

Εφαρμογή μη καταστρεπτικών μεθόδων για τη διερεύνηση των υλικών και της τεχνικής κατασκευής ψηφιδωτών και τοιχογραφιών στον θόλο της Ροτόντας Θεσσαλονίκης

Σοφία Σωτηροπούλου*

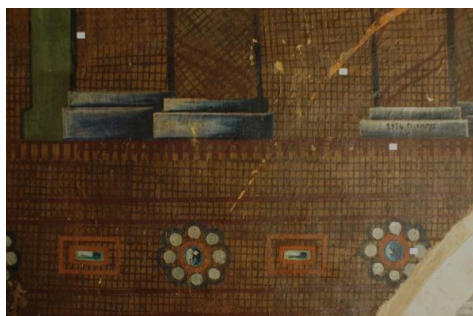
*Ίδρυμα Ορμύλια, Διαγνωστικό Κέντρο Έργων Τέχνης, Ορμύλια Χαλκιδικής, Ελλάδα

Η παρούσα έκθεση αποτελεί μία συνοπτική πραγμάτευση των αποτελεσμάτων που συγκεντρώθηκαν κατά τη μη επεμβατική διερεύνηση για την αναγνώριση των υλικών, την κατανόηση της τεχνολογίας κατασκευής των στοιχείων διακόσμησης και των τεχνικών εφαρμογής τους στα σωζόμενα τμήματα του ψηφιδωτού διακόσμου και την τοιχογραφία του S. Rossi στον θόλο της Ροτόντας Θεσσαλονίκης. Σε έναν μεγάλο αριθμό προεπιλεγμένων θέσεων έγιναν μετρήσεις στοιχειακής ανάλυσης με τη **μέθοδο του φθορισμού ακτίνων Χ (XRF)**. Επιπλέον έγιναν **μετρήσεις χρώματος** στις ίδιες ή σε αντίστοιχες θέσεις και **ελήφθησαν φάσματα διαχεόμενης ανάκλασης στην ορατή περιοχή του φάσματος**. Τέλος, σε δεύτερη φάση και με κύριο στόχο τη διερεύνηση της δομής της τοιχογραφίας και της τεχνικής και των συνδετικών μέσων των διαφορετικών φάσεων της ζωγραφικής, πραγματοποιήθηκε μελέτη και διερεύνηση της μοριακής δομής έξι μικροδειγμάτων από την τοιχογραφία, τα οποία εξετάστηκαν με **φασματοσκοπία υπερύθρου** και επικουρικά με **φασματοσκοπία microRaman**. Ακόμα, πραγματοποιήθηκε παρατήρηση και ψηφιακή φωτογράφιση των δειγμάτων στο οπτικό μικροσκόπιο (με λευκό πολωμένο φως και με υπεριώδη πηγή διέγερσης). Το σύνολο των αποτελεσμάτων της στοιχειακής και μοριακής ανάλυσης αξιολογήθηκαν συνθετικά, με σκοπό την αναγνώριση των υλικών που ανιχνεύθηκαν και την εξαγωγή συμπερασμάτων για τη χρήση τους στο διάκοσμο.

A. Τοιχογραφία του S. Rossi

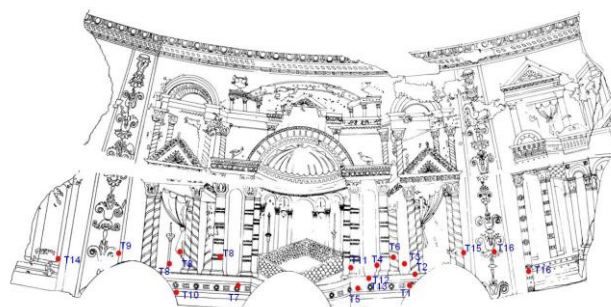


Λήψη μετρήσεων XRF από την τοιχογραφία του S. Rossi



Λεπτομέρεια της τοιχογραφίας

Πραγματοποιήθηκαν κατά χώραν 80 μετρήσεις στοιχειακής ανάλυσης XRF που ομαδοποιούνται σε 16 θεματικές —τοπογραφικά ορισμένες— περιοχές της τοιχογραφίας.

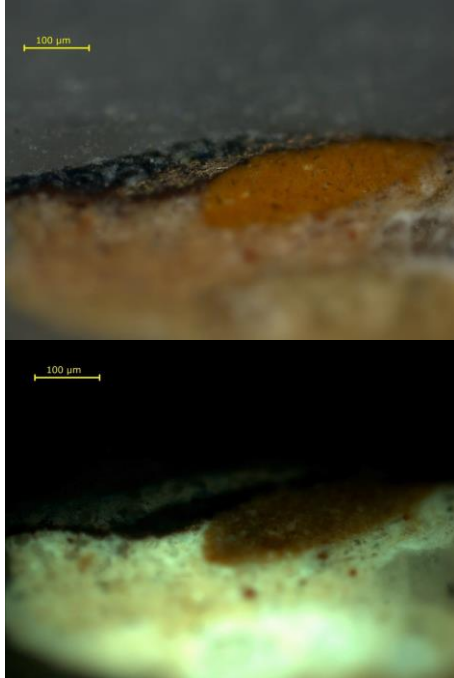


Περιοχές λήψης μετρήσεων XRF στο σχέδιο της τοιχογραφίας του S. Rossi

Συνοπτικά αποτελέσματα

- Ο συνδυασμός χαλκού Cu και ψευδαργύρου Zn αποδίδεται στο μεταλλικό χρώμα ορείχαλκου που έχει εφαρμοστεί στο φόντο για να προσομοιάσει πλέγμα ψηφίδων. Το μεταλλικό χρώμα έχει εφαρμοστεί πάνω από ένα λεπτό

στρώμα κόκκινης ώχρας (με χρωμοφόρο συστατικό τον αιματίτη). Στη συνέχεια, πάνω από το στρώμα μεταλλικού χρώματος έχουν σχεδιαστεί οι γραμμές του πλέγματος πάλι με καφεκόκκινο χρώμα, πιθανότατα με τη βοήθεια κάποιου οδηγού.



Φωτογραφίες στο οπτικό μικροσκόπιο με λευκό φως (επάνω) και πηγή υδραργύρου (κάτω) τομής του δείγματος DR5. Διακρίνεται η πλήρης στρωματογραφία σε περιοχή γραμμής πλέγματος. Μεταξύ της λευκής προετοιμασίας και των στρωμάτων ζωγραφικής εντοπίζεται σε μέρος της τομής το πορτοκαλί στρώμα μινίου. Πάνω από το στρώμα αυτό διακρίνονται τα τρία στρώματα της ζωγραφικής μίμησης ψηφιδωτού.

Σε πολλές μετρήσεις XRF σε ζωγραφικές λεπτομέρειες που έχουν γίνει επάνω στο πλέγμα, λόγω της υψηλής διεισδυτικότητας των ακτίνων Χ, ανιχνεύονται αφενός τα δύο στοιχεία του ορείχαλκου που συνθέτουν το μεταλλικό χρώμα του πλέγματος που μιμείται ψηφιδωτό και αφετέρου ο σίδηρος του υποκείμενου και υπερκείμενου στρώματος αιματίτη. Η σχετική συγκέντρωση των στοιχείων Fe, Cu και Zn κυμαίνεται ανάλογα με τη θέση και την εστίαση της δέσμης των ακτίνων Χ σε περιοχή είτε 10 mm ή 3 mm.

- Ο συνδυασμός Βαρίου Ba και θείου S αποδίδεται σε θειικό βάριο $BaSO_4$ το οποίο έχει χρησιμοποιηθεί ως πληρωτικό (filler) στα ελαιώδη χρώματα. Ας σημειωθεί ότι το θειικό βάριο σε ελαιώδη φορέα παρουσιάζει υψηλή διαφάνεια.
- Η υψηλή συγκέντρωση ψευδαργύρου Zn αποδίδεται στο λευκό του ψευδαργύρου – ZnO , το οποίο αναγνωρίζεται ως η κύρια λευκή

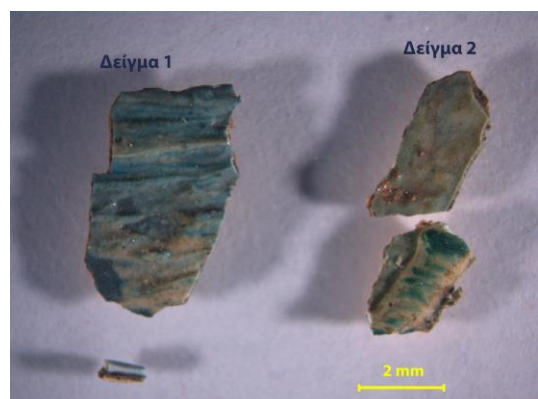
χρωστική στην τελευταία φάση της ζωγραφικής με ελαιώδη φορέα.

- Ο συνδυασμός ασβεστίου Ca και θείου S αποδίδεται σε γύψο που αποτελεί το κύριο συστατικό της προετοιμασίας της ζωγραφικής με ελαιώδη φορέα.

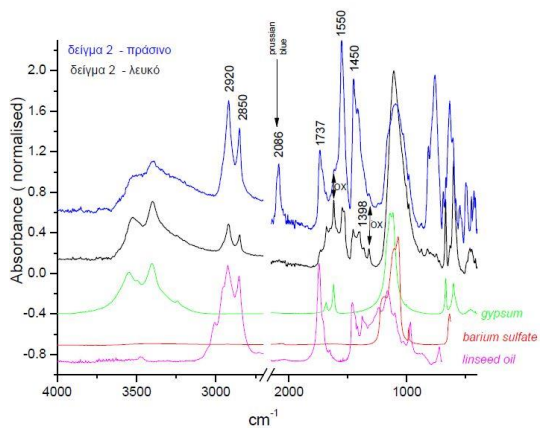


Φωτογραφίες στο οπτικό μικροσκόπιο με λευκό φως (επάνω) και πηγή υδραργύρου (κάτω) τομής του δείγματος 1. Διακρίνεται το στρώμα γύψου (80-100 μm) επάνω από το παλαιότερο υποκείμενο ασβεστοκονίαμα.

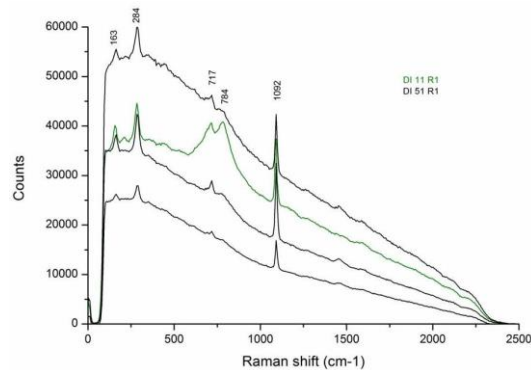
- Από την ανάλυση έξι μικροδειγμάτων με φασματοσκοπία FTIR δεν προέκυψε κάποιο στοιχείο που να υποδεικνύει τη χρήση άλλου συνδετικού μέσου (π.χ. πρωτεϊνικού) πέραν του ελαιώδους φορέα που αναγνωρίστηκε σε διαφορετικά στάδια γήρανσης ή αποδόμησης.



Δείγμα 1 – από το λευκό/γαλάζιο φώτισμα στο εσωτερικό ρόδακα και δείγμα 2 – από εσωτερικό ορθογώνιο διακοσμητικού μοτίβου, δεξιά αριστερού τόξου-φεγγίτη, θέση T7, πάνω σε πλέγμα μίμησης ψηφιδωτού. Η υφή της επιφάνειας της ζωγραφικής είναι χαρακτηριστική της τεχνικής με ελαιώδη φορέα.



Αντιπροσωπευτικά φάσματα FTIR – ATR δύο τμημάτων του δείγματος 2.



Αντιπροσωπευτικά φάσματα microRaman στο γαλάζιο και γαλαζοπράσινο χρώμα των μικροδειγμάτων 1 και 2 αντίστοιχα. Και στα δυο χρώματα αναγνωρίζεται η χρωστική μπλε της Πρωσίας.

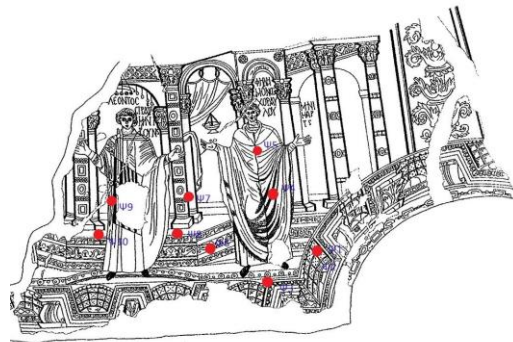
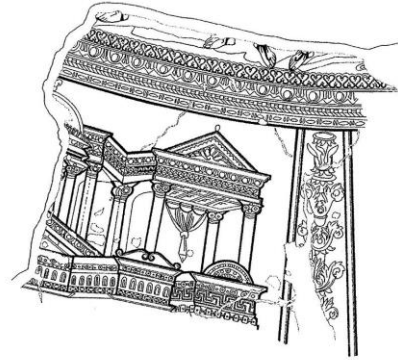
- Στην πλειοψηφία των μετρήσεων ανιχνεύεται χαμηλή συγκέντρωση μολύβδου Pb. Θα πρέπει να διερευνηθεί σε ποια στρώματα έχει χρησιμοποιηθεί ο μόλυβδος (ως λευκό του μολύβδου;). Πιθανόν να αποτελεί συστατικό προκαταρκτικού στρώματος μεταξύ της προετοιμασίας του γύψου και των χρωματικών στρωμάτων.
- Στις μετρήσεις που έγιναν σε λεπτομέρειες μαύρου χρώματος δεν αναγνωρίστηκε κάποιο στοιχείο που να αποδίδεται σε μαύρη χρωστική, γεγονός που αφήνει να υποθέσουμε τη χρήση του μαύρου του άνθρακα.
- Στις μετρήσεις εμφανίζεται κυμαινόμενο ποσοστό χλωρίου Cl, περισσότερο στην επιφάνεια του μεταλλικού χρώματος.

Β. Ψηφιδωτά

Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις XRF και αντίστοιχες μετρήσεις χρώματος σε πλήθος διαφορετικών περιοχών.

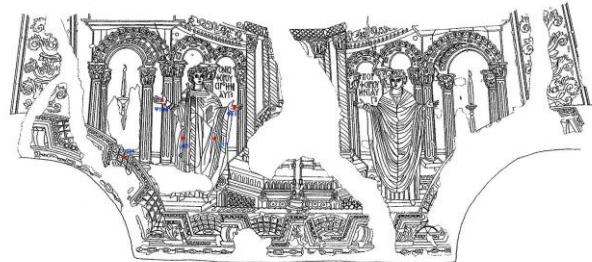
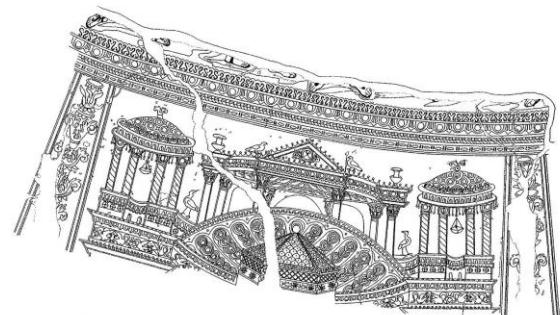
Οι ψηφίδες παρουσιάζουν μεγάλη ποικιλοχρωμία. Το χρώμα είναι δυνατόν να διαφοροποιείται

ελαφρώς ως προς τη χροιά, τον κορεσμό ή τη λαμπρότητα, όμως μπορούμε να ομαδοποιήσουμε τα χρώματα και να προσδιορίσουμε τα χαρακτηριστικά συστατικά τους γνωρίσματα: ως προς το γυαλί, το συλλίπασμα, τα χρωμοφόρα στοιχεία και τον αδιαφανοποιητή, για την κάθε ομάδα διαφορετικού χρώματος.



ΜΗΚΟΣ ΤΗΣ ΠΥΛΩΝΑΣ, Γ' ΣΤΟΙΧΗ Μ' ΔΙΑΜΕΤΡΟ

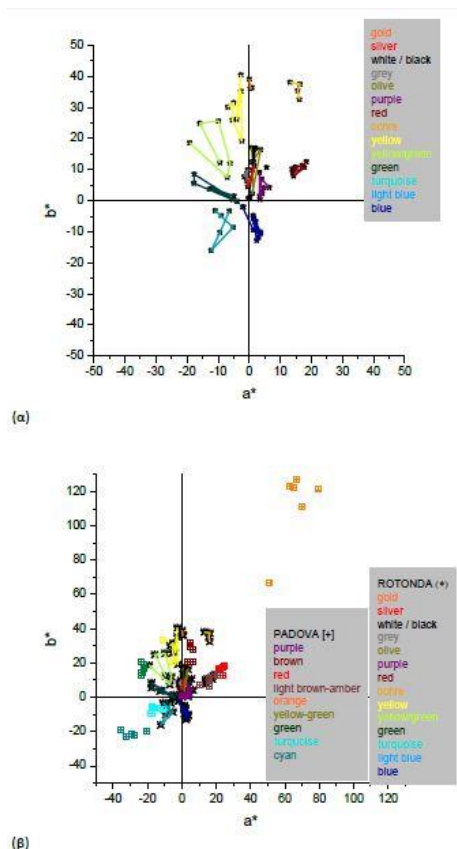
Περιοχές λήψης μετρήσεων XRF στο σχέδιο των ψηφιδωτών του πρώτου διάχωρου.



ΜΗΚΟΣ ΤΗΣ ΠΥΛΩΝΑΣ, Γ' ΣΤΟΙΧΗ Μ' ΔΙΑΜΕΤΡΟ

Περιοχές λήψης μετρήσεων XRF στο σχέδιο των ψηφιδωτών του δεύτερου διάχωρου.

Από την αξιολόγηση των αναλυτικών μετρήσεων (XRF και χρώματος) προκύπτουν κάποια κοινά χαρακτηριστικά με τις ψηφίδες από τα παλαιοχριστιανικά μνημεία της Ραβέννας και της Πάδοβας, ως προς τη γκάμα των χρωμάτων. Μια γενική παρατήρηση είναι ότι ορισμένα χρώματα των ψηφίδων της Ροτόντας εμφανίζουν χαμηλότερο βαθμό κορεσμού σε σχέση με αυτά των ψηφίδων της Πάδοβας, παρόμοιας χροιάς και σύστασης, γεγονός που ίσως συνδέεται με την κατάσταση διατήρησής τους.



Απεικόνιση των μετρήσεων χρώματος αντιπροσωπευτικών ψηφίδων διαφορετικών αποχρώσεων στο σύστημα $L^*a^*b^*$ CIE 1976. Στο διάγραμμα (β) οι μετρήσεις στη Ροτόντα αντιπαραβάλλονται με μετρήσεις ψηφίδων παλαιοχριστιανικών ψηφιδωτών από τον Άγιο Προσδόκιμο της Πάδοβας.

Στις μετρήσεις γενικά αναγνωρίζονται σταθερά υψηλές συγκεντρώσεις πυριτίου Si και ασβεστίου Ca και χαμηλές συγκεντρώσεις καλίου K, εκ των οποίων θεωρούμε ότι έχουμε γυαλί Si - Ca - Na (πυριτίου - ασβέστου - σόδας), δεδομένου ότι το τελευταίο δεν ανιχνεύεται, λόγω χαμηλού ατομικού αριθμού ($Z(\text{Na})=11$).

Η σχετικά αυξημένη συγκέντρωση χλωρίου Cl, αποδίδεται σε παρουσία χλωριούχου νατρίου NaCl ως πρόσμειξη της σόδας ή του ορυκτού νάτρου (ένυδρο ανθρακικό νάτριο, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) που είναι πιθανότατα το συλλίπασμα που έχει χρησιμοποιηθεί για την τήξη του γυαλιού. Η

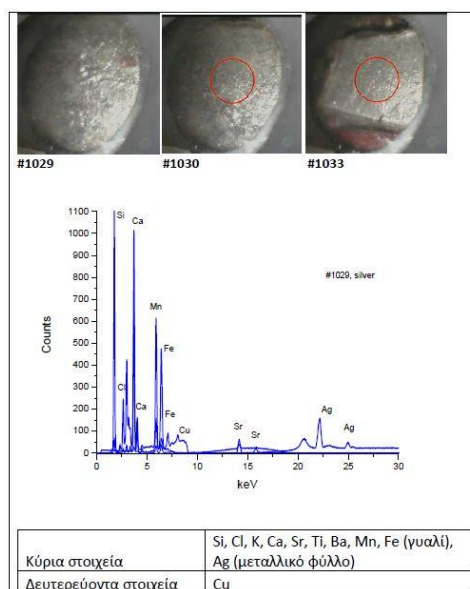
υπόθεση ότι για την τήξη του γυαλιού έχει χρησιμοποιηθεί νάτρου ή φυτική τέφρα πλούσια σε νάτριο και όχι σε κάλιο ενισχύεται από το γεγονός ότι το κάλιο ανιχνεύεται σε σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις.

Η σύσταση του «διάφανου» γυαλιού αναγνωρίζεται όμοια στις ασημένιες και χρυσές ψηφίδες.

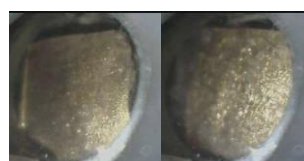
Το μαγγάνιο Mn^{3+} αναγνωρίζεται ως στοιχείο αποχρωματισμού του γυαλιού, διότι αντισταθμίζει το χρώμα από την παρουσία σιδήρου ($\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$), η οποία συνήθως προέρχεται από την άμμο. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, προκειμένου το μαγγάνιο να δρά αποτελεσματικά ως αποχρωματοποιητής σε δείγματα γυαλιού, η αναλογία MnO/FeO πρέπει να είναι υψηλότερη από 2.



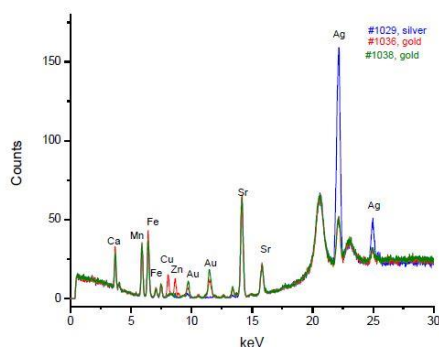
Λεπτομέρεια περιοχής μετρήσεων ψ8, δεξιά της μορφής του Λέοντος.



Μετρήσεις XRF σε ασημένιες ψηφίδες.

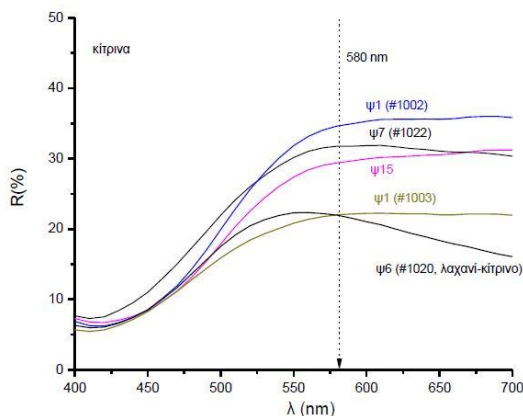
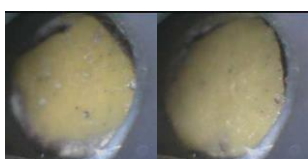


Περιοχές μέτρησης XRF σε χρυσές ψηφίδες.

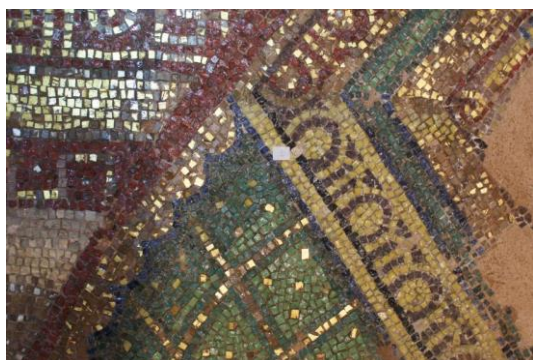


Κύρια στοιχεία	Si, Cl, K, Ca, Sr, Ti, Ba, Mn, Fe (γυαλί), Ag, Au, Cu, Zn (μεταλλικό φύλλο)
Δευτερεύοντα στοιχεία	Sr, Cu, Ba

Μετρήσεις XRF σε χρυσές ψηφίδες.



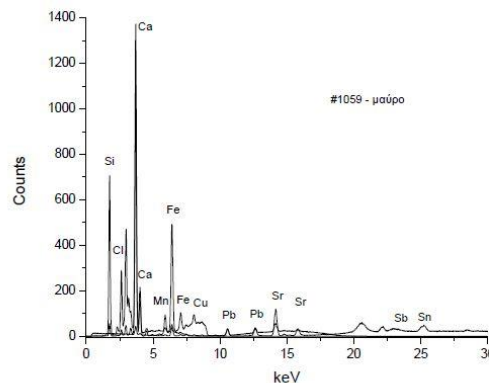
Μετρήσεις χρώματος σε κίτρινες ψηφίδες, στις περιοχές ψ1-68.



Περιοχή ψ2 – λήψη σε μαύρες ψηφίδες.



Περιοχή μέτρησης XRF σε μαύρη ψηφίδα.



Κύρια στοιχεία	Si, Ca, Mn, Fe, Cl, Pb, Sn, Sb
Δευτερεύοντα στοιχεία	Sr, Cu

Παρατηρήσεις ως προς τα ανιχνευόμενα στοιχεία

Μόλυβδος Pb

(α) Ο μόλυβδος Pb σε συνδυασμό με κασσίτερο Sn (ή/και αντιμόνιο Sb) αναγνωρίζεται ως συστατικό του αδιαφανοποιητή.

(β) Ο μόλυβδος σε υψηλή συγκέντρωση, με χαμηλά ποσοστά ή απουσία Sn/Sb, αναγνωρίζεται ως συστατικό μολυβδούχου γυαλιού, συνήθως χρώματος κόκκινου ή ώχρας, στο οποίο ως αδιαφανοποιητής έχει χρησιμοποιηθεί χαλκός (μεταλλικός ή κυπρίτης). Μολυβδούχο γυαλί αναγνωρίζεται και στις πράσινες και κίτρινες ψηφίδες, στις οποίες ως αδιαφανοποιητής αναγνωρίζεται ένωση κασσιτέρου.

Κασσίτερος Sn (αντιμόνιο Sb)

Ο αδιαφανοποιητής με βάση τον κασσίτερο μπορεί να είναι κίτρινος $PbSnO_3$ ή λευκός Pb_2SnO_4 .

Επίσης, σε πολλές από τις ψηφίδες όπου αναγνωρίζεται κασσίτερος Sn, ανιχνεύεται και μικρό ποσοστό αντιμονίου (σημαντικά μικρότερο από το ποσοστό του κασσιτέρου), το οποίο παραπέμπει στη χρήση πρόσθετων ενώσεων κασσιτέρου/αντιμονίου/μόλυβδου για την αδιαφανοποίηση του γυαλιού.

Μαγγάνιο Mn

Το μαγγάνιο όταν προστίθεται σε συγκρίσιμα ποσοστά με τον σίδηρο δρα ως αποχρωματοποιητής (στο διάφανο γυαλί που έχει χρησιμοποιηθεί στις ψηφίδες με μεταλλικά φύλλα). Στις περιπτώσεις αδιαφανούς γυαλιού, το μαγγάνιο σε μεγάλη συγκέντρωση λειτουργεί ως χρωμοφόρο στοιχείο και δίνει μωβ, καστανό-μωβ αποχρώσεις.

Χαλκός Cu

Ο δισθενής χαλκός Cu^{++} αποτελεί χρωμοφόρο στοιχείο —δίνει μπλε χρώμα— και αναγνωρίζεται σε ψηφίδες μπλε/τουρκουάζ ή πράσινου χρώματος. Στις πράσινες αποχρώσεις το χρώμα προκύπτει σε συνδυασμό με αδιαφανοποιητή μολυβδού-κασσιτέρου κίτρινου χρώματος ($PbSnO_3$).

Ο μεταλλικός ή μονοσθενής χαλκός αναγνωρίζεται σε ψηφίδες καστανό-κόκκινου-πορτοκαλί χρώματος και συντελεί στην αδιαφάνεια και το χρωματισμό του γυαλιού που εξαρτάται από το μέγεθος και το σχήμα των κρυστάλλων. Συγκεκριμένα στις ψηφίδες χρώματος ώχρας και κεραμιδι ο χαλκός αναγνωρίζεται σε συνδυασμό με ψευδάργυρο, γεγονός που υποδεικνύει τη χρήση ορείχαλκου.