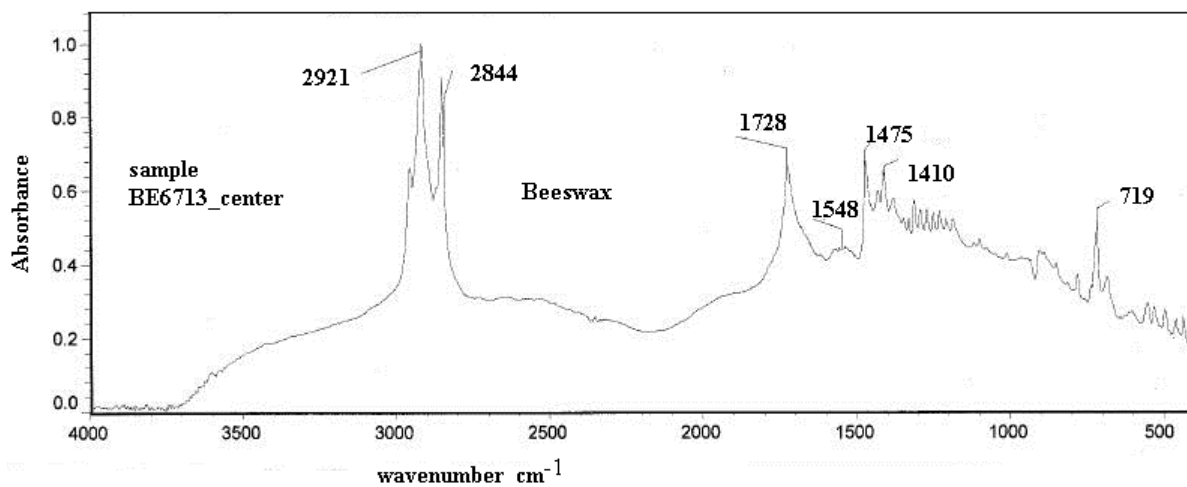
Επεξεργασμένα φάσματα Vis – Nir από nm σε cm^{-1}



Φάσμα IR για τη μέτρηση BE 6722_face



Φάσμα IR για τη μέτρηση BE 6718_coat



Φάσμα IR για τη μέτρηση *BE 6713_center*

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ – ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

3.1 Πίνακας μετρήσεων XRF

Στον πίνακα που ακολουθεί παρατίθενται συγκεντρωτικά τα στοιχεία που αναγνωρίστηκαν ανά μέτρηση XRF για κάθε αντικείμενο. Στο τέλος του πίνακα δίνεται και η στοιχειακή ανάλυση των αλλουβιακών αποθέσεων οι οποίες κάλυπταν τα αντικείμενα.

| Inv. Num | File Name | Measuring Area | Color | Experimental Work | Identification Pigment | |
|---------------------|----------------------|---|---|--|---|------------------|
| BE.6722 | X14_40kV_100μA_1000s | Κεφαλή | Πορτοκαλί | κύρια στοιχεία: Fe ελάσσονα στοιχεία: S, Ti, Cr, Cu, Hg, As | Κιννάβαρι (HgS) | |
| | | Σώμα (ξύλο) | χωρίς χρώμα | κύρια στοιχεία: Fe ελάσσονα στοιχεία: S, Ti, Cr, Cu, Hg, As | | |
| | X14_15kV_100μA_500s | Κεφαλή | Πορτοκαλί | κύρια στοιχεία: Fe ελάσσονα στοιχεία: S, Ti, Cr | Κιννάβαρι (HgS) | |
| | | Σώμα (ξύλο) | χωρίς χρώμα | κύρια στοιχεία: Fe ελάσσονα στοιχεία: S, Ti, Cr | | |
| | BE 6718 | X86_40kV_100μA_1000s | Διακοσμητική ταινία (εξωτερική επιφάνεια) | Μαύρο | κύρια στοιχεία: Fe ελάσσονα στοιχεία: Cu, As | Black Iron Oxide |
| | | | Ξύλο | χωρίς χρώμα | κύρια στοιχεία: Fe ελάσσονα στοιχεία: Cu, As | |
| Εσωτερικό σημείο | | | χωρίς χρώμα | κύρια στοιχεία: Fe ελάσσονα στοιχεία: Cu, As | | |
| X86_15kV_100μA_500s | | Διακοσμητική ταινία (εξωτερική επιφάνεια) | Μαύρο | κύρια στοιχεία: Fe ελάσσονα στοιχεία: Ca, Cu | Black Iron Oxide | |
| | | Ξύλο | χωρίς χρώμα | κύρια στοιχεία: Fe ελάσσονα στοιχεία: S, Ca, Cu | | |
| | | Εσωτερικό σημείο | χωρίς χρώμα | κύρια στοιχεία: Fe ελάσσονα στοιχεία: S, Ca, Cu | | |

| | | | | | |
|--------------------------|--------------------------|--|---|---|---|
| BE 6713 | X 88 40kV_100μΑ 1000s | Περιοχή γύρω από την περίμετρο του κεντρικό ρόδακα | Μαύρο | κύρια στοιχεία: Fe ελάσσονα στοιχεία: : Ni, Cu, As, Hg, Pb, Se | Black Iron Oxide |
| | | Κεντρικός ρόδακας | Πορτοκαλί | κύρια στοιχεία: Fe ελάσσονα στοιχεία: : Ni, Cu, As, Hg, Pb, Se | Red Ochre Realgar Cinnabar |
| | X 88 40kV_100μΑ 1000s | Περιοχή γύρω από την περίμετρο του κεντρικό ρόδακα | Μαύρο | κύρια στοιχεία: Fe ελάσσονα στοιχεία: : S, Ca, Cu | Black Iron Oxide |
| | | Κεντρικός ρόδακας | Πορτοκαλί | κύρια στοιχεία: Fe ελάσσονα στοιχεία: : S, Ca, Cu | Red Ochre Realgar Cinnabar |
| BE 7005 | X103 40kV_100μΑ 1000s | Διακοσμητική ταινία (εξωτερική επιφάνεια) | Μαύρο | κύρια στοιχεία: Fe ελάσσονα στοιχεία: Pb, Br | Black Iron Oxide |
| | | Ξύλο | χωρίς χρώμα | κύρια στοιχεία: Fe ελάσσονα στοιχεία: Pb, Br | |
| | X103 15kV_100μΑ 500s | Διακοσμητική ταινία (εξωτερική επιφάνεια) | Μαύρο | κύρια στοιχεία: Fe ελάσσονα στοιχεία: S, Ca, Ti, Cr | Black Iron Oxide |
| | | Ξύλο | χωρίς χρώμα | κύρια στοιχεία: Fe ελάσσονα στοιχεία: S, Ca, Ti, Cr | |
| Alluvial Deposits | 40kV_100μΑ 1000s | Γλύς | κύρια στοιχεία: Fe, Ca, Si ελάσσονα στοιχεία: : Al, S, Ar, K, Ti, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Pb, Rb, Sr, Y, Zr | | |
| | 15kV_100μΑ 300s | Γλύς | κύρια στοιχεία: Fe, Ca, Si ελάσσονα στοιχεία: : Al, S, Ar, K, Ti, V, Cr, Mn, Ni | | |



3.2 Πίνακες μετρήσεων RAMAN

| ΠΙΝΑΚΑΣ.1 BE 6722 | | | | |
|-------------------|-----------|--|---|--|
| Inv. Num. | File Name | Experiment Work | Database | Identification |
| BE.6722 | ci_w_I4_1 | 235vs, 276w, 340sm | 252vs, 282w, 343m κατά Clark 249vs, 278w, 339m www.irug.org | Cinnabar ¹¹⁴ Κιννάβαρι |
| | | 317, 370 469, 522, 556, 699, 744, 879, 921, 948, 968, 1054, 1070, 1104, 1128, 1202, 1231, 1261, 1296, 1376,1444, 1469, 1557, 1612, 1635 | 311, 371, 460, 529, 556, 706, 741, 882, 926, 950, 970, 1050, 1070, 1106, 1133, 1199, 1233, 1256, 1302, 1372, 1442, 1469, 1565, 1611, 1631, 1649 Vandenabeele P. et al., 2000 | Colophony ¹¹⁵ Κολοφώνιο |
| | | 892, 1062, 1128, 1167, 1296, 1417, 1432, 1467, 1654, 1732 | 890, 1061, 1130, 1171, 1294, 1417, 1439, 1460, 1660, 1735 Vandenabeele P. et al., 2000 | Beeswax ¹¹⁶ Κερί μέλισσας |
| | ci_w_I4_2 | 236vs, 275w(sh), 340sm | 252vs, 282w, 343m κατά Clark 249vs, 278w, 339m www.irug.org | Cinnabar Κιννάβαρι |
| | | 309, 375, 465, 522, 555, 707, 746, 881, 921, 949, 966,1048, 1070, 1104, 1131, 1195, 1231, 1251, 1297, 1373, 1443, 1467, 1570, 1612, 1633, 1644 | 311, 371, 460, 529, 556, 706, 741, 882, 926, 950, 970, 1050, 1070, 1106, 1133, 1199, 1233, 1256, 1302, 1372, 1442, 1469, 1565, 1611, 1631, 1649 Vandenabeele P. et al., 2000 | Colophony Κολοφώνιο |
| | | 894, 1061, 1131, 1170, 1297, 1410, 1436, 1456, 1658, 1735 | 890, 1061, 1130, 1171, 1294, 1417, 1439, 1460, 1660, 1735 Vandenabeele P. et al., 2000 | Beeswax Κερί μέλισσας |
| | ci_w_I4_3 | 236vs, 340sm, 275w | 252vs, 282w, 343m κατά Clark 249vs, 278w, 339m www.irug.org | Cinnabar Κιννάβαρι |
| | | 316, 370, 462, 524, 553, 700, 746, 873, 921, 948, 968, 1048, 1076, 1101, 1130, 1200, 1235, 1254, 1295,1368, 1448, 1467, 1562, 1607,1639, 1648 | 311, 371, 460, 529, 556, 706, 741, 882, 926, 950, 970, 1050, 1070, 1106, 1133, 1199, 1233, 1256, 1302, 1372, 1442, 1469, 1565, 1611, 1631, 1649 Vandenabeele P. et al., 2000 | Colophony Κολοφώνιο |
| | | 890, 1062, 1130, 1168, 1295, 1417,1440, 1462, 1662, 1732 | 890, 1061, 1130, 1171,1294, 1417, 1439, 1460, 1660, 1735, Vandenabeele P. et al., 2000 | Beeswax Κερί μέλισσας |

¹¹⁴<http://www.irug.org/jcamp-details?id=3545> (Laser 785 nm)

<http://www.chem.ucl.ac.uk/resources/raman/> (Laser 632.8 nm)

Scheuermann, Ritter, Raman Spectra of Cinnabar (HgS), Realgar (As4S4) and Orpiment (As2S3), pp.409,410
Liritzis, Katsaros Identification and Characterization of Greek Archeological Samples with the RockHound

¹¹⁵ Vandenabeele P., Wehling B., Moens L., Edwards H., De Reu M., Hooydonk G. Van., 2000, p.264

¹¹⁶ Vandenabeele P., Wehling B., Moens L., Edwards H., De Reu M., Hooydonk G. Van., 2000, p.264



ΠΙΝΑΚΑΣ.2 BE 6718

| Inv. Num. | File Name | Experiment Work | Database | Identification |
|-----------|-----------|--|--|-----------------------------|
| BE 6718 | bl_86_1 | 969m, 1324m, 1577s | 961m, 1325vs, 1580vs κατά Clark | Ivory Black ¹¹⁷ |
| | | 1323m, 1577vs | 1325vs 1580vs κατά Clark | Lamp Black |
| | | 1341vs, 1589vs | 1348vs, 1585vs (κατά chsopensource.org) | |
| | | 246m, 299m, 385w, 481vs, 547w, 689m | 240m, 300m, 385vm, sh 479, 550, 685vm (www.ruff.info) | Black Iron Oxide (Goethite) |
| | | 311, 375, 465, 524, 556, 704, 745, 878, 919, 944, 970, 1047, 1070, 1107, 1132, 1193, 1223, 1255, 1306, 1370, 1437, 1473, 1568, 1614, 1632, 1647 | 311, 371, 460, 529, 556, 706, 741, 882, 926, 950, 970, 1050 1070, 1106, 1133, 1199, 1233 1256, 1302, 1372, 1442, 1469 1565, 1611, 1631, 1649 Vandenabeele P. et al., 2000 | Colophony Κολοφώνιο |
| | | 893, 1060, 1131, 1177, 1293, 1411, 1437, 1465, 1662, 1736 | 890, 1061, 1130, 1171, 1294 1417, 1439, 1460, 1660, 1735 Vandenabeele P. et al., 2000 | Beeswax Κερί μέλισσας |
| | | 1342vs, 1579vs | 1348vs 1585vs (κατά chsopensource.org) | Lamp Black |
| | | 243m, 310m, 383w, 470m, 547, 688m | 240m, 300m, 385vm, sh 479, 550, 685vm (www.ruff.info) | Black Iron Oxide (Goethite) |
| | | 310, 373, 461, 524, 569, 704, 746, 878, 922, 945, 970, 1051, 1070, 1110, 1130, 1194, 1223, 1256, 1307, 1371, 1437, 1473, 1570, 1615, 1632, 1647, | 311, 371, 460, 529, 556, 706, 741, 882, 926, 950, 970, 1050 1070, 1106, 1133, 1199, 1233 1256 1302, 1372, 1442, 1469, 1565, 1611, 1631, 1649 Vandenabeele P. et al., 2000 | Colophony Κολοφώνιο |
| | | 891, 1063, 1131, 1179, 1290, 1411, 1437, 1465, 1662, 1737 | 890, 1061, 1130, 1171, 1294 1417, 1439, 1460, 1660, 1735 Vandenabeele P. et al., 2000 | Beeswax Κερί μέλισσας |

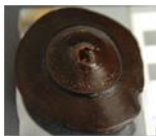
¹¹⁷ Για να ισχύει θα έπρεπε στο XRF εκτός από Ca να ανιχνεύεται και Sr. (βλ.: Larsen, Coluzzi, Cosentino 2016, p. 661)

ΠΙΝΑΚΑΣ.3 BE 6718

| Inv. Num. | File Name | Experiment Work | Database | Identification |
|-----------|-----------|---|---|---|
| | | 1341vs, 1578vs | 1348vs, 1585vs (κατά <i>chsopensource.org</i>) | Lamp Black |
| | | 245m, 310m, 383w, 481vs, 546vs, 688m | 240m, 300m, 385vm, sh 479, 550, 685vm (<i>www.ruff.info</i>) | Black Iron Oxide (Goethite ¹¹⁸) |
| | | 310, 374, 461, 531, 556, 705, 745, 878, 922, 956, 969, 1050, 1070, 1105, 1130, 1199, 1236, 1255, 1305, 1376, 1449, 1473, 1563, 1605, 1632, 1647 | 311, 371, 460, 529, 556, 706, 741, 882, 926, 950, 970, 1050, 1070, 1106, 1133, 1199, 1233, 1256, 1302, 1372, 1442, 1469, 1565, 1611, 1631, 1649 Vandenabeele P. et al., 2000 | Colophony Κολοφώνιο |
| | | 893, 1062, 1130, 1171, 1293, 1411, 1437, 1463, 1663, 1735 | 890, 1061, 1130, 1171, 1294, 1417, 1439, 1460, 1660, 1735 Vandenabeele P. et al., 2000 | Beeswax Κερί μέλισσας |
| | | 1342vs, 1578vs | 1348vs 1585vs (κατά <i>chsopensource.org</i>) | Lamp Black |
| | | 246m, 292m, 375w, 480vs, 547vs, 681w | 240m, 300m, 385vm, sh ,479, 550, 685vm (<i>www.ruff.info</i>) | Black Iron Oxide (Goethite) |
| | | 310, 374, 461, 532, 554, 705, 746, 878, 920, 955, 969, 1050, 1070, 1103, 1130, 1199, 1233, 1256, 1304, 1375, 1448, 1472, 1563, 1608, 1632, 1646 | 311, 371, 460, 529, 556, 706, 741, 882, 926, 950, 970, 1050, 1070, 1106, 1133, 1199, 1233, 1256, 1302, 1372, 1442, 1469, 1565, 1611, 1631, 1649 Vandenabeele P. et al., 2000 | Colophony Κολοφώνιο |
| | | 893, 1062, 1131, 1171, 1295, 1413, 1437, 1462, 1662, 1734 | 890, 1061, 1130, 1171, 1294, 1417, 1439, 1460, 1660, 1735 Vandenabeele P. et al., 2000 | Beeswax Κερί μέλισσας |

¹¹⁸ <http://ruff.info/>

Όλα τα σιδηρούχα μαύρα προέρχονται από την ψημένη Σιένα γιατί στο φάσμα XRF οι κορυφές του Fe βγαίνουν στο 5,89 (Κα) και στο 6,49 (Κβ). *κατά chsopensource.org*



ΠΙΝΑΚΑΣ.4 BE 6713

| Inv. Num. | File Name | Experimental Work | Database | Identification |
|-----------|---------------|--|--|---|
| BE 6713 | bl_w88_6 | 1348, 1587 | 1348vs, 1585vs (κατά chsopensource.org) | Lamp Black |
| | | 239m, 297m, 383m, 474, 553, 690vm | 240m, 300m, 385vm, sh 479, 550, 685vm (www.ruff.info) | Black Iron Oxide (Goethite) |
| | | 312, 367, 464, 522, 553, 710, 740, 887, 935, 946, 974, 1055, 1070, 1107, 1130, 1193, 1230(br) 1252, 1302, 1375, 1446, 1469, 1472, 1568, 1609, 1634, 1642 | 311, 371, 460, 529, 556, 706, 741, 882, 926, 950, 970, 1050, 1070, 1106, 1133, 1199, 1233, 1256, 1302, 1372, 1442, 1469, 1565, 1611, 1631, 1649 <u>Vandenabeele P. et al., 2000</u> | Colophony Κολοφόνιο |
| | | 887, 1060, 1129, 1179, 1295, 1423, 1437, 1458, 1598, 1739 | 890, 1061, 1130, 1171, 1294, 1417, 1439, 1460, 1660, 1735 <u>Vandenabeele P. et al., 2000</u> | Beeswax Κερί μέλισσας |
| | ci_w88_center | 220vs, 280vs, 406m, 496w, 603w | 220vs, 286vs, 402m, 491w, 601w (κατά Clark) | Red Ochre ¹¹⁹ |
| | | 220s, 235(m), 324vm, 343m, 353s, 367w, 378w | 220s, 233m, 327vm, 342m, 353s, 367w, 375w (κατά Clark) | Realgar ¹²⁰ Σανδαράχη |
| | | 255vs, 342m, 280w | 252vs, 343m, 282w(sh) (κατά Clark) | Cinnabar Κιννάβαρι |
| | | 665vw, 682vw, 827w, 1055vs | 665vw, 687vw, 829w, 1050vs (κατά Clark) | Lead Withe ¹²¹ (Cerusite) |
| | | 316, 376, 458, 524, 549, 706, 746, 883, 931, 945, 972, 1055, 1069 (br), 1107, 1128, 1197, 1230, 1259, 1301, 1379, 1440, 1472, 1564, 1613, 1633, 1649vs | 311, 371, 460, 529, 556, 706, 741, 882, 926, 950, 970, 1050, 1070, 1106, 1133, 1199, 1233, 1256, 1302, 1372, 1442, 1469, 1565, 1611, 1631, 1649 <u>Vandenabeele P. et al., 2000</u> | Colophony Κολοφόνιο |
| | | 894, 1057, 1129, 1169, 1291, 1414, 1440, 1458, 1658, 1732 | 890, 1061, 1130, 1171, 1294, 1417, 1439, 1460, 1660, 1735 <u>Vandenabeele P. et al., 2000</u> | Beeswax Κερί μέλισσας |

¹¹⁹ <http://www.chem.ucl.ac.uk/resources/raman/>

¹²⁰ <http://www.chem.ucl.ac.uk/resources/raman/>

¹²¹ Larsen, Coluzzi, Cosentino 2016, p. 662

Katsaros, Liritzis, Laskaris, 2010, p.75



ΠΙΝΑΚΑΣ.5 BE 6713

| Inv. Num. | File Name | Experimental Work | Database | Identification |
|-----------|-----------------|---|--|---|
| BE 6713 | bl_w88_6a | 1348w, 1590w | 1348vs, 1585vs (κατά chsource.org) | Lamp Black |
| | | 236m, 303m, 390w, 476, 544, 687w | 240m, 300m, 385vm, sh 479, 550, 685vm (www.rruff.info) | Black Iron Oxide (Goethite) |
| | | 310, 368, 464, 522, 554, 702, 738, 885, 917, 953, 974, 1055, 1071, 1105, 1129, 1193, 1232, 1252, 1300, 1376, 1448, 1470, 1563, 1610, 1633, 1642 | 311, 371, 460, 529, 556, 706, 741, 882, 926, 950, 970, 1050, 1070, 1106, 1133, 1199, 1233, 1256, 1302, 1372, 1442, 1469, 1565, 1611, 1631, 1649 <u>Vandenabeele P. et al., 2000</u> | Colophony Κολοφώνιο |
| | | 885, 1059, 1129, 1178, 1296, 1422, 1434, 1459, 1658, 1738 | 890, 1061, 1130, 1171, 1294, 1417, 1439, 1460, 1660, 1735 <u>Vandenabeele P. et al., 2000</u> | Beeswax Κερί μέλισσας |
| | ci_w88_center-a | 220vs, 280vs, 402m, 497w, 601w | 220vs, 286vs, 402m, 491w, 601w (Clark) | Red Ochre¹²² Iron oxide |
| | | 220vs, 235m, 322vm, 343m, 353s, 367w, 378w | 220s, 233m, 327vm, 342m, 353s, 367w, 375w (Clark) | Realgar¹²³ Σανδαράχη |
| | | 256m, 343m, 280w, | 252vs, 343m, 282w(sh) (Clark) | Cinnabar Κιννάβαρι |
| | | 665w, 682w, 828w, 1056m | 665vw, 687vw, 829vw, 1050vs (Clark) | Lead Withe¹²⁴ (Cerusite) |
| | | 315, 378, 458, 522, 549, 705, 738, 881, 931, 950, 973, 1056, 1079, 1106, 1129, 1198, 1234, 1261, 1300, 1379, 1439, 1472, 1563, 1613, 1633, 1650 | 311, 371, 460, 529, 556, 706, 741, 882, 926, 950, 970, 1050, 1070, 1106, 1133, 1199, 1233, 1256, 1302, 1372, 1442, 1469, 1565, 1611, 1631, 1649 <u>Vandenabeele P. et al., 2000</u> | Colophony Κολοφώνιο |
| | | 893, 1061, 1130, 1170, 1292, 1421, 1434, 1469, 1659, 1732 | 890, 1061, 1130, 1171, 1294, 1417, 1439, 1460, 1660, 1735 <u>Vandenabeele P. et al., 2000</u> | Beeswax Κερί μέλισσας |

¹²² <http://www.chem.ucl.ac.uk/resources/raman/>

¹²³ <http://www.chem.ucl.ac.uk/resources/raman/>

¹²⁴ Larsen, Coluzzi, Cosentino 2016, p. 662

Katsaros, Liritzis, Laskaris, 2010, p.75



ΠΙΝΑΚΑΣ.6 BE 7005

| Inv. Num. | File Name | Experimental Work | Database | Identification |
|-----------|-----------|--|--|--------------------------------|
| BE 7005 | bl_103_1 | 1330, 1589 | 1325vs 1580vs (κατά Clark) | Lamp Black |
| | | 241m, 297m, 384m, 475, 558, 682 | 240m, 300m, 385vm, sh 479, 550, 685vm (www.ruff.info) | Black Iron Oxide (Goethite) |
| | | 311, 365, 462, 527, 558, 703, 739, 877, 924, 943, 1052, 1073 1109, 1139, 1193, 1238, 1257, 1306, 1372, 1449, 1464 1564, 1611, 1633, 1642 | 311, 371, 460, 529, 556, 706, 741, 882, 926, 950, 970, 1050, 1070, 1106, 1133, 1199, 1233, 1256, 1302, 1372, 1442, 1469, 1565, 1611, 1631, 1649 <i>Vandenabeele P. et al., 2000</i> | Colophony Κολοφώνιο |
| | | 890, 1063, 1127, 1169, 1296, 1411, 1439, 1436, 1656, 1728 | 890, 1061, 1130, 1171, 1294, 1417, 1439, 1460, 1660, 1735 <i>Vandenabeele P. et al., 2000</i> | Beeswax Κερί μέλισσας |
| | bl_103_2 | 1330, 1579 | 1325vs 1580vs (κατά Clark) | Lamp Black |
| | | 234m, 296m, 383w, 475w, 554, 682 | 240m, 300m, 385vm, sh 479, 550, 685vm (www.ruff.info) | Black Iron Oxide (Goethite) |
| | | 306, 365, 462, 535, 554, 708, 742, 872, 922, 954, 965, 1050 1108, 1136, 1192, 1239 1256, 1303, 1372, 1447, 1463, 1565 1612, 1634, 1647 | 311, 371, 460, 529, 556, 706, 741, 882, 926, 950, 970, 1050, 1070, 1106, 1133, 1199, 1233, 1256, 1302, 1372, 1442, 1469, 1565, 1611, 1631, 1649 <i>Vandenabeele P. et al., 2000</i> | Colophony Κολοφώνιο |
| | | 891 1061, 1122, 1170, 1296, 1417, 1438, 1460, 1660, 1738 | 890, 1061, 1130, 1171, 1294, 1417, 1439, 1460, 1660, 1735 <i>Vandenabeele P. et al., 2000</i> | Beeswax Κερί μέλισσας |

3.3 Πίνακας μετρήσεων Vis-Nir /FTIR

Μετά την επεξεργασία των φασμάτων και την μετατροπή των μονάδων μέτρησης του άξονα X από nm σε cm^{-1} καταρτίστηκε πίνακας των μετρήσεων για κάθε αντικείμενο.

| Inv. Num. | File Name | Experiment Work | Database | Identification |
|-----------|----------------|--|---|--|
| BE 6722 | BE 6722_face | 750,860,1098,1120,1220,1400,1450,1630,1680, 2870,29003040,3475 | 714,745,824,1179,1242,1384,1458,1696, 2870, 2935, 3075, 3443 <u>Daher, Pimenta, Bellot - Gurlet, 2014, p.339</u> | Colophony ¹²⁵ Κολοφόνιο |
| BE 6718 | BE 6718_coat | 700,770,840,1198,1270,1632,1680,2835, 3000, 3060, 3445 | 714,745,824,1179,1242,1384,1458,1696, 2870, 2935, 3075, 3443 <u>Daher, Pimenta, Bellot - Gurlet, 2014, p.339</u> | Colophony Κολοφόνιο |
| BE 6713 | BE 6713_center | 719, 1410, 1475, 1548, 1728, 2844, 2921 | 722, 1416, 1467, 1585, 1736, 2856, 2930(www.irug.org/) | Beeswax ¹²⁶ Κερί μέλισσας |

¹²⁵Daher, Pimenta, Bellot - Gurlet, 2014, p.339

<http://www.irug.org/jcamp-details?id=364>

¹²⁶ Beeswax:

<http://www.irug.org/search-spectral-database?spectra front form filter%5Bkeyword%5D%5Btext%5D=beeswax&spectra front form filter%5Bdata type%5D=&spectra front form filter%5Bmaterial class%5D=>

3.4 Αποτελέσματα Μετρήσεων

Αξιολογώντας και συνεκτιμώντας τα δεδομένα των μετρήσεων των τριών μεθόδων, τα αποτελέσματα για κάθε αντικείμενο διαμορφώνονται ως εξής:

Ειδώλιο γυναικείας μορφής BE 6722

Τα σημεία που αναλύθηκαν στο ειδώλιο είναι μια πολύ μικρή περιοχή του κεφαλόδεσμου στην αριστερή πλευρά της κεφαλής, η οποία διατηρεί κόκκινο χρώμα, και μια περιοχή στο λαιμό, στην οποία δεν εντοπίστηκαν ίχνη χρώματος – ακόσμητο ξύλο – αλλά η συμμετοχή της στην έρευνα θα συμβάλει καθοριστικά στη μελέτη του αντικειμένου. Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να αναφερθεί ότι το ειδώλιο εμφανίζει διαφορετικού βαθμού αλλοιώσεις στις επιφάνειές του. Αυτό γίνεται εύκολα αντιληπτό αν παρατηρήσει κανείς ότι στην αριστερή πλευρά της κεφαλής διατηρεί περίτεχνη διακόσμηση στην κόμη και τον κεφαλόδεσμο, ενώ κανένα από αυτά τα χαρακτηριστικά δεν έχει διασωθεί στην δεξιά πλευρά του αντικειμένου. Εξάλλου, ακόμα και αυτή η πολύ μικρή περιοχή που διατηρεί χρώμα είναι ένδειξη της κατάστασης διατήρησής του. Συνολικά πραγματοποιήθηκαν τέσσερις μετρήσεις XRF, τρεις μετρήσεις Raman και δύο μετρήσεις IR.

Από τις μετρήσεις XRF της κόκκινης περιοχής στον κεφαλόδεσμο του ειδωλίου BE 6722 διαπιστώνεται η ισχυρή παρουσία του σιδήρου [Fe], καθώς και παρουσία του υδραργύρου [Hg] και του θείου [S] ως ελάχιστα στοιχεία της ανάλυσης, σε συνδυασμό με το αρσενικό [As]. Λαμβάνοντας υπόψιν το χρώμα του αντικειμένου κατά την οπτική παρατήρηση, θα μπορούσε να θεωρηθεί πως πρόκειται για ένα συνδυασμό κόκκινων χρωστικών, όπως το κιννάβαρι, η κόκκινη ώχρα και η σανδαράχη.

Ωστόσο, ο σίδηρος [Fe], ο υδράργυρος [Hg] το θείο [S] και το αρσενικό [As], με μικρότερη βεβαίως ένταση, εμφανίζονται και τις μετρήσεις της «ακόσμητης» επιφάνειας του ξύλου. Αυτό θα μπορούσε να ερμηνευθεί ως αποτέλεσμα της φθοράς των χρωστικών αλλά και εξ' αιτίας του περιβάλλοντος ταφής του αντικειμένου.

Το νερό, ως καθοριστικό στοιχείο της ένυδρης κατάστασης του αντικειμένου, μπορεί να «μεταφέρει» ως μέσο διάλυσης και εμποτισμού στη μάζα του ξύλου στοιχεία προερχόμενα από κατάλοιπα της διαβρωμένης χρωστικής αλλά και από την ιλύ που περιέβαλε το εύρημα κατά την ταφή του.

Από την επεξεργασία των μετρήσεων των φασμάτων Raman της κόκκινης περιοχής του αντικειμένου ταυτοποιήθηκε ως χρωστική μόνο το κιννάβαρι, καθώς και στις τρεις μετρήσεις

αναγνωρίστηκαν οι χαρακτηριστικές κορυφές της (ενδεικτικά αναφέρονται οι κορυφές 235cm^{-1} , 276cm^{-1} , 340cm^{-1} από τη μέτρηση *ci_w_14_1* (βλ. ΠΙΝΑΚΑΣ.1 BE 6722).

Καθώς κατά την περαιτέρω διερεύνηση του φάσματος δεν αναγνωρίστηκαν άλλες χρωστικές, θα μπορούσε η παρουσία του σιδήρου [Fe], του θείου [S] και του αρσενικού [As] στο φάσμα XRF να αποδοθεί είτε στην ορυκτολογική προέλευση της χρωστικής, καθώς το κιννάβαρι¹²⁷ συνδέεται και με άλλα ορυκτά όπως π.χ. ο σιδηροπυρίτης και ο μαρκασίτης κ.α., είτε στο περιβάλλον ταφής του αντικειμένου.

Η επεξεργασία των φασμάτων Raman όμως αποκάλυψε και άλλες πληροφορίες για το χρώμα, καθώς κατέστη δυνατή η αναγνώριση του συνδετικού μέσου της χρωστικής και του επικαλυπτικού ολόκληρης της ξύλινης επιφάνειας.

Έτσι, ως συνδετικό μέσο της χρωστικής ταυτοποιήθηκε το κερί της μέλισσας εξ αιτίας της παρουσίας των κορυφών 892cm^{-1} , 1062cm^{-1} , 1128cm^{-1} , 1167cm^{-1} , 1296cm^{-1} , 1417cm^{-1} , 1432cm^{-1} , 1467cm^{-1} , 1654cm^{-1} , 1732cm^{-1} , ενώ ως επικαλυπτικό ολόκληρης της ξύλινης επιφάνειας αναγνωρίστηκε το κολοφώνιο από την παρουσία των κορυφών 317cm^{-1} , 370cm^{-1} , 469cm^{-1} , 522cm^{-1} , 556cm^{-1} , 699cm^{-1} , 744cm^{-1} , 879cm^{-1} , 921cm^{-1} , 948cm^{-1} , 968cm^{-1} , 1054cm^{-1} , 1070cm^{-1} , 1104cm^{-1} , 1128cm^{-1} , 1202cm^{-1} , 1231cm^{-1} , 1261cm^{-1} , 1296cm^{-1} , 1376cm^{-1} , 1444cm^{-1} , 1469cm^{-1} , 1557cm^{-1} , 161cm^{-1} , 1635cm^{-1} (ενδεικτικά παρατίθενται οι κορυφές της μέτρησης *ci_w_14_1*)¹²⁸ (βλ. ΠΙΝΑΚΑΣ.1 BE 6722).

Σκεύος BE 6718

Στο σκεύους με αρ. κατ. BE 6718 μελετήθηκαν οι μαύρες διακοσμητικές ταινίες που εναλλάσσονται με την εγχάρακτη διακόσμηση, καθώς και δύο «ακόσμητες» περιοχές στην εξωτερική και εσωτερική επιφάνεια του αντικειμένου. Πραγματοποιήθηκαν συνολικά έξι μετρήσεις XRF, τέσσερις μετρήσεις Raman και δύο μετρήσεις IR.

Κατά τις μετρήσεις XRF στις διακοσμητικές μαύρες ταινίες διαπιστώθηκε η έντονη παρουσία του σιδήρου [Fe] ως κύριου στοιχείου, του ασβεστίου [Ca] ως ελάσσονος στοιχείου αλλά και ιχνοστοιχείων όπως του χαλκού [Cu], και του αρσενικού [As]. Η παρουσία αυτών των

¹²⁷ Κινναβαρίτης

<https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%9A%CE%B9%CE%BD%CE%BD%CE%B1%CE%B2%CE%B1%CF%81%CE%AF%CF%84%CE%B7%CF%82>

¹²⁸ Vandenabeele, Wehling, Moens, Edwards, De Reu., Hooydonk, 2000, p.264

στοιχείων θα μπορούσε να παραπέμπει σε κάποια μαύρη σιδηρούχα ένωση αλλά και στο μαύρο του άνθρακα εξ' αιτίας του ασβεστίου [Ca], το οποίο ως έλασσον στοιχείο εμφανίζεται εκτός από τις σιδηρούχες χρωστικές και σε χρωστικές του μαύρου του άνθρακα, όπως το ivory black ή lamp black¹²⁹ κλπ.

Οι μετρήσεις Raman εδώ έρχονται να αποσαφηνίσουν τα δεδομένα και να δείξουν πως το μαύρο χρώμα σε αυτήν την περίπτωση είναι αποτέλεσμα δύο χρωστικών και συγκεκριμένα του γκαϊτίτη¹³⁰ και του μαύρου της αιθάλης, καθώς για τον γκαϊτίτη εντοπίστηκαν οι κορυφές 246 cm^{-1} , 299 cm^{-1} , 385 cm^{-1} , 481 cm^{-1} , 547 cm^{-1} , 689 cm^{-1} ενώ για το μαύρο της αιθάλης αντίστοιχα αναγνωρίστηκαν οι κορυφές 1341 cm^{-1} , 1578 cm^{-1} . Η επιβεβαίωση όμως πως πρόκειται για μαύρο της αιθάλης και όχι για άλλες χρωστικές του μαύρου του άνθρακα γίνεται αμφίδρομα, καθώς στο φάσμα XRF της μαύρης περιοχής η παρουσία το ασβεστίου [Ca] είναι εντονότερη απ' ό,τι στις άλλες δύο ακόσμητες περιοχές του αντικειμένου που μετρήθηκαν. Επίσης, εκτός από το ασβέστιο [Ca] δεν εμφανίζονται άλλα στοιχεία, όπως για παράδειγμα το Sr τα οποία θα μπορούσαν να παραπέμπουν και σε άλλες χρωστικές του μαύρου του άνθρακα¹³¹.

Αν και σε αυτή την περίπτωση η κατάσταση διατήρησης του αντικειμένου θα μπορούσε γενικά να χαρακτηριστεί καλή, αυτό δε σημαίνει ότι το ξύλο δεν είναι βιοαλλιωμένο (εξ αιτίας της ένυδρης κατάστασης διατήρησής του) και ότι μέρος των χρωστικών δεν έχουν φθαρεί ώστε και πάλι το νερό να παίζει το ρόλο του, μεταφέροντας στοιχεία από το περιβάλλον στη μάζα του ξύλου. Το ίδιο συμβαίνει και στις ακόσμητες περιοχές του αντικειμένου.

Συνεχίζοντας στην επεξεργασία των φασμάτων Raman για τον προσδιορισμό του οργανικού μέρους του χρώματος, ταυτοποιήθηκε και πάλι το κερι της μέλισσας ως συνδετικό μέσο με την αναγνώριση των κορυφών 893 cm^{-1} , 1060 cm^{-1} , 1131 cm^{-1} , 1177 cm^{-1} , 1293 cm^{-1} , 1411 cm^{-1} , 1437 cm^{-1} , 1465 cm^{-1} , 1662 cm^{-1} , 1736 cm^{-1} , ενώ το κολοφώνιο ταυτοποιήθηκε και πάλι ως επικαλυπτικό με τις κορυφές 311 cm^{-1} , 375 cm^{-1} , 465 cm^{-1} , 524 cm^{-1} , 556 cm^{-1} , 704 cm^{-1} , 745 cm^{-1} , 878 cm^{-1} , 919 cm^{-1} , 944 cm^{-1} , 970 cm^{-1} , 1047 cm^{-1} , 1070 cm^{-1} , 1107 cm^{-1} , 1132 cm^{-1} , 1193 cm^{-1} , 1223 cm^{-1} , 1255 cm^{-1} , 1306 cm^{-1} , 1370 cm^{-1} , 1437 cm^{-1} , 1473 cm^{-1} , 1568 cm^{-1} , 1614 cm^{-1} , 1632 cm^{-1} , 1647 cm^{-1} (ενδεικτικά παρατίθενται οι κορυφές της μέτρησης *bl_86_1*), (για το σύνολο των μετρήσεων Raman δείτε ΠΙΝΑΚΑΣ.2 BE 6718 και ΠΙΝΑΚΑΣ.3 BE 6718).

¹²⁹ Larsen, Coluzzi, Consentino, 2016, p.661

¹³⁰ David, Edwards, Farwell, De Faria, 2001, p.467

¹³¹ Larsen, Coluzzi, Consentino, 2016, p.661

Πώμα πυξίδας BE 6713

Στο πώμα της πυξίδας *BE 6713* αναλύθηκαν δύο χρωματικές περιοχές, η μία στον κεντρικό ρόδακα γύρω από την οπή του κομβίου, όπου σώζονται ίχνη κοκκινωπού χρώματος, και η άλλη γύρω από την περιφέρεια του κεντρικού ρόδακα, όπου σώζεται μαύρο χρώμα. Η κατάσταση διατήρησης της χρωματικής επιφάνειας και στις δύο περιοχές θα μπορούσε να χαρακτηριστεί υπολειμματική. Σε αυτό το αντικείμενο πραγματοποιήθηκαν τέσσερις μετρήσεις XRF, τέσσερις μετρήσεις Raman και δύο μετρήσεις IR.

Ξεκινώντας από τα φάσματα XRF της κοκκινωπής περιοχής, έχουμε έντονη παρουσία του σιδήρου [Fe], του θείου [S], του ασβεστίου [Ca] ως κύριο και ελάσσονα στοιχεία αντίστοιχα αλλά και την εμφάνιση του αρσενικού [As] του μολύβδου [Pb] του χαλκού [Cu], του νικελίου [Ni] και του σεληνίου [Se] ως ιχνοστοιχεία. Οι υποθέσεις για κόκκινες χρωστικές με βάση τα στοιχεία του XRF θα μπορούσαν να είναι αρκετές, χωρίς όμως να μπορούν να υποστηριχθούν με βεβαιότητα. Τα φάσματα Raman και σε αυτήν την περίπτωση έρχονται να συνδέσουν τα δεδομένα και να αποσαφηνίσουν την εικόνα του αντικειμένου. Αναγνωρίστηκαν τελικά η κόκκινη ώχρα (αιματίτης¹³²) από τις κορυφές 220 cm⁻¹, 280 cm⁻¹, 406 cm⁻¹, 496 cm⁻¹, 603 cm⁻¹ η κόκκινη σανδαράχη με κορυφές 220 cm⁻¹, 235 cm⁻¹, 324 cm⁻¹, 343 cm⁻¹, 353 cm⁻¹, 367 cm⁻¹, 378 cm⁻¹ και το κιννάβαρι¹³³ με τις κορυφές 255 cm⁻¹, 342 cm⁻¹, 280 cm⁻¹ (ενδεικτικά παρατίθενται οι κορυφές της μέτρησης *bl_88_center*. Η πλήρης παρουσίαση όλων των μετρήσεων γίνεται στο **ΠΙΝΑΚΑΣ.4 BE 6713** και **ΠΙΝΑΚΑΣ.5 BE 6713**).

Ταυτοποιήθηκε επίσης μια λευκή χρωστική και συγκεκριμένα το λευκό του μολύβδου 665 cm⁻¹, 682 cm⁻¹, 827 cm⁻¹, 1055 cm⁻¹. Εδώ το λευκό του μολύβδου προέρχεται από τον κερουσίτη¹³⁴, καθώς οι κορυφές στις οποίες εμφανίζεται ο μολύβδος σύμφωνα με το φάσμα XRF είναι στα 10,50 (L_a) και 12.62 (L_β) keV και «δείχνουν» τον βασικό ανθρακικό μολύβδο.

Στα φάσματα XRF της μαύρης περιοχής εντοπίστηκαν τα ίδια στοιχεία όπως και στην κοκκινωπή περιοχή, μόνο που εδώ μπορεί κανείς να παρατηρήσει ότι η παρουσία του σιδήρου είναι μικρότερη.

¹³² David, Edwards, Farwell, De Faria, 2001, p.467

¹³³ Scheuermann, and Ritter, p. 409

Caggiani, Cosentino, Mangone, p.125

¹³⁴ Larsen, Coluzzi, Consentino, 2016, p.662

www.ijcs.uaic.ro

Τα φάσματα Raman επιβεβαίωσαν και εδώ την παρουσία σιδηρούχας χρωστικής, η οποία συνυπάρχει με το μαύρο του άνθρακα. Έτσι, ταυτοποιήθηκε ο γκαϊτίτης με τις κορυφές 239 cm^{-1} , 297 cm^{-1} , 383 cm^{-1} , 474 cm^{-1} , 553 cm^{-1} , 690 cm^{-1} και το μαύρο της αιθάλης με τις κορυφές 1348 cm^{-1} και 1587 cm^{-1} (ενδεικτικά παρατίθενται οι κορυφές της μέτρησης *bl_88_6*). Η πλήρης παρουσίαση όλων των μετρήσεων γίνεται στο **ΠΙΝΑΚΑΣ.4 BE 6713** και **ΠΙΝΑΚΑΣ.5 BE 6713**).

Η διερεύνηση των οργανικών ενώσεων και στις δύο χρωματικές περιοχές του αντικειμένου μέσα από τα φάσματα Raman κατέδειξε και πάλι πως το συνδετικό μέσο είναι το κερί μέλισσας μέσα από τις κορυφές 894 cm^{-1} , 1057 cm^{-1} , 1129 cm^{-1} , 1169 cm^{-1} , 1291 cm^{-1} , 1414 cm^{-1} , 1440 cm^{-1} , 1458 cm^{-1} , 1658 cm^{-1} , 1732 cm^{-1} (ενδεικτικά μέτρηση *bl_88_center*) και 887 cm^{-1} , 1060 cm^{-1} , 1129 cm^{-1} , 1179 cm^{-1} , 1295 cm^{-1} , 1423 cm^{-1} , 1437 cm^{-1} , 1458 cm^{-1} , 1598 cm^{-1} , 1739 cm^{-1} (ενδεικτικά κορυφές της μέτρησης *bl_88_6*) και το κολοφώνιο ως επικαλυπτικό από τις κορυφές 316 cm^{-1} , 376 cm^{-1} , 458 cm^{-1} , 524 cm^{-1} , 549 cm^{-1} , 706 cm^{-1} , 746 cm^{-1} , 883 cm^{-1} , 931 cm^{-1} , 945 cm^{-1} , 972 cm^{-1} , 1055 cm^{-1} , 1069 cm^{-1} , 1107 cm^{-1} , 1128 cm^{-1} , 1197 cm^{-1} , 1230 cm^{-1} , 1259 cm^{-1} , 1301 cm^{-1} , 1379 cm^{-1} , 1440 cm^{-1} , 1472 cm^{-1} , 1564 cm^{-1} , 1613 cm^{-1} , 1633 cm^{-1} , 1649 cm^{-1} (ενδεικτικά κορυφές της μέτρησης *bl_88_center*) και 312 cm^{-1} , 367 cm^{-1} , 464 cm^{-1} , 522 cm^{-1} , 553 cm^{-1} , 710 cm^{-1} , 740 cm^{-1} , 887 cm^{-1} , 935 cm^{-1} , 946 cm^{-1} , 974 cm^{-1} , 1055 cm^{-1} , 1070 cm^{-1} , 1107 cm^{-1} , 1130 cm^{-1} , 1193 cm^{-1} , 1230 cm^{-1} , 1252 cm^{-1} , 1302 cm^{-1} , 1375 cm^{-1} , 1446 cm^{-1} , 1469 cm^{-1} , 1472 cm^{-1} , 1568 cm^{-1} , 1609 cm^{-1} , 1634 cm^{-1} , 1642 cm^{-1} (ενδεικτικά κορυφές της μέτρησης *bl_88_6*)

(για τη συνολική παρουσίαση των μετρήσεων του αντικειμένου δείτε στο **ΠΙΝΑΚΑΣ.4 BE 6713** και **ΠΙΝΑΚΑΣ.5 BE 6713**)

Τμήμα σώματος πυξίδας BE 7005

Στο τμήμα της πυξίδας με αρ. κατ. *BE 7005* εξετάστηκαν οι μαύρες διακοσμητικές ταινίες που κοσμούν εξωτερικά την επιφάνειά της αλλά και μια ακόσμητη - χωρίς χρώμα - περιοχή του αντικειμένου. Σε αυτό το αντικείμενο έγιναν τέσσερις μετρήσεις XRF, τέσσερις μετρήσεις Raman και δύο μετρήσεις IR

Από τα φάσματα XRF συμπεραίνει κανείς πως πρόκειται και πάλι για μια σιδηρούχα μαύρη χρωστική, καθώς εμφανίζεται και πάλι ο σίδηρος [Fe] ως κύριο στοιχείο ενώ το θείο [S], και το ασβέστιο [Ca] ως ελάσσονα στοιχεία. Είναι σκόπιμο σε αυτό το σημείο να επισημανθεί

πως η κορυφή του ασβεστίου [Ca] εμφανίζεται μόνο στη μέτρηση της μαύρης χρωστικής. Όπως ήδη έχει αναφερθεί και στα προηγούμενα αντικείμενα με μαύρο χρώμα, η παρουσία του [Ca] σχετίζεται με την σιδηρούχα χρωστική αλλά και με το μαύρο της αιθάλης.

Ενδιαφέρον παρουσιάζει επίσης η παρατήρηση ότι στη μέτρηση της ακόσμησης περιοχής η παρουσία του σιδήρου είναι εντονότερη από εκείνη που εμφανίζει στη μαύρη περιοχή. Προφανώς και σε αυτήν την περίπτωση ο μηχανισμός διάχυσης στοιχείων από το περιβάλλον ταφής του αντικειμένου στη μάζα του ξύλου με τη βοήθεια του νερού ευθύνεται για την εντονότερη παρουσία του σιδήρου [Fe] στην ακόσμητη περιοχή.

Τα φάσματα Raman έρχονται και πάλι να πιστοποιήσουν τον γκαϊτίτη μέσα από τις κορυφές 241 cm^{-1} , 297 cm^{-1} , 384 cm^{-1} , 475 cm^{-1} , 558 cm^{-1} , 682 cm^{-1} για τη μέτρηση *bl_103_1* και τις κορυφές 234 cm^{-1} , 296 cm^{-1} , 383 cm^{-1} , 475 cm^{-1} , 554 cm^{-1} , 682 cm^{-1} για τη μέτρηση *bl_103_2* ενώ το μαύρο της αιθάλης ταυτοποιείται από τις κορυφές 1330 cm^{-1} και 1589 cm^{-1} για τη για τη μέτρηση *bl_103_1*, ενώ για τη μέτρηση *bl_103_2* με τις κορυφές 1330 cm^{-1} και 1579 cm^{-1} .

Επίσης ταυτοποιήθηκε ως συνδετικό μέσο το κερί της μέλισσας με τις κορυφές 890 cm^{-1} , 1063 cm^{-1} , 1127 cm^{-1} , 1169 cm^{-1} , 1296 cm^{-1} , 1411 cm^{-1} , 1439 cm^{-1} , 1436 cm^{-1} , 1656 cm^{-1} , 1728 cm^{-1} για την μέτρηση *bl_103_1* και 891 cm^{-1} , 1061 cm^{-1} , 1122 cm^{-1} , 1170 cm^{-1} , 1296 cm^{-1} , 417 cm^{-1} , 1438 cm^{-1} , 1460 cm^{-1} , 1660 cm^{-1} , 1738 cm^{-1} για τη δεύτερη μέτρηση *bl_103_2*.

Το κολοφώνιο αναγνωρίστηκε και σε αυτήν την περίπτωση ως επικαλυπτικό με τις κορυφές 311 cm^{-1} , 365 cm^{-1} , 462 cm^{-1} , 527 cm^{-1} , 558 cm^{-1} , 703 cm^{-1} , 739 cm^{-1} , 877 cm^{-1} , 924 cm^{-1} , 943 cm^{-1} , 1052 cm^{-1} , 1073 cm^{-1} , 1109 cm^{-1} , 1139 cm^{-1} , 1193 cm^{-1} , 1238 cm^{-1} , 1257 cm^{-1} , 1306 cm^{-1} , 1372 cm^{-1} , 1449 cm^{-1} , 1464 cm^{-1} , 1564 cm^{-1} , 1611 cm^{-1} , 1633 cm^{-1} , 1642 cm^{-1} στη μέτρηση *bl_103_1* και με τις κορυφές 306 cm^{-1} , 365 cm^{-1} , 462 cm^{-1} , 535 cm^{-1} , 554 cm^{-1} , 708 cm^{-1} , 742 cm^{-1} , 872 cm^{-1} , 922 cm^{-1} , 954 cm^{-1} , 965 cm^{-1} , 1050 cm^{-1} , 1108 cm^{-1} , 1136 cm^{-1} , 1192 cm^{-1} , 1239 cm^{-1} , 1256 cm^{-1} , 1303 cm^{-1} , 1372 cm^{-1} , 1447 cm^{-1} , 1463 cm^{-1} , 1565 cm^{-1} , 1612 cm^{-1} , 1634 cm^{-1} , 1647 cm^{-1} για την μέτρηση *bl_103_2*.

Αξιοποιώντας δε τα φάσματα XRF των αλλουβιακών αποθέσεων οι οποίες περιέβαλαν τα αντικείμενα και συγκρίνοντάς τα με τα αντίστοιχα φάσματα XRF που έχουν ληφθεί από τα εξεταζόμενα αντικείμενα, διαπιστώνεται ότι στοιχεία όπως ο σίδηρος [Fe], το θείο [S], το ασβέστιο [Ca], το χρώμιο [Cr], το τιτάνιο [Ti] το νικέλιο [Ni], ο χαλκός [Cu] και ο μόλυβδος [Pb], είναι κοινά και στις αποθέσεις και στα αντικείμενα, ενώ στοιχεία όπως πυρίτιο [Si], αργίλιο [Al], αργό [Ar], κάλιο [K], μαγγάνιο [Mn], ψευδάργυρος [Zn], ρουβίδιο [Rb], στρόντιο [Sr],

ύτριο [Y] και ζirkόνιο [Zr] εντοπίστηκαν μόνο στις αλλουβιακές αποθέσεις και όχι στα φάσματα XRF των αντικειμένων. Αυτή η επισήμανση θέτει μάλλον υπό αίρεσιν το ρόλο του νερού ως μέσου μεταφοράς στοιχείων από το περιβάλλον ταφής των αντικειμένων στη μάζα του ξύλου.

Όσο για τον υδράργυρο [Hg], το αρσενικό [As] και το σελήνιο [Se] αξίζει να σημειωθεί ότι ανιχνευθήκαν μόνο στα φάσματα των αντικειμένων. Όλα αυτά τα δεδομένα, θα συμβάλουν καθορίστηκα στην περαιτέρω μελέτη της προέλευσης των υλικών

Επίσης παρατηρήθηκε μια συστηματικότητα στην παρουσία των υλικών, όπως το κεριά και το κολοφώνιο, η οποία κρίθηκε σκόπιμο να διερευνηθεί με ακόμα μια φασματοσκοπική τεχνική, όπως η φασματοσκοπία IR. Πρόκειται για μια ευρύτερη μελέτη η οποία βρίσκεται εν εξελίξει και αφορά στο σύνολο των ευρημάτων.

Ωστόσο σε αυτήν την εργασία παρουσιάζονται ενδεικτικά τρία φάσματα που σχετίζονται με το συνδετικό μέσο και το επικαλυπτικό υλικό, προκειμένου να διερευνηθεί - επιβεβαιωθεί η ταυτοποίησή τους και με τη φασματοσκοπία IR.

Αναλυτικότερα:

Ειδώλιο γυναικείας μορφής BE 6722

Στο ειδώλιο εξετάστηκε μία περιοχή του προσώπου – όπου δεν έχουν εντοπιστεί ίχνη χρώματος – στην αριστερή πλευρά, προκειμένου να διερευνηθεί η εφαρμογή επικαλυπτικού βερνικιού στην επιφάνειά του.

Από την επεξεργασία του φάσματος IR¹³⁵ αναγνωρίστηκε το κολοφώνιο, καθώς στην περιοχή των δακτυλικών αποτυπωμάτων (1850-400 cm⁻¹) παρουσιάζει πολλές δυνατές (*strong*) κορυφές.

Επίσης παρατηρούμε ότι η κορυφή στα 1650cm⁻¹ ελαφρά μετατοπισμένη στα 1630 cm⁻¹ αφορά σε μια κορυφή του κολοφωνίου η οποία μειώνεται στο πέρασμα του χρόνου από μηχανισμούς όπως η οξείδωση και ο πολυμερισμός¹³⁶.

¹³⁵ IR spectra of colophony
http://lisa.chem.ut.ee/IR_spectra/paint/binders/2020-2/

¹³⁶ Daher, Pimenta, Bellot - Gurlet, 2014, p.339
Ren, et al, 2015, pp.236 -243

Ακολούθως στην περιοχή γύρω στα 2900 cm^{-1} , παρουσιάζονται δυνατές κορυφές που αντιστοιχούν στις δονήσεις των CH, ενώ και στην περιοχή από 3400 – 3800 εμφανίζονται ισχυρές κορυφές των αλκοολών¹³⁷.

Σκεύος BE 6718

Στο σκεύος διερευνήθηκε και πάλι το επικαλυπτικό. Η περιοχή που εξετάστηκε εντοπιζόταν στην εσωτερική του επιφάνεια, όπου θεωρητικά δεν θα υπήρχε χρώμα και όπου δεν έχουν εντοπιστεί ίχνη χρώματος.

Στο φάσμα IR και σε αυτήν την περίπτωση η περιοχή από 1850-400 cm^{-1} εμφανίζει πολύ ισχυρές κορυφές. Σε αντίθεση με το προηγούμενο εύρημα, στο συγκεκριμένο αντικείμενο η κορυφή γύρω στα 1650 cm^{-1} ελαφρά μετατοπισμένη στα 1632 cm^{-1} εμφανίζεται ισχυρή υποδηλώνοντας ότι στο υλικό δεν έχει υποστεί οξείδωση¹³⁸.

Στις περιοχές γύρω στα 1720 cm^{-1} και στα 3060 cm^{-1} εμφανίζονται χαρακτηριστικές κορυφές των ρητινών¹³⁹. Το φάσμα περιέχει επίσης στις περιοχές 2875 – 2865 cm^{-1} και 2960 – 2930 cm^{-1} τις χαρακτηριστικές κορυφές απορρόφησης των μεθυλίων και των μεθυλενίων των τερπενικών συστατικών του κολοφωνίου¹⁴⁰. Βεβαίως και εδώ εμφανίζονται οι ισχυρές κορυφές από τα 3400 - 3750 cm^{-1} οι οποίες αντιπροσωπεύουν τις δονήσεις των αλκοολών. Διαπιστώνεται λοιπόν και πάλι πως το επικαλυπτικό είναι κολοφώνιο¹⁴¹.

Πώμα πυξίδας BE 6713

Στο πώμα της πυξίδας BE 6713 αναλύθηκε η περιοχή στον κεντρικό ρόδακα, σε σημείο όπου διατηρείται κόκκινο χρώμα, προκειμένου να διερευνηθεί το συνδετικό μέσο. Εδώ αναγνωρίστηκαν οι κορυφές 719 cm^{-1} , 1410 cm^{-1} , 1475 cm^{-1} , 1548 cm^{-1} , 1728 cm^{-1} , 2844 cm^{-1} , 2921 cm^{-1} ως κερύ μέλισσας¹⁴².

¹³⁷ Russo, Avino, 2012, p.60

¹³⁸ Daher et al, 2010, pp.1205 - 1207

¹³⁹ Daher et al, 2013, pp.542 – 543

¹⁴⁰ Russo, Avino, 2012, p.60

¹⁴¹ IR spectra of colophony

<http://www.irug.org/jcamp-details?id=364>

¹⁴² Luo et al.2012. p.1233

Beeswax <https://link.springer.com/article/10.1007/BF00563956>

Το φάσμα IR σε αυτήν την περίπτωση μας αποκαλύπτει μια ακόμα σημαντική πληροφορία που έχει να κάνει με τον τρόπο που επεξεργάστηκαν το κεριό ως συνδετικό μέσο. Η εμφάνιση της κορυφής στα 1548 cm^{-1} ερμηνεύεται ως αποτέλεσμα του βρασμού του κεριού σε διάφορα στάδια με ανθρακικό νάτριο (σόδα) και θαλασσινό νερό, με αποτέλεσμα την παρασκευή του επονομαζόμενου Punic wax¹⁴³. Αυτή η διαδικασία επεξεργασίας του κεριού οδηγεί στη μερική σαπωνοποίησή του ¹⁴⁴ με αποτέλεσμα να αυξάνει το ιξώδες του και να γίνεται ευκολότερα διαχειρίσιμο και εφαρμόσιμο πάνω στις επιφάνειες των αντικειμένων.

Από την ανάλυση των αντικειμένων με την φασματοσκοπία IR επιβεβαιώθηκαν τα υλικά που είχαν ήδη αναγνωριστεί και με τη φασματοσκοπία Raman, ότι δηλαδή ως επικαλυπτικό είχε χρησιμοποιηθεί το κολοφώνιο και ως συνδετικό μέσο το κεριό μέλισσας. Αξίζει όμως να επισημανθεί πως τα φάσματα IR εκτός από την ταυτοποίηση των υλικών δίνουν σημαντικές πληροφορίες και για την κατάσταση διατήρησής τους. Αυτό το στοιχείο χρήζει περαιτέρω διερεύνησης και σε επίπεδο συντήρησης, καθώς δεν υπάρχει σχετική αναφορά για τους μηχανισμούς υποβάθμισης και αποδόμησης του κεριού και του κολοφωνίου σε υδάτινα περιβάλλοντα.

¹⁴³ Birshstein Ya.V., Tulchinskii M. V.,1977, pp. 232–235
Pliny. b.xxi, c.49,

<http://www.perseus.tufts.edu/hopper/text?doc=Perseus%3Atext%3A1999.02.0137%3Abook%3D21%3Achapter%3D49#note3>

¹⁴⁴ Newman,1994, p.51

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στόχος αυτής της εργασίας ήταν να συμβάλει στον εμπλουτισμό της γνώσης μας σχετικά με την χρήση των χρωστικών, του συνδετικού μέσου αλλά και των επικαλυπτικών υλικών στην τεχνολογία κατασκευής ξύλινων αντικειμένων (σκευών και αναθημάτων) της πρώιμης κλασικής εποχής στον ελλαδικό χώρο.

Συνοψίζοντας τα αποτελέσματα των τριών φασματοσκοπικών μεθόδων που εφαρμόστηκαν σε αυτή τη μελέτη, διαπιστώνεται καταρχήν πως και στα τέσσερα αντικείμενα έχει χρησιμοποιηθεί η ίδια τεχνική για τη ζωγραφική διακόσμησή τους, εφόσον σε όλα αναγνωρίστηκε το σχήμα *χρωστική με κερί μέλισσας* ως συνδετικό¹⁴⁵.

Η συγκεκριμένη τεχνική εμφανίζεται στην Αίγυπτο¹⁴⁶ ήδη από το 1525 π. Χ., όταν για πρώτη φορά εντοπίζονται ίχνη κεριού μέλισσας στις τοιχογραφίες οκτώ τάφων της 18^{ης} Δυναστείας στη νεκρόπολη των Θηβών¹⁴⁷. Η μαύρη χρωστική επίσης που κοσμεί το κεφάλι της Νεφερτίτη¹⁴⁸ έχει ως συνδετικό μέσο το κερί. Η χρήση του κεριού συνεχίζεται στα φαγιούμ¹⁴⁹ και φτάνει ως τις μέρες μας μέσα από τις βυζαντινές εικόνες που είναι κατασκευασμένες με την τεχνική της εγκουστικής¹⁵⁰. Αξιοσημείωτη είναι η διαχρονικότητα της χρήσης του κεριού και η ποικιλία της εφαρμογής του σε πολλά αντικείμενα με διαφορετικά υπόβαθρα, όπως το κόνιαμα, το μάρμαρο και το ξύλο, αλλά και η συνύπαρξή του με πληθώρα χρωστικών.

Στα αντικείμενα της Βραυρώνας ειδικότερα, ταυτοποιήθηκαν γαιώδεις και ορυκτές χρωστικές και συγκεκριμένα: *το μαύρο οξειδίο του σιδήρου, το μαύρο της αιθάλης, η κόκκινη όχρα, το κιννάβαρι, η σανδαράχη και το λευκό του μολύβδου.*

¹⁴⁵ Vandenberg et al, 2000., p.267. Το κερί μέλισσας τήκεται και αναμιγνύεται με νερό ώστε να σχηματιστεί ένα γαλάκτωμα στο οποίο προστίθεται η χρωστική ουσία και έτσι δημιουργείται η βαφή.

¹⁴⁶ Lucas, Harris, 2012, p.352

¹⁴⁷ Mackay, 1920. p.35- 38

¹⁴⁸ Borchardt, 1913, p.32

¹⁴⁹ Laurie, 1910a., pp. 54 - 68

¹⁵⁰ Cuní, J., Cuní, P., Eisen, Br., Savizky, R., Bové, J., 2012.

<https://www.researchgate.net/publication/255757321>

Εγκουστική

<https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%95%CE%B3%CE%BA%CE%B1%CF%85%CF%83%CF%84%CE%B9%CE%BA%CE%AE>

Ξεκινώντας από το μαύρο χρώμα και τις χρωστικές που ταυτοποιήθηκαν, δηλ. το μαύρο οξείδιο του σιδήρου και το μαύρο της αιθάλης, στη μελέτη του ο Schverppe αναφέρει ένα πολύ βαθύ μαύρο χρώμα, το οποίο παράγεται στην αρχαία Μεσοποταμία και τη Μινωική Κρήτη με θέρμανση του οξειδίου του σιδήρου που προέρχεται από αργίλους και ώχρες στους 800-1100° C. Ο Mayer επίσης αναφέρεται σε ένα μαύρο οξείδιο του σιδήρου ως συνώνυμο μιας μαύρης χρωστικής του σιδήρου, πιθανότατα του μαγνητίτη¹⁵¹.

Είναι γνωστό ότι οι ώχρες, στο πέρασμα των αιώνων, έχουν χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή μιας μεγάλης γκάμας χρωμάτων από το πορτοκαλί ως το μαύρο. Αυτό επιτυγχάνεται με την όπτησή τους σε διάφορες θερμοκρασίες μετατρέποντας τον γκαιτίτη σε αιματίτη και μαγνητίτη¹⁵². Παρότι ο μαγνητίτης εμπεριέχεται στα οξείδια του σιδήρου, είναι ελάχιστες οι φορές που έχει ταυτοποιηθεί σε αντικείμενα. Για παράδειγμα, ο Duang αναγνώρισε μαγνητίτη μεταξύ των υλικών σε τοιχογραφίες στο Dunhuang της Κίνας, ενώ οι Jaksch et al. ανίχνευσαν τιτανιομαγνήτη στις μελέτες τους για το αιγυπτιακό μπλε.

Σε αυτό το σημείο και λαμβάνοντας υπόψιν πως σε κανένα από τα φάσματα XRF του μαύρου χρώματος των αντικειμένων της Βραυρώνας δεν ανιχνεύθηκε [Mn]¹⁵³ και πως από τα φάσματα Raman ταυτοποιήθηκε ο γκαιτίτης, θα μπορούσε να θεωρηθεί πως η μαύρη χρωστική που χρησιμοποιήθηκε στα αντικείμενα έχει παραχθεί με θέρμανση του γκαιτίτη και πως το μαύρο της αιθάλης που ταυτοποιήθηκε θα μπορούσε να είναι παράγωγο αυτής της διαδικασίας και όχι ηθελμένη προσθήκη μαύρης χρωστικής του άνθρακα [C]. Επίσης, ένας λόγος για το γεγονός ότι δεν ταυτοποιήθηκε ο μαγνητίτης στα φάσματα Raman θα μπορούσε να είναι ο γκαιτίτης, ο οποίος στις κορυφές του περιλαμβάνει και τις κορυφές του μαγνητίτη 310cm⁻¹, 555cm⁻¹, 670cm⁻¹¹⁵⁴, με αποτέλεσμα να μην είναι διακριτός με τη συγκεκριμένη μέθοδο¹⁵⁵. Η ένδειξη όμως η οποία υπαινίσσεται την ύπαρξη του μαγνητίτη σε όλα τα φάσματα της μαύρης χρωστικής που

¹⁵¹ Eastaugh, Walsh, Chaplin, Siddall, 2004. p.201

Μαγνητίτης

<https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%9C%CE%B1%CE%B3%CE%BD%CE%B7%CF%84%CE%AF%CF%84%CE%B7%CF%82>

¹⁵² Eastaugh, Walsh, 2004, p.367

¹⁵³ Filippakis, Perdikatsis, Assimenos, 1979

¹⁵⁴ Handbook of Minerals Raman Spectra,

<http://www.geologie-lyon.fr/Raman/>

¹⁵⁵ <http://www.chem.ucl.ac.uk/resources/raman/>

αναγνωρίσαμε είναι η συστηματικά μετατοπισμένη κορυφή του γκαιτίτη από τα 665 cm^{-1} στα 680 cm^{-1} και 690 cm^{-1} . Μια μετατόπιση για την οποία ευθύνεται η οξείδωση του μαγνητίτη¹⁵⁶.

Συνεχίζοντας στο κόκκινο χρώμα, η κόκκινη ώχρα αναγνωρίστηκε μόνο σε ένα από τα αντικείμενα - στο πώμα της πυξίδας - συνυπάρχοντας με κιννάβαρι, σανδαράχη και λευκό του μολύβδου. Πρόκειται για μια σιδηρούχα χρωστική, η οποία οφείλει το χρώμα της στα άνυδρα και ένυδρα οξείδια του σιδήρου. Ανάλογα δε με την περιεκτικότητά της σε αιματίτη και την κοκκομετρία των συστατικών της, αποδίδει μια μεγάλη χρωματική κλίμακα από το καστανόμαυρο έως το καστανοκόκκινο. Όσο περισσότερο κονιορτοποιηθεί δε, τόσο εντονότερο γίνεται το χρώμα της, ενώ μπορεί να αναμιχθεί εύκολα με άλλες χρωστικές¹⁵⁷. Τα κόκκινα οξείδια του σιδήρου ήταν άφθονα στο Αιγαίο από την εποχή του χαλκού ενώ περιοχές όπως η Κέα και η Θάσος ήταν διάσημες για τα υψηλής ποιότητας κόκκινα χρώματα¹⁵⁸ τα οποία παρήγαγαν.

Η κόκκινη ώχρα κυριαρχεί ως χρωστική από τους προϊστορικούς χρόνους και την ύστερη αρχαιότητα ως τις μέρες μας, καθώς εντοπίζεται σε βραχογραφίες στα σπήλαια των Πυρηναίων, τόσο στη Γαλλία (Lascaux, Niaux, Perle Meche, Chauvet, Cosquer, Les Trois Freres) όσο και στην Ισπανία (Altamira, Tito Bustillo, Covalanas)¹⁵⁹. Επίσης, έχει εντοπιστεί σε περίφημα έργα της αρχαϊκής εποχής, όπως στην απόδοση του δέρματος της «Φρασίκλειας» όπου συνυπάρχει σε ένα μείγμα με το λευκό του μολύβδου και ένα ανοιχτό καφέ της όμπρας¹⁶⁰, στα μαλλιά και τα μάτια της «Πελοφόρου» από την Ακρόπολη με *αρ. κατ. 679*¹⁶¹, αλλά και στο ένδυμα¹⁶² του «Τοξότη» από το αέτωμα του ναού της Αφάιας στην Αίγινα, ο οποίος εκτίθεται στη Γλυπτοθήκη του Μονάχου.

Το κιννάβαρι, το οποίο αναγνωρίστηκε ως μοναδική χρωστική στο ειδώλιο γυναικείας μορφής με *αρ. κατ. 6722* αλλά και αναμεμειγμένο με άλλες χρωστικές στο πώμα πυξίδας με *αρ. κατ. 6713*, είναι μια επίσης φημισμένη χρωστική της αρχαιότητας. Πρόκειται για μια πολύτιμη και σπάνια ορυκτή χρωστική, η οποία δεν ήταν εύκολα διαθέσιμη και η εξωτική προέλευσή της της προσέδιδε ιδιαίτερη αξία. Το γεγονός δε, πως ήταν δυσεύρετη επιβεβαιώνεται από τους αρχαίους

¹⁵⁶Ramanidou, Wells, Lau, Laukamp, 2015.p. 209, 219

¹⁵⁷ Bercoulaki-Perdikatsis 2002, p.149, 150

¹⁵⁸ Bercoulaki, 2014, p.6

¹⁵⁹ Ίδρυμα μείζονος Ελληνισμού,

http://www.fhw.gr/chronos/01/gr/intro/pl_art.html

¹⁶⁰ Claridge A., 2011, p.3

¹⁶¹ Brinkmann Vin., 2004, p.57

¹⁶² Brinkmann Vin., 2004, p. 94-96

συγγραφείς, όπως ο Θεόφραστος, ο Πλίνιος και ο Βιτρούβιος, οι οποίοι προτείνουν την προμήθειά της από περιοχές όπως η Έφεσος και η Μίλητος, η αρχαία Κολχίδα στη Μαύρη Θάλασσα και το Almaden στην Ισπανία¹⁶³. Ο Θεόφραστος ειδικότερα στο *Περί Λίθων* αναφέρεται σε αυτοφυές και επεξεργασμένο κιννάβαρι, προσδιορίζοντας μάλιστα ότι το αυτοφυές προερχόταν από την Ιβηρία και την Κόλχίδα, ενώ το επεξεργασμένο - για το οποίο περιγράφει και τη διαδικασία επεξεργασίας - προερχόταν από την Έφεσο¹⁶⁴. Πρόσφατες αναλύσεις ισοτόπων του μολύβδου σε αρχαιολογικά δείγματα έρχονται να επιβεβαιώσουν την εξόρυξη κοιτασμάτων κινναβάρεως από το Almadén¹⁶⁵ ήδη από την έκτη χιλιετία π.Χ. (περίπου 5300 π.Χ.).

Τα ορυκτά με τα οποία συνδέεται το κιννάβαρι είναι κυρίως ο ασβεστόλιθος (Ca, Sr, Ba (CO₃)), ο ψαμμίτης, ο χαλαζίας (SiO₂), ο σιδηροπυρίτης (FeS₂), η κίτρινη (As₂S₃) και η κόκκινη σανδαράχη (AsS) και ο αντιμωνίτης (Sb₂S₂)¹⁶⁶.

Ένα περίφημο παράδειγμα μείξης της κόκκινης ώχρας (αιματίτης) με το κιννάβαρι πάνω σε ξύλινο υπόβαθρο είναι οι μοναδικοί πίνακες από τα Πιτσά Κορινθίας¹⁶⁷ οι οποίοι χρονολογούνται τον 6^ο αι. π.Χ. Ο ίδιος δε συνδυασμός χρωστικών εμπλουτισμένος και με σανδαράχη ο οποίος ταυτοποιήθηκε στο πώμα της πυξίδας με αρ. κατ. 6713, έχει αναγνωριστεί και σε ξύλινα τμήματα που σώζουν ζωγραφική από τον φρυγικό τάφο στο Tatarli. Η χρήση της σανδαράχης, ενώ είναι διαδεδομένη στην Αιγυπτιακή ζωγραφική, είναι ωστόσο σπάνια στην Ελλάδα¹⁶⁸. Στην περίπτωση που η παρουσία της σανδαράχης στο πώμα της πιξύδας δεν ήταν ηθελημένη, θα μπορούσε να είναι αποτέλεσμα της ορυκτολογικής της συνύπαρξης με το κιννάβαρι.

Από τα αποτελέσματα των αναλύσεων των αντικειμένων της Βραυρώνας προκύπτει μια ακόμα ενδιαφέρουσα διαπίστωση. Το κιννάβαρι αναγνωρίστηκε ως η μοναδική χρωστική στο κόκκινο χρώμα του κεφαλόδεσμου του ειδωλίου, σε αντίθεση με το πώμα της πυξίδας, όπου είχε αναμειχθεί με άλλες χρωστικές. Η αποκλειστική χρήση ενός τόσο σπάνιου και πολύτιμου υλικού στο ειδώλιο υποδηλώνει ίσως την πρόθεση του καλλιτέχνη να προσδώσει σε αυτό ιδιαίτερο κύρος,

¹⁶³ Brecoulaki, 2014, p.6

¹⁶⁴ Caley, Richards, 1956, p.38

¹⁶⁵ Hunt, et al., 2011, p.7 – 11

¹⁶⁶ Nöller, 2015, p.81

¹⁶⁷ Brecoulaki, 2014, p.15,16

¹⁶⁸ Brecoulaki, 2014, p.18

αξία και συμβολισμό¹⁶⁹. Τα συγκεκριμένα δεδομένα χρήζουν περαιτέρω αρχαιολογικής διερεύνησης και ερμηνείας.

Εκτός βεβαίως από την αισθητική και συμβολική προσέγγιση, υπάρχει μια διαπίστωση που αφορά και στα δύο αντικείμενα, το ειδώλιο και το πώμα πυξίδας, καθώς το κόκκινο χρώμα σώζεται σε υπολειμματική κατάσταση (διατηρούνται μόνο ίχνη), σε αντίθεση με την στιλπνή και συμπαγή εικόνα που παρουσιάζει για παράδειγμα το μαύρο χρώμα στο πώμα αλλά και στα υπόλοιπα αντικείμενα που παρουσιάστηκαν σε αυτήν την εργασία και διατηρούν μαύρο χρώμα. Πέρα από τις ταφονομικές συνθήκες και το μικροπεριβάλλον του κάθε αντικειμένου, σημαντικό ρόλο στη διατήρηση του χρώματος παίζει και η φύση της ίδιας της χρωστικής. Τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του κινναβαρίτη, όπως το μέγεθος των κρυστάλλων του και η επεξεργασία του για την παραγωγή της χρωστικής, συμβάλουν στη σταθερότητα του χρώματος¹⁷⁰. Πρόσφατες μελέτες έδειξαν πως το χρώμα σταθεροποιείται καλύτερα στην ζωγραφική επιφάνεια αν ακολουθήσει επεξεργασία με κάποια ρητίνη. Αν κατά την εφαρμογή η ρητίνη διεισδύσει σε βάθος στη ζωγραφική, εμποδίζονται οι φωτοχημικές αντιδράσεις και κατ' επέκταση η αλλαγή του χρώματος λόγω φωτο-οξειδωσης¹⁷¹.

Το κιννάβαρι διατηρείται καλύτερα όταν χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με βερνίκι¹⁷². Η προσθήκη, δε, οργανικών κόμμεων ή ρητινών συμβάλει στη σταθεροποίηση του χρώματος, σε αντίθεση με τη χρήση λινελαίου όπου το κιννάβαρι γίνεται ασταθές¹⁷³.

Όπως έχει ήδη ταυτοποιηθεί από τις αναλύσεις, στις επιφάνειες των ευρημάτων της Βραυρώνας διατηρείται ως επικαλυπτικό (βερνίκι) το κολοφώνιο. Γενικότερα, οι αναφορές σχετικά με τη χρήση του κολοφωνίου κατά την αρχαιότητα σπανίζουν, εκτός από την αναφορά του Πλινίου, ο οποίος περιγράφει την διαδικασία παραγωγής του. Κατά την άποψη δε του Lucas (1913) οι Έλληνες γνώριζαν το κολοφώνιο πολύ πριν την εποχή του Πλινίου¹⁷⁴.

Σημαντικές πληροφορίες σχετικά με τη χρήση των επικαλυπτικών σε αρχαία ξύλινα αντικείμενα έρχονται από την Αίγυπτο, καθώς έχουν διασωθεί σαρκοφάγοι, κανοπικά δοχεία και άλλα διακοσμημένα αντικείμενα από ξύλο, τα οποία χρονολογούνται από την 18^η ως την 26^η

¹⁶⁹ Brecoulaki, 2014, p.17

¹⁷⁰ Nöller, 2015, p.81

¹⁷¹ Nöller, 2015, p.82

¹⁷² Το κιννάβαρι έχει χρησιμοποιηθεί ως πρόσθετο στο βερνίκι των βιολιών Stradivari (Nöller, 2015, p.85)

¹⁷³ Grout & Burnstock, 2000, p.20, 21

¹⁷⁴ Lucas, Harris, 2012, p.356 – 357

Δυναστεία. Αυτά είναι συνήθως επικαλυμμένα με ένα είδος βερνικιού, το οποίο μοιάζει με βερνίκι ρητίνης. Ειδικότερα, από αναλύσεις που έγιναν σε ένα μικρό κουτί ρωμαϊκών χρόνων με ζωγραφική διακόσμηση από το μουσείο του Καΐρου, διαπιστώθηκε ότι το επικαλυπτικό του ήταν διαλυμένο σε αλκοόλη. Όλα τα χαρακτηριστικά του συνέτειναν στην άποψη πως πρόκειται για βερνίκι ρητίνης¹⁷⁵.

Η ταυτοποίηση του κολοφώνιου στα ευρήματα της Βραυρώνιας, εκτός από το ότι διευρύνει τις γνώσεις μας σχετικά με την τεχνογνωσία και τα υλικά της εποχής, αποτελεί μια ιδιαίτερα σημαντική πληροφορία για τη συντήρηση. Είναι γνωστό πως μια από τις πιο διαδεδομένες μεθόδους συντήρησης ένυδρου ξύλου, ειδικότερα κατά τα προηγούμενα χρόνια, είναι η τεχνική ακετόνης/κολοφώνιου. Λαμβάνοντας υπόψιν κανείς την ένυδρη κατάσταση διατήρησης των αντικειμένων εύκολα μπορεί να συμπεράνει το πρόβλημα. Το κολοφώνιο ως υλικό πλήρωσης της μεθόδου θα απέκρυπτε την εφαρμογή του κολοφώνιου από τον τεχνίτη της αρχαιότητας ως βερνίκι των επιφανειών των αντικειμένων. Πρόκειται για μια ακόμα περίπτωση η οποία έρχεται να αναδείξει την αναγκαιότητα της διερεύνησης και της εφαρμογής διαγνωστικών τεχνικών, όχι μόνο για να αντληθεί η αρχαιολογική πληροφορία αλλά προκειμένου να σχεδιαστεί και να επιλεγεί η καταλληλότερη μέθοδος συντήρησης για το κάθε εύρημα.

Καταλήγοντας, θα μπορούσε να συμπεράνει κανείς πως τα αντικείμενα της Βραυρώνιας αντιπροσωπεύουν πλήρως τα δεδομένα της εποχής τους, μέσα από τα υλικά και την τεχνική που εφαρμόστηκε για τη διακόσμησή τους. Η χρήση του κεριού ως συνδετικού μέσου διαπιστώνεται πως εφαρμόζεται και πάνω σε ξύλινες επιφάνειες. Οι χρωστικές που αναγνωρίστηκαν - κιννάβαρι, σανδαράχη, λευκό του μολύβδου, κόκκινη ώχρα, μαύρο οξείδιο του σιδήρου και μαύρο της αιθάλης - περιγράφουν απόλυτα την παλέτα του καλλιτέχνη του 5^{ου} αι. π.Χ., ενώ ταυτόχρονα μας δίνουν πολύτιμες πληροφορίες για τη χρήση υλικών όπως το κολοφώνιο ως επικαλυπτικό, για το οποίο η επιστημονική κοινότητα δεν έχει ακόμα σαφή εικόνα.

Η ευτυχής συγκυρία της αποκάλυψης αυτών των ευρημάτων σε μια χρονική στιγμή που η εξέλιξη της οργανολογίας μας προσφέρει τη φορητότητα των συσκευών και τη δυνατότητα μετρήσεων χωρίς την απαίτηση δειγματοληψίας, ήταν καθοριστική για τη διερεύνηση του

¹⁷⁵ Lucas, Harris, 2012, p.356 – 357

συνόλου και τη διεύρυνση της γνώσης μας γύρω από την τεχνογνωσία του ξύλου, ενός υλικού που, συγκριτικά με άλλα, όπως το κεραμικό και ο λίθος, σπανίζει, ειδικά σε επίπεδο τέχνηρων.

Τα συμπεράσματα που εξήχθησαν από την ως τώρα μελέτη των ευρημάτων της Βραυρώνιας μας ωθούν να συνεχίσουμε την έρευνα για την αποκάλυψη επιπλέον πληροφοριών. Ταυτόχρονα επιβεβαιώνουν την ορθότητα του σχεδιασμού διερεύνησης των ερωτημάτων που τέθηκαν αρχικά, καθώς και την αποτελεσματικότητα της συνδυαστικής εφαρμογής των μεθόδων - *XRF*, *Raman* και της τεχνικής *Vis-NIR* της φασματοσκοπίας *IR*.

Κλείνοντας, δεν θα μπορούσε να μην σχολιαστεί η εντυπωσιακή ανταπόκριση των τριών μη δειγματοληπτικών μεθόδων που εφαρμόστηκαν σε ιδιαίτερες καταστάσεις διατήρησης όπως είναι τα ένυδρα ξύλινα αντικείμενα της Βραυρώνιας. Το γεγονός αυτό είναι ιδιαίτερα ελπιδοφόρο για την εξέλιξη του τομέα της αρχαιομετρίας.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Anastasopoulou J., and Theophanides Th., 1997. *Chemistry and Symmetry*, Athens: In Greek National Technical University of Athens, NTUA.
- Bammer, A., 2008β, “Zur Geographie des Artemisheiligtums”, στο: U. Muss (επιμ.), *Die Archäologie der ephesischen Artemis. Gestalt und Ritual eines Heiligtums*, Wien, pp.17-19.
- Baumbach, J. D., 2004, *The Significance of Votive Offerings in Selected Hera Sanctuaries in the Peloponnese, Ionia and Western Greece*, BAR int.ser.1249, England 2004.
- Bernard M. Cl. , Hugot-Le Goff An., Bich Vu Thi and Cordoba de Torresi S.,1993, Electrochromic Reactions in Manganese Oxides: I . Raman Analysis, *Journal of The Electrochemical Soc.*, vol.140, No11, pp.3065 - 3070
- Blanchette R. A. T., Nilsson T., Daniel G., and Abad A., 1990. Biological degradation of wood. In: *Archaeological wood: Properties, chemistry, and preservation, Advances in Chemistry series 225.*, ed.: M. a. R. J.Barbour., Washington, D.C.: American Chemical Society, pp. 141 -174.
- Bikiaris D., Daniilia S., Sotiropoulou S., Katsimbiri O., Pavlidou E., Moutsatsou P. A., Chryssoulakis Y., 2000. Ochre-differentiation through micro-Raman and micro-FTIR spectroscopies: application on wall paintings at Meteora and Mount Athos, Greece, *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*,56 (1) pp.3–18
- Birshtein Ya.V., Tulchinskii M. V., 1977. Determination of beeswax and some impurities by IR spectroscopy. *Chemistry of Natural Compounds*, Volume 13, (2), pp 232–235
- Brecoulaki H., and Perdikatsis V., 2002. “Ancient Wall-Painting on Macedonian Chamber Tombs and Cist Graves, IV– II C. BC: A Comparative Study on the Use of Color, in *Colors in Ancient Greece*, Proceedings of the Conference held in Thessaloniki 12-16 April, ed. M.A.Tiverios , D.S. Tsiafakis, pp.147 - 154
- Brecoulaki H., 2014. Precious Colours” in Ancient Greek Polychromy and Painting: Material Aspects and Symbolic Values, *Revue archéologique*, pp.3-35
- Brinkmann Vin., 2004, *BUNTE GÖTTER - Die Farbigekeit antiker Skulptur*, Katalog, *Glyptothek München*, pp.272
- Caley R. E., Richardsc. R. C. J., 1956. *Theophrastus on stones, Introduction, Greek text, English translation, and commentary*, Columbus, Ohio, Nature, vol.181, pp.238
- Caggiani, M. C., Cosentino, A., Mangone, A., 2016. Pigments Checker version 3.0, a handy set for conservation scientists: A free online Raman spectra database. *Microchemical Journal*, vol.129, pp.123-132

Claridge A., 2011. Looking for Colour on Greek and Roman Sculpture, *Journal of Art Historiography* No.5 December, pp.1-6

Cuní, J., Cuní, P., Eisen, Br., Savizky, R., Bové, J., 2012. Characterization of the binding medium used in Roman encaustic paintings on wall and wood. *Analytical Methods*, vol.4 (3)
<https://www.researchgate.net/publication/255757321>

Daher C., Pimenta V., Gurlet, L., 2014. Towards a non-invasive quantitative analysis of the organic components in museum objects varnishes by vibrational spectroscopies: Methodological approach, *Talanta* 129, pp.336–345

Daher, Gurlet, Hô, Paris, Regert, 2013. *Advanced discriminating criteria for natural organic substances of Cultural Heritage interest: Spectral decomposition and multivariate analyses of FT-Raman and FT-IR signatures*. *Talanta* 115, pp.540 - 547

Daher C, Paris, C., Hô S. A., Bellot-Gurlet L., Echard P. J., 2010. A joint use of Raman and infrared spectroscopies for the identification of natural organic media used in ancient varnishes. *Journal of Raman Spectroscopy*, vol.41, pp.1204-1209

David, A.R., Edwards, H. G. M., Farwell, D. W., De Faria, D. L. A., 2001. Raman Spectroscopic Analysis of Ancient Egyptian Pigments, *Archaeometry* vol.43(4) pp.461 - 479

Dickison W. C., 2000. The Arts and Antiques. In: *Integrative Plant Anatomy*. s.l.:Academia Press, pp. 473-493.

Duang Sh., 1987. ‘Tonko Bakkoukutsu kekiga no ganryo’ (‘Pigments used in the Mogao caves of Dunhuang’), *Bukkyo geijutsu* 175 pp.90–100

Eastaugh N, Walsh V., Chaplin T., Siddall R., 2004. *The Pigment Compendium - A dictionary of historical pigments*, Elsevier Butterworth-Heinemann,

Eastaugh N., Walsh V., 2004. *The Pigment Compendium - Optical Microscopy of Historic Pigments*, Elsevier Butterworth-Heinemann

English Heritage, 2010. *Waterlogged Wood, Guidelines on the recording, sampling, conservation and curation of waterlogged wood.*, s.l.: English Heritage

Falkener E., 1862. *Ephesus and the temple of Diana*. London 1862: Kessinger Publishing Co.

Filippakis, S.E.; Perdikatsis, B.; Assimenos, K., 1979. X-ray analysis of pigments from Vergina, Greece (second tomb) *Studies in conservation*, Vol.24, Number 2, pp.54-58

Grout R. & Burnstock A. 2000. A Study of the Blackening of Vermilion. *Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung*, 14(1): pp.15–22

Heilbron J. L., 1972. *H. G. J. Moseley: The Life and Letters of an English Physicist, 1887-1915.*. London: University of California Press, Berkley, Los Angeles.

- Hunt, M. A., Consuegra, S., Díaz del Río, P., Hurtado, V. M., and Montero, I., 2011. Neolithic and Chalcolithic— VI to III millennia BC—use of cinnabar (HgS) in the Iberian Peninsula: analytical identification and lead isotope data for an early mineral exploitation of the Almadén (Ciudad Real, Spain) mining district, in *History of Research in Mineral Resources* (eds. J. E. Ortiz, O. Puche, I. Rabano and L. F. Mazadiego), Cuadernos del Museo Geominero, 13, Instituto Geológico y Minero de España, Madrid, pp.3 - 13
- Jaksch H., Seipel W., Weiner K. L. El, Goresy A, 1983. *Egyptian blue – Cuprorivaite: A Window to Ancient Egyptian Technology*, *Naturwissenschaften* 70, pp.525–535
- Kahil L., 1979. *La déesse Artémis: Mythologie et iconographie, Greece and Italy in the Classical World. Act of the XI International Congress of Classical Archeology*. London 3 – 9 September, s.n., pp.73 – 87
- Kahil L., 1988. Le sanctuaire de Brauron et la religion greque. *Académie des Inscriptions et Bells-Lettres, Comptes rendus des séances de l'année*, pp. 799 – 813
- Karydas A.G., 2007. Application of a portable XRF spectrometer for the non-invasive analysis of museum metal artefacts, *Ann. Chim. (Rome)* 97. pp. 419–432
- Katsaros T, Liritzis I., and Laskaris N., 2010, *Identification of Theophrastus' pigments egyptios kyanos and psimythion from archaeological excavations: A case study*, *ArcheoSciences, revue d'archéométrie*, 34, pp. 69-79
- Klaassen R. K. W. M., 2008. Bacterial decay in wooden foundation piles - Patterns and causes: A study of historical pile foundations in the Netherlands. *International Biodeterioration & Biodegradation* 61, pp. 45 - 60
- Kretschmar E. I., 2006. *Anoxic Sediments and their Potential to favour Bacterial Wood Decay, [PhD thesis]*. Goettigen, s.n.
- Kretschmar E. I., Gelbrich J., Militz H., Lamersdorf N., 2008. Studying bacterial wood decay under low oxygen conditions-results of microcosm experiments. *International Biodeterioration and Biodegradation, vol. 61 (1)*, pp. 69 – 84
- Kyriellais H., 1980. Archaische Holzfunde aus Samos. *Mitteilungen des Deutschen Archäologischen Instituts Athenische Abteilung, Tafeln 1840, vol.95*, pp. 87 – 147
- Larsen R., Coluzzi N., Cosentino Ant., 2016, FREE XRF SPECTROSCOPY DATABASE PIGMENTS CHECKER. *International Journal of Conservation Science, vol.7, Issue 3*, pp.659 - 668
- Laurie, A.P. 1910a. Greek and Roman methods of painting. Cambridge University Press, pp. 54 - 68
- Liritzis I, Katsaros Th., Identification and Characterization of Greek Archeological Samples with the RockHound, University of the Aegean, *DeltaNu Application Note*

- Liritzis I., Zacharias N., 2010, Portable XRF of Archaeological Artifacts: Current Research, Potentials and Limitations, *X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF) in Geoarchaeology*, ed. M.S. Shackley, pp.109 - 142
- Lucas A., Harris R. J., 2012, ANCIENT EGYPTIAN MATERIALS AND INDUSTRIES. *Dover Publications, inc. Mineola, New York.*
- Luo W., Li T., Wang Ch., Huang F., 2012, Discovery of Beeswax as binding agent on a 6th-century BC Chinese Turquoise-inlaid Bronze sword. *Journal of Archaeological Science* vol.39, (5), pp.1227-1237
- Mackay, E. 1920. "On the use of beeswax and resin as varnishes in Theban tombs", *Ancient Egypt* pp.35-38
- Mayer, R., 1991. *The Artist's Handbook of Materials and Techniques*, 5th ed. Revised and updated by Steven Sheehan (ed.) New York, Viking
- Muss, U., 2008β, (επιμ.), *Die Archäologie der ephesischen Artemis*. Gestalt und Ritual eines Heiligtums, Wien, pp.288
- Nails J., Oakley J.H., 2003. Coming of Age in Ancient Greece. In: *Images of Childhood from the Classical Past*. s.l.: New Haven: Yale University Press.
- Nöller R., 2015. Cinnabar reviewed: characterization of the red pigment and its reactions, *Studies in conservation*, vol.60(2), pp.79-87
- Newman R., 1994, Tempera and Other Nondrying-Oil Media, *Painted Wood: History and Conservation*, ed. Valerie Dorge and F. Carey Howlett, The Getty Conservation Institute
- Papadimitriou J., 1963. The Sanctuary of Artemis at Bauron., *Scientific American* 208, pp.111-120.
- Papathoma E., Kavvouras. P., Moraitou G., 2013. Diagnostic study methodology applied on the wooden finds from Brauron - Towards the development of an informed conservation protocol. In: *Proceedings of the 12th ICOM – CC Grupe on Wet Organic Archaeological Materials Conference*. Edited by T. Grand and C. Cook, Istanbul, pp. 77 – 84
- Pournou A., & Bogomolova E., 2009. Fungal colonization on excavated prehistoric wood: Implications for its in situ display. *International Biodeterioration and Biodegradation* 63(4), pp. 371 - 8
- Ramanaidou, E., Wells, M., Lau, I., Laukamp, C., 2015. Characterization of iron ore by visible and infrared reflectance and, Raman spectroscopies, *Iron Ore*, October, pp. 191 - 228
- Ren, Zheng, Liu, Yue, Ma, Li, Lai, Liu, Guan, 2015. An investigation of the oxidation mechanism of abietic acid using two-dimensional infrared correlation spectroscopy. *Journal of Molecular Structure*, vol 1084, pp.236 - 243

Simantoni – Bournia, E., 2002, “The early phases of the Hyria Sanctuary on Naxos. An overview of the pottery” στο: M. Stamatopoulou – M. Yeroulanou (eds), *Excavating Classical Culture. Recent archaeological discoveries in Greece*, Oxford, pp. 269-280

Schwepe, Hel., 1992. *Handbuch der Naturfarbstoffe: Vorkommen, Verwendung, Nachweis* Ecomed, Landsberg/Lech

Scheuermann W., and Ritter G. J., 1969, Raman Spectra of Cinnabar (HgS), Realgar (As₄S₄) and Orpiment (As₂S₃), *Z. Naturforsch.* 24 a, pp.408—411 [1969]; received 14 December 1968)

Smith E., Dent G., 2005. *Modern Raman Spectroscopy – A Practical Approach*. England: John Wiley & Sons, Ltd

Theophanides T., 2012. Introduction to Infrared Spectroscopy. In: T. T. (Ed.), ed. *Infrared Spectroscopy - Materials Science, Engineering and Technology*. s.l.:InTech, pp. 1 -10

Tomasini P. E., Halac B. E., Reinoso M., Di Liscia J.E., Maier S. M., 2012. Micro-Raman spectroscopy of carbon-based black pigments, *J. Raman Spectrosc.* 43 (11) pp.1671–1675

Vandenabeele P., Wehling B., Moens L., Edwards H., De Reu M., Hooydonk G. Van., 2000, Analysis with micro - Raman spectroscopy of natural organic binding media and varnishes used in art, *Analytica Chimica Acta* 407, pp. 261–274

Watkinson D., and Neal. V., 2001. *First Aid for Finds*. 3rd ed. London: Rescue/ UKIC Archaeology Section with the Museum of London

wikipedia.[Online] Available at:https://en.wikipedia.org/wiki/Henry_Moseley [Accessed 2017]

Αλούπη Ε., Πασχάλης Β., Στασινόπουλος Στ., Τορναρη Β., Άγγλος Δ., Καρύδας Αν.- Γ., Γκιώνης Β., Χρυσικός Γ., 2005, Εξέταση , ανάλυση και τεκμηρίωση της Βάπτισης του Χριστού του Δομήνικου Θεοτοκόπουλου με μη καταστρεπτικές φυσικοχημικές τεχνικές, *ΜΟΥΣΕΙΟ ΜΠΕΝΑΚΗ*, 5, σελ. 87-114

Βαλαβανίδης Αθ., 2008. *ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΜΟΡΙΑΚΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΤΗΝ ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ*. s.l.:Εκδ. Σύγχρονα Θέματα, Μη κερδοσκοπική εκδοτική εταιρία

Βαλαβανίδης Αθ., 2006. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ RAMAN, *Φασματοσκοπία Οργανικών Ενώσεων, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστημίου Αθηνών*

Βαρδαβά Αικ., 2008. *ΑΝΑΛΥΣΗ ΦΑΣΜΑΤΩΝ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ ΑΚΤΙΝΩΝ - Χ (XRF) ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΜΕ ΤΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ WinQXAS*, Διδακτορική Διατριβή., Αθήνα: ΕΜΠ, Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών, Τμήμα Πυρηνικής Τεχνολογίας

Βογιατζής Γ., Γιαννόπουλος Σ. & Παπαθεοδώρου Γ., 1999. *ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ RAMAN*. [Online]

Available at: http://tccc.iesl.forth.gr/AMS_EPEAEK/courses/VGP/ICEHT-Lab_Course.htm

Θεοδώρου, Ελ. – Ειρήναρχος, 1994. Μαρκόπουλο Μεσογαίας. Εκκλησίες, τοιχογραφίες, πορεία στο χρόνο, Αθήνα 1994

Καραπαναγιώτης Ι., 2016. Υπέρυθρη Φασματοσκοπία, *Αναλυτικές μέθοδοι φορητής Οργανολογίας*, Διατμηματικό πρόγραμμα Μεταπτυχιακών σπουδών «Εφαρμοσμένες Αρχαιολογικές Επιστήμες» Πανεπιστήμιο Αιγαίου.

Κοντής Ι., 1967. «Άρτεμις Βραυρωνία», *ΑΔ* 22 (1967), Α, *Μελέται*, σελ.156-206

Κοντογιάννης Χρ., 2015. Φασματοσκοπία Ακτίνων Χ, *Ενόργανη Ανάλυση ΙΙ*, Τμήμα Φαρμακευτικής, Πανεπιστήμιο Πατρών, Έκδοση: 1.0. Πάτρα
[Online] Available at: <https://eclass.upatras.gr/courses/PHA1614/> [Accessed 2017]

Κοντογιάννης Χρ., 2015. Φασματοσκοπία Raman, *Ενόργανη Ανάλυση ΙΙ*, Τμήμα Φαρμακευτικής, Πανεπιστήμιο Πατρών, Έκδοση: 1.0. Πάτρα
[Online] Available at: <https://eclass.upatras.gr/courses/PHA1614/> [Accessed 2017]

Κούη Μ., Χειλάκου Ε., Θεοδωρακεας Π., Δριτσα Β., Αβδελιδης Ν., 2015. *Μη Καταστρεπτικές και Φασματοσκοπικές Μέθοδοι Εξέτασης των Υλικών*. Αθήνα: ΣΥΝΔΕΣΜΟΣ ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΑΚΑΔΗΜΑΪΚΩΝ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΩΝ, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Κούσουλας Ν., Τζούτζης Έλ.-Αν., 2013. *ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΝΕΩΝ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΩΝ ΣΤΙΣ ΑΝΘΡΩΠΙΣΤΙΚΕΣ ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ: Φασματοσκοπία Raman και εφαρμογές*, Λάρισα: Επιβλέπων καθηγητής :Θ. Γκανέτσος, Σ.Τ.Ε.Φ, Τμήμα Ηλεκτρονικής, Τ.Ε.Ι Λαμίας

Λάσκαρης Ν., Κατσαρός Θ., Γκανέτσος Θ., Κατερέλος Δ., Vandenabeele P., 2013. Μελέτη οργανικών υλικών συντήρησης με χρήση των τεχνικών Υπέρυθρης Φασματοσκοπίας (F.T.I.R.) και φασματοσκοπίας Raman. “*Πολιτισμικές επιρροές στην έκφραση των τεχνικών δεξιοτήτων στη Μεσόγειο*”, 6ο Συμπόσιο της Ελληνικής Αρχαιομετρικής Εταιρείας

Μπίκα Δαφ., 2015. *Μελέτη της πολυχρωμίας της αρχαϊκής γλυπτικής*, Διδακτορική Διατριβή,, Αθήνα: Ε.Κ.Π.Α., Τμήμα Ιστορίας & Αρχαιολογίας

Ντούση Ι., 2013. *ΜΗ ΚΑΤΑΣΤΡΕΠΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΤΑΥΤΟΠΟΙΗΣΗ ΤΩΝ ΠΙΓΜΕΝΤΩΝ ΣΕ ΙΣΤΟΡΙΚΕΣ ΤΟΙΧΟΓΡΑΦΙΕΣ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ*», Διπλωματική Εργασία,, s.l.: Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Τομέας ΙΙΙ Επιστήμης & Τεχνικής των Υλικών

Όρκουλα Μαλ., Κ. Χ., n.d. *Ενόργανη Ανάλυση Ι (Μάθημα και Εργαστήριο)*, Τμήμα Φαρμακευτικής του Πανεπιστημίου Πατρών.[Online] Available at: <https://eclass.upatras.gr/courses/PHA1610/> [Accessed 2017]

Παπαθωμά Ε., 2015. Τα νέα ένυδρα ξύλινα ευρήματα της Βραυρώνας. Παθητική Συντήρηση – Πρώτες παρατηρήσεις. *ΙΣΤ’ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΗ ΣΥΝΑΝΤΗΣΗ ΝΟΤΙΟΑΝΑΤΟΛΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ (υπό έκδοση)*

Παπαχατζής, Ν., 2004, Κορινθιακά-Λακωνικά, ΙΙ-ΙΙΙ, Αθήνα 2004

Πωλογιώργη Μ. Ι., 2015. Ιερό Αρτέμιδος Βραυρώνας: Τα ξύλινα ευρήματα των ανασκαφών 1961 – 1963. *Αρχαιολογική Εφημερίς* 154, pp. 123 - 216

Σιανούδης Ι. Α., Καρύδας Α. Γ., Ζαρκάδας Χ., Δρακάκη Ε., 2006. , ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ (XRF): ΜΙΑ ΠΡΟΤΑΣΗ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΣΤΗΝ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ. 1(2), pp. 83-103.

Ταραντίλης Π., Τμήμα Επιστήμης τροφίμων και διατροφής του ανθρώπου Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, n.d. *Φασματοσκοπία Raman*. [Online] <https://mediasrv.uaa.gr/eclass/modules/document/file.php/EFP130/11-FT-Raman.pdf>

Χατζηλαζάρου Αρχ., 2014. *Ενόργανη Χημική Ανάλυση (Ε). Ενότητα 4: Υπέρυθρη Φασματοσκοπία (α' μέρος)*. Έκδοση: 1.0. ΤΕΙ Αθήνας. [Online] Available at: <https://ocp.teiath.gr> [Accessed 2017].

Χειλάκου Ε. Λ., 2011. *Η Εφαρμογή των Φασματοσκοπικών και Μη Καταστρεπτικών Μεθόδων στο χαρακτηρισμό, τον έλεγχο της φθοράς και τη συντήρηση – αποκατάσταση ιστορικών έργων, Διδακτορική Διατριβή*, Αθήνα: Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Τομέας Επιστήμης & Τεχνικής των Υλικών.

ΑΡΧΑΙΟΙ ΣΥΓΓΡΑΦΕΙΣ

Pliny the Elder, *The Natural History*, b.XXI, c.49

ΔΙΑΔΙΚΤΥΑΚΟΙ ΤΟΠΟΙ

εικ. 1: <https://earth.google.com/>

εικ. 2: http://www.mesogeia.net/trip/attiki/brauronmuseum_en.html

σχ.2. [https://www.olympus-lifescience.com/en/microscopes/stereo/sz61/#!cms\[tab\]=%2Fmicroscopes%2Fstereo%2Fsz61%2Ffeatures](https://www.olympus-lifescience.com/en/microscopes/stereo/sz61/#!cms[tab]=%2Fmicroscopes%2Fstereo%2Fsz61%2Ffeatures)

σχ.3. <http://users.sch.gr/xtsamis/OkosmosMas/Aktinovolies/Aktinovolies.htm>

σχ.4. Web site: <http://amptek.com/xrf/>
Web site: <http://inspirehep.net/record/1227298/plots>

σχ.5. Web site: <http://amptek.com/xrf/>
Web site: <http://inspirehep.net/record/1227298/plots>

σχ. 6. Web site: http://www.wikiwand.com/en/Energy-dispersive_X-ray_spectroscopy

σχ. 7. Web site: <http://docplayer.gr/128588-Fasmatoskopia-aktinon-h.html>
Skog, Holler, Nieman «Αρχές της Ενόργανης Ανάλυσης»

- σχ. 8.** Web site: <http://slideplayer.com/slide/1418475/>
Web site: <http://slideplayer.com/slide/246442/>
- σχ. 9.** Web site: <http://www.physics4u.gr/articles/2002/comptonscatter.html>
Web site: <http://slideplayer.com/slide/1418475/>
- σχ. 10.** Web site: <http://slideplayer.com/slide/1418475/4/images/55/Escape+Peaks+X-rays+strike+the+sample+and+promote+elemental+fluorescence..jpg>
- σχ. 11.** Web site: <https://www.nde-ed.org/EducationResources/CommunityCollege/Radiography/Physics/xrays.htm>
Web site: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/quantum/xrayc.html>
- σχ.12.** Web site: <http://hypatia.teiath.gr/xmlui/bitstream/handle/11400/4687/sianoudis.pdf?sequence=1>
- σχ.13.** Web site: <http://hypatia.teiath.gr/xmlui/bitstream/handle/11400/4687/sianoudis.pdf?sequence=1>
- σχ.14.** Web site: <http://docplayer.gr/2398237-Analytikes-methodoi-fasmatoskopia-fthorismoy-aktinon-h-x-ray-fluorescence-spectroscopy-xrf.html>
- σχ.15.** Web site: https://eclass.uoa.gr/modules/document/file.php/CHEM165/03-SAT_nondestructive.pdf
- σχ. 17.** Web site: <https://experiment.com/u/1whA>
Web site: [Ενόργανη Ανάλυση II- Φασματοσκοπία Raman - Κοντογιάννης Χρίστος, Καθηγητής Τμήμα Φαρμακευτικής / e-class](#)
- σχ. 18.** Web site: <https://www.slideshare.net/krishslide/raman-spectroscopy-39462565>
- σχ. 19.** Web site: <http://www.timkelf.com/Research/ResearchSERS.html>
- σχ. 20.** Web site: [Ενόργανη Ανάλυση II- Φασματοσκοπία Raman - Κοντογιάννης Χρίστος, Καθηγητής Τμήμα Φαρμακευτικής / e-class](#)
<<PRINCIPLES OF INSTRUMENTAL ANALYSIS>>, Sixth Edition, authors: Douglas A. Skoog, F. James Holler, and Stanley R. Crouch
- σχ. 21.** Web site: <https://structureandfunction.wordpress.com/2013/02/05/ir-spectroscopy>
- σχ. 22.** Web site: http://www.chemicool.com/definition/fourier_transform_infrared_spectrometer_ftir.htm
- σχ. 23.** Web site: https://www.researchgate.net/figure/224831013_fig6_Fig-5B-Schematic-illustration-of-a-modern-FTIR-Spectrophotometer

