

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ



ΑΝΑΛΥΣΗ ΙΣΤΟΡΙΚΩΝ ΚΟΝΙΑΜΑΤΩΝ ΜΕ ΧRF

Διπλωματική εργασία
της Ηλιάνας Σταυροπούλου

Επιβλέποντες καθηγητές:

Νικόλαος Καλλίθρακας – Κόντος

Νόνη Μαραβελάκη

ΧΑΝΙΑ, 2020

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να αφιερώσω αυτή τη διπλωματική στη μνήμη του πατέρα μου και στη μητέρα μου που με στήριξε και με ενθάρρυνε να ακολουθήσω τα όνειρα μου και ήταν δίπλα μου όλα αυτά τα χρόνια. Όπως και στον σύντροφο και συνεργάτη μου Αλέξανδρο για την υποστήριξη και την βοήθεια που μου παρείχε προκειμένου να ολοκληρώσω τις σπουδές μου. Επίσης θέλω να ευχαριστήσω τον κύριο Καλλίθρακα και την κυρία Μαραβελάκη για την υπομονή τους και τις πολύτιμες συμβουλές τους.

Περίληψη

Το αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής είναι η ανάλυση των ιστορικών κονιαμάτων με τη χημική μέθοδο ανάλυσης φθορισμού ακτίνων Χ. Αρχικά παρουσιάζεται και αναλύεται η μέθοδος XRF ως προς τη λειτουργία της και την πειραματική της διάταξη. Επίσης αναλύεται η έννοια του κονιάματος τόσο χημικά όσο και ιστορικά και ορίζεται η ιδιαίτερη σημασία της μελέτης του κονιάματος όσον αφορά την αποκατάσταση μνημείων πολιτιστικής κληρονομιάς. Στη συνέχεια πραγματοποιείται μια βιβλιογραφική επισκόπηση στη μελέτη κονιαμάτων με τη μέθοδο XRF με έμφαση στα τελευταία χρόνια. Επιπροσθέτως παρουσιάζονται οι μη καταστρεπτικές μέθοδοι ανάλυσης και ορίζεται η σημασία τους στην αποκατάσταση μνημείων και έργων τέχνης. Τέλος αναφέρονται κάποια παραδείγματα μελέτης και ανάλυσης έργων τέχνης με την XRF.

Abstract

The subject of the current thesis is analysis of historical mortars while using the chemical method X-ray fluorescent analysis. Starting the thesis we have the introduction and break down of the method XRF as for what she does and how to use it. We also examine the essence of the mortar for the composing and for the historical value of it. We draw the attention at the meaningful of the mortars when it comes at restoration of cultural monuments. Subsequently there is a bibliographic overview on the mortars with the use of XRF while pin pointing the last years. Additionally they're presented none catastrophically methods of analysis while we define the meaning in the restoration of monuments and artworks. At the end they are some examples from studies and analytics from artworks using the method XRF.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Περίληψη	Σελ. 3
----------------	--------

Abstract	Σελ. 4
----------------	--------

Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή για τη μέθοδο XRF

1.1. Ιστορική εξέλιξη της μεθόδου.....	Σελ. 8
1.2. Πειραματική διαδικασία.....	Σελ. 9
1.3. Πειραματική διάταξη.....	Σελ. 10
1.4. Αλληλεπιδράσεις των ακτίνων X με την ύλη.....	Σελ. 11
1.5. Σχεδιασμός Φασματοφωτομέτρου Ακτίνων X.....	Σελ. 14
1.6. Πρακτικές εφαρμογές της XRF μεθόδου για την ανάλυση της σύστασης και τον χαρακτηρισμό πολιτισμικών αντικειμένων.....	Σελ. 15

Κεφάλαιο 2

Γιατί μελετάμε τα κονιάματα

2. 1. Δομή κονιαμάτων.....	Σελ. 17
2. 2. Κατηγοριοποίηση κονιαμάτων.....	Σελ. 18
2. 3. Πρόσμεικτα και πρόσθετα στα κονιάματα.....	Σελ. 19
2. 4. Ιστορικά κονιάματα.....	Σελ. 20
2. 5. Παράγοντες φθοράς των κονιαμάτων.....	Σελ. 20
2. 6. Αναγκαιότητα μελέτης των κονιαμάτων.....	Σελ. 21

Κεφάλαιο 3

Επισκόπηση βιβλιογραφίας σχετικά με τη μέθοδο XRF

3.1. Πρόσφατες έρευνες που αφορούν τη μελέτη ιστορικών κονιαμάτων με XRF.....	Σελ.22
3.2. Φασματοφωτόμετρο φθορισμού ακτίνων X (XRF)	Σελ. 23
3.3. Φορητό σύστημα XRF.....	Σελ. 24
3.3.1. Μελέτη Calva	Σελ. 24
3.4. Ακτινοβολία synchrotron.....	Σελ. 25
3.4.1. Μελέτη του Figueiredo.....	Σελ. 25
3.4.2. Μελέτη του Herrera.....	Σελ. 26
3.4.3. Μελέτη του Veerle.....	Σελ. 26

Κεφάλαιο 4

Αντίστοιχες εναλλακτικές μέθοδοι ανάλυσης

4.1. Μη καταστρεπτικές μέθοδοι ανάλυσης.....	Σελ. 27
--	---------

4.2.	Ιστορική εξέλιξη.....	Σελ. 27
4.3.	Κριτήρια επιλογής μη καταστρεπτικών μεθόδων.....	Σελ. 30
4.4.	Μη καταστρεπτικές μέθοδοι.....	Σελ. 30
4.4.1.	Υπερηχοσκόπηση (Ultrasounds – Us).....	Σελ. 30
4.4.2.	Θερμογραφία Υπερύθρου(INFRARED THERMOGRAPHY-IRT)...	Σελ. 32
4.4.3.	Γεωραντάρ (Ground Penetrating Radar, GPR).....	Σελ. 35
4.4.4.	Φασματοσκοπία διάχυτης ανάκλασης στο υπεριώδες, ορατό και εγγύς υπέρυθρο με οπτική ίνα (UV-VIS-NIR).....	Σελ. 37
4.5.	Φασματοσκοπία Υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR)...	Σελ. 40

Κεφάλαιο 5

Χρήση της μεθόδου XRF σε έργα τέχνης

5.1.	Σχέση μεταξύ XRF και χρωματικών πιγμέντων.....	Σελ. 43
5.2.	Παράδειγμα μελέτης ενός Ιαπωνικού έργου τέχνης με XRF.....	Σελ. 48
5.3.	Παράδειγμα μελέτης έργου τέχνης του Αιγυπτιακού πολιτισμού.....	Σελ. 51
5.4.	Παράδειγμα μελέτης ινδικού μνημείου.....	Σελ. 53

Κεφάλαιο 6

6.1.	Συμπεράσματα.....	Σελ. 59
------	-------------------	---------

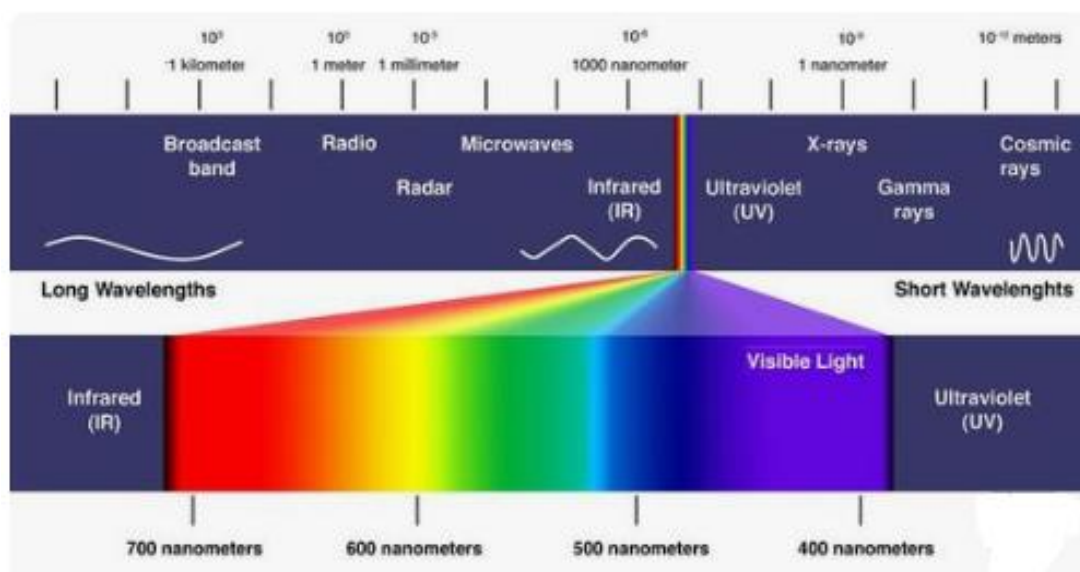
	Βιβλιογραφικές αναφορές.....	Σελ. 60
--	------------------------------	---------

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΓΙΑ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ XRF

1.1. Ιστορική εξέλιξη της μεθόδου

Οι ακτίνες X ανακαλύφθηκαν το 1895 από τον Roentgen. Ονομάστηκαν έτσι γιατί ήταν ένα άγνωστο είδος ακτινοβολίας μέχρι τότε. Η φασματοφωτομετρία των ακτίνων X ήταν γνωστή από το 1909 από τον Charles G. Barkla, αλλά χρησιμοποιήθηκαν για τη στοιχειακή ανάλυση μετά το 1950. Ο Barkla μελέτησε τη φύση των ακτίνων X σε σχέση με την ατομική δομή του δείγματος. Αργότερα, ο Henry G.J. Moseley συσχέτισε τη χαρακτηριστική ενέργεια με τον ατομικό αριθμό του στοιχείου και κατέταξε τα στοιχεία στον περιοδικό πίνακα με την αύξηση του ατομικού αριθμού και όχι με το ατομικό βάρος τους. Ο νόμος του Moseley αποτέλεσε τη βάση για τη φασματοσκοπία ακτίνων X.

Οι ακτίνες X είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία μικρού μήκους κύματος (10^{-5} - 100 \AA). Συνήθως χρησιμοποιούνται ακτίνες X με μήκος κύματος $0.1\text{-}25 \text{ \AA}$. Όταν ένα δείγμα δέχεται ακτινοβολία υψηλής ενέργειας και μικρού μήκους κύματος, όπως είναι οι ακτίνες X, τότε τα άτομα του δείγματος διεγείρονται. Αν η ενέργεια της ακτινοβολίας είναι αρκετή, τότε ένα ηλεκτρόνιο από την εσωτερική στιβάδα απελευθερώνεται και τη θέση του παίρνει ένα ηλεκτρόνιο από υψηλότερη ενεργειακή στιβάδα. Η μετάπτωση αυτή έχει σαν αποτέλεσμα την εκπομπή ενέργειας, ίση με την ενεργειακή διαφορά των δύο στιβάδων.



(Εικ. 1, φάσμα ηλεκτρομαγνητικού κύματος)

1.2. Πειραματική διαδικασία

Η μέθοδος XRF βασίζεται στη δημιουργία μιας στενής δέσμης ακτίνων X, η οποία προσπίπτει πάνω στο δείγμα και προκαλεί την εκπομπή δευτερογενών ηλεκτρονίων. Η ανάπτυξη της μεθόδου στηρίχτηκε στην οπτική των ακτίνων X, που επιτρέπει την αποτελεσματική διέγερση μιας μικρής περιοχής δείγματος, αποδίδοντας μια σημαντική ένταση φθορισμού.

Τα πιο σημαντικά πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι τα εξής:

- Είναι μη καταστροφική
- Έχει ελάχιστη προετοιμασία
- Είναι γρήγορη
- Έχει εύκολο χειρισμό
- Είναι οικονομική

Οι αναλυτικές εφαρμογές των ακτίνων X μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο κύριες κατηγορίες:

α) στην κρυσταλλογραφία ακτίνων X \rightarrow όπου μελετάται η δομή κρυσταλλικών υλικών

β) την φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων X (XRF) \rightarrow για ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των στοιχείων που περιέχονται στο δείγμα

Η διαφορά των δύο αναλυτικών εφαρμογών έγκειται στο ότι για το διαχωρισμό των ακτίνων X η κρυσταλλογραφία τις διαχωρίζει με βάση το μήκος κύματος (WDXRF) ενώ η φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων X (XRF) τις διαχωρίζει με βάση την ενέργεια που έχουν (EDXRF).

Η μέθοδος φθορισμού ακτίνων X είναι μία μη καταστροφική μέθοδος που επιτρέπει την ανάλυση στερεών και υγρών σωμάτων.

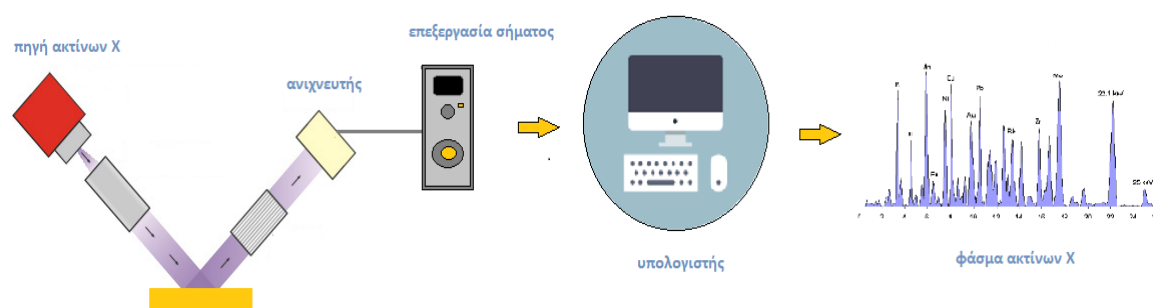
Το δείγμα ακτινοβολείται με μία δέσμη ακτίνων X που προκαλεί την εκπομπή «δευτερογενών» ακτίνων X που χαρακτηρίζονται φθορίζουσες (fluorescent). Οι εκπεμπόμενες ακτίνες- X μπορούν να ανιχνευτούν με ανιχνευτές ενεργειακής διασποράς (EDS) ή διασποράς μήκους κύματος (WDS). Η ενέργεια ή τα μήκη κύματος των εκπεμπόμενων ακτίνων X χρησιμοποιούνται για να αναγνωριστούν τα χημικά στοιχεία που υπάρχουν στο υπό ανάλυση δείγμα ενώ οι συγκεντρώσεις των στοιχείων καθορίζονται από την ένταση των ακτίνων X.

Τα στοιχεία που συνήθως αναλύονται είναι από το Na μέχρι το U. Ελαφρύτερα στοιχεία από το B έως το F μπορούν επίσης ν' ανιχνευτούν.

1.3. Πειραματική διάταξη

Ένα φασματοφωτόμετρο αποτελείται από τρία βασικά τμήματα:

- το τμήμα παραγωγής των ακτίνων X (Πηγή)
- τον Ανιχνευτή
- το τμήμα ηλεκτρονικών/καταγραφής δεδομένων



(Εικ. 2 , Διάταξη φασματοφωτομέτρου)

Η απορρόφηση των ακτίνων X εξαρτάται από τη φύση και το πάχος των υλικών σε διάφορες περιοχές του υπό εξέταση αντικειμένου. Ως εκ τούτου, η εικόνα ακτίνων X που καταγράφεται πίσω από το αντικείμενο παρέχει πληροφορίες σχετικά με την εσωτερική δομή του αντικειμένου ή για ζημίες που δεν είναι ορατές στην επιφάνεια.

Η τεχνική της ενεργειακής διασποράς στην ανάλυση φθορισμού ακτίνων X (EDXRF) έχει καταστεί πλέον μια από τις πιο σημαντικές τεχνικές στη μελέτη αρχαιολογικών και ιστορικών αντικειμένων τέχνης. Κατά τη διάρκεια των τελευταίων 15 ετών μια σειρά από τεχνολογικές εξελίξεις ενίσχυσαν τις δυνατότητες της EDXRF και την καθιέρωσαν ως μια τυποποιημένη σημαντική μέθοδο για γρήγορες in-situ μετρήσεις.

1.4. Αλληλεπιδράσεις των ακτίνων X με την ύλη

Οι ακτίνες X βρίσκονται ανάμεσα στις ακτίνες γ και στην υπεριώδη ακτινοβολία στην περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Υπάρχουν διαφορετικές αλληλεπιδράσεις των ακτίνων X με την ύλη όπως η απορρόφηση, η σκέδαση, η περίθλαση, η εκπομπή και η διάθλαση.

Απορρόφηση

Οι ακτίνες X όταν διέρχονται από την ύλη δέχονται απορρόφηση η οποία οφείλεται σε τρία φαινόμενα, το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο, την ελαστική σκέδαση και την ανελαστική σκέδαση. Κατά την πρόσπτωση των ακτίνων X με την ύλη μειώνεται η αρχική έντασή τους. Η αλληλεπίδραση των ακτίνων X με ένα υλικό ατομικού αριθμού Z περιγράφεται από τη μαζική απορρόφηση μ . Η μαζική απορρόφηση ισούται με το άθροισμα της απορρόφησης και της σκέδασης, οι οποίες συμβολίζονται με τ και σ αντίστοιχα.

$$\mu = \tau + \sigma \quad (1.1)$$

Επειδή η συνεισφορά της σκέδασης στη μείωση είναι πολύ μικρή, η Σχέση 1.1 μετατρέπεται ως εξής:

$$\mu = \tau \quad (1.2)$$

Η απορρόφηση περιγράφεται από τον νόμο Lambert-Beer. Αυτό σημαίνει ότι η ένταση της ακτινοβολίας μειώνεται. Η απορρόφηση εξαρτάται από τον μαζικό συντελεστή εξασθένησης μ , την πυκνότητα του υλικού ρ και το πάχος του δείγματος t .

$$I = I_0 \exp(-\mu \rho t) \quad (1.3)$$

όπου I_0 είναι η αρχική ένταση, μ είναι η μαζική απορρόφηση, ρ είναι η πυκνότητα και t είναι το πάχος του στρώματος.

Ο συντελεστής μαζικής εξασθένησης εξαρτάται από την ενέργεια της ακτινοβολίας,

π.χ. $\mu = \mu(E)$. Εάν ένα υλικό αποτελείται από διαφορετικά στοιχεία, ο συντελεστής μαζικής εξασθένησης υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\mu_{\text{υλικού}} = \sum w_i \mu_i \quad (1.4)$$

όπου w_i είναι το κλάσμα μάζας του στοιχείου i και μ_i είναι ο μαζικός συντελεστής εξασθένησης του στοιχείου i .

Η απορρόφηση των ακτίνων X αλλάζει ανάλογα με το προς ανάλυση στοιχείο. Τα στοιχεία που δίνουν ακτίνες X χαμηλής ενέργειας μεγάλες απορροφήσεις

κάτι το οποίο σημαίνει ότι το πάχος στο οποίο γίνεται ανάλυση κυμαίνεται μερικά δεκάδες μη από την επιφάνεια του δείγματος υφίστανται ενώ στα βαρύτερα στοιχεία η ανάλυση φτάνει σε πολύ μεγαλύτερο βάθος.

Εκπομπή φθορισμού

Η διαδικασία απορρόφησης των ακτίνων X από την ύλη μπορεί να παράγει φωτόνια όπως κατά τη διέγερση ατόμων από την εκπομπή φωτοηλεκτρονίων. Εξαιτίας της μεγάλης ενέργειας των ακτίνων X, το ηλεκτρόνιο μπορεί να προέρχεται από τις εσωτερικές ηλεκτρονικές στιβάδες του ατόμου. Εάν το κενό καλυφθεί από τα ηλεκτρόνια της εξωτερικής στιβάδας, το άτομο πηγαίνει στη θεμελιώδη κατάσταση και η ενέργεια εκπέμπεται ως ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Αυτή η ακτινοβολία έχει ενέργεια της τάξης των ακτίνων X. Η διαδικασία ονομάζεται φθορισμός ακτίνων X γιατί η διέγερση γίνεται λόγω της ακτινοβολίας ή της εκπομπής χαρακτηριστικών ακτίνων X. Οι ενέργειες είναι χαρακτηριστικές για κάθε άτομο.

Η εκπομπή των χαρακτηριστικών ακτίνων X μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη στοιχειακή σύσταση των δειγμάτων, καθώς και στην ανάλυση επικαλύψεων ανάλογα με το πάχος και τη σύσταση. Εκτός από τις ακτίνες X με τις χαρακτηριστικές ενέργειες, υπάρχει και ένα συνεχές φάσμα ακτινοβολίας που ονομάζεται ακτινοβολία Bremsstrahlung. Οι κορυφές του γραμμικού φάσματος εμφανίζονται σε χαρακτηριστικά μήκη κύματος όταν προκαλείται ιονισμός εσωτερικών ηλεκτρονίων. Τα πρώτα όργανα για την ανάλυση ομογενών δειγμάτων κατασκευάστηκαν στη δεκαετία του '30 και εφαρμόστηκαν ευρέως στη μεταλλουργία και εξόρυξη μετάλλων.

Διάθλαση

Ο δείκτης διάθλασης ενός μέσου αποτελεί έκφραση της σχέσης μεταξύ της ταχύτητας του φωτός όταν διασχίζει το μέσο και της ταχύτητας του φωτός κατά την διάδοσή του στο κενό. Ο δείκτης διάθλασης της τάξης των ακτίνων X γράφεται ως εξής:

$$N = 1 - \delta + i \cdot \beta$$

όπου δ η απόκλιση από το 1 (περίπου 10^{-6} – 10^{-7}) και β ο συντελεστής απορρόφησης.

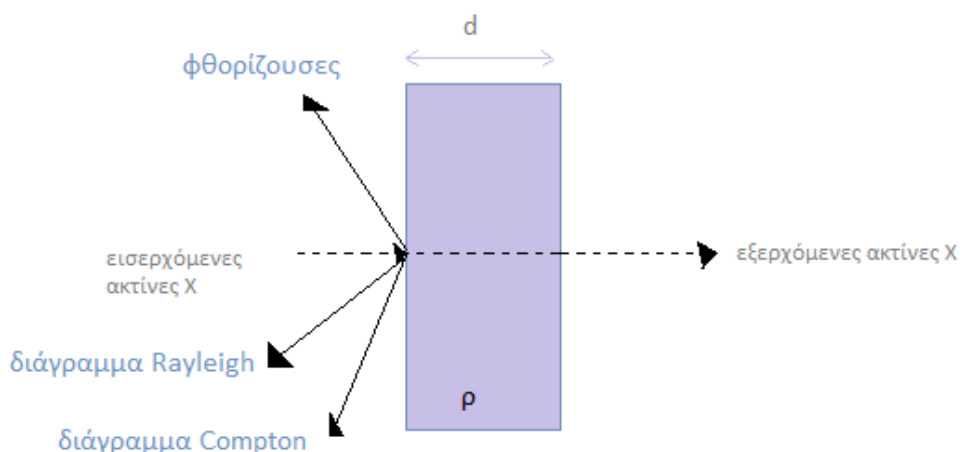
Ο δείκτης διάθλασης για τις ακτίνες X είναι περίπου 1 για όλα τα υλικά και εξαρτάται κυρίως από την πυκνότητα. Επομένως, η διαφορά των δεικτών διάθλασης είναι πολύ μικρή. Οι δείκτες είναι αρνητικοί και η μικρή περίθλαση των ακτίνων X είναι προς την κατεύθυνση των οπτικά πυκνότερων υλικών και ακολουθούν τον νόμο του Snell για την ολική ανάκλαση.

Σκέδαση

Στην οπτική σκέδαση ονομάζεται ο διασκορπισμός των ακτίνων του φωτός όταν προσπέσουν σε μικροσκοπικά σωματίδια ούτως ώστε να διαχέονται στο χώρο χωρίς να φαίνονται.

Οι ακτίνες X σκεδάζονται στα ηλεκτρόνια. Η σκέδαση των ακτίνων X είναι μια ελαστική σκέδαση χωρίς την απώλεια ενέργειας. Όταν συγκρούεται ένα φωτόνιο με ένα ηλεκτρόνιο, το φωτόνιο μεταφέρει ενέργεια και ορμή στο ηλεκτρόνιο. Η απώλεια ενέργειας που υφίσταται το φωτόνιο εξαρτάται από τη γωνία σκέδασης. Η σκέδαση σε αυτή τη περίπτωση ονομάζεται σκέδαση Compton ή ανελαστική λόγω του ότι το σκεδαζόμενο φωτόνιο έχει χάσει ενέργεια. Η ενεργειακή διαφορά απεικονίζεται σε σχέση με την απόσταση από την πηγή σε κάθε διεύθυνση της σκέδασης.

Σε μικρές γωνίες σκέδασης μεταφέρεται ένα μικρό μέρος της ενέργειας από το φωτόνιο στο ηλεκτρόνιο ενώ σε μια γωνία της τάξεως των 180° δηλαδή σε απευθείας σύγκρουση του φωτονίου με το ηλεκτρόνιο μεταφέρεται μεγάλο μέρος της ενέργειας. Σε γωνίες κοντά στο 0° εάν το ηλεκτρόνιο δεν χτυπηθεί από το φωτόνιο δεν έχουμε απώλεια ενέργειας.



(Εικ. 3 , Οι τρείς κύριες αλληλεπιδράσεις των ακτίνων X με την ύλη)

Η ένταση της ανελαστικής και ελαστικής σκέδασης εξαρτάται από το υλικό και πιο συγκεκριμένα από τον ατομικό αριθμό του.

Περίθλαση

Όταν σε μία πλάκα υλικού με υψηλότερο δείκτη διάθλασης εισέρχεται μία ακτίνα το μήκος κύματος της ακτίνας μικραίνει ενώ όταν εξέρχεται από αυτό το υλικό επανέρχεται στο αρχικό μήκος κύματος. Το 1912 ο Laue και οι συνεργάτες

του ανακάλυψαν ότι οι ακτίνες X σκεδάζονται στους κρυστάλλους. Επιπλέον μελέτες από τον Bragg οδήγησαν στο νόμο της σκέδασης:

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

Όπου

$\lambda \rightarrow$ το μήκος κύματος της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας

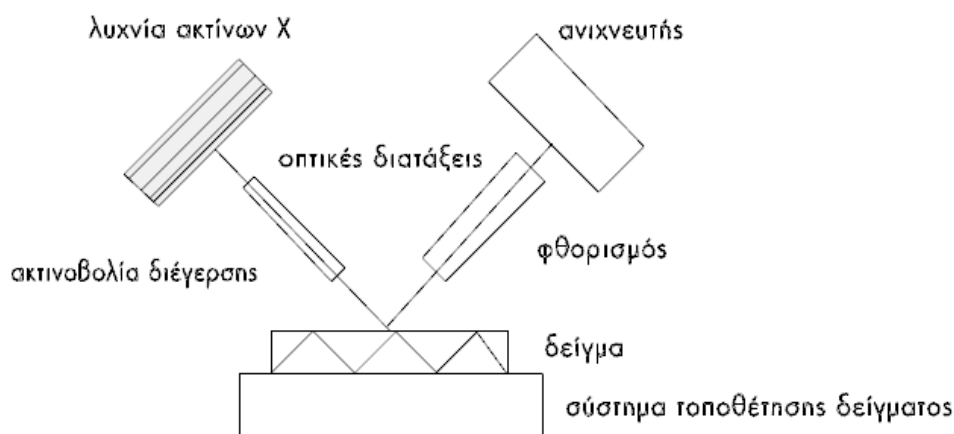
$d \rightarrow$ η απόσταση μεταξύ των ατομικών επιπέδων

$\theta \rightarrow$ η γωνία σκέδασης

Η περίθλαση των ακτίνων X ερμήνευσε τη φύση τους και κατ' επέκταση έδωσε τη δυνατότητα ανάλυσης της δομής των υλικών.

1.5 Σχεδιασμός Φασματοφωτόμετρου Ακτίνων X

Σχεδόν όλα τα φασματοφωτόμετρα ακτίνων X έχουν παρόμοιο σχεδιασμό και βασικά εξαρτήματα όπως απεικονίζονται στο παρακάτω σχήμα.



(Εικ.4, Βασικά εξαρτήματα φασματοφωτόμετρου φθορισμού ακτίνων X)

- Πηγή ακτίνων X

Οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες πηγές παραγωγής ακτίνων X είναι οι λυχνίες ακτίνων X (X-ray tubes) και στη συνέχεια τα ραδιοϊσότοπα. Η λυχνία παραγωγής ακτίνων X περιλαμβάνει την επιτάχυνση μιας δέσμης ηλεκτρονίων για την πρόσπτωση σε ένα συγκεκριμένο μέταλλο. Αφού θερμανθεί το νήμα βολφραμίου παράγονται τα ηλεκτρόνια. Η άνοδος θερμαίνεται λόγω της πτώσης των ηλεκτρονίων, γι αυτό είναι αναγκαία η ψύξη της με αέρα ή με νερό. Τα μέταλλα που χρησιμοποιούνται συνήθως, είναι Sc, Ti, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, Rh, Pd, Ag, W. Το ρόδιο (Rh) χρησιμοποιείται ευρέως σε EDXRF.

- **Ανιχνευτές**

Ο ανιχνευτής μετατρέπει τις ακτίνες X που εκπέμπονται από το δείγμα σε ηλεκτρονικά σήματα, από τα οποία προσδιορίζεται η ενέργεια και ένταση (αριθμός ακτίνων X). Οι ανιχνευτές διακρίνονται σε αναλογικούς ανιχνευτές (proportional counters), σε ανιχνευτές σπινθηριστών (Scintillator counters) και σε ημιαγωγούς ανιχνευτές (semiconductor detectors). Η λειτουργία του ανιχνευτή βασίζεται στον ιοντισμό του πυριτίου από τις προσπίπτουσες ακτίνες X. Το πυρίτιο χρησιμοποιείται ως ημιαγωγίμο υλικό στο οποίο έχει προστεθεί και λίθιο με σκοπό την αύξηση της μετακίνησης των φορέων φορτίου στην απόδοση του ανιχνευτή. Οι μεταφορείς φορτίου διαχωρίζονται στα ηλεκτρόνια που φέρουν αρνητικό φορτίο και στις οπές με θετικό φορτίο, που κινούνται σε αντίθετες κατευθύνσεις στον ανιχνευτή εξαιτίας της τάσης που εφαρμόζεται.

- **Οπτικές διατάξεις**

Η χρήση των οπτικών διατάξεων είναι να αλλάζουν την κατανομή ή το σχήμα της ακτινοβολίας της δέσμης. Αυτό επιτυγχάνεται με τη χρήση φίλτρων ή μονοχρωματόρων. Τα μεταλλικά ή πλαστικά φίλτρα απορροφούν τις ακτίνες X και τοποθετούνται μεταξύ της λυχνίας και του δείγματος ώστε να τροποποιηθεί το σχήμα του φάσματος της λυχνίας. Προκειμένου να μεταφερθεί η ακτινοβολία στο δείγμα χρησιμοποιούνται τριχοειδείς σωλήνες, για να γίνει η συγκέντρωση της ακτινοβολίας σε μια μικρότερη δέσμη.

1.6. Πρακτικές εφαρμογές της XRF μεθόδου για την ανάλυση της σύστασης και τον χαρακτηρισμό πολιτισμικών αντικειμένων

Η ιδανική μέθοδος για την ανάλυση αρχαιολογικών, ιστορικών και καλλιτεχνικών έργων θα πρέπει να πληροί τις παρακάτω προϋποθέσεις σύμφωνα με τον Lahanier:

- Να μην επηρεάζει τη φυσική ακεραιότητα του υλικού
- Να γίνονται πολλαπλές μετρήσεις σε ένα αντικείμενο χωρίς να είναι χρονοβόρες
- Να υπάρχει δυνατότητα να μετράει αντικείμενα διαφορετικού μεγέθους, εικόνας και σύστασης

- Να προσδιορίζει τη μέση σύσταση του δείγματος αλλά και μικρότερων περιοχών
- Να γίνεται ανάλυση κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων
- Να είναι μια μέτρηση που να παρέχει πληροφορίες για πολλά χημικά στοιχεία

Αν λάβουμε υπόψη τα παραπάνω, η μέθοδος της φασματοσκοπίας φθορισμού είναι λογικό που χρησιμοποιείται ευρέως στον τομέα της αρχαιολογίας και της συντήρησης των αντικειμένων πολιτιστικής κληρονομιάς. Η μοναδικότητα των αρχαιολογικών ευρημάτων και η μεγάλη αξία τους οδηγεί στη χρήση μη καταστρεπτικών και επεμβατικών μεθόδων για τη μελέτη των υλικών, τον τρόπο κατασκευής, την αυθεντικότητα και τη συντήρησή τους. Η αδυναμία μετακίνησης των αντικειμένων και η έκθεση τους σε διαφορετικές συνθήκες από το περιβάλλον του μουσείου υπαγορεύει τη χρήση φορητών οργάνων XRF [8,30-35].

Η τεχνολογία αυτή προσφέρει καλύτερη κατανόηση και διερεύνηση των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή των αντικειμένων, επιτρέπει την ανάπτυξη νέων θεωριών για τις εμπορικές ανταλλαγές και τον προσδιορισμό της σύστασης των κραμάτων σε αμετακίνητα αγάλματα και μεταλλικές επενδύσεις, καθώς και τη μελέτη των αντικειμένων *in situ* χωρίς δειγματοληψία.

2. ΓΙΑΤΙ ΜΕΛΕΤΑΜΕ ΤΑ ΚΟΝΙΑΜΑΤΑ

2.1. Δομή κονιαμάτων

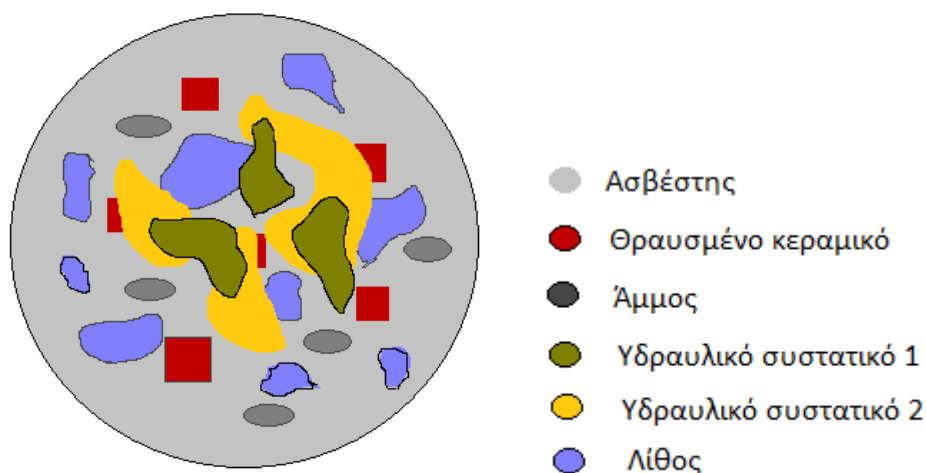
Τα μείγματα μίας ή περισσότερων κονιών με αδρανή υλικά τα οποία έχουν μικρή κοκκομετρική διαβάθμιση ονομάζονται κονιάματα. Το υγρό με το οποίο επεξεργάζονται τα κονιάματα είναι συνήθως το νερό.

Αδρανή ονομάζονται τα κοκκώδη υλικά που προκύπτουν από φυσική ή τεχνητή θραύση των πετρωμάτων και αποτελούν τον κύριο φορέα αντοχής του κονιάματος. Είναι συνήθως άμμος με διάμετρο κόκκου όχι μεγαλύτερη των 4 χιλιοστών ενώ οι κονίες είναι το συνδετικό υλικό που αναμιγνύεται με το νερό και μετατρέπεται σε έναν εύπλαστο πολτό που στερεοποιείται με την πάροδο του χρόνου. Ένα σωστό αδρανές δεν πρέπει να περιέχει προσμίξεις οι οποίες να μπορούν να προκαλέσουν μείωση της σταθερότητας και της αντοχής των κονιαμάτων, να επηρεάσουν αρνητικά τις άλλες ιδιότητες των κονιαμάτων και να δημιουργήσουν βλαβερές χημικές αντιδράσεις με την συνδετική κονία.

Ταξινόμηση αδρανών ως προς την κοκκομετρία:

- Άμμος ($0 \leq d \leq 8 \text{ mm}$)
- Γαρμπύλι ($8 \leq d \leq 16 \text{ mm}$)
- Σκύρα ($16 \leq d \leq 64 \text{ mm}$)

Το νερό διαδραματίζει σημαντικό ρόλο καθώς είναι υπεύθυνο τόσο για την επεξεργασία του κονιάματος όσο και για την σκλήρυνσή του. Είναι αναγκαίο να είναι απαλλαγμένο από οργανικά οξέα, λίπη, αιωρούμενες ουσίες και μεγάλα ποσά ευδιάλυτων αλάτων.



(Εικ. 5, Δείγμα κονιάματος)

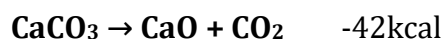
2.2. Κατηγοριοποίηση κονιαμάτων

Τα κονιάματα ταξινομούνται σε δύο κατηγορίες, στα αερικά και τα υδραυλικά. Η διαφορά τους έγκειται στον τρόπο με τον οποίο σκληραίνουν. Τα αερικά κονιάματα σκληραίνουν στον αέρα με την επίδραση του διοξειδίου του άνθρακα (πχ. Αερική άσβεστος, άργιλος, πηλός, γύψος) ενώ τα υδραυλικά κονιάματα σκληραίνουν με την επίδραση του νερού με ή χωρίς την παρουσία αέρα (πχ. Τσιμέντο, υδραυλική άσβεστος). Η υδραυλικότητα των κονιαμάτων οφείλεται σε συγκεκριμένες ενώσεις και κυρίως στις ενώσεις του σιδήρου, του πυριτίου και του αργιλίου.

Όσον αφορά τις κονίες ανάλογα με την προέλευσή τους διακρίνονται σε τεχνητές και φυσικές. Οι τεχνητές κονίες παρασκευάζονται βιομηχανικά όπως το τσιμέντο ενώ οι φυσικές χρησιμοποιούνται αυτούσιες όπως τις βρίσκουμε στη φύση όπως για παράδειγμα ο πηλός.

Αερική άσβεστος

Αερική ή καυστική άσβεστος ονομάζεται το οξείδιο του ασβεστίου CaO που προκύπτει από όπτηση ($>900\text{ }^{\circ}\text{C}$) ασβεστολιθικών πετρωμάτων. Τα ασβεστολιθικά πετρώματα αυτά αποτελούνται κατά κύριο λόγο από καθαρό ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3), με αποβολή CO_2 και έκλυση θερμότητας, σύμφωνα με την κάτωθι ενδόθερμη αντίδραση:

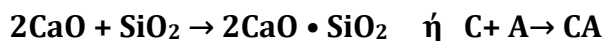


Η ενδόθερμη αντίδραση λαμβάνει χώρα κατά την όπτηση ανθρακικών πετρωμάτων, των οποίων βασικό συστατικό είναι το ανθρακικό ασβέστιο και περιέχουν προσμίξεις οι κυριότερες των οποίων είναι τα οξείδια του μαγνησίου, του πυριτίου, του σιδήρου και του αργιλίου.

Υδραυλική Άσβεστος

Η υδραυλική άσβεστος δημιουργείται με όπτηση μαργαϊκών ασβεστολίθων, οι οποίοι αποτελούνται από μείγμα ανθρακικού ασβεστίου και αργίλου. Η υδραυλική άσβεστος έχει την ιδιότητα να σκληραίνει και να στερεοποιείται όταν έρθει σε επαφή με το νερό ενώ στην όλη διαδικασία συμβάλλει και το διοξείδιο του άνθρακα.

Κατά την διαδικασία της όπτησης της υδραυλικής ασβέστου ένα μέρος του παραγόμενου CaO αντιδρά με τα Al_2O_3 και SiO_2 της αργίλου με βάσει τις κάτωθι αντιδράσεις.



Τα ποσοστά των παραγόμενων CA και C₂S εξαρτώνται από τις αρχικές συγκεντρώσεις των οξειδίων του αργιλίου και του πυριτίου στο πέτρωμα και αποτελούν ένδειξη της υδραυλικότητας της ασβέστου.

Οι άσβεστοι κατατάσσονται σε κατηγορίες με βάση το δείκτη υδραυλικότητας του Vicat (ι):

$$i = (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3) / (\text{CaO} + \text{MgO})$$

Ανάλογα με την τιμή του δείκτη (ι) διακρίνονται οι εξής κατηγορίες:

- $i = 0 - 0.1$ **αερική άσβεστος**
- $i = 0.1 - 0.16$ **άσβεστος χαμηλής υδραυλικότητας**
- $i = 0.16 - 0.32$ **άσβεστος μεσαίας υδραυλικότητας**
- $i = 0.32 - 0.42$ **υδραυλική άσβεστος**
- $i = 0.42 - 0.5$ **άσβεστος υψηλής υδραυλικότητας**
- $i > 0.5$ **η κονία θεωρείται τσιμέντο**

2.3. Πρόσμεικτα και πρόσθετα στα κονιάματα

Τα βελτιωτικά πρόσμεικτα είναι υλικά σε μικρές ποσότητες που εμπλουτίζουν το κονίαμα σε σχέση με τη συνολική μάζα της κονιάς. Ο στόχος των βελτιωτικών είναι να τροποποιήσουν τις ιδιότητες τόσο του νωπού όσο και του σκληρυμένου κονιάματος. Οι ιδιότητες που βελτιώνονται με τα πρόσμεικτα είναι η ρευστότητα, η πλαστικότητα και η επιτάχυνση ή επιβράδυνση της πήξης του κονιάματος. Τα βελτιωτικά προστίθενται σε ένα ποσοστό της τάξεως του 2% το πολύ.

Τα πρόσθετα είναι διαμερισμένα ανόργανα υλικά που χρησιμοποιούνται στη βελτίωση και επίτευξη κάποιων ιδιοτήτων του κονιάματος. Η κατηγορία που χρησιμοποιείται περισσότερο ως πρόσθετο είναι οι ποζολάνες.

Οι ποζολάνες είναι ορυκτά αργιλοπυριτικής σύστασης, είναι επίσης ανόργανο υλικό με ιδιότητες παραπλήσιες με αυτές του τσιμέντου τα οποία όταν βρίσκονται στη φυσική τους κατάσταση δεν παρουσιάζουν υδραυλικές ιδιότητες αλλά όταν βρεθούν σε λεπτοαλεσμένη μορφή μαζί με υγρασία

αντιδρούν με το $\text{Ca}(\text{OH})_2$, σε συνήθη θερμοκρασία, σχηματίζοντας ενώσεις με υδραυλικές ιδιότητες. Η φυσική ποζολάνης είναι βιομηχανικό ορυκτό ηφαιστειακής προέλευσης (ηφαιστειακοί τόφφοι) και περιέχει υψηλό ποσοστό ενεργού διοξειδίου του πυριτίου αλλά και οξείδιο του αργιλίου. Η δραστηριότητα της ποζολάνης συνίσταται στην ικανότητά της να αντιδρά με την υδράσβεστο σχηματίζοντας ένυδρες αργιλοπυριτικές και ασβεσταργλικές ενώσεις.

2.4. Ιστορικά κονιάματα

Τα ιστορικά κονιάματα σύμφωνα με το λειτουργικό τους ρόλο όσον αφορά τις κατασκευές διακρίνονται στις παρακάτω κατηγορίες: [2]

- Κονιάματα δόμησης (αρμολογήματα) [2]
- Επιχρίσματα (εσωτερικά, εξωτερικά) [2]
- Κονιάματα οροφών ή επικάλυψης στεγών [2]
- Υποστρώματα δαπέδων [2]
- Υποστρώματα τοιχογραφιών [2]
- Υποστρώματα ψηφιδωτών (εντοίχιων και επιδαπέδιων)
- Κονιάματα αρχιτεκτονικών μελών

Τα ιστορικά κονιάματα όμως με την πάροδο του χρόνου υπόκεινται σε φθορές. Με τον όρο φθορά σε ένα ιστορικό κονίαμα εννοούμε την αλλοίωση των συστατικών του. Με την πάροδο του χρόνου αυτή η αλλοίωση γίνεται αισθητή τόσο στην λειτουργικότητά του όσο και στην όψη της κατασκευής.

2.5. Παράγοντες φθοράς των κονιαμάτων

Οι κύριοι παράγοντες που προκαλούν τη φθορά των κονιαμάτων αναλύονται σε τρεις κύριες κατηγορίες, τις μηχανικές, τις χημικές και τις βιολογικές. Οι παράγοντες αυτοί επιδρούν είτε μεμονωμένα είτε συνδυαστικά.

Μηχανικοί παράγοντες:

A) Εξωτερικές μηχανικές δράσεις

- φορτία καταπόνησης υλικού
- συστολή και διαστολή των υλικών λόγω θερμοκρασίας
- διαστολή λόγω πρόσφυσης υγρασίας
- διαφορετικοί συντελεστές θερμικής διαστολής με τα γειτονικά υλικά
- κακός σχεδιασμός
- φυσικές καταστροφές
- αρνητική ανθρώπινη παρέμβαση

B) Εσωτερικές μηχανικές δράσεις

- όταν η εσωτερική υγρασία μετατρέπεται σε πάγο και κατ' επέκταση διογκώνεται δημιουργώντας τάσεις στο κονίαμα
- όταν τα μεταφερόμενα διαλυτά άλατα μέσω του νερού κρυσταλλώνονται στους πόρους του κονιάματος δημιουργώντας τάσεις στο κονίαμα
- διαδοχικοί κύκλοι ύγρυνσης και ξήρανσης

Χημικοί παράγοντες:

A) Ασβεστοτικά κονιάματα

- διοξείδιο του άνθρακα
- οξείδια του αζώτου
- διοξείδιο του θείου
- προσβολή από υδροχλώριο

B) Υδραυλικά κονιάματα

- δημιουργία μεγαλομοριακών ενώσεων
- διάσπαση υδραυλικών φάσεων
- αλκαλική προσβολή

Βιολογικοί παράγοντες:

Στους βιολογικούς παράγοντες ανήκουν οι δράσεις μυκήτων, βακτηρίων, βρύων, λειχήνων, φυκιών και ανώτερων φυτικών οργανισμών.

2.6. Αναγκαιότητα μελέτης των κονιαμάτων

Η ανάγκη επέμβασης τόσο σε μνημεία όσο και σε ιστορικά κτήρια συνδυαστικά με το αρκετά μεγάλο κόστος των εργασιών αυτών, δημιούργησε την ανάγκη μελέτης τόσο των υλικών με τα οποία είναι κατασκευασμένα τα μνημεία όπως και των υλικών που χρησιμοποιούνται για τις αποκαταστάσεις τους. Οι πρώτες ύλες καθώς και η τεχνολογία παραγωγής των κονιαμάτων διαφέρουν ανάλογα με την ιστορική περίοδο και την περιοχή. Προκειμένου να γίνει συντήρηση σε ένα μνημείο είναι απαραίτητο πριν από οποιαδήποτε εργασία να γίνει πρώτα χαρακτηρισμός των κονιαμάτων. Αυτό γίνεται διότι τα υλικά που θα χρησιμοποιηθούν για τον σχεδιασμό των κατάλληλων κονιαμάτων πρέπει να είναι όσο το δυνατόν πιο συμβατά με τα αυθεντικά κονιάματα των μνημείων προς αποκατάσταση.

3. Επισκόπηση βιβλιογραφίας σχετικά με τη μέθοδο XRF

3.1. Πρόσφατες έρευνες που αφορούν τη μελέτη ιστορικών κονιαμάτων με XRF

Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για τη συντήρηση και την παρέμβαση είναι αναγκαίο να έχουν συμβατότητα μεταξύ τους και να είναι κατάλληλες για τα πρωτότυπα υλικά. Επομένως γίνεται εμφανής η ανάγκη για τη μελέτη και την κατανόηση της μικροδομής, των μορφολογικών και των χημικών χαρακτηριστικών των ιστορικών δομικών υλικών που υπάρχουν στο εκάστοτε μνημείο.

Υπάρχουν αρκετές τεχνικές για την μελέτη των υλικών που αποτελούν πολιτιστική κληρονομιά και ανευρίσκονται συνεχώς και άλλες τεχνικές. Όπως για παράδειγμα η οπτική μικροσκοπία (OM), τα ηλεκτρονικά μικροσκόπια σε συνδυασμό με ενέργεια η ανάλυση ακτίνων X με διασπορά (EM-EDX), η μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM), η περίθλαση ακτίνων X (XRD), η φασματοσκοπία UV-ορατών (UV-vis) και οι φασματοσκοπίες υπερύθρου και Raman. Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο όμως θα αναφερθούμε κυρίως στη μελέτη με φθορισμό ακτίνων X. Η μελέτη με XRF δίνει πληροφορίες σε στοιχειακό και μοριακό επίπεδο.

Η προστασία της πολιτιστικής κληρονομιάς καθώς και η διατήρησή της επιβάλλει κατά τη διαδικασία αποκατάστασης να διατηρηθεί η ακεραιότητα του μνημείου τόσο ως προς τον σχεδιασμό όσο και ως προς τα υλικά που το απαρτίζουν. Οι φθορές στις οποίες υπόκεινται ένα μνημείο είναι ποικίλες και μπορεί να προκαλούνται τόσο από τη φύση και το χρόνο όσο και από ανθρώπινες παρεμβάσεις.

Οι πολλές εφαρμογές υλικών που δεν ανταποκρίθηκαν καθώς και οι υπερβολικές παρεμβάσεις που γινόντουσαν παλαιότερα είχαν σαν αποτέλεσμα την αύξηση της φθοράς.

Αναλυτική τεχνική	Καταστροφικότητα	Φορητότητα	Συμβατότητα με ακτινοβολία συγγρότρου	Τυπικές εφαρμογές
OM	Μικροκατασταλτική/μη καταστροφική	Φορητή	Όχι	Χαρακτηρισμός μορφολογίας κονιάματος, μαύροφλοιό, τούβλο, κεραμικό, γυαλί και διαδικασίες διάσπασης
AFM	Μικροκατασταλτική	Μη φορητή	Όχι	Ανάλυση επιφάνειας (τραχύτητα, συμμετρία και γυαλιστερό επίπεδο) των υλικών πριν και μετά φυσικές και χημικές επεξεργασίες
SEM	Καταστροφική	Μη φορητή	Όχι	Χαρακτηρισμός επιφάνειας κονιάματος, χρωστικής πέτρας, κλπ. Εξοπλισμένο με EDX, μπορεί να παρέχει στοιχειακή ανάλυση
ESEM	Καταστροφική	Μη φορητή	Όχι	Χαρακτηρισμός μορφολογίας των βιολογικών, την απόθεση και το βιοφίλμ
TEM	Καταστροφική	Μη φορητή	Όχι	Χαρακτηρισμός διατομής του σχηματισμού ανόργανων και οργανικών ποσοτήτων που υπάρχουν στη διεπαφή διαφορετικών υλικών
UV-vis	Καταστροφική	Φορητή	Όχι	Χαρακτηρισμός χρωστικών ουσιών και χρωματισμένου γυαλιού που συλλέγονται από αρχαία κτίρια
LIBS	Μικροκατασταλτικά	Μη φορητή	Όχι	Στοιχειακή ανάλυση και ανάλυση διατομής για κονιάματα, τούβλα, κλπ
FTIR	Καταστροφική/μη καταστροφική	Φορητή	Όχι	Προδιορισμός οργανικών λειτουργικών ομάδων στο κονίαμα, χρωστική ουσία, μαύρη κρούστα κλπ
Raman	Καταστροφική/μη καταστροφική	Φορητή	Όχι	Χαρακτηρισμός χρωστικών ουσιών και βαφών που χρησιμοποιούνται στα έργα πολιτιστικής κληρονομιάς
TG/DTA/DSC	Καταστροφική	Μη φορητή	Όχι	Προδιορισμός του βαθμού ενανθράκωσης και αντιδράσεις ενυδάτωσης κονιαμάτων
XRF	Καταστροφική/μη καταστροφική	Φορητή	Ναι	Μεγάλες και γνωστοχειματικές αναλύσεις για κονιάματα κ.λπ. Η εκτίμηση της βιολογικής ρύπανσης στα αρχιτεκτονικά υλικά
XRD	Καταστροφική	Φορητή	Ναι	Ταυτοποίηση των κρυσταλλικών φάσεων του κονιάματος, τούβλου, χρωστικής ουσίας, πέτρας, πρόσθετων, κλπ
XPS	Καταστροφική	Μη φορητή	Όχι	Χαρακτηρισμός επιφανειακής μόλυνσης ή προϊόντων διάβρωσης
XAS (XANES/EXAFS)	Μη καταστροφική	Μη φορητή	Ναι	Ανίχνευση συγκεκριμένων στοιχείων που παρουσιάζονται στο γυαλί, χρωστική ουσία, πέτρα, κεραμικό, μέταλλο, κονίαμα, ξύλο, κλπ
PIXE/PIGE	Μη καταστροφική	Μη φορητή	Όχι	Ταυτοποίηση στοιχείων σε επίπεδο ίχνους στις χρωστικές ύλες, γυαλί, κονίαμα κλπ

Πίνακας 1. Τα χαρακτηριστικά και οι κύριες εφαρμογές κάθε τεχνικής που χρησιμοποιείται στον τομέα της αρχιτεκτονικής κληρονομιάς

3.2. Φασματοφωτόμετρο φθορισμού ακτίνων X (XRF)

Το φασματόμετρο φθορισμού ακτίνων X αποτελεί ένα από τα πιο δημοφιλή όργανα για τις στοιχειακές αναλύσεις σε ιστορικά υλικά. Τα κύρια στοιχεία που καθορίζουν τη συγκεκριμένη τεχνική είναι τα ακόλουθα. Τα ηλεκτρόνια του πυρήνα του ατόμου (στοιβάδες K,L) μέσω των πρωτογενών ακτίνων X υψηλής ενέργειας απομακρύνονται από τον πυρήνα. Το ασταθές και ιονισμένο άτομο ακολουθώντας ηρεμεί με μια σειρά αλμάτων στα χαμηλότερα τροχιακά για να καλύψει κενές θέσεις. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να εκπέμπονται φωτόνια φθορισμού στην περιοχή των ακτίνων X που έχουν αντιστοιχία στην κβαντική δομή του ατόμου. Η δευτερεύουσα ακτινοβολία ή αλλιώς εκπομπή φθορισμού αντικατοπτρίζει το χαρακτηριστικό φάσμα του ατόμου και μπορεί να αξιοποιηθεί στην εκτέλεση της ποιοτικής και ποσοτικής ανάλυσης των χημικών στοιχείων.

Η πειραματική διάταξη περιλαμβάνει μια πηγή ακτίνων X, μια υποδοχή, ένα στάδιο δείγματος και ένα σύστημα ανίχνευσης των φθοριζόντων ακτίνων. Το φάσμα XRF αποτυπώνει την ένταση των ακτίνων φθορισμού που είναι εκπεμπόμενες από το δείγμα σε συνάρτηση με την ενέργεια μετρούμενη σε eV. Έπειτα γίνεται βαθμονόμηση και διόρθωση της αποτελεσματικότητας του ανιχνευτή και των αποτελεσμάτων της αυτο-απορρόφησης της μήτρας. Οι ολοκληρωμένες περιοχές των κορυφών φθορισμού γίνονται σχετικές συγκεντρώσεις των αναλυμένων χημικών στοιχείων.

Σαν μέθοδος η XRF μπορεί να μετρήσει στοιχεία των οποίων οι ατομικοί αριθμοί ξεπερνούν το 15, ελάχιστοι ανιχνευτές μπορούν να μετρήσουν ελαφρότερα στοιχεία όπως το οξυγόνο, ο άνθρακας και το άζωτο κάτι το οποίο είναι εξαιρετικά χρήσιμο στη μελέτη ιστορικών κτηρίων.

Οι κύριοι τύποι ανιχνευτών χωρίζονται σε δύο κατηγορίες, αυτούς που εξαρτώνται από τους ανιχνευτές στερεάς κατάστασης και τους αναλυτές πολλαπλών καναλιών καθώς και αυτούς που βασίζονται σε ένα πλέγμα

διάθλασης. Οι αναλυτές πολλαπλών καναλιών είναι ικανοί να ανιχνεύουν πολύ γρήγορα την ενέργεια των ακτίνων φθορισμού (σύστημα ενεργειακής διασκορπιστικής φασματομετρίας EDS). Οι ανιχνευτές που βασίζονται σε ένα πλέγμα διάθλασης αποτελούνται από έναν αναλυτή κρυστάλλων ο οποίος ανιχνεύει έμμεσα την παραγόμενη ενέργεια από την ακτινοβολία φθορισμού μέσω της διάθλασης των διαφορετικών μηκών κύματος του κατευθυνόμενου φθορίζοντος σήματος υπό διαφορετικές γωνίες (σύστημα φασματομετρίας διασκορπισμού μήκους κύματος WDS). Το εύρος εντοπισμού του EDXRF είναι από το νάτριο (Na) ως το ουράνιο (U) ενώ του WDXRF μεταβάλλει αυτό το εύρος έως το βηρύλλιο (Be). Το όριο ανίχνευσης κυμαίνεται σε επίπεδο ppm. Το WDXRF έχει πιο χαμηλούς ρυθμούς μέτρησης αλλά μεγαλύτερη ενεργειακή ανάλυση κάτι το οποίο έχει σαν αποτέλεσμα να διακρίνονται αποτελεσματικότερα οι επικαλυπτόμενες γραμμές φθορισμού και χρησιμοποιείται για off-line ανάλυση και υψηλή ανάλυση στο εργαστήριο.. Το EDXRF έχει μεγαλύτερους ρυθμούς μέτρησης αλλά χαμηλότερη ανάλυση ενέργειας και χρησιμοποιείται κυρίως για τη διεξαγωγή γρήγορων μετρήσεων χαμηλής ανάλυσης.

Επίσης η XRF μπορεί να εφαρμοστεί για την ανάλυση των ιχνοστοιχείων των αρχαίων κονιαμάτων καθώς και την γεωγραφική τους προέλευση.

3.3. Φορητό σύστημα XRF

Τα τελευταία χρόνια γίνονται αρκετές εφαρμογές φορητού συστήματος XRF (portable XRF PXRF) προκειμένου να γίνεται η μέτρηση in situ ελαχιστοποιώντας έτσι την καταστροφή του μνημείου που γίνεται με την ανάληψη δείγματος.

3.3.1. Μελέτη Calva

Για παράδειγμα οι Calva et al.(1) εφάρμοσαν το φορητό XRF για τη μελέτη χρωματιστών θραυσμάτων των δαπέδων και των σοβάδων από κατασκευές της αρχαίας Σικελίας. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα κονιάματα περιείχαν κυρίως ασβεστίτη. Τα ροζ ή τα κόκκινα υποστρώματα αποτελούνται από οξείδια του σιδήρου ενώ οι λευκές χρωστικές από οξείδιο του ασβεστίου.

3.4. Ακτινοβολία Synchrotron

Η ακτινοβολία synchrotron είναι ένα συνεχές φάσμα με υψηλή ένταση, μεγάλη φωτεινότητα, έντονη ισχύ και μεταβλητό μήκος κύματος.

Πλεονεκτήματα της ακτινοβολίας synchrotron:

- υψηλή ροή
- μεγάλη ευκρίνεια
- γρήγορη συλλογή δεδομένων
- είναι εφικτή στη μελέτη μικρών μεγεθών δειγμάτων
- δίνει τη δυνατότητα συντονισμού του μήκους κύματος και επιλογής της ενεργειακής περιοχής για την ικανοποίηση των απαιτήσεων της δοκιμής

Η τεχνική της ακτινοβολίας synchrotron είναι κατάλληλη ως μη καταστροφική μελέτη δειγμάτων καθώς και για ανάλυση διαφορετικών τύπων υλικών (πχ. ανόργανων, οργανικών, άμορφων και κρυσταλλικών). Αυτή η τεχνική ακτινοβολία έχει σημειώσει αρκετά μεγάλη πρόοδο στο χαρακτηρισμό διαφόρων υλικών σε συνδυασμό με διαφορετικές τεχνικές όπως η διάθλαση και ο φθορισμός ακτίνων X σε κλίμακα της τάξεως των μm.

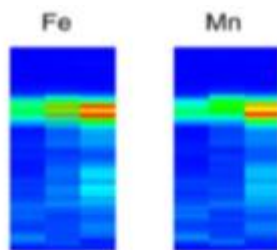
3.4.1 Μελέτη του Figueiredo

Στη μελέτη που έγινε από τον Figueiredo και τους συνεργάτες του (2) πραγματοποιήθηκε χημικός χαρακτηρισμός των εγκλεισμάτων των λειχήνων και της αλλοίωσης της πέτρας με τη χρήση της ακτινοβολίας σύγχροτρον σε συνδυασμό με την XRF (SR-XRF). Τα φάσματα που συλλέχθηκαν μέσω της SR-XRF από τα εγκλείσματα των λειχήνων που βρίσκονταν σε μπλοκ γρανίτη έδειξαν τη συνεισφορά των βιογενώς συμπυκνωμένων στοιχείων όπως το βρώμιο (Br) και ο μόλυβδος (Pb). Τα στοιχεία αυτά προέρχονταν στο μεγαλύτερο ποσοστό από τις βιολογικές δραστηριότητες των λειχήνων.

Οι πρόσφατες εξελίξεις του συνδυασμού της ακτινοβολίας φθορισμού ακτίνων X και της ακτινοβολίας synchrotron επέτρεψαν τον προσδιορισμό της σχετικής στοιχειώδους αφθονίας με αρκετά υψηλή ακρίβεια κάτι το οποίο εξήγησε τον συσχετισμό μεταξύ των διαφόρων στοιχείων. Αυτή η μελέτη έδειξε ότι μπορεί να επιτραπεί η μέτρηση των οξυ-υδροξειδίων και των οξειδίων του σιδήρου που βρίσκονται στο σκούρο καφέ χρώμα των τοιχογραφιών.

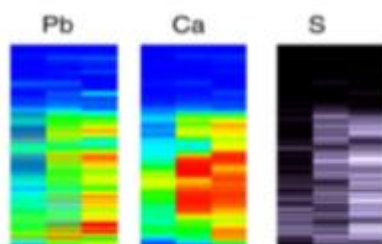
3.4.2. Μελέτη του Herrera

Οι Herrera et al. (3) εφάρμοσαν την SR-μ-XRF στην ανάλυση της μικροδιατομής ορισμένων δειγμάτων. Οι χάρτες της XRF αποτύπωσαν τη στοιχειακή κατανομή των δειγμάτων.



(Εικ. 6, Στοιχειακή κατανομή των δειγμάτων από την SR-μ-XRF για το καφέ στρώμα ,Copyright Elsevier 2008)

Η στοιχειακή κατανομή μπορεί να χωριστεί σε δύο στρώματα από τη βάση έως την επιφάνεια. Το ανώτερο καφέ στρώμα η XRF έδειξε τη στοιχειακή κατανομή του μαγγανίου (Mn) και του σιδήρου (Fe). Όσον αφορά το βαθύτερο στρώμα αυτό περιείχε κατά βάση θείο (S), ασβέστιο (Ca) και μόλυβδο (Pb).



(Εικ. 7, Στοιχειακή κατανομή των δειγμάτων από την SR-μ-XRF για το λευκό στρώμα ,Copyright Elsevier 2008)

Το κύριο συστατικό ήταν ο μόλυβδος ενώ το θείο και το ασβέστιο προέρχονταν από το βαθύτερο στρώμα της τοιχογραφίας.

3.4.3. Μελέτη του Veerle

Ο Veerle και οι συνεργάτες του (4) χρησιμοποίησαν την SR-μ-XRF προκειμένου να αποκαλύψουν την κατανομή των στοιχείων σε συνάρτηση με το βάθος από την επιφάνεια του ψαμμίτη Bray.

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε ασβέστιο (Ca) συγκεντρώνονταν στον επιφανειακό φλοιό ενώ η ποσότητα αυτή μειωνόταν κατά 0,5 mm κάτω από τον φλοιό αυτό.

Στη μελέτη αυτή το ίδιο συνέβαινε για τα περισσότερα στοιχεία εξαιρουμένου του πυριτίου. Η μελέτη αυτή αποκάλυψε ότι η SR-μ-XRF είναι δυνατό να μετρήσει περισσότερα στοιχεία από την εργαστηριακή XRF. Αυτή η διαφορά μεταξύ των δύο μεθόδων έγκειται στη διαφορά των 90 μοιρών που έχει η ακτινοβολία synchrotron.

Σχετικά με τα δείγματα η μέθοδος SR-μ-XRF έδειξε ότι τα στοιχεία του θείου και του ασβεστίου εμπλουτίστηκαν στο επιφανειακό στρώμα. Επιπροσθέτως οι συγκεντρώσεις του καλίου, του σιδήρου και του τιτανίου ήταν πιο υψηλές σε σύγκριση με τα άλλα βάθη τα οποία δεν μπορούσαν να ανιχνευθούν με την μέθοδο XRF.

4. ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΕΣ ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

4.1. Μη καταστρεπτικές μέθοδοι ανάλυσης

Ο μη καταστρεπτικός έλεγχος ή αλλιώς Non Destructive Testing (NDT) αποτελεί μια κατηγορία αναλυτικών ελέγχων που είναι αρκετά διαδεδομένη σε πολλούς τομείς των μηχανικών επιστημών. Ονομάστηκε έτσι διότι το αντικείμενο εξετάζεται με τέτοιες τεχνολογίες οι οποίες δεν επηρεάζουν τη μελλοντική χρήση του ούτε παρεμβαίνουν στην υπάρχουσα δομή του. Ωστόσο κρίνεται αναγκαίο να επιλέγεται η τεχνική ανάλυσης βάσει του τρόπου διερεύνησης του προβλήματος καθώς και του τρόπου λήψης ασφαλών αποτελεσμάτων με μεγιστοποίηση της πιθανότητας ανίχνευσης του προβλήματος.

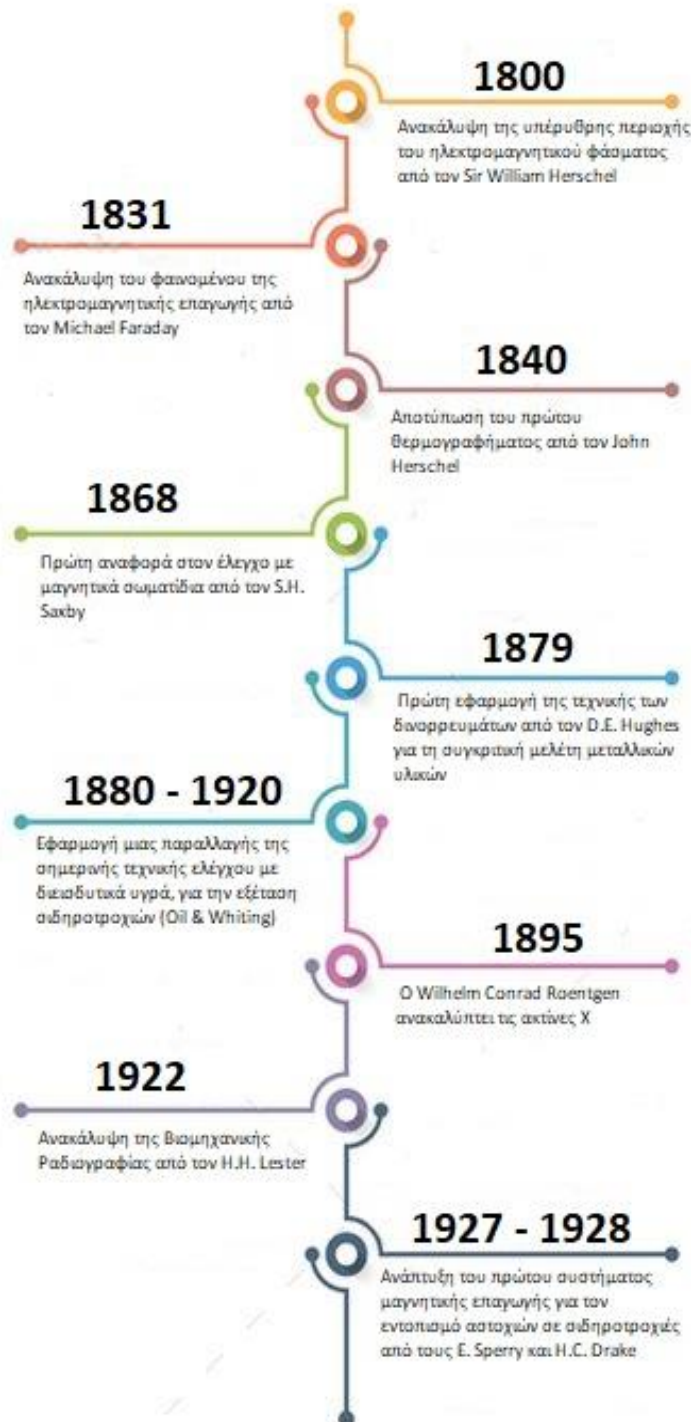
Πλεονεκτήματα μη καταστρεπτικού ελέγχου:

- Εξέταση αντικειμένου χωρίς τη μεταβολή ή τη διαφοροποίηση της φυσικής του κατάστασης
- Πραγματοποίηση μετρήσεων με πλήρη λειτουργία του αντικειμένου-στόχου
- Πραγματοποίηση in situ μετρήσεων σε πραγματικό χρόνο για μεγάλες κατασκευές

4.2. Ιστορική εξέλιξη

Από τα τέλη της δεκαετίας του 1930 μέχρι και τις αρχές της δεκαετίας του 1940 ξεκίνησαν να γίνονται γνωστές και αποδεκτές ορισμένες μη καταστρεπτικές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται έως σήμερα. Η πιο σημαντική όμως περίοδος στην ανάπτυξη της μη καταστρεπτικής τεχνολογίας θεωρείται ότι είναι χρονικά από τα μέσα του 19^{ου} αιώνα έως και τα μέσα του 20^{ου}. Επιπροσθέτως η έναρξη του Β' παγκοσμίου πολέμου συντέλεσε αρκετά στην ανάπτυξη των μη καταστρεπτικών μεθόδων λόγω της έντονης ερευνητικής δραστηριότητας που υπήρξε κατά τη διάρκειά του.

Το διάγραμμα που ακολουθεί μας δείχνει με χρονολογική σειρά τα σημαντικά γεγονότα που συνέβαλλαν στην ανάπτυξη των μη καταστρεπτικών εφαρμογών:





Τέλος από τα τέλη της δεκαετίας του 1950 λόγω της εξέλιξης που υπήρξε στην τεχνολογία της πληροφορικής έχουμε ταυτόχρονα εξέλιξη στους μη καταστρεπτικούς ελέγχους λόγω του μεγάλου όγκου δεδομένων σε μικρό χρονικό διάστημα που μπορούν να αποθηκεύουν οι υπολογιστές.

4.3. Κριτήρια επιλογής μη καταστρεπτικών μεθόδων

Οι μη καταστρεπτικές μέθοδοι μπορούν να μας εξασφαλίσουν σωστή διερεύνηση του προβλήματος μόνο όταν γνωρίζουμε τη φύση του προβλήματος όσο και τους περιορισμούς των μεθόδων που θέλουμε να ακολουθήσουμε. Επίσης κατά την επιλογή της μεθόδου οφείλουμε να γνωρίζουμε τόσο τη δομή όσο και τα χαρακτηριστικά του αντικειμένου που θέλουμε να εξετάσουμε. Πριν από την εφαρμογή της μεθόδου είναι αναγκαίο να γνωρίζουμε και το επιθυμητό αποτέλεσμα που θέλουμε να προκύψει όπως για παράδειγμα την διερεύνηση μιας ασυνέχειας ή μιας συγκεκριμένης ιδιότητας ενός υλικού.

Συνοψίζοντας από τα παραπάνω όταν σχεδιάζουμε τη μη καταστρεπτική μέθοδο που θα ακολουθήσουμε πρέπει να λαμβάνουμε υπόψη τα παρακάτω κριτήρια:

- Αναγνώριση της φύσης του υπό εξέταση προβλήματος
- Αναγνώριση των αρχών λειτουργίας της επιλεγμένης μη καταστρεπτικής μεθόδου
- Αναγνώριση της αλληλεπίδρασης του εξοπλισμού με το υπό εξέταση αντικείμενο
- Αναγνώριση των δυνατοτήτων και των περιορισμών της επιλεγμένης μεθόδου

4.4. Μη καταστρεπτικές μέθοδοι

4.4.1 Υπερηχοσκόπηση (Ultrasounds – Us)

Η ταχύτητα μετάδοσης των υπερήχων αποτελεί μια ικανοποιητική ένδειξη της φυσικομηχανικής συμπεριφοράς των λίθων. Η ταχύτητα που μεταδίδονται οι υπέρηχοι έχει άμεση σχέση με το μέτρο της ελαστικότητας του λίθου, όπως και με το μέτρο του Young και τον λόγο του Poisson. Η ταχύτητα διάδοσης του ήχου σε ένα υλικό εξαρτάται τόσο από την πυκνότητά του υλικού όσο και από τις ελαστικές ιδιότητές του.

Η ταχύτητα διάδοσης δίνεται από τους παρακάτω τύπους:

Διαμήκη κύματα

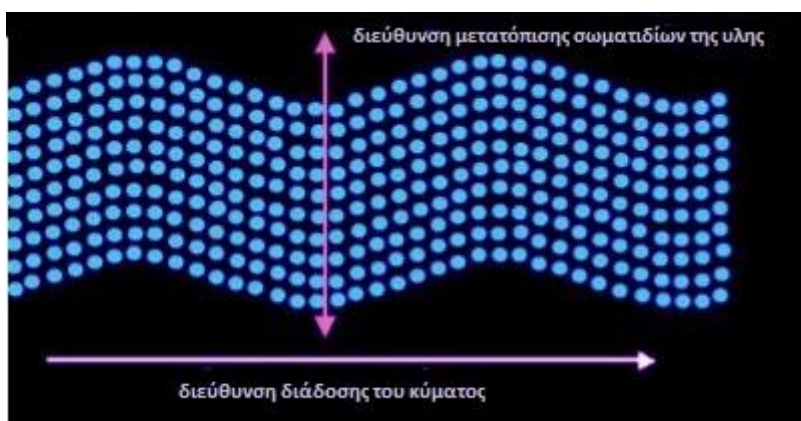
$$C_{11} = \sqrt{\frac{E_{11}}{\rho}}$$

$E_{11} \rightarrow$ ελαστική σταθερά υλικού σε διαμήκη κίνηση ταλάντωσης

Εγκάρσια κύματα

$$C_{44} = \sqrt{\frac{E_{44}}{\rho}}$$

$E_{44} \rightarrow$ ελαστική σταθερά υλικού σε εγκάρσια κίνηση ταλάντωσης



(Εικ. 7, Απεικόνιση της διάδοσης ενός εγκάρσιου κύματος σε ένα μέσο καθώς και της ταυτόχρονης μετατόπισης των σωματιδίων της ύλης γύρω από τη θέση ισορροπίας τους)

Η αρχή λειτουργίας του ελέγχου με υπερήχους στηρίζεται στη χρήση ενός μετατροπέα ενέργειας ο οποίος μετατρέπει κάποια μορφή ενέργειας η οποία είναι συνήθως ηλεκτρική σε μηχανική (υπερηχητικό κύμα). Αρχικά τοποθετείται ο μετατροπέας στην επιφάνεια του εξεταζόμενου υλικού, στη συνέχεια διαδίδεται η ηχητική ενέργεια στο εσωτερικό του υλικού και μετά γίνεται η καταγραφή του ανακλώμενου σήματος από τις περιοχές που έχουν διαφορετικά χαρακτηριστικά. Η παραγωγή των κυμάτων γίνεται με τη χρήση διαφορετικών διατάξεων. Η λειτουργία αυτών των διατάξεων στηρίζεται στα φαινόμενα της μαγνητοσυστολής και του πιεζοηλεκτρισμού.

Η μέθοδος ελέγχου με υπερήχους στηρίζεται στην παρακολούθηση των αλλαγών της έντασης του υπερηχητικού κύματος κατά την διάδοσή του στο εσωτερικό ενός υλικού. Το κύμα παρεμποδίζεται κατά την διάδοσή του από τα σύνορα του δοκιμίου ή από την επιφάνεια μιας εσωτερικής ρωγμής.

4.4.2. Θερμογραφία Υπερύθρου (INFRARED THERMOGRAPHY-IRT)

Όλα τα υλικά εκπέμπουν υπέρυθρη ακτινοβολία λόγω της θερμικής κίνησης των μορίων που τα απαρτίζουν. Όταν μια πηγή εκπέμπει ακτινοβολία στην περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος (0,7- 14 μm) και η ακτινοβολία συναντήσει ένα υλικό ένα μέρος της ανακλάται ή απορροφάται από το υλικό. Ουσιαστικά η υπέρυθρη ακτινοβολία είναι μεταφορά ενέργειας μέσω ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων.

Για μια ακτινοβολία που προσπίπτει σε ένα υλικό ισχύει η σχέση:

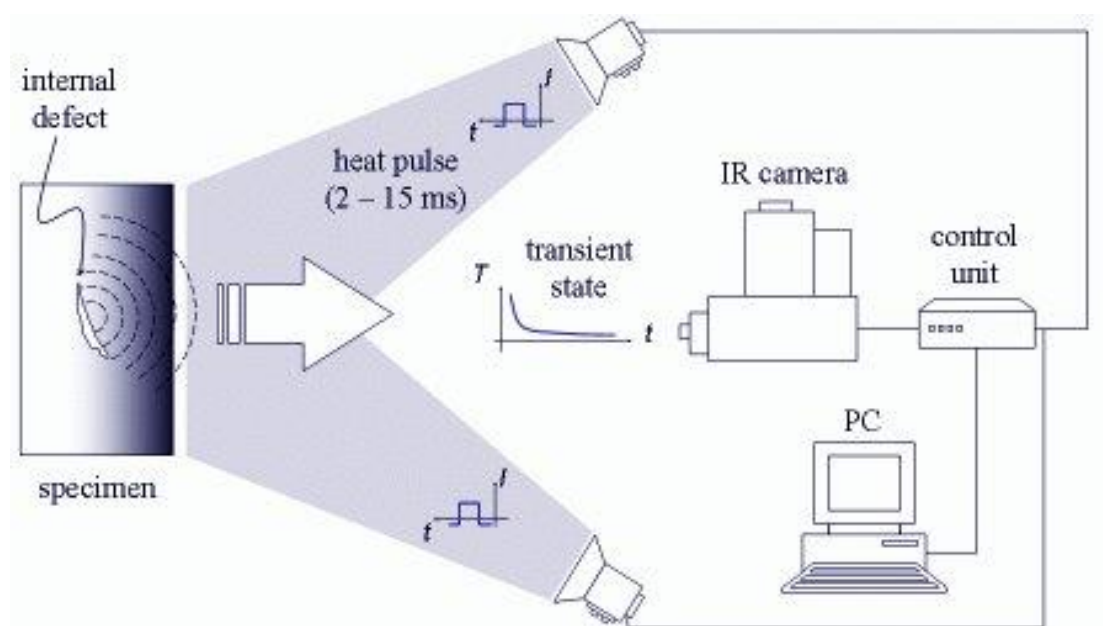
$$\tau + \rho + \alpha = 1$$

$\tau \rightarrow$ διαπερατότητα υλικού

$\rho \rightarrow$ ανάκλαση υλικού

$\alpha \rightarrow$ απορρόφηση υλικού

Πειραματική διάταξη:



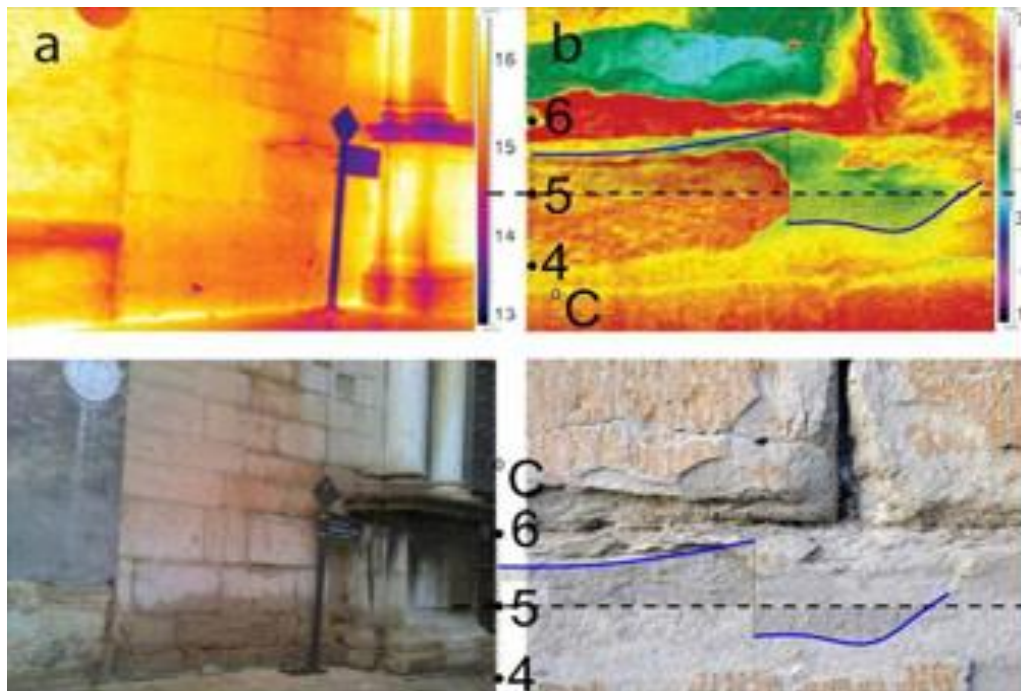
Η θερμογραφία υπερύθρου χρησιμοποιεί τη θερμική ενέργεια που εκπέμπεται στο υπέρυθρο τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος που βρίσκεται μεταξύ των 0,75 μm και των 1000 μm . Το συγκεκριμένο τμήμα διαιρείται σε υποτμήματα.

Τα υποτμήματα αυτά είναι τα παρακάτω:

- Εγγύς υπέρυθρο (Near-IR) \rightarrow 0,75-1 μm
- Κοντινό υπέρυθρο (Short Wave-IR) \rightarrow 1-3 μm
- Μέσο υπέρυθρο (Mid Wave-IR) \rightarrow 3-5 μm
- Άπω υπέρυθρο (Long wave-IR) \rightarrow 8-14 μm
- Απώτερο υπέρυθρο (Very Long wave-IR) \rightarrow 14-1.000 μm

Η τεχνική της θερμογραφίας υπερύθρου στηρίζεται στην καταγραφή και τη μέτρηση της εκπεμπόμενης θερμικής ακτινοβολίας από την επιφάνεια ενός σώματος στην υπέρυθρη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Όλα τα σώματα σε θερμοκρασία άνω του απόλυτου μηδέν στην κλίμακα Κέλβιν ακτινοβολούν ενέργεια λόγω της θερμικής κίνησης των μορίων τους η οποία είναι ανάλογη με την αύξηση θερμοκρασίας. Το ποσό της ενέργειας που εκπέμπεται από την επιφάνεια ενός σώματος καθορίζεται από τις φασματικές ιδιότητές του. Ένας άλλος παράγοντας που πρέπει να λαμβάνεται υπ' όψιν στον θερμογραφικό έλεγχο είναι η μεταφορά θερμότητας που γίνεται στο εσωτερικό του σώματος που γίνεται ο έλεγχος. Η θερμοκρασία σε ένα μέσο που αποτελείται από δύο τμήματα διαφορετικής θερμοκρασίας μεταφέρεται από αυτό με τη υψηλότερη σε αυτό με τη χαμηλότερη. Η μεταφορά θερμότητας γίνεται είτε με ακτινοβολία είτε με αγωγή ή συναγωγή μέχρι την επίτευξη θερμοδυναμικής ισορροπίας.

Το αποτέλεσμα που προκύπτει από ένα θερμογραφικό έλεγχο είναι ένα θερμογράφημα (ή θερμική εικόνα) και είναι είτε σε ασπρόμαυρη είτε σε έγχρωμη μορφή. Το θερμογράφημα αυτό αποτυπώνει τις χωρικές μεταβολές της θερμοκρασίας με διαφορετικές χρωματικές διαβαθμίσεις προκειμένου να εντοπιστούν μη φυσιολογικές θερμοκρασιακές βαθμίδες που κατ' επέκταση μας δείχνουν και το αν υπάρχουν επιφανειακές ή υποεπιφανειακές ανωμαλίες ή και τον συνδυασμό τους.



(Εικ. 9, Παράδειγμα θερμικής εικόνας με ανωμαλία σε κτήριο ,Copyright C. Lerma*, Á. Mas, E. Gil, J. Vercher, M.J. Peñalver, 2008)

Η ευκολία με την οποία διενεργείται ο θερμογραφικός έλεγχος όπως και η ταχύτητα με την οποία προκύπτουν τα αποτελέσματά του τον έχουν καθιερώσει ως ένα πολύ σημαντικό κομμάτι των μη καταστρεπτικών ελέγχων.

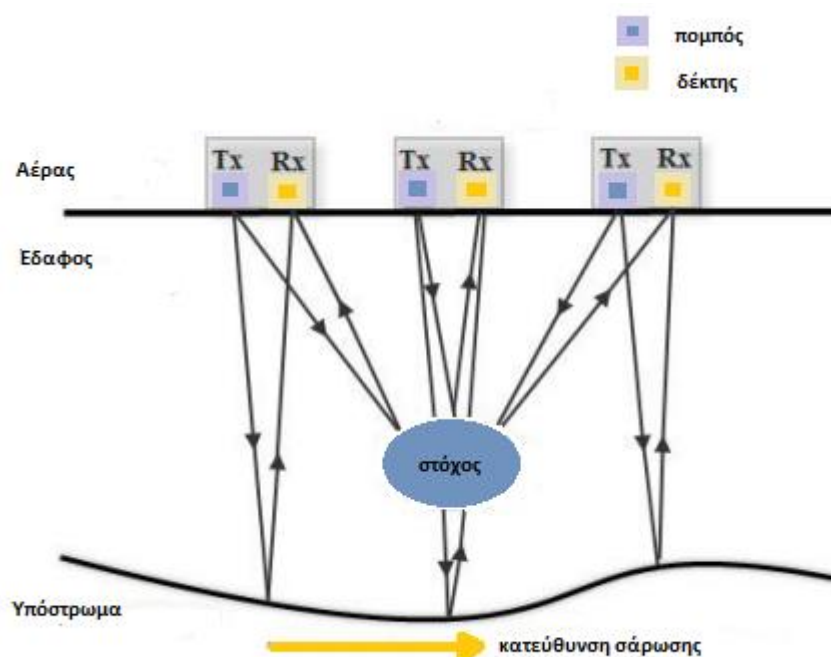
Τα πλεονεκτήματα του θερμογραφικού ελέγχου είναι τα εξής:

- Δεν απαιτείται επαφή με την εξεταζόμενη επιφάνεια
- Γρήγορος έλεγχος μεγάλων επιφανειών
- Χρησιμοποιείται σε περιπτώσεις που άλλες μη καταστρεπτικές μέθοδοι δεν δίνουν αξιόπιστα αποτελέσματα

Η υπέρυθη θερμογραφία στο κομμάτι που αφορά την συντήρηση και την αποκατάσταση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη διάγνωση της επιφανειακής φθοράς τοιχοποιιών και αρχιτεκτονικών επιφανειών, την αποφλοίωση των επικαλύψεων και των χρωμάτων, τις ρωγμές σε κατασκευές και υλικά, τον έλεγχο των ατελειών και την παραμένουσα ή ανερχόμενη υγρασία και συμπύκνωση όσον αφορά τις τοιχοποιίες.

4.4.3. Γεωραντάρ (Ground Penetrating Radar, GPR)

Η μέθοδος του γεωραντάρ έχει σαν αντικείμενο τον εντοπισμό διεπιφανειών μεταξύ υλικών που έχουν διαφορετικές μαγνητικές και ηλεκτρικές ιδιότητες. Η διάκριση των υλικών και η χαρτογράφηση των διεπιφανειών στο υπέδαφος είναι άμεσα εξαρτημένα από την ταχύτητα διάδοσης των ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων καθώς και της διαφοράς της διαπερατότητας και ηλεκτρικής αγωγιμότητας των υλικών που το αποτελούν. Οι παλμοί του γεωραντάρ κυμαίνονται μεταξύ 10 – 10.000 MHz και διαρκούν μερικά nsec. Τα παλμικά ραδιοκύματα παράγονται από ένα πομπό και διαδίδονται με ταχύτητα 0,3 στον αέρα (η ταχύτητα αυτή είναι μικρότερη στο υπέδαφος) με τη μορφή ευρείας δέσμης. Το ηλεκτρομαγνητικό σήμα διαδίδεται στο υπέδαφος και αφού συναντήσει μια διαχωριστική επιφάνεια ένα μέρος της ενέργειάς του ανακλάται προς την επιφάνεια και το υπόλοιπο ποσό της ενέργειας συνεχίζει την πορεία του προς τα βαθύτερα τμήματα όπου και επαναλαμβάνεται η παραπάνω διαδικασία. Το ανακλώμενο κύμα ανιχνεύεται και καταγράφεται από το δέκτη.



(Εικ. 10, Αποτύπωση διάταξης)

Η ταχύτητα διάδοσης των ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων εξαρτάται από τις διηλεκτρικές ιδιότητες του υλικού και κατά βάση από την ηλεκτρική διαπερατότητα. Η ταχύτητα διάδοσης των ραδιοκυμάτων του γεωραντάρ δίνεται από τον παρακάτω τύπο:

$$v = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_o \mu_o} \times \sqrt{\frac{\epsilon_r \mu_r}{2} (\sqrt{(1+P^2)} + 1)}} = \frac{c}{\sqrt{\frac{\epsilon_r \mu_r}{2} (\sqrt{(1+P^2)} + 1)}}$$

$c = (\epsilon_o \mu_o)^{-1/2} \cong 0,3 \text{ m/ nsec} \rightarrow$ η ταχύτητα του φωτός στο κενό

$\epsilon_o = 8,8542 \times 10^{-12} \text{ F/ m} \rightarrow$ η ηλεκτρική διαπερατότητα στο κενό

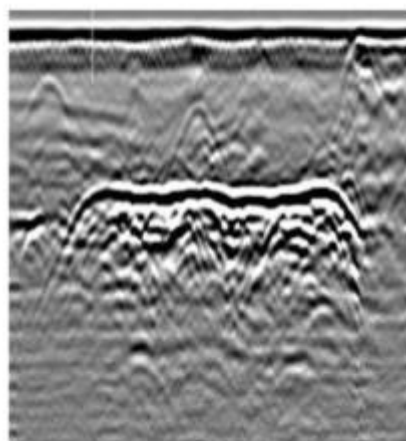
$\mu_o = 4\pi \times 10^{-7} \text{ H/ m} \rightarrow$ η μαγνητική διαπερατότητα στο κενό

$\epsilon_r = \epsilon / \epsilon_o \rightarrow$ η σχετική διαπερατότητα ή σχετική διηλεκτρική σταθερά του μέσου

$\mu_r = \mu / \mu_o \rightarrow$ η σχετική μαγνητική διαπερατότητα του μέσου

$P = \sigma / \omega \epsilon \rightarrow$ ο παράγοντας απώλειας (loss factor)

Η καταγραφή που παίρνουμε από το γεωραντάρ έχει την ακόλουθη μορφή:



(Εικ. 11, Αποτύπωση γεωφυσικής τομής, Copyright A. Vafeidis. 2017)

Η τομή αυτή μας δείχνει εάν υπάρχει κάποιο αντικείμενο μέσω της σκιαγράφησης και σε πόσο βάθος.

Τα δεδομένα της μεθόδου του γεωραντάρ που ανακτώνται από το πεδίο της διασκόπησης εκτός από την αποθήκευση και τη συμπίεση υφίστανται και κάποιες τεχνικές ενίσχυσης των πληροφοριών.

Οι τεχνικές αυτές είναι οι ακόλουθες:

- Ενίσχυση σήματος με βάση το χρόνο διαδρομής ή τη συχνότητα
- Φίλτρα επανατοποθέτησης ιχνών
- Φίλτρα αποσυνέλιξης δεδομένων
- Φίλτρα αποκοπής δεδομένων με βάση τη συχνότητα
- Φίλτρα σωρείας και απομάκρυνσης θορύβου
- Μετασχηματισμό Hilbert

Η γεωφυσική μέθοδος του γεωραντάρ έχει ευρεία χρήση σε πολλούς κλάδους των επιστημών. Στον κλάδο της αρχαιολογίας όμως χρησιμοποιείται για τον εντοπισμό θαμμένων κατασκευών και κτισμάτων, την έρευνα κάτω από υπάρχοντα αρχαιολογικά κτίσματα, την χαρτογράφηση του εδάφους πριν από την εκσκαφή και την καταγραφή διαβρώσεων και θεμελίων σε κτίσματα που έχουν ανασκαφεί. Ένα άλλο κομμάτι της αρχαιολογίας που χρησιμοποιείται το γεωραντάρ είναι στην εξέταση των αρχαίων δαπέδων μνημείων καθώς και των ψηφιδωτών παρέχοντας έτσι χρήσιμες πληροφορίες για την αποτελεσματική συντήρησή τους.

4.4.4. Φασματοσκοπία διάχυτης ανάκλασης στο υπεριώδες, ορατό και εγγύς υπέρυθρο με οπτική ίνα (UV-VIS-NIR)

Η έννοια του χρώματος είναι άμεσα συνδεδεμένη ως ένα φασματικό μέγεθος το οποίο δημιουργείται από την εκτροπή που προκαλείται στην φωτεινή ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία όταν αλληλεπιδρά με την ύλη (χημικές ενώσεις). Όταν μια ακτινοβολία με συγκεκριμένο μήκος κύματος προσπίπτει πάνω σε ένα υλικό ένα μέρος της ανακλάται και ένα άλλο απορροφάται από το υλικό. Το υλικό αυτό τότε παίρνει ένα χρώμα, το χρώμα που παίρνει είναι η συνισταμένη όλων των ακτινοβολιών που προσπίπτουν πάνω σε αυτό. Ο αμφιβληστροειδής χιτώνας του ανθρώπινου ματιού βλέπει το συμπληρωματικό χρώμα αυτού που απορροφήθηκε.

Περιοχή μήκους κύματος (nm)	Χρώμα απορρόφησης	Συμπληρωματικό χρώμα
400-435	ιώδες	κίτρινο/πράσινο
435-480	μπλε	κίτρινο/πράσινο
480-490	πράσινο/μπλε	πορτοκαλί
490-500	μπλε/πράσινο	κόκκινο
500-560	πράσινο	κόκκινο/ιώδες
560-580	κίτρινο/πράσινο	ιώδες
580-610	πορτοκαλί	πράσινο/μπλε
610-680	κόκκινο	μπλε/πράσινο
680-700	κόκκινο/ιώδες	πράσινο

Οι παράγοντες που καθορίζουν την οπτική αντίληψη ενός χρώματος είναι:

1. Το αντικείμενο
2. Η πηγή του φωτός
3. Η ανταπόκριση του οπτικού συστήματος του παρατηρητή

Επομένως προκειμένου να καθοριστεί ο ακριβής προσδιορισμός του χρώματος πρέπει να οριστεί κάθε μια από τις τρεις αυτές παραμέτρους.

Οι πρότυποι φωτισμοί είναι της λυχνίας πυρακτώσεως του νήματος βολφραμίου με πλήρωση αερίου, του μέσου όρου του φωτός ημέρας, του μεσημβρινού ηλιακού φωτός, του φωτός από λάμπες φθορισμού, του μέσου φυσικού φωτός κατά τη διάρκεια της ημέρας

Οι πρότυποι παρατηρητές καθορίζονται με κάποιες τιμές που αντιστοιχούν στην ανταπόκριση του ανθρώπινου οφθαλμού στα τρία βασικά χρώματα του ορατού φάσματος. Ο πρότυπος παρατηρητής έχει γωνία όρασης 2^0 και ο συμπληρωματικός παρατηρητής έχει γωνία όρασης 10^0 .

Όργανα μέτρησης χρώματος

Τριχρωματικά χρωματομέτρα (tristimulus colormeters)

Ο ποσοτικός προσδιορισμός του χρώματος που έχει ένα αντικείμενο επιτυγχάνεται με την μέτρηση της έντασης των βασικών χρωμάτων (κόκκινο, μπλε, πράσινο). Σε αυτή τη μέτρηση στηρίχθηκε η λειτουργία των τριχρωματικών χρωματομέτρων. Στην πειραματική διάταξη υπάρχει μια φωτεινή πηγή η οποία φωτίζει την επιφάνεια του δείγματος με γωνία συνήθως 45 μοιρών και η ανακλώμενη ακτινοβολία οδηγείται σε έναν φωτοπολλαπλασιαστή μέσω έγχρωμων φίλτρων. Τα δεδομένα που προκύπτουν

συλλέγονται από έναν μικροεπεξεργαστή και έπειτα υπολογίζονται οι X,Y,Z τιμές και οι παράμετροι L^* , a^* , b^* .

Φασματοφωτόμετρα (spectrophotometers)

Είναι συσκευές που μετρούν όλα τα μήκη κύματος του φάσματος του ορατού και την ποσότητα της διερχόμενης ή ανακλώμενης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας της επιφάνειας ενός αντικειμένου για κάθε μήκος κύματος της φωτεινής ακτινοβολίας που προσπίπτει σ' αυτό. Από τη γραφική αναπαράσταση του ανακλώμενου ή/και διαπερατού ποσοστού ακτινοβολίας σε συνάρτηση με το μήκος κύματος λ προκύπτουν οι φασματοφωτομετρικές καμπύλες, οι καμπύλες είναι το αποτύπωμα των χημικών χαρακτηριστικών του υλικού. Το γεγονός ότι τα φασματοφωτόμετρα μετράνε όλο το φάσμα ενός χρωματικού ερεθισμού μας δίνουν τη δυνατότητα να συγκρίνουμε δυο όμοιες αποχρώσεις κάτω από οποιεσδήποτε συνθήκες φωτισμού.

Φασματοφωτόμετρα ανάκλασης UV-VIS

Υπάρχουν δύο τύποι ανάκλασης:

Η κατοπτρική (specular reflectance): όπου η δέσμη φωτός που προσπίπτει ανακλάται στην κατοπτρική της διεύθυνση από μια επιφάνεια που μοιάζει με κάτοπτρο και είναι λεία ως προς την υφή της.

Η διάχυτη (diffuse reflectance): όπου η δέσμη φωτός που προσπίπτει ανακλάται από μία τραχεία επιφάνεια και έπειτα διαχέεται προς όλες τις κατευθύνσεις.

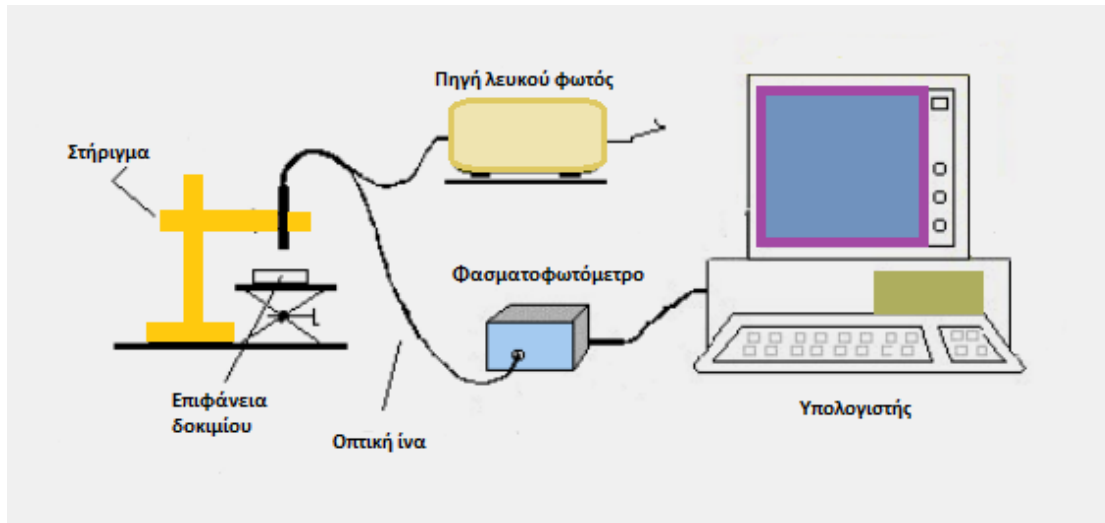
Προκειμένου να γίνει ακριβής προσδιορισμός της ανακλώμενης ζώνης του φάσματος του ορατού και του χρώματος του αντικειμένου χρησιμοποιούνται τα φασματοφωτόμετρα ανάκλασης.

Η αρχή λειτουργίας τους έχει βάση στην ανάλυση της ακτινοβολίας που ανακλάται όταν μια δέσμη φωτός από πρότυπη πηγή προσπίπτει σε μια επιφάνεια αφού έχει διαχυθεί πλήρως.

Με τα φασματοφωτόμετρα ανάκλασης μετρούνται οι συντελεστές φασματικής ανάκλασης και διαπερατότητας του εκάστοτε αντικειμένου και ύστερα με τη χρήση συναρτήσεων υπολογίζονται οι τιμές X, Y, Z. Οι τιμές αυτές αφού υπολογιστούν μπορούν να μετατραπούν σε συντεταγμένες όλων των χρωματικών συστημάτων.

Η πειραματική διάταξη ενός φασματοφωτομετρικού συστήματος ανάκλασης είναι η εξής:

- Μια φωτεινή πηγή (πχ. Λάμπα βολφραμίου-αλογόνου)
- Ένας μονοχρωμάτορας
- Ένας ανιχνευτής
- Μία σφαίρα ολοκλήρωσης



(Εικ. 12, πειραματική διάταξη ενός φασματοφωτομετρικού συστήματος ανάκλασης)

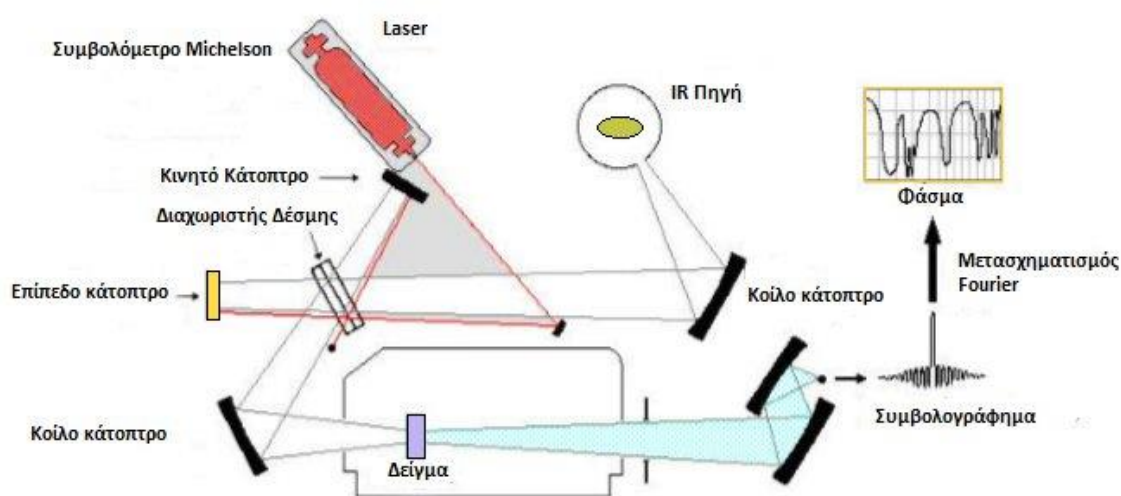
Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται ευρύτατα στον κλάδο της αρχαιολογίας και της αποκατάστασης προκειμένου να γίνει ο χαρακτηρισμός των χρωστικών ουσιών και πιγμέντων σε έργα τέχνης με ιστορική αξία όπως και στον καθορισμό των υλικών της συντήρησής τους. Αναλύονται οι ορυκτολογικές και φυσικοχημικές ιδιότητες και έτσι προκύπτουν πληροφορίες για τα χρώματα εκείνης της εποχής που δημιουργήθηκε το εκάστοτε έργο τέχνης. Επιπροσθέτως ως προς τη συντήρηση είναι εξαιρετικά χρήσιμο γιατί όταν υπάρχει η γνώση της σύστασης των χρωμάτων που χρησιμοποιήθηκαν τότε μπορεί να γίνει επιλογή των πλέον κατάλληλων υλικών για την αποκατάστασή τους.

4.4.5. Φασματοσκοπία Υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR)

Η μέθοδος της φασματοσκοπίας υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR) αντικατέστησε τα κοινά φασματοφωτόμετρα διασποράς. Αυτό συνέβη λόγω της υψηλής ταχύτητας και ευαισθησίας που έχουν τα πρώτα έναντι των δεύτερων. Το κύριο προσόν της φασματοσκοπίας υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier έχει ένα βασικό πλεονέκτημα και αυτό είναι η χρήση συμβολόμετρου αντί μονοχρωμάτορα κάτι το οποίο δίνει τη δυνατότητα στον ανιχνευτή να δέχεται όλες τις συχνότητες μαζί και όχι μία τη φορά.

Τα βασικά μέρη ενός φασματοσκοπίου υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier είναι τα κάτωθι:

- Η πηγή της υπέρυθρης ακτινοβολίας
- Το συμβολόμετρο
- Ο ανιχνευτής υπέρυθρου



(Εικ. 13, Σχηματική αναπαράσταση διάταξης FTIR)

Η εκπεμπόμενη υπέρυθρη ακτινοβολία από την πηγή οδηγείται στον διαχωριστή δέσμης και έπειτα διαχωρίζεται σε δύο δέσμες. Η μία δέσμη στο κινητό κάτοπτρο και η άλλη στο σταθερό κάτοπτρο. Αφού οι δύο δέσμες ανακλαστούν επιστρέφουν στον διαχωριστή δέσμης και προκύπτει συμβολή. Έστερα από τη συμβολή ένα κομμάτι της ακτινοβολίας κατευθύνεται στο θάλαμο του δείγματος και το υπόλοιπο κομμάτι κατευθύνεται πάλι πίσω στην πηγή της ακτινοβολίας. Το μισό τμήμα κάθε δέσμης καταλήγει στον ανιχνευτή παρά τις διαφορετικές διαδρομές τους. Η διαφορά των δύο οπτικών διαδρομών (δ) εμπίπτει σε μία από τις δύο κατηγορίες:

- $\delta = n \cdot \lambda$, με $n=0,1,2,3,\dots \rightarrow$ ενισχυτική συμβολή (constructive interference) \rightarrow το σήμα φτάνει στον ανιχνευτή με τη μέγιστη τιμή του
- $\delta = (n+1/2) \cdot \lambda$, με $n=0,1,2,3,\dots \rightarrow$ αρνητική συμβολή (destructive interference) \rightarrow έχουμε απόσβεση και η ακτινοβολία επιστρέφει στην πηγή

Η σάρωση υψηλής ταχύτητας της μεθόδου FTIR μας δίνει τη δυνατότητα καταγραφής πολλαπλών φασμάτων σε πολύ λίγο χρόνο της τάξεως του 1 min ή λιγότερο. Συνεπώς η ευαισθησία βελτιώνεται σημαντικά και κατ' επέκταση αυξάνεται ο λόγος του σήματος ως προς τον θόρυβο μέσω των πολλών επαναλαμβανόμενων σαρώσεων.

Η μέθοδος φασματοσκοπίας FTIR χρησιμοποιείται στον κλάδο της αρχαιολογίας στην ταυτοποίηση των υλικών και τον χαρακτηρισμό της μοριακής δομής τους. Επίσης γίνεται έλεγχος φθοράς όπως και σχεδιασμός των επεμβάσεων αποκατάστασης, καθαρισμού και στερέωσης. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω του προσδιορισμού μεταβολής της χημικής σύστασης της επιφάνειας, των αποθέσεων ουσιών διάβρωσης και της εξέτασης του βαθμού απομάκρυνσης των επικαθίσεων. Επίσης η FTIR συμβάλλει στην ταυτοποίηση και το χαρακτηρισμό των χρωστικών ουσιών και συνδετικών μέσων ιστορικών έργων τέχνης.

5. Χρήση XRF σε έργα τέχνης

5.1. Σχέση μεταξύ XRF και χρωματικών πιγμέντων

Η μέθοδος XRF είναι το πιο βασικό εργαλείο στη μελέτη ιστορικών έργων τέχνης καθ' ότι δεν γίνεται να πραγματοποιηθεί δειγματοληψία και δεν είναι απαραίτητη η προετοιμασία του δείγματος. Ένα έργο τέχνης (πίνακας, τοιχογραφία, διακοσμητικό αντικείμενο, κλπ.) απαρτίζεται από ένα ή και περισσότερα χρώματα με τη μορφή στρωμάτων που τοποθετούνται σε μια επιφάνεια η οποία ονομάζεται υπόστρωμα ή κονίαμα. Με τη χρήση της μεθόδου XRF γίνεται η μελέτη και η ανάλυση των χρωστικών ουσιών και ανιχνεύονται τα χημικά στοιχεία που αποτελούν την κάθε χρωστική. Το υλικό που ορίζεται ως υπόστρωμα διαφέρει ανάλογα με την χρονολογία στην οποία τοποθετείται το εκάστοτε έργο, τον δημιουργό και την τεχνική με την οποία δημιουργήθηκε.

Τα πιγμέντα είναι αυτά που δίνουν στο χρώμα την αδιαφάνεια και επομένως την καλυπτικότητα. Επίσης καθορίζουν την απόχρωση και σε συγκεκριμένες περιπτώσεις προσφέρουν αντιδιαβρωτική προστασία όπως και τοξικότητα. Συνήθως τα πιγμέντα είναι ανόργανες ουσίες με τη μορφή σκόνης. Τα πιγμέντα που έχουν όμοια στοιχειακή σύσταση δεν γίνεται να διαχωριστούν με την XRF.

Η XRF όμως είναι μια ταχεία αναλυτική μέθοδος που είναι κατάλληλη για τον χαρακτηρισμό των χρωστικών και την αντιστοίχσή τους σε συγκεκριμένες χρονικές περιόδους.

Πιο αναλυτικά:

- 17^{ος} – 18^{ος} αιώνας: αντικατάσταση του κίτρινου του μολύβδου-κασσιτέρου με το κίτρινο του αντιμονικού μολύβδου ή κίτρινο της Νάπολης.
- 19^{ος} αιώνας: μεγάλη χρήση του λευκού χρώματος με λιθιπόνιο και προσθήκες στις ανόργανες χρωστικές όπως το πορτοκαλί του μολυβδαινίου.
- 20^{ος} αιώνας: χρήση διοξειδίου του τιτανίου που περιείχε χρωστικές του καδμίου.

Αν γνωρίζουμε ότι ένας καλλιτέχνης έχει χρησιμοποιήσει συγκεκριμένες χρωστικές βάσει της χρονικής περιόδου που δημιούργησε το έργο ή διαφορετικά υποστρώματα τότε η είναι η καταλληλότερη μέθοδος για τον προσδιορισμό της χρονολογίας που δημιουργήθηκε το έργο.

Οι διαφορετικές χημικές ενώσεις δημιουργούν την χρωματική παλέτα του καλλιτέχνη. Οι ανόργανες χρωστικές είναι οι κυρίαρχες στην παλέτα λόγω της σταθερότητάς τους και της χρωματικής τους δύναμης απέναντι στις θερμοκρασιακές και περιβαλλοντικές μεταβολές. Η χημική σύσταση και το χρώμα καθορίζουν κάθε χρωστική. Η ταυτοποίηση της χρωστικής πραγματοποιείται αφού ταυτοποιηθούν τα χημικά στοιχεία και οι συγκεντρώσεις που την αποτελούν. Επιπροσθέτως μέσω της μελέτης των προσμίξεων μας δίνονται πληροφορίες σχετικά με την τεχνολογία παραγωγής και της προέλευσης της χρωστικής.

Η μέθοδος XRF αναγνωρίζει τα στοιχεία που αποτελούν τη χρωστική. Μέσω της μεθόδου ανιχνεύονται οι γραμμές K και L. Η επιβεβαίωση της γραμμής Kα, β ή Lα, β είναι αρκετή προκειμένου να γίνει η ταυτοποίηση των χημικών στοιχείων. Επίσης ο κανόνας αναλογίας που ισχύει για τα κράματα ισχύει και για τα έργα ζωγραφικής. Ο κανόνας αναλογίας των στοιχείων είναι Kα:Kβ με Kα=5 και Kβ=1. Στην περίπτωση που η ένταση των συστατικών είναι μειωμένη από τα σουλφίδια, τα καρβονικά και τα οξείδια τότε ο λόγος μετατρέπεται από 5:1 σε 1:1 όταν βρίσκεται στο πάνω στρώμα. Όταν οι αναλογίες των κορυφών δεν συνάδουν με τους μειωμένους λόγους έχουμε αλληλοεπικάλυψη στοιχείων.



Λευκό

Ανιχνεύσιμο χημικό στοιχείο

Λευκό του αντιμονίου (Sb2O3)

Sb

Λιθοπόνιο (ZnO+BaSO4)

Zn, Ba

Λευκό του βαρίου (BaSO4)

Ba

Λευκό του τιτανίου (TiO2)

Ti

Λευκό του μολύβδου ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$)	Pb
Λευκό του ψευδαργύρου (ZnO)	Zn
Διοξείδιο του ζirkονίου (ZrO_2)	Zr
Ασβεστίτης (CaCO_3)	Ca
Γύψος ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	Ca
Καολινίτης ($[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$)	Al, Si

Κίτρινο Ανιχνεύσιμο χημικό στοιχείο

Κίτρινη σανδαράχη (As_2S_3)	As
Κίτρινο του καδμίου (CdS)	Cd
Κίτρινο του χρωμίου ($2\text{PbSO}_4 \cdot \text{PbCrO}_4$)	Pb, Cr
Κίτρινο του κοβαλτίου ($\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$)	K, Co
Κίτρινο του μολύβδου-κασσίτερου ($\text{Pb}_2\text{SnO}_4 / \text{PbSn}_{1-x}\text{SixO}_7$)	Pb, Sn
Μασσικότης (PbO)	Pb
Κίτρινο της Νάπολης ($\text{Pb}(\text{SbO}_3)_2 / \text{Pb}_3(\text{SbO}_4)_2$)	Pb, Sb
Κίτρινο του στροντίου (SrCrO_4)	Sr, Cr
Κίτρινο του τιτανίου ($\text{NiO} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 20\text{TiO}_2$)	Ni, Sb, Ti
Κίτρινη ώχρα ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)	Fe
Κίτρινο του ψευδαργύρου ($\text{K}_{20.4}\text{Zn}_{0.4}\text{Cr}_{0.3} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)	Zn, Cr

Κόκκινο Ανιχνεύσιμο χημικό στοιχείο

Κόκκινο του καδμίου ($\text{CdS} + \text{CdSe}$)	Cd, Se
Κάδμιο και κιννάβαρι ($\text{CdS} + \text{HgS}$)	Cd, Hg
Κόκκινο του χρωμίου ($\text{PbO} \cdot \text{PbCrO}_4$)	Pb, Cr
Κόκκινο του μολυβδαινίου ($7\text{PbCrO}_4 \cdot 2\text{PbSO}_4 \cdot \text{PbMoO}_4$)	Pb, Cr, Mo
Κόκκινη σανδαράχη (As_2S_3)	As
Μίνιο ή πορτοκαλί του μολύβδου (Pb_3O_4)	Pb

Κόκκινη ώχρα (Fe_2O_3)

Fe

Κιννάβαρι (HgS)

Hg

Πράσινο

Ανιχνεύσιμο χημικό στοιχείο

Θεικός χαλκός ($\text{Cu}_x(\text{SO}_4)_y(\text{OH})_z$)

Cu

Οξείδιο του χρωμίου (Cr_2O_3)

Cr

Χρυσόκολλα ($\text{CuSiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)

Cu

Πράσινο του κοβαλτίου ($\text{CoO} \cdot 0.5\text{ZnO}$)

Co, Zn

Σμαραγδένιο πράσινο ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$)

Cu, As

Πράσινο του guignet ($\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{BO}_3$)

Cr

Μαλαχίτης ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$)

Cu

Πράσινη γη ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$)

Cu

Μπλε

Ανιχνεύσιμο χημικό στοιχείο

Αζουρίτης ($2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$)

Cu

Κυανό μπλε ($\text{CoO} \cdot \text{SnO}_2$)

Co, Sn

Μπλε του κοβαλτίου ($\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)

Co, Al

Βιολετί του κοβαλτίου ($\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$)

Co

Αιγυπτιακό μπλε ($\text{CaO} \cdot \text{CuO} \cdot 4\text{SiO}_2$)

Ca, Cu, Si

Μπλε του μαγγανίου ($\text{BaSO}_4 \cdot \text{Ba}_3(\text{MnO}_4)_2$)

Ba, Mn

Μπλε της Πρωσίας ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$)

Fe

Σμάλτο ($\text{Co-glass}(\text{K}_2\text{O}, \text{SiO}_2, \text{CoO})$)

Si, K, Co

Ultramarine ($\text{Na}_8\text{-}10\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_2\text{-}4$)

Si, Al, Na, S

<u>Μαύρο</u>	<u>Ανιχνεύσιμο χημικό στοιχείο</u>
Μαύρο του αντιμονίου (Sb_2O_3)	Sb
Μαύρο του οξειδίου του σιδήρου ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$)	Fe
Μαύρο του άνθρακα (C)	-(K)
Μαύρο του κοβαλτίου (CoO)	Co
Μαύρο του ελεφαντόδοντου ($\text{C} + \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$)	P, Ca
Οξείδιο του μαγγανίου ($\text{MnO} + \text{Mn}_2\text{O}_3$)	Mn

Λόγω των περιορισμών της μεθόδου της XRF ή των πειραματικών συνθηκών που επικρατούν τα ασθενή στοιχεία που βρίσκονται σε πολύ μικρές ποσότητες έχει σαν αποτέλεσμα να ανιχνεύονται δύσκολα. Επίσης οι μικρές διακυμάνσεις στην ένταση των χαρακτηριστικών κορυφών προκαλούνται από στοιχεία που είναι δύσκολα ανιχνεύσιμα ή από το φαινόμενο της διαστρωμάτωσης.

5.2. Παράδειγμα μελέτης ενός Ιαπωνικού έργου τέχνης με XRF

Ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη του συγκεκριμένου έργου είναι ο εξής:

- Φορητό όργανο Oxford X-ray generator (Model XTF 5011) με Mo anode (50 kV, 1 mA)
- Ανιχνευτής Vortex-EX SDD (Si) με θερμοηλεκτρική ψύξη

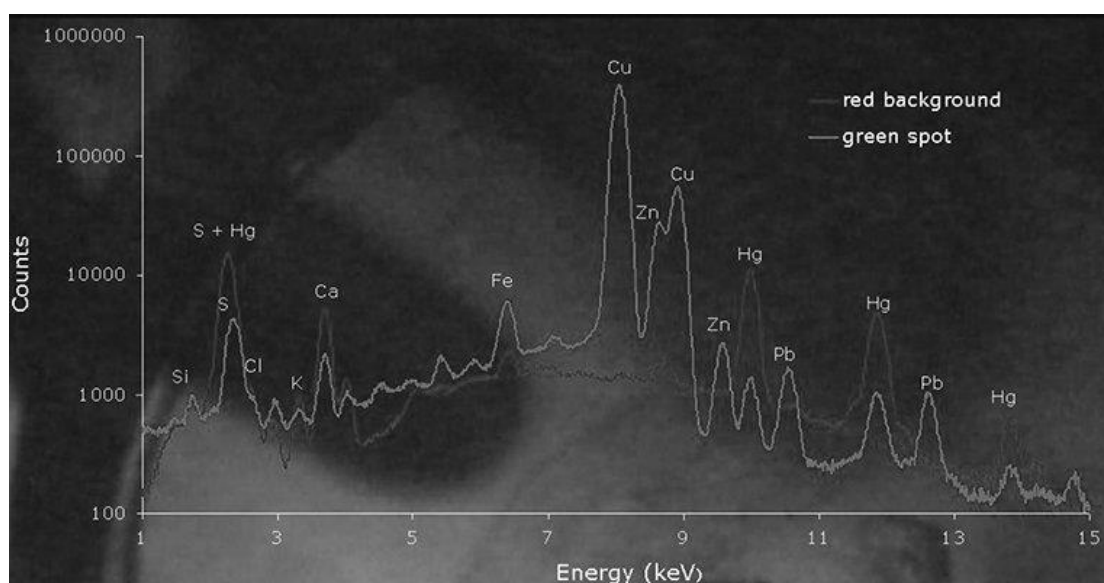
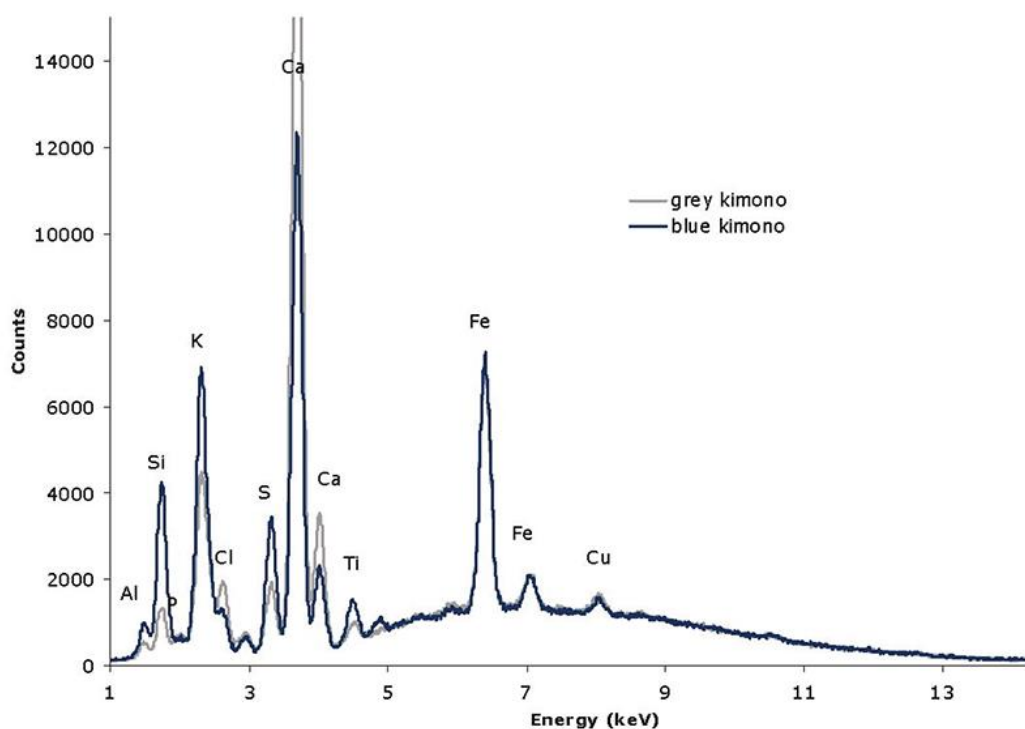
Η γεννήτρια ακτίνων X και ο ανιχνευτής συνδέονται με έναν θάλαμο κενού σε γεωμετρία 45° . Ο θάλαμος αυτός σχεδιάστηκε προκειμένου να επιτρέπει την εναλλαγή μεταξύ ενός απλού συσπειρωτήρα και ενός πολυκαναλικού διαχωρισμού. Ο θάλαμος διαθέτει επίσης μια κάμερα που επιτρέπει την απεικόνιση της αναλυθείσας περιοχής και κατ' επέκταση την σύλληψη της εικόνας. Οι συνθήκες λειτουργίας ήταν αυτές των 30kV, 0.5 mA και 300s.



(Εικ. 14, Εικόνα της ιαπωνικής εκτύπωσης ξύλου με τα σημεία ανάλυσης που υποδεικνύονται από τις λευκές κηλίδες, Copyright S. Pessanha, A. Guilherme, M. Manso and M.L. de Carvalho, 2008)

Η εκτύπωση σε ξύλο ήρθε από την Κίνα στην Ιαπωνία περίπου τον 8^ο αιώνα. Η εκτύπωση σε ξύλο στην αρχή γινόταν αποκλειστικά σε βουδιστικά μοναστήρια κυρίως για την αναπαραγωγή βουδιστικών κειμένων. Η εκτύπωση σε ξύλο γνώρισε ιδιαίτερη άνθιση κατά τη διάρκεια της περιόδου Edo (1603-1868).

Η ανάλυση EDXRF καθώς και η γνώση των περιεχόμενων στοιχείων έδωσαν εξαιρετικά χρήσιμα αποτελέσματα σε σχέση με τις χρωστικές που χρησιμοποιήθηκαν.



(Εικ. 15, Αποτελέσματα EDXRF , Copyright S. Pessanha, A. Guilherme, M. Manso and M.L. de Carvalho, 2008)

Η υψηλή ποσότητα Hg δηλώνει τη χρήση του χρώματος Vermilion (HgS) για την κόκκινη χρωστική ουσία. Η πράσινη χρωστική παρουσίασε υψηλό επίπεδο Cu, αλλά και Zn και Pb, γεγονός που υποδηλώνει τη χρήση μιας πράσινης χρωστικής με βάση το χαλκό αναμειγμένης με λευκό $[\text{2PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2]$ και λευκό ψευδάργυρο (ZnO). Στις χρωστικές που χρησιμοποιούνται στα έργα της Ανατολικής Ασίας, η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη πράσινη χρωστική ουσία είναι ο μαλαχίτης $[\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2]$. Το λευκό άσπρο, ο λευκός ψευδάργυρος

και το ασβέστιο (CaCO_3) είναι επίσης κοινές λευκές χρωστικές που βρίσκονται σε ιαπωνικές εκτυπώσεις. Μια υψηλή παρουσία του Ca βρέθηκε στο πρόσωπο που έχουν οι γκέισες και που υποδηλώνει τη χρήση του ανόργανου ασβεστίου. Για τις μπλε διακοσμήσεις του κιμονό, δεν βρέθηκε σημαντική αύξηση του Cu ή Fe, υποδηλώνοντας τη χρήση κοινών χρωστικών όπως το Azurite $[\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{CuCO}_3]$ ή Prussian Blue $\{\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3 \cdot \text{H}_2\text{O}\}$. Από την άλλη πλευρά δημιουργήθηκε μια αύξηση των Al, Si και S όταν συγκρίνονταν με το γκριζό φόντο. Αυτό μπορεί να υποδηλώνει τη χρήση μπλε Ultramarine $[\text{Na}_8-10\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_2-4]$, η οποία επίσης χρησιμοποιούνταν ευρέως.

Σύμφωνα με τα παραπάνω συμπεραίνουμε ότι η μέθοδος EDXRF είναι πολύ χρήσιμη για τη μελέτη έργων τέχνης. Επίσης ο θάλαμος κενού επιτρέπει την αναγνώριση του Cinnabar και του Ultramarine Blue.

5.3. Παράδειγμα μελέτης έργου τέχνης του Αιγυπτιακού πολιτισμού

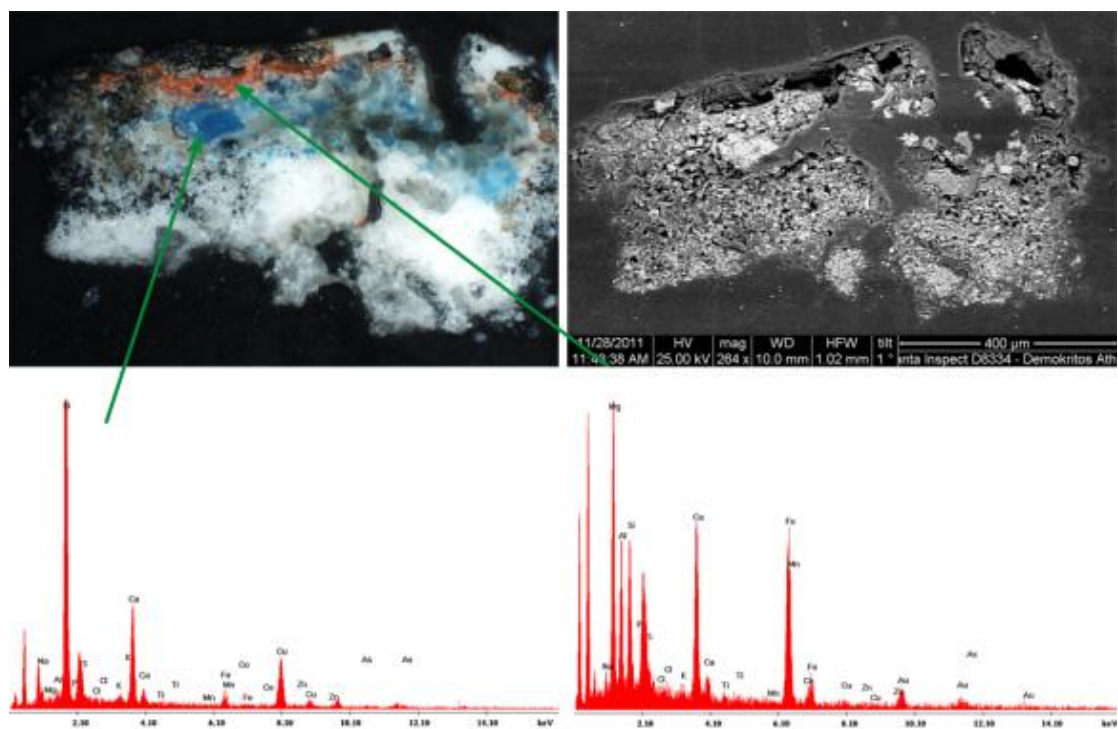
Η αρχαία Αίγυπτος θεωρείται από τους πιο παλιούς και πλούσιους πολιτιστικά πολιτισμούς. Ο πολιτισμός αυτός που αναπτύχθηκε γύρω από τις όχθες του Νείλου στις αρχές του 3500 π.Χ. Ο πολιτισμός της αρχαίας Αιγύπτου έφτασε στο αποκορύφωμά του κατά την περίοδο του Νέου Βασιλείου.

Στην αρχαία Αίγυπτο οι μάσκες ταξινομούνται κυρίως σε δύο κατηγορίες: σε τελετουργικές μάσκες και μάσκες ταρίχευσης. Στην ταρίχευση η μάσκες για τους Αιγύπτιους χρησιμοποιούνταν προκειμένου η ψυχή να είναι σε θέση να αναγνωρίσει το σώμα έτσι ώστε να μπορεί να επιστρέψει σε αυτό.

Οι μάσκες που προορίζονταν για τους βασιλείς φτιάχνονταν από πολύτιμα μέταλλα (κυρίως χρυσό και χαλκό).

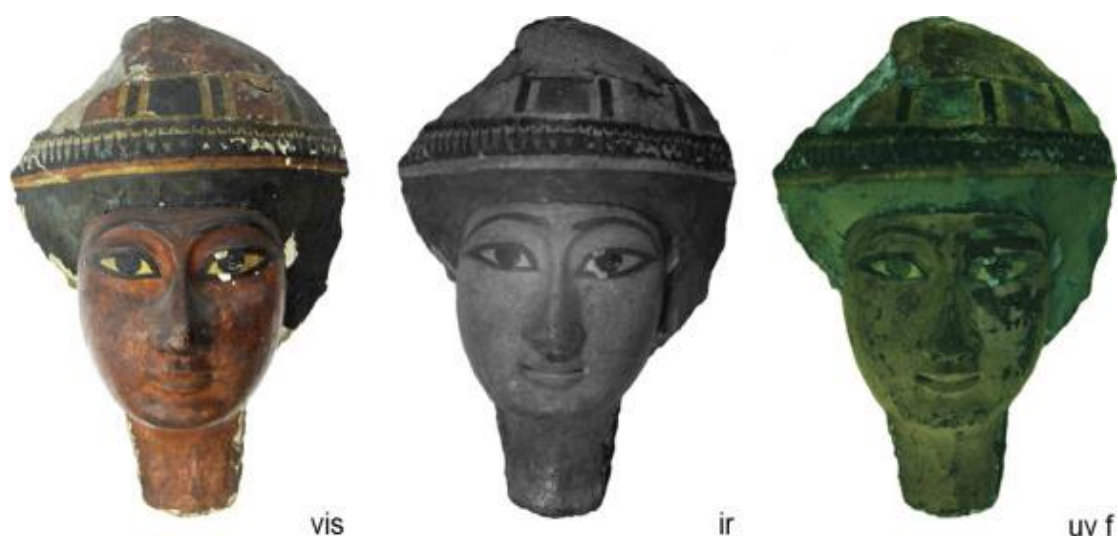
Η τεχνολογία της μεθόδου XRF είναι χρήσιμη και στη μελέτη τέτοιων αντικειμένων τέχνης. Ένα παράδειγμα αποτελεί η μελέτη συντήρησης μιας αιγυπτιακής μάσκας από τη συλλογή του Νίκου Χατζηκυριάκου-Γκίκα που έγινε από το μουσείο Μπενάκη.

Η συγκεκριμένη μάσκα ήταν φτιαγμένη από λινό ύφασμα και γύψο και είχε διαστάσεις 26,5 x 18,8 x 9 εκατοστά. Προκειμένου να ταυτιστούν οι ανόργανες χρωστικές χρησιμοποιήθηκαν συνδυαστικά ορισμένες αναλυτικές μέθοδοι και η XRF χρησιμοποιήθηκε επιφανειακά.



(Εικ. 16, Αποτελέσματα της μεθόδου XRF, Copyright Benaki Conservation, 2015)

Παρατηρήθηκε λοιπόν η ύπαρξη αιγυπτιακού μπλε, κίτρινης σανδαράχης, φυσικού ασβεστίτη και οξειδίων του σιδήρου. Η φυσική ρητίνη που υπήρχε στη μάσκα μελετήθηκε με τη μέθοδο μετασχηματισμού Fourier (FTIR). Επιπροσθέτως έγινε φωτογράφιση του έργου στο ορατό, υπεριώδες και υπέρυθρο φάσμα για να αποτυπωθεί η κατάσταση στην οποία έχει συντηρηθεί.



(Εικ. 17, φωτογράφιση αιγυπτιακής μάσκας στο ορατό, υπεριώδες και υπέρυθρο, Copyright Benaki Conservation, 2015)

5.4. Παράδειγμα μελέτης ινδικού μνημείου

Στην Ινδία παρατηρείται αρκετές φορές ότι τα υλικά συντήρησης δεν είναι πλήρως συμβατά με την αρχική τεχνική. Αυτό είναι πολύ σημαντικό διότι η επιλογή λάθος υλικών δύναται να προκαλέσει πλήγμα στην αρχική επιφάνεια. Όπως έχουμε αναφέρει και παραπάνω είναι μείζονος σημασίας να μελετηθούν οι επιφάνειες με τα πρότυπα υλικά ώστε να επιλεχθούν τα κατάλληλα υλικά για την αποκατάσταση.

Στην ινδική τέχνη παρατηρείται η χρήση πράσινων και μπλε χρωστικών ουσιών. Ο λάπις λάζουλι που ήταν η κύρια ουσία για το σχηματισμό του μπλε χρώματος εισάγονταν από το Αφγανιστάν και τις περσικές χώρες. Ενώ μεταξύ του 12ου- 18ου αιώνα η κύρια χρωστική για το μπλε χρώμα εξαγόταν από τα φύλλα της *Indigofera tinctoria*. Η πράσινη χρωστική ουσία παραγόταν από τη φυσική πράσινη γη.

Στο έργο που θα μελετήσουμε γίνεται χρήση της φασματοσκοπίας μικρο-Raman, SEM-EDX και XRF. Η μικρο-Raman φασματοσκοπία λόγω της ευαισθησίας του οργάνου Raman δίνει τη δυνατότητα να ανιχνευτούν χρωστικές ουσίες, προηγούμενα υλικά συντήρησης καθώς και να γίνει ταυτοποίηση των χρωμάτων. Η SEM-EDX παρέχει πληροφορίες για την στοιχειακή σύνθεση κάθε επιμέρους συστατικού.

Η τοποθεσία του έργου τέχνης είναι το Διεθνές Αεροδρόμιο του Νέου Δελχί της Ινδίας. Η τοιχογραφία του ναού έχει δημιουργηθεί σε ξηρό ασβεστολιθικό έδαφος. Το πάχος του στρώματος του ξηρού ασβεστοκονιάματος έχει πάχος 1-1,5 εκατοστά. Κάτω από τις τοιχογραφίες υπάρχει ένα λεπτό στρώμα από λάδι λείανσης. Οι χρωστικές του ναού δεν έχουν υποστεί κάποια εργασία αποκατάστασης ή επικάλυψη συντήρησης. Επιπροσθέτως παρατηρείται στην επιφάνεια σε ένα μικρό τμήμα μια μικρή σχετικά εναπόθεση αιθάλης λόγω των τελετουργιών που εκτελούνται στο ναό.

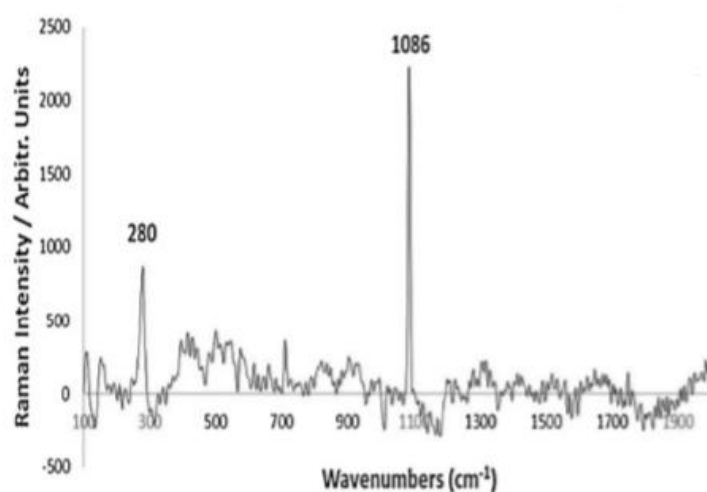


(Εικ. 18, Όψη του ναού, Copyright Aditya PrakashKanth^a Rajdeo Singh, 2019)

Αποτελέσματα μελέτης

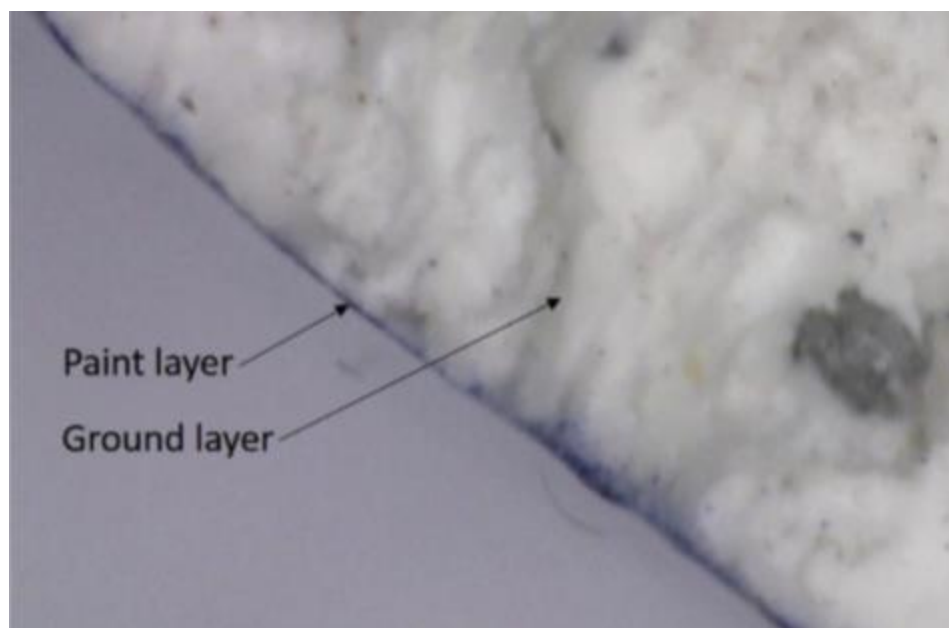
Επίπεδο εδάφους

Το επίπεδο εδάφους στοχεύθηκε με λέιζερ 785 nm. Τα φάσματα Raman εμφάνισαν 2 ισχυρές ασβεστιτικές ζώνες.



(Εικ. 19 , Copyright Aditya PrakashKanth^a Rajdeo Singh, 2019)

Επίσης το στρώμα εδάφους αποτελείται από καθαρό ασβεστίτη αναμεμειγμένο με ένα στρώμα βαφής.



(Εικ. 20, Copyright Aditya PrakashKanth^a Rajdeo Singh, 2019)

Μελέτη των χρωμάτων

Λευκό χρώμα

Τα βασικά συστατικά του λευκού χρώματος είναι ένα ασβέστιο, γύψος και διοξείδιο του πυριτίου. Παρατηρήθηκαν επίσης τρεις κρυσταλλικές φάσεις από τις οποίες η θερμοδυναμική φάση του ασβεστίου ήταν η πιο θερμοδυναμικά σταθερή.

Μαύρο χρώμα

Το μαύρο χρώμα στην αρχαιότητα έχει σαν βάση τον άνθρακα. Η παραγωγή του μαύρου χρώματος γινόταν από τη συλλογή της αιθάλης από την καύση διαφόρων ειδών. Στην Ινδία το μαύρο χρώμα χρησιμοποιούνταν κυρίως για το περίγραμμα. Με την τεχνική Raman στο συγκεκριμένο έργο παρατηρήθηκαν δύο κορυφές στα 1345 και 1607 cm^{-1} . Οι υψηλές αυτές κορυφές αποδίδονται σε ίχνη χαμηλού κρυσταλλικού άνθρακα. Τα αποτελέσματα από τη φασματοσκοπία Raman συσχετίστηκαν με τα αποτελέσματα της SEM/EDX η οποία αποκάλυψε υψηλά ποσοστά οξυγόνου, άνθρακα και ασβεστίου.



(Εικ. 21, Copyright Aditya PrakashKanth^a Rajdeo Singh, 2019)

Κόκκινο χρώμα

Η κόκκινη ώχρα είναι από τις αρχαιότερες χρωστικές και χρησιμοποιείται ακόμα και σήμερα. Η φασματοσκοπία Raman έδειξε την παρουσία οξειδίων του σιδήρου που υπάρχουν στην κόκκινη ώχρα καθώς και την παρουσία ασβεστίου και γύψου αναμεμιγμένου στην κόκκινη χρωστική. Αυτό υποδηλώνει ότι το κόκκινο χρώμα παρασκευάστηκε από την ανάμειξη της κόκκινης ώχρας με γύψο και ασβεστίτη. Ένα άλλο στοιχείο που μας έδωσαν τα αποτελέσματα είναι η παρουσία άνθρακα στο κόκκινο χρώμα ο οποίος πιθανότατα προέρχεται από την καύση που γίνεται στις καθημερινές τελετουργίες. Η μελέτη με FTIR έδειξε και την προσθήκη καολινίτη στην κόκκινη χρωστική. Ο καολινίτης πιθανότατα είχε προστεθεί για να αυξηθεί η φωτεινότητα της ώχρας.



(Εικ. 22, Copyright Aditya PrakashKanth^a Rajdeo Singh, 2019)

Μπλε χρώμα

Για την μελέτη του μπλε χρώματος η φασματοσκοπία Raman έγινε και με πράσινα όσο και με υπέρυθρα λέιζερ. Η κύρια ζώνη που βρέθηκε είναι αυτή στα

548 cm^{-1} , η ζώνη αυτή προκύπτει από τις χρωμοφόρες ανιόντες ρίζες S3-trisulfur που ευθύνονται για το σκούρο μπλε χρώμα του λάπης λάζουλι. Στα 1086 cm^{-1} υπάρχει μια ισχυρή ασβεστιτική ζώνη η οποία προκαλείται από τον ασβεστίτη και τον πυρίτη, τα οποία είναι επίσης χαρακτηριστικά του λάπης λάζουλι. Ο δε πυρίτης είναι το ορυκτό εκείνο το οποίο κάνει τον λάπης λάζουλι να διαχωρίζεται από τον σοδάλιθο.



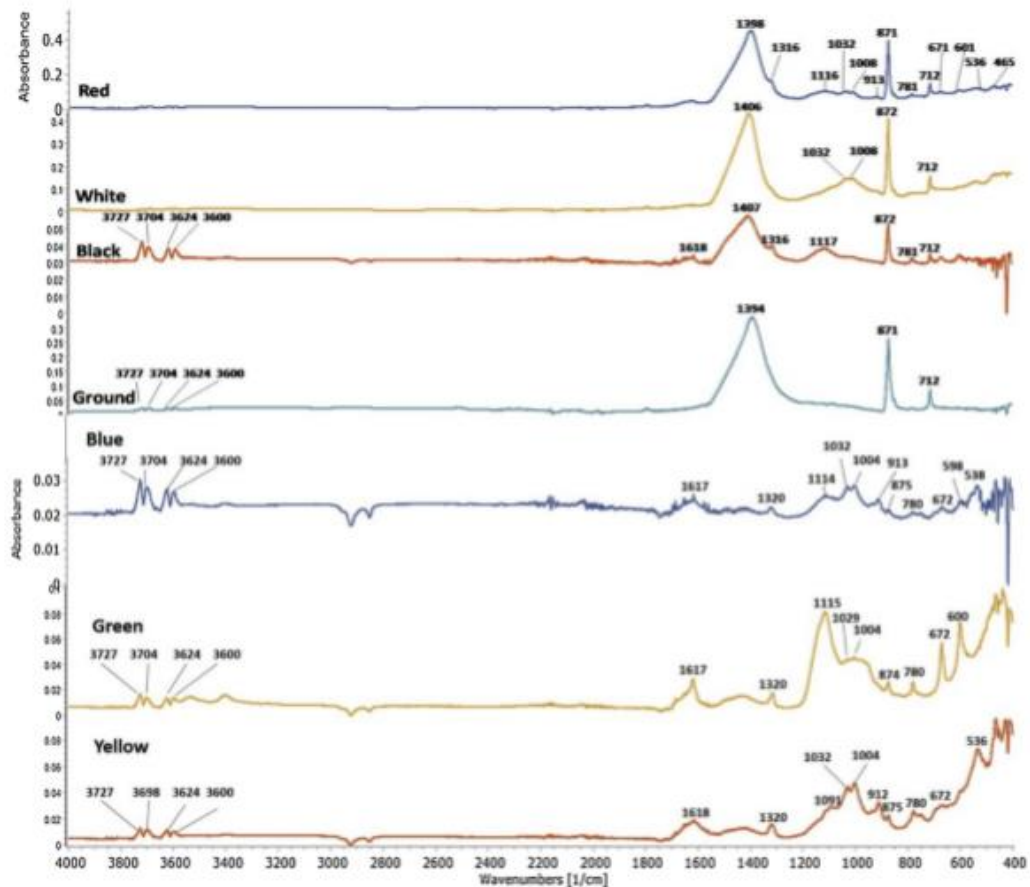
(Εικ. 23, Copyright Aditya PrakashKanth^a Rajdeo Singh, 2019)

Πράσινο χρώμα

Τα φάσματα Raman δεν έδειξαν κάποια μεγάλη και χαρακτηριστική κορυφή κάποιας πράσινης χρωστικής ουσίας. Οι πολύ αδύναμες κορυφές που εμφανίστηκαν αντιστοιχούν σε πράσινες χρωστικές ώχρας. Η εξέταση του δείγματος με τη μέθοδο SEM-EDX είχε σαν αποτέλεσμα την εμφάνιση των στοιχείων Ca, O, S, Si, C, As, K και Al. Η ύπαρξη αυτών των συστατικών δείχνει ότι ίσως χρησιμοποιήθηκε πράσινη γη για τη δημιουργία του πράσινου χρώματος.

Κίτρινο χρώμα

Όσον αφορά το κίτρινο χρώμα η φασματοσκοπία Raman δεν δίνει κάποια ξεκάθαρη κορυφή. Δύο ζώνες της φασματοσκοπίας στα 254 και 416 cm^{-1} ταυτοποίησαν τη χρωστική ως κίτρινη ώχρα του γκαιτίτη. Η ανάλυση SEM/EDX του κίτρινου χρώματος ανίχνευσε οξυγόνο, άνθρακα, πυρίτιο, αργίλιο, ασβέστιο, κάλιο, σίδηρο, μαγνήσιο και νάτριο. Κατά τη μεσαιωνική περίοδο οι κίτρινες χρωστικές είχαν σαν βάση την κίτρινη ώχρα, το κασσίτερο και το μόλυβδο.



(Εικ. 24, Αποτελέσματα FTIR, Copyright Aditya PrakashKanth^a Rajdeo Singh, 2019)

Από τα παραπάνω συμπεραίνουμε ότι η ανάλυση Raman ήταν πολύ χρήσιμη στην ανάλυση του μαύρου, μπλε και κόκκινου χρώματος ενώ δεν ήταν αρκετά σαφής στην ανάλυση του πράσινου και του κίτρινου.

Συμπεράσματα

Συμπεραίνουμε ότι παρόλο που η φασματοφωτομετρία ακτίνων X (XRF) είναι μια σχετικά πρόσφατη μέθοδος η οποία αναπτύχθηκε στις αρχές του 20^{ου} αιώνα, έχει εξελιχθεί πολύ γρήγορα και έχει ένα αυξανόμενο εύρος εφαρμογής. Ένα από τα πεδία χρήσης της μεθόδου XRF είναι στη μελέτη της σύστασης των κονιαμάτων. Τα κονιάματα αποτελούν τα υλικά δόμησης αρκετών κτηρίων όσο και μνημείων.

Η αναγκαιότητα προστασίας και συντήρησης της πολιτιστικής μας κληρονομιάς είναι μεγάλη και πρέπει να γίνεται με την λιγότερη δυνατή επέμβαση και με γνώμονα την δομική ταυτότητα του κάθε μνημείου. Αυτό έχει κάνει επιτακτική την ανάγκη για ανάπτυξη των μη καταστρεπτικών μεθόδων ελέγχου. Προκειμένου να γίνει σωστή μελέτη αποκατάστασης ενός μνημείου είναι απαραίτητο να προσδιοριστούν σωστά τα δομικά του υλικά κάτι το οποίο μας προσφέρει η μέθοδος XRF.

Υπάρχουν πάρα πολλά είδη μη καταστρεπτικού ελέγχου πέραν της μεθόδου XRF. Για τη επιλογή της σωστής μεθόδου με την οποία θα πραγματοποιηθεί ο έλεγχος του υλικού κρίνεται αναγκαίο κάθε φορά να αξιολογούμε το υλικό που πρέπει να συντηρήσουμε καθώς και το είδος των αποτελεσμάτων που θέλουμε να πάρουμε και έπειτα να επιλέγουμε την σωστή μέθοδο.

Επιπροσθέτως αξίζει να αναφέρουμε ότι πολιτιστική κληρονομιά δεν θεωρούνται μόνο τα μνημεία αλλά και τα έργα τέχνης. Έργο τέχνης μπορεί να είναι ένα ψηφιδωτό, μία μεταξοτυπία, ένα γλυπτό ή ένα κόσμημα. Η μέθοδος φθορισμού ακτίνων X είναι και σε αυτές τις περιπτώσεις ένα εξαιρετικό εργαλείο μιας και τα περισσότερα υλικά που υπάρχουν σε αυτά τα αντικείμενα σχετίζονται με ορυκτά και μέταλλα.

Βιβλιογραφία

1. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ, Νικόλαος Καλλίθρακας-Κόντος, Καθηγητής Πολυτεχνείου Κρήτης, Χανιά, 2014.
2. E.P. Bertin, Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis. Plenum Press, New York, 1984.
3. K. Janssens, F. Adams and A. Rindby, Microscopic X-Ray Fluorescence Analysis. Wiley, Chichester, 2004.
4. S.M. Shackley, X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF) in Geoarchaeology. Springer Science, 2011.
5. M. Haschke, Laboratory Micro-X-Ray Fluorescence Spectroscopy. Springer Series in Surface Sciences, 55, 1-17, 2014.
6. B. Beckhoff, B. Kanngießer, N. Langhoff, R. Wedell and H. Wolff, Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2006.
7. D. Smith, Handheld X-ray Fluorescence analysis of Renaissance bronzes: Practical approaches to quantification and acquisition. In Shugar AA and Mass JL (Eds): Studies in archaeological sciences, Handheld XRF for art and archaeology. Leuven: Leuven University Press, 2012
8. R. Jenkins, X-ray fluorescence spectrometry: second edition. Wiley Interscience, New York, 1999.
9. E.T. Hall, X-ray fluorescent analysis applied to archaeology. Archaeometry, 3, 29-37, 1960.
10. R. Van Grieken and A. Markowicz, Handbook of X-Ray Spectrometry, Second Edition, Marcel Dekker, New York, 2002.
11. D.B. Williams, and C.B. Carter, Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science. Springer, 2009.
12. A. Erko, E. Khzmalian, L. Panchenko, S. Redkin, V. Zinenko, P. Chevalier, P. Dhez, C. Khan Malek, A. Freund and B. Vidal, First Test of a Bragg-Fresnel X-Ray Fluorescence Microscope. Springer Series in Optical Sciences, 67, 217-219, 1992.
13. J.E. Fernandez, Rayleigh and Compton Scattering Contributions to X-Ray Fluorescence Intensity. X-ray spectroscopy, 21, 57-68, 1992
14. Ευαγγελία Νέλλα, 'Ασβεστος, γύψος και τα κονιάματά τους', Διπλωματική Εργασία, Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2013
15. Aga Khan Trust for Culture , 'Lime Mortar: A Traditional Building Craft', Mapin Publishing, 2016
16. P. Maravelaki- Kalaitzaki, G. Moraitou, 'Sorel's cement mortars- Decay susceptibility and effect on Pentelic marble', Cement and Concrete Research, 29 (1999) 1929-1935
17. Α. Μπακόλας-Καραγιάννης, 'Κριτήρια και Μέθοδοι Χαρακτηρισμού Ιστορικών Κονιαμάτων', Διδακτορική Διατριβή, Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2002
18. Μαρία Τζιότζιου, 'Μελέτη του Μηχανισμού Πήξης Κονιαμάτων Τύπου Ασβέστη-Φυσικής Ποζολάνης', Διδακτορική Διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, 2013
19. P. Maravelaki- Kalaitzaki, A. Bakolas, I. Karatasios, V. Kilikoglou, 'Hydraulic lime mortars for the restoration of historic masonry in Crete', Cement and Concrete Research, 35 (2005) 1577-1586
20. P.J. Shull (ed)., Nondestructive Evaluation, Theory, Techniques and Applications (Mechanical Engineering Series of Reference Books 142). New York, Marcel Dekker Inc., 2002.
21. C.J. Hellier, Handbook of Nondestructive Evaluation. New York, Mc Graw-Hill, 2001.
22. M. Planck, The Theory of Heat Radiation. New York, Dover Publications, 1959.
23. F.P. Incropera, D.P. DeWitt, T.L. Bergman, A.S. Lavine, Fundamentals of Heat and Mass Transfer. 6th ed., New York, John Wiley & Sons, 2006.
24. V. Vollmer, K.P. Mollmann, Infrared Thermal Imaging. Fundamentals, Research and Applications. New York, John Wiley & Sons, 2010.
25. The Infrared Handbook, 4th ed., Environmental Research Institute of Michigan, Infrared Information and Analysis Center, Office of Naval Research, Washington, 1993.

26. Standard Test Methods for Measuring and Compensating for Emissivity Using Infrared Imaging Radiometers, ASTM E1933-97, American Society for Testing and Materials, 1997.
27. R. Siegel, J. Howell, Thermal Radiation Heat Transfer. 4rd ed., Taylor & Francis Group, 1992.
28. P. Theodorakeas, E. Cheilakou, E. Ftikou, M. Kouli, Passive and active infrared Thermography: An overview of applications for the inspection of mosaic structures, In J. of Physics: Conference, IOP Publishing, Vol. 655, 2015, 012061.
29. D.J. Titman, Applications of Thermography in Non-Destructive Testing of Structures, In J. NDT&E International, Vol. 34, 2001, pp.149-154.
30. Lu Shi-Gi, Y. Li, Y. Qian, Research on the applications of infrared technique in the diagnosis and prediction of diesel engine exhaust fault, In J. of Thermal Science, Vol. 20(2), 2011, pp.189-194.
31. T.L. Hurtley, Infrared Techniques for electric utilities, in Infrared Methodology and Technology, New York, International Advances in Nondestructive Testing, Monograph Series, 1998, ch. 8, pp. 265-317, Gordon and Breach.
32. C.A. Balaras, A.A. Argiriou, Infrared Thermography for Buildings Diagnostics, In J. Energy and Buildings, Vol. 34, 2002, pp. 171-183.
33. X. Maldague, F. Galmiche, A. Ziadi (2002). Advances in pulsed phase thermography. Infrared Physics & Technology, Vol. 43
34. H.M. Jol (Ed.), Ground Penetrating Radar: Theory and Applications. Elsevier, ISBN 978-0-44453348-7, Amsterdam, The Netherlands, 2009.
35. D. J. Daniels (Ed.), Ground Penetrating Radar, 2nd Edition. Published by the Institution of Engineering and Technology, ISBN 978-0-86341-360-5, London, UK, 2007.
36. B. Scheers, Ultra-Wideband Ground Penetrating Radar, with Application to the Detection of Anti Personnel Landmines. PhD Thesis, Université Catholique De Louvain- Laboratoire D' Hyperfréquences, Royal Military Academy – Department CISS, 2001.
37. J.L. Davis and A.P. Annan, Ground-penetrating radar for high-resolution mapping of soil and rock stratigraphy. Geophysical Prospecting 37, pp. 531-551, 1989.
38. M. Sarfaraz and A. Shirkhodaie. A Survey of Antennas for Ultra-Wideband Applications. In Proc. of SPIE- The International Society for Optical Engineering, 6947:14, 2010 (PDF Url : ADA523886).
39. C. Warren, Numerical modeling of high frequency ground penetrating radar antennas. PhD Thesis, The University of Edinburg, 2009.
40. A. Neal, Ground-penetrating radar and its use in sedimentology: principles, problems and progress. Earth Science Reviews 66, pp. 261-330, 2004.
41. Γ. Αποστολόπουλος, Σημειώσεις Εφαρμοσμένης Γεωφυσικής – Ηλεκτρομαγνητική Μέθοδος. Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών, Τομέας Μεταλλευτικής, Εργαστήριο Εφαρμοσμένης Γεωφυσικής, ΕΜΠ, Αθήνα, 2013.
42. E. Ftikou et al., Non-Destructive Techniques (NDT) as rapid and cost-efficient tools for mosaic conservation. In Proc of the 12th Conference of the International Committee for the Conservation of Mosaics (ICCM), Sardinia, Italy, 27-31 October 2014 (in press).
43. D. Malacara, Colour vision and colorimetry, Theory and Applications. USA, Spie Press Editions, 2002.
44. O. Noboru and A. Robertson, Colorimetry , Fundamentals and Applications. John Wiley & Sons Inc. Editions, USA, 2006.
45. R.W.G. Hunt and M.R. Pointer, Measuring Color, Forth Edition (The Wiley-IS&T series in imaging science and technology) John Wiley & Sons, Ltd, UK, 2011. [4]
46. R., J. Feller, Color Science in the Examination of Museum Objects, Nondestructive Procedures, Tools for Conservation. The Getty Conservation Institute, USA, 2001.
47. J. D. Shanda. Colorimetry. Chapter 9 of the OSA/AIP Handbook of Applied Photometry. Ed. C. DeCusatis, NY, USA, 1997.
48. Β. Ορφανάκος, Χρωματομετρία- Βασικές Αρχές. Αθήνα, 2004.
49. Α. Βαλαβανίδης. Βασικές αρχές μοριακής φασματοσκοπίας και εφαρμογές στην οργανική χημεία. Εκδόσεις Σύγχρονα Θέματα μη Κερδοσκοπική Εκδοτική Εταιρία, Αθήνα, 2008.

50. B.M. Weckhuysen et al. (Eds.), Spectroscopy of Transition Metal Ions on Surfaces. Leuven University Press, 2000.
51. A.K. De, A Textbook of Inorganic Chemistry, Ninth Edition. New Age International (P) Ltd. Publishers, 2003.
52. E.P. Bertin, Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis. Plenum Press, New York, 1984.
53. K. Janssens, F. Adams and A. Rindby, Microscopic X-Ray Fluorescence Analysis. Wiley, Chichester, 2004.
54. S.M. Shackley, X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF) in Geoarchaeology. Springer Science, 2011.
55. M. Haschke, Laboratory Micro-X-Ray Fluorescence Spectroscopy. Springer Series in Surface Sciences, 55, 1-17, 2014.
56. M.F. Alberghina, R. Barraco, M. Brai, T. Schillaci and L. Tranchina, Integrated analytical methodologies for the study of corrosion processes in archaeological bronzes. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 66, 129-137, 2011.
57. M. Kouli, P. Papandreopoulos, E. Andreopoulou-Mangou, L. Papazoglou-Manioudaki, A. PriftajVevecka, and F. Stamati, F., Study of the Bronze Age Copper-based swords of type Naue II and spearheads from Greece and Albania. Mediterranean Archaeology and Archaeometry, 6, 49-59, 2006.
58. E. Cheilakou, E., The application of Spectroscopic and Non Destructive Testing & Evaluation Techniques (NDT&E) for the materials characterization, the decay inspection and the conservation/restoration of historic artefacts, PhD thesis, NTUA, School of Chemical Engineering, Materials Science and Engineering Section, 2011.
59. A.C. Saint, V. Dritsa, E. Cheilakou and M. Kouli, Non-invasive discrimination of early and late bronze age copper-based objects by means of xrf spectroscopy. In Proceeding of the 9th International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin, Ankara, Turkey, METU, 2014.
60. C. Punyadeera, A.E. Pillay, L. Jacobson and G. Whitelaw, Application of XRF and Correspondence Analysis to Provenance Studies of Coastal and Inland Archaeological Pottery from the Mngeni River Area, South Africa. X-Ray Spectrometry, 26, 249-256, 2014.
61. B. Kaiser and A. Shugar, Glass analysis utilizing handheld X-ray fluorescence. In Shugar AA and Mass JL (Eds): Studies in archaeological sciences, Handheld XRF for art and archaeology. Leuven: Leuven University Press, 2012.
62. R. Padilla, P. Van Espen and P.P. Godo Torres, The suitability of XRF analysis for compositional classification of archaeological ceramic fabric: a comparison with a previous NAA study. Analytica Chimica Acta, 558, 283-289, 2006.
63. Μ. Κουή (2005) Μέθοδοι και Τεχνικές Ανάλυσης και Χαρακτηρισμού των Υλικών. ΕΜΠ, Αθήνα.
64. B. Stuart, Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications. ATTS-Analytical Techniques in the Sciences Series. ISBN: 978-0-470-85428-0, 2004. [4] J.L. McHale, Molecular Spectroscopy – First Edition. Pearson Education, Prentice-Hall, Inc, USA, 1999.
65. Θ. Θεοφανίδης και Ι. Αναστασοπούλου, Φασματοσκοπία Δονήσεων – Συμμετρία. ΕΜΠ, Αθήνα, 1997.
66. Α. Βαλαβανίδης. Βασικές αρχές μοριακής φασματοσκοπίας και εφαρμογές στην οργανική χημεία. Εκδόσεις Σύγχρονα Θέματα μη Κερδοσκοπική Εκδοτική Εταιρία, Αθήνα, 2008.
67. D.C. Harris and M.D. Bertolucci, Symmetry and Spectroscopy: An Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy. Dover Publications, INC, New York, 1978.
68. D.L. Pavia et al., Introduction to Spectroscopy. A guide for students of organic chemistry. Department of Chemistry, Western Washington University, 2nd Edition, Harcourt Brace College Publishers, ISBN 0-03-058427-2, USA, 1996.
69. T. Theophanides, Infrared and Raman spectroscopy of biological molecules. NATO Advanced Study Institute. D Reidel Publishing Co, Dodrecht, 1978.
70. Α. Moropoulou et al., Assessment of cleaning conservation interventions on architectural surfaces using an integrated methodology. Materials Issues in Art and Archaeology VI, Eds. P. Vandiver, M. Goodway, J.R. Druzik, J.L. Mass, Vol. 712, Publ. Materials Research Society, pp. 69-76, 2002.

71. J Anastassopoulou et al., The use of FT-IR spectroscopy for surface analysis of ancient marbles, in Proceedings of 4th International symposium on the conservation on monuments in the Mediterranean basin", eds. A. Moropoulou, F. Zezza, E. Kollias, I Papachristodoulou, Technical Chamber of Greece, 1997, Vo 2, pp. 29.
72. Ε. Χειλάκου Η Εφαρμογή των Φασματοσκοπικών και Μη Καταστρεπτικών Μεθόδων στον χαρακτηρισμό, τον έλεγχο της φθοράς και τη συντήρηση – αποκατάσταση ιστορικών έργων. Διδακτορική Διατριβή, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Τομέας Επιστήμης & Τεχνικής των Υλικών, ΕΜΠ, Αθήνα, 2012.
73. M. Mantler and M. Schreiner, "X-ray fluorescence spectrometry in art and archaeology", *X-Ray Spectrom.* 3–17 (2000). [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4539\(200001/02\)29:1<3::AID-XRS398>3.0.CO;2-O](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4539(200001/02)29:1<3::AID-XRS398>3.0.CO;2-O)
74. A. Guilherme, A. Cavaco, S. Pessanha, M. Costa and M.L. Carvalho, "Comparison of portable and stationary x-ray fluorescence spectrometers in the study of ancient metallic artefacts", *X-Ray Spectrom.* 444–449 (2008). <https://doi.org/10.1002/xrs.1016>
75. K. Castro, S. Pessanha, N. Proietti, E. Princi, D. Capitani, M. L. Carvalho and J.M. Madariaga, "Non-invasive and non-destructive NMR, Raman and XRF analysis of a Blaeu's coloured map from the XVII century", *Anal. Bioanal. Chem.* 433–441 (2008). <https://doi.org/10.1007/s00216-008-2001-4>
76. M. Gil, M.L. Carvalho, A. Seruya, I. Ribeiro, P. Alves, A. Guilherme, A. Cavaco, J. Mirão and A. Candeias, "Pigment characterization and state of conservation of an 18th century fresco in the Convent of S. António dos Capuchos (Estremoz)", *X-Ray Spectrom.* 328–337 (2008).
77. E. Ozino-caligaris, L. Risotto, M. Singh, The mural paintings of the Ajanta caves, part I: documentation on execution techniques and conservation condition, *Techniques* (2008) 25–30.
78. J. Cuní, What do we know of Roman wall painting technique? Potential confounding factors in ancient paint media analysis, *Herit. Sci.* (2016) 1–13, <https://doi.org/10.1186/s40494-016-0111-4>.
79. A. Daehne, C. Herm, Calcium hydroxide nanosols for the consolidation of porous building materials—results from EU-STONECORE, *Herit. Sci.* (2013) 1–9.
80. M. Pérez-Alonso, K. Castro, J.M. Madariaga, Investigation of degradation mechanisms by portable Raman spectroscopy and thermodynamic speciation: the wall painting of Santa María de Lemoniz (Basque Country, North of Spain), *Anal. Chim. Acta* 571 (2006) 121–128, <https://doi.org/10.1016/j.aca.2006.04.049>.
81. M. Singh, B.R. Arbad, Ancient Indian painting recipes and mural art technique at Ajanta, *Int. J. Conserv. Sci.* 5 (2014) 35–50.
82. B. Gilbert, S. Denoël, G. Weber, D. Allart, Analysis of green copper pigments in illuminated manuscripts by micro-Raman spectroscopy, *Analyst* 128 (2003) 1213–1217,
83. J. Lan, J. Lv, J. Feng, Identification of chrome pigments in paints with fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), confocal raman microscopy, and scanning electron microscope-energy dispersive spectrometer, *Environ. Forensics* 14 (2013) 81–86,.
84. J. Winter, *East Asian paintings—materials structures and deterioration mechanisms*. Archetype Publications, pp. 13–44 (2007)
85. Aditya Prakash Kantha, Manager Rajdeo Singhb, Spectroscopic and chromatographic investigation of the wall painted surfaces of an 18th century Indian temple, New Delhi
86. Aquilia E, Barone G, Crupi V, Longo F, Majolino D, Mazzoleni P, Venuti V. Multi-technique characterization of ancient findings from Gela (Sicily, Italy). *J Anal Atom Spectrom.* 2011;26:977-83
87. Figueiredo MO, Silva TP, Veiga JP. Analysis of degradation phenomena in ancient, traditional and improved building materials of historical monuments. *Appl Phys A.* 2008;92:151-4
88. Herrera LK, Cotte M, Haro MCJD, Duran A, Justo A, Perez-Rodriguez JL. Characterization of iron oxide-based pigments by synchrotron-based micro X-ray diffraction. *Appl Clay Sci.* 2008;42:57–62.
89. Cnudde V, Silversmit G, Boone M, Dewanckele J, Samber BD, Schoonjans T, Loo DV, Witte YD, Elburg M, Vincze L. Multi-disciplinary characterization of a sandstone surface crust. *Sci Total Environ.* 2009;407:5417–27

90. K. Janssens, B. Vekemans, L. Vincze, F. Adams, and A. Rindby, A micro XRF spectrometer based on a rotating anode generator and capillary optics. *Spectrochimica Acta Part B*, 51, 1661-1678, 1996.
91. B. Buras, J.S. Olsen, A.L. Andersen, L. Gerward and B. Selsmark, Evidence of escape peaks caused by a Si(Li) detector in energy-dispersive diffraction spectra. *Journal of Applied Crystallography*, 7, 296- 297, 1974. 188
92. C. Lahanier, F.D. Preusser and L. Van Zelst, Study and conservation of museum objects: use of classical analytical techniques. *Nuclear Instruments and Methods B*, 14, 1-9, 1986.
93. T. Sumitra, and S. Kongsombatsuk, Determination of manganese in airborne particulates in a dry-cell batteryfactory using X-ray fluorescence technique. in: *Biological Trace Element Research* (pp. 269- 277), Clifton, UK: Humanae Press.
94. J.G. Watson, J.C. Chow, and C.A. Frazier, X-ray fluorescence analysis of ambient air samples. *Elemental analysis of airborne particles* 1, 67-96, 1999.
95. D.J. Kalnicky, and R. Singhvi, Field portable XRF analysis of environmental samples. *Journal of Hazardous Materials*, 83, 93-122, 2001.
96. P.A. Russell, X-Ray Fluorescence Spectroscopic Analysis of Liquid Environmental Samples. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. Wiley, 2006.
97. P.A. Russell, X-Ray Fluorescence Spectroscopic Analysis of Liquid Environmental Samples. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. Wiley, 2006
98. P.A. Russell, X-Ray Fluorescence Spectroscopic Analysis of Liquid Environmental Samples. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. Wiley, 2006.
99. P. Baraldi, C. Baraldi, R.L. Curina, L. Tassi, and P. Zannini, A micro-Raman archaeometric approach to Roman wall paintings. *Vibrational Spectroscopy*, 43, 420-426, 2007.
100. S. Pessanha, A. Guilherme and M.L. Carvalho, Comparison of matrix effects on portable and stationary XRF spectrometers for cultural heritage samples. *Applied Physics A*, 97, 497-505, 2009
101. R. Cesareo, S. Ridolfi, M. Marabelli, A. Castellano, G. Buccolieri, M. Donativi, G.E. Gigante, A. Brunetti and M.A.R. Medina, Portable systems for energy-dispersive X-ray fluorescence analysis of works of art. In Potts, P.J. and West, M. (Eds.): *Portable X-ray fluorescence spectrometry: capabilities for in situ analysis* (pp. 206–246). Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2008.
102. M. Mantler and M. Schreiner, X-ray fluorescence spectrometry in art and archaeology. *X-Ray Spectrometry*, 29, 3-17, 2000.
103. M. Milazzo, Radiation applications in art and archaeometry. X-ray fluorescence applications to archaeometry. Possibility of obtaining nondestructive quantitative analyses. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 213, 683-692, 2004.
104. M. Barbooti, *Environmental Applications of Instrumental Chemical Analysis*. Oakville: Taylor and Francis, 2015
105. G. Vittiglio, K. Janssens, B. Vekemans, F. Adams, and A. Oost, A compact small-beam XRF instrument for in-situ analysis of objects of historical and/or artistic value. *Spectrochimica Acta Part B*, 54, 1697- 1710, 1999.
106. E. Cheilakou, M. Troullinos and M. Kouli, Identification of pigments on Byzantine wall paintings from Crete (14th century AD) using non-invasive Fiber Optics Diffuse Reflectance Spectroscopy (FORS). *Journal of Archaeological Science*, 41, 541-555. 2014.
107. T. Pantazis, A.G. Karydas, C. Doulas, A. Vlachopoulos, P. Nomikos and M. Dinsmore, X-Ray Fluorescence Analysis of a Gold Ibex and other Artifacts from Akrotiri. In *Proceedings of the 9th International Aegean Conference – Metron, Measuring the Aegean Bronze Age at Yale University*, 2002.
108. D.A. Scott, The Application of Scanning X-ray Fluorescence Microanalysis in the Examination of Cultural Materials. *Archaeometry*, 43 (2001) 475, 2001.
109. I. Liritzis and N. Zacharias, Portable XRF of Archaeological Artifacts: Current Research, Potentials and Limitations. In: Shackley, M.S. (Ed.), *X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF) in Geoarchaeology* (pp 109-142). Springer Science, 2011.
110. S. Philippakis, V. Perdikatsis and T. Paradellis, Analysis of Blue pigment from the Greek Bronze Age. *Studies in Conservation*, 21, 143-153, 1976.

111. M. Milazzo, and C. Cicardi, Simple methods for quantitative x-ray-fluorescence analysis of ancient metal objects of archaeological interest. *X-Ray Spectrometry*, 26, 211-216, 1997.

